

REAKTIONEN *o*-CHINOIDER VERBINDUNGEN MIT QUADRICYCLANEN—II¹

UMSETZUNG DES 7-ACETOXYQUADRICYCLANS MIT TETRACHLOR-*o*-BENZOCHINON

EGGERT BÜLDT^a, TONY DEBAERDEMAEKER^b und WILLY FRIEDRICHSEN^a

(Received in Germany 10 July 1978)

Zusammenfassung—Tetrachlor-*o*-benzochinon (1) reagiert mit 7-Acetoxyquadricyclan (3) als Heterodien unter Bildung von 4 und 5 und als elektronenarme Monocarbonylverbindung unter Bildung von 6. Daneben werden 1:2-Addukte (8, 9) isoliert, die wahrscheinlich aus einem primär gebildeten Homodien-Addukt (13) durch eine Folgereaktion mit 3 entstehen. Die Strukturen von 8 und 9 wurden durch Röntgenstrukturanalyse geklärt.

Abstract—Tetrachloro-*o*-benzoquinone (1) reacts as heterodiene with 7-acetoxyquadricyclane (3) to give 4 and 5 and as electron deficient monocarbonyl compound to give 6. 1:2-adducts (8, 9) were also isolated, which presumably result from a primarily formed homodiene adduct (13) through a consecutive reaction with 3. The structures of 8 and 9 have been identified by X-ray analysis.

o-Chinone (A, X=O)² können mit gewöhnlichen, gespannten und elektronenreichen ungesättigten Verbindungen sowohl im Homo- als auch im Heterodienteil nach $[\pi 2 + \pi 4]$,³ $[\pi 4 + \pi 2]$,³ $[\pi 4 + \pi 6]$ ⁴ und $[\pi 4 + \pi 4]$ ⁵ reagieren. Offenbar fungiert dabei das *o*-Chinon als elektronenarme Komponente. Da Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptane (Quadricyclane, B) sich mit elektronenarmen Olefinen in einer formal symmetrier-

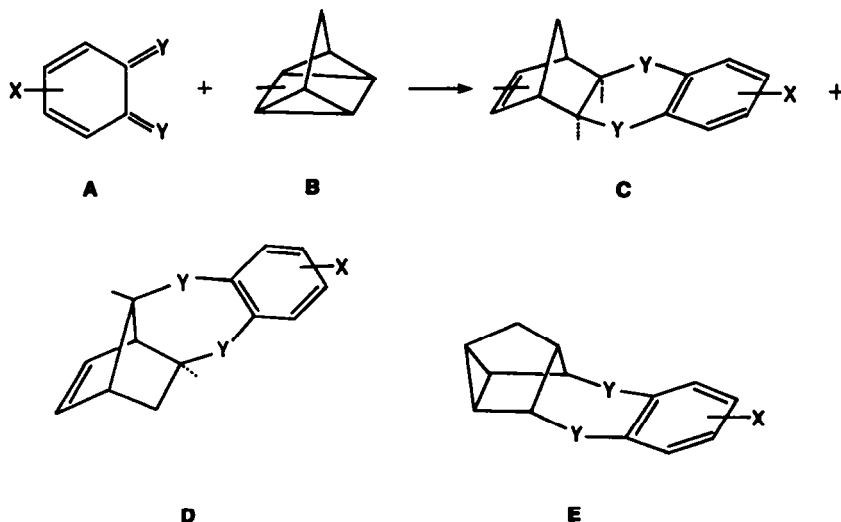
laubten Cycloaddition vom $[\pi 2 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Typ^{6,7} umsetzen, war es interessant zu prüfen, ob-*o*-Chinone mit diesen Verbindungen nach $[\sigma 2 + \sigma 2 + \pi 2]$ bzw. $[\pi 4 + \sigma 2]$ reagieren. Wie wir fanden,¹ verläuft die Umsetzung nicht in dieser Weise (z.B. zu E), sondern führt zu Produkten (C, D), die aus formal als symmetrieverboten¹⁰ zu klassifizierenden $[\pi 4 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloadditionen hervorgehen.⁴ Dabei entstehen sowohl beim Angriff des Hetero- als auch des Homodienteils von A ausschliesslich die *exo*-Verbindungen (C), während bei der Umsetzung mit Norbornadien erwartungsgemäss¹² auch die *endo*-Analoga gebildet werden;¹³ N,N'-Diarylsulfonyl-*o*-benzochinon-diimine (A, X=N-SO₂Aryl) verhalten sich analog.^{1,13} Im Hinblick auf die Stereo-, Regio- und Periselectivität und die Darstellung funktionalisierter Derivate interessierte uns das Verhalten substituierter Quadricyclane gegenüber *o*-chinoiden Verbindungen. Über die Umsetzung des Tetrachlor-*o*-benzochinons (1) mit 7-Acetoxyquadricyclan (3) wird im folgenden berichtet.

^aInstitut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstrasse 40-60, D-2300 Kiel.

^bSektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm.

^cAnaloge Umsetzungen sind auch am Tetracyclo[4.2.0.0^{2,8}.0^{3,7}]octan⁷ und Pentacyclo[5.2.0.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{4,8}]nonansystem beschrieben worden.⁸ Die Addition von Tropon an Quadricyclane verläuft nach $[\pi 6 + \sigma 2 + \sigma 2]$.⁹

^dÜber die photochemische $[\pi 4 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Addition an Quadricyclane ist berichtet worden.¹¹



Formelschema 1

A. PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

1 reagiert mit dem aus 2 leicht zugänglichen 3 bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von mindestens fünf Produkten (4, 5, 6, 8, 9), die sich durch sorgfältige Chromatographie trennen liessen und deren Strukturen aufgrund der folgenden Befunde geklärt werden konnten. 4 zeigt im IR-Spektrum die für den Dihydrobenzodioxin-typ charakteristische¹⁴ C-O-Bande bei 1425 cm^{-1} ; da zudem die Signallage der Protonen H(2) und H(3)* bei 4.21 ppm mit der der unsubstituierten Verbindung¹³ fast identisch ist und diese Protonen zudem nicht mit H(7) koppeln, sondern lediglich eine Signalverbreiterung durch Kopplung mit H(1) (bzw. H(4)) zeigen,⁷ ist die angegebene Stereochemie. (anti-*exo*) gesichert. Bemer-

kenswerterweise entsteht nur das Cycloaddukt 4; *anti-endo*-, *syn-*exo**- bzw. *syn-endo*-Isomere konnten nicht aufgefunden werden.

Auch in 5 liegt, wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht (1423 cm^{-1} [C-O]), ein Quadricyclan-Heterodien-Addukt vor. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ist zu schliessen, dass von den beiden denkbaren Stereoisomeren⁸ das *endo*-Acetat entstanden ist. Das Proton H(2) (dd, $\delta = 5.78\text{ ppm}$) koppelt nur mit H(1) ($J = 4\text{ Hz}$) und H(3) ($J = 1\text{ Hz}$);¹⁷ es fehlt die für das *exo*-Isomere zu erwartende charakteristische W-Kopplung.^{11,17,18}

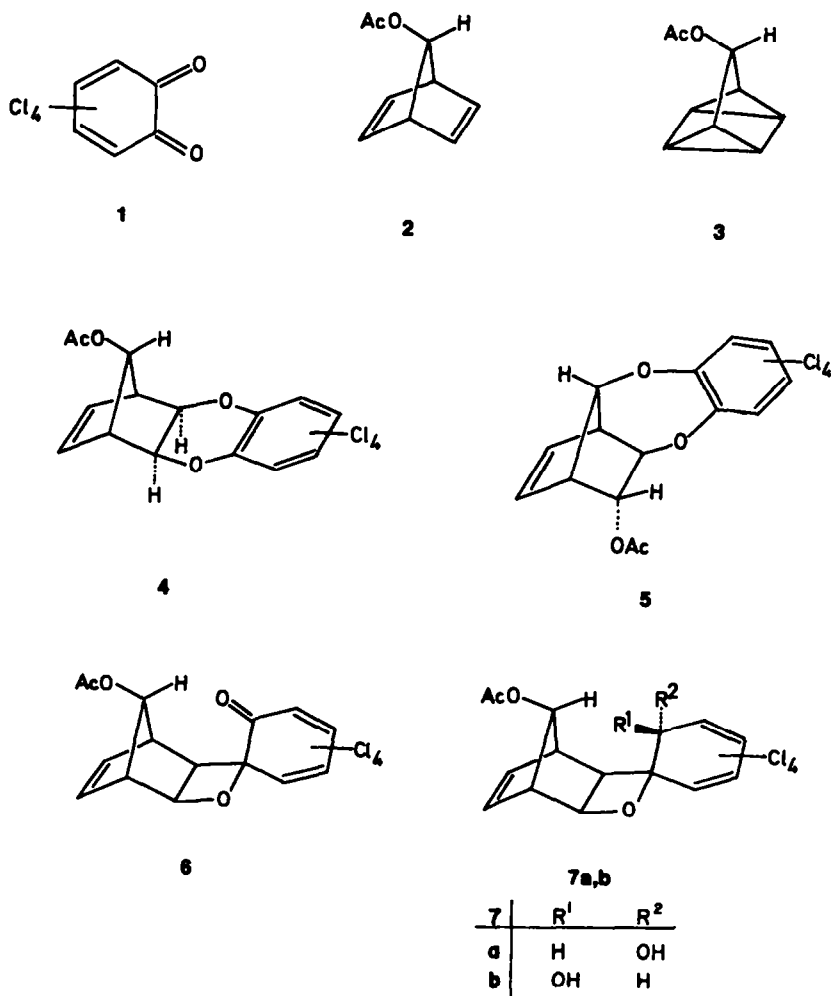
Während 4 und 5 aus formal symmetrieverbotenen Prozessen hervorgehen, entspricht die Bildung von 6 den Erwartungen.⁸ Die gelbgefärbte Verbindung weist bei 1695 cm^{-1} die C=O-Bande des ungesättigten Ketons auf;¹⁹ die Homodieneinheit lässt sich durch eine Diels-Alder-Reaktion mit Styrol nachweisen.¹⁹ Auch in 6 liegt das *exo*-Isomere vor. Dies wird zum einen durch die Grösse der Kopplungskonstanten zwischen H(2) (4.77 ppm; dd mit $J_{2,3} = 5.9\text{ Hz}$ und $J_{1,2} = 1.8\text{ Hz}$) und H(3)^{13,17,21} (2.64 ppm; dd mit $J_{3,2} = 5.9\text{ Hz}$ und $J_{3,4} = 1.1\text{ Hz}$), der nur kleinen Kopplung¹⁶ zwischen H(1) und H(2) bzw. H(3) und H(4) und der fehlenden Kopplung zwischen H(2) bzw. H(3) und H(7) nahegelegt; zum anderen ist das Signal von H(7) durch den Einfluss der C=O-Gruppe zu sehr niedrigem Feld verschoben

*Es wird für alle in dieser Arbeit erscheinenden Norbornan- und Quadricyclanderivate nicht die rationale, sondern die sich an die Grundkörper anlehrende Bezifferung gewählt.

⁷ $J_{1,2,20}$ und $J_{3,20,4}$ sind im allgemeinen gleich Null;^{12a,15} Ausnahmen wurden beschrieben.^{12a,16}

⁸Das *exo*-Analogon ist bei anderen Umsetzungen aufgefunden worden (E. Büldt und W. Friedrichsen, unveröffentlicht).

⁹Die Bildung von Spirodihydropyranen aus Tetrahalogeno-o-quinonen und elektronenarmen Monocarbonylverbindungen mit Dienen wurde beschrieben;¹⁹ Phenalentrion kann analog reagieren.²⁰



Formelschema 2

(5.97 ppm).^{4,11,17c} Dies ist nur mit der Struktur eines *anti-exo*-Isomeren in Einklang zu bringen. Erwartungsgemäss wird das H(7)-Signal der Reduktion von 6 mit Lithium-aluminiumhydrid, die zu einem Carbinol (7a oder 7b) führt, an der erwarteten Stelle beobachtet.

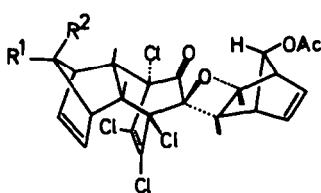
Weiterhin konnten 2 Addukte isoliert werden, die, wie aus den Elementaranalysen hervorging, aus einem Molekül 1 und 2 Molekülen 3 entstanden waren (8, 9). Bereits aus der Ähnlichkeit der IR- und NMR-Spektren war zu schliessen, dass sehr verwandte Verbindungen vorliegen mussten. In 8 findet man H(2) bei 4.75 ppm ($J_{2,3} = 5.4$ Hz, $J_{2,1} = 1.8$ Hz); da zudem weder eine W-Kopplung von H(7) mit H(2) noch mit H(3) (dd bei 2.34 ppm mit $J_{3,2} = 5.4$ Hz und $J_{3,4} = 1$ Hz) auftritt und H(7) aufgrund der Abschirmung durch die C=O-Gruppe bei 6.63 ppm erscheint, ist die *exo-anti*-Anordnung des "Oxetanteils" und die Stellung der Carbonylgruppe zu H(7) gesichert. Gleiches gilt für 9; das Signal von H(2) liegt als doppeltes Dublett bei 4.66 ppm ($J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{2,1} = 1.8$ Hz). Auch in diesem Falle fehlt eine Kopplung von H(7) mit H(2) und H(3) (dd bei 2.36 ppm; $J_{3,2} = 5.5$ Hz, $J_{2,1} = 1.8$ Hz); H(7) erscheint bei 6.68 ppm. Schwieriger gestaltet sich die Herleitung der Stereochemie für den 2.Molekülteil. Es war vor Kenntnis der genauen Struktur von 8 lediglich zu vermuten, dass ein Signal bei 2.66 ppm (dd) H(2') zuzuordnen sei; die beiden Kopplungskonstanten $J_{2,3'} = 7$ Hz und $J_{2,1'} = 3.8$ Hz liessen auf die angegebene *exo*-Stellung von H(2') und H(3') schliessen. In 9 tritt dieses Signal bei 2.80 ppm auf ($J_{2,3'} = 9.4$ Hz; $J_{2,1'} = 3.8$ Hz). Allerdings war die Zuordnung aus dem sehr komplexen Signalbereich von 2.3–3.6 ppm unsicher und gab auch keinen Aufschluss über den Additionsmodus an den Homodienteil des *o*-Chinons (*endo* oder *exo*). Dieses letztere Problem lässt sich im

allgemeinen—wie in analogen Fällen^{12d} durch eine prinzipiell mögliche intramolekulare $[\pi 2 + \pi 2]$ -Photocycloaddition²³ klären. Bemerkenswerterweise führte dieser Versuch bei 8 nicht zum Ziel. Nur 9 lieferte bei der Photolyse in Ether oder Aceton in geringer Ausbeute eine Käfigverbindung (10); daneben wurden das Dihydroprodukt 11²⁴ und ein Carbinol isoliert, bei dem es sich möglicherweise um 12 handelt.²⁵ Die für die beiden 1:2-Addukte angegebenen Strukturen wurden endgültig durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen, über die in B berichtet wird.

Die Bildungsmechanismen für 8 und 9 sind im einzelnen nicht bekannt. Es liess sich jedoch ausschliessen, dass 6 als Vorstufe mit einem weiteren Mol 3 zu 8 und 9 reagiert: 6 ist gegenüber 3—und auch gegenüber 2—völlig unreaktiv. Vielmehr ist zu vermuten, dass zunächst durch eine *endo-endo*-Addition von 1 an 3 die—nicht isolierten—Diketone 13a und 13b gebildet werden. Wie wir gefunden haben,¹ setzt sich das aus 1 und Norbornadien zugängliche *endo-exo*-Addukt 14 in ähnlicher Weise mit Quadricyclan zu einem 1:2-Addukt gleichen Typs um. Offensichtlich können also Quadricyclane mit 1 nicht nur *endo-exo*, sondern auch *endo-endo* Additionen eingehen.

Abschliessend stellt sich die Frage nach den Ursachen für die sehr leicht verlaufende symmetrieverbotene Cycloaddition von 1 mit 3 zu 4, 5 und 13. Vergleicht man die beiden alternativen Reaktionswege von A mit B, den symmetrieerlaubten (a) $[\pi 4 + \sigma 2]$ zu E und die symmetrieverbotenen (b) $[\pi 4 + \sigma 2 + \sigma 2]$ zu C und D und setzt man voraus, dass der Beitrag der *o*-chinoiden Einheit zur Spannungsenergie der Polycyclen in C, D und E gleich ist, so ist der Weg (b) wegen der Differenz der Spannungsenergien zwischen dem Nortricyclan und dem Norbornen um 21.2 kcal/mol²⁶ bzw. 19.8 kcal/mol²⁷ begünstigt; zudem ist es denkbar, dass das lediglich für die HOMO-LUMO-Wechselwirkung geltende Symmetrieverbot—wie in anderen Fällen auch²⁸—durch die

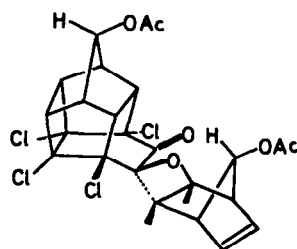
¹syn-7-Acetoxybornenol: 4.23 ppm; *anti*-7-Acetoxybornenol: 4.50 ppm.²²



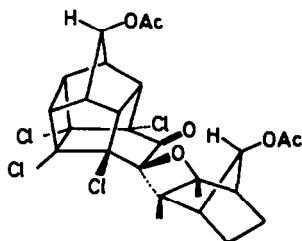
8, 9

8: R¹ = AcO, R² = H

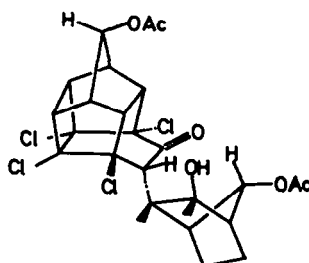
9: R¹ = H, R² = OAc



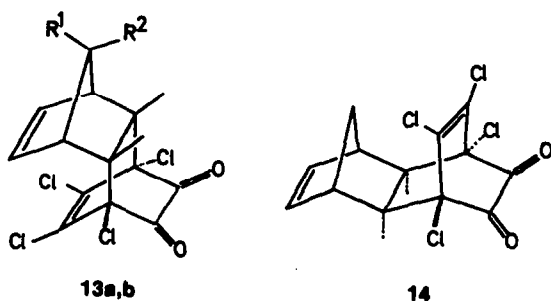
10



11



12

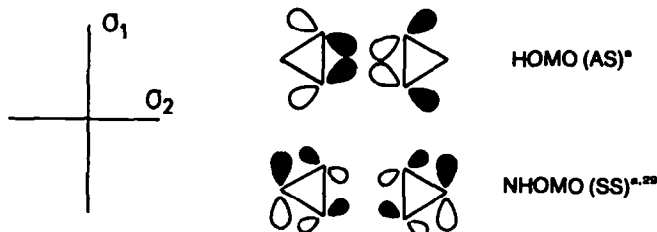


- a: $R^1 = \text{AcO}$, $R^2 = \text{H}$
 b: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OAc}$

Formelschema 4

Wechselwirkung des LUMO (Dien) mit dem NHOMO (Quadricyclan)¹ (Schema 1) durchbrochen wird und somit ein symmetrieverbotener Prozess mit einem symmetrieerlaubten konkurrieren kann.

¹Möglicherweise verläuft die Reaktion über einen CT-Komplex;²⁰ die benzolische Lösung von 1 färbt sich auf Zusatz von Quadricyclan tiefdunkel.



Schema 1. Symmetrieadaptierte Linearkombinationen der Walsh-Orbitale zweier Cyclopropaneinheiten; *Symmetrieverhalten gegen σ_1 und σ_2 .

Tabelle 2. Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren von 9 und 8 ($\bar{B} = (1/3)(B_{11} + B_{22} + B_{33})$). $\bar{\sigma}$ ist die über alle 3 Koordinaten gemittelte absolute Standardabweichung in $10^{-3} \text{ \AA}$

Molekül 9						Molekül 8					
Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	$\bar{B}$	x	y	z	$\bar{\sigma}$	$\bar{B}$	
C11	0.0267	0.0538	0.8040	3	5.1(2)	0.2421	0.4636	0.6097	5	5.5(3)	
C12	0.2179	0.2647	1.0102	4	6.7(2)	0.4973	0.3963	0.6483	5	5.3(2)	
C13	0.3989	0.4666	0.8181	4	5.4(2)	0.5599	0.2578	0.7984	5	5.4(2)	
C14	0.3621	0.4494	0.4413	3	4.3(2)	0.3602	0.1996	0.8976	5	5.0(2)	
C1	0.1215	0.1664	0.6976	10	2.7(6)	0.2725	0.3865	0.6937	14	3.5(8)	
C2	0.2152	0.2676	0.8090	11	3.9(7)	0.3977	0.3631	0.7088	15	3.6(8)	
C3	0.2892	0.3516	0.7281	10	3.1(6)	0.4259	0.3066	0.7703	15	4.1(8)	
C4	0.2655	0.3295	0.5399	10	2.5(6)	0.3248	0.2825	0.8142	14	3.4(8)	
C5	0.1550	0.3170	0.5131	10	3.1(6)	0.2270	0.2100	0.7739	16	4.6(9)	
C6	0.0697	0.2175	0.6019	10	3.4(6)	0.1917	0.2772	0.6986	16	5.0(9)	
C7	-0.0007	0.2880	0.7016	11	3.8(7)	0.2003	0.1720	0.6412	15	4.2(9)	
C8	0.0651	0.3942	0.8336	12	5.1(8)	0.3250	0.1298	0.6404	14	3.5(8)	
C9	0.1407	0.4842	0.7586	13	6.1(9)	0.3545	0.0735	0.7044	15	3.7(8)	
C10	0.1297	0.4366	0.5730	11	3.9(7)	0.2475	0.0779	0.7483	14	3.5(8)	
C11	0.0040	0.3664	0.5743	11	4.2(7)	0.1496	0.0724	0.6882	15	3.9(8)	
O12	0.0305	0.7016	0.5880	7	4.3(5)	0.1447	-0.0354	0.6463	11	5.5(7)	
C13	0.1371	0.7515	0.6209	12	3.8(7)	0.0911	-0.1251	0.6754	16	4.9(10)	
O14	0.2000	0.7356	0.5143	8	5.7(5)	0.0563	-0.1249	0.7373	12	6.4(7)	
C15	-0.1570	0.1798	0.2078	13	5.8(8)	0.0792	-0.2409	0.6306	17	6.2(11)	
C16	0.1858	0.1113	0.5636	12	4.3(7)	0.2391	0.4708	0.7574	16	5.2(10)	
O16	0.1667	0.0008	0.5293	8	5.3(5)	0.1916	0.5616	0.7498	13	2.7(7)	
C17	0.2760	0.2022	0.4664	10	3.0(6)	0.2732	0.4071	0.8314	14	3.6(8)	
O18	0.2626	0.1627	0.2897	7	3.7(4)	0.1787	0.4055	0.8766	11	5.4(7)	
C19	0.3804	0.1927	0.2561	11	3.9(6)	0.2500	0.4526	0.9399	15	4.4(9)	
C20	0.3943	0.2098	0.4456	10	2.9(6)	0.3526	0.4814	0.6881	15	3.8(8)	
C21	0.4207	1.0952	0.4478	10	3.4(6)	0.3471	0.6219	0.8891	15	4.3(9)	
C22	0.5347	0.1383	0.3669	11	3.4(6)	0.3999	0.6492	0.9684	16	5.3(10)	
C23	0.5248	0.1289	0.2051	12	4.5(7)	0.3205	0.6169	1.0131	16	4.9(9)	
C24	0.4059	1.0767	0.1703	11	4.0(7)	0.2101	0.5776	0.9687	15	4.2(8)	
C25	0.3537	0.9952	0.3021	11	4.2(7)	0.2222	0.6540	0.8989	16	4.2(9)	
O26	0.3872	0.8910	0.2780	8	4.8(5)	0.2149	0.7817	0.9096	11	5.5(7)	
C27	0.3276	-0.2202	0.1846	12	4.9(7)	0.1144	0.8287	0.9206	17	6.1(10)	
O28	0.2546	0.7722	0.1102	8	5.8(5)	0.0332	0.7653	0.9283	13	7.7(8)	
C29	0.3611	-0.3249	0.1892	15	6.5(10)	0.1121	0.9673	0.9227	16	4.9(9)	

B. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Die Strukturbestimmung erfolgte in beiden Fällen nach der statistischen Methode mit Hilfe des MULTAN-Programms.³¹ Einige fehlende Kohlenstoffatome wurden anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach einem Blockdiagonalverfahren.³² In Tabelle 1 sind die Kristalldaten der beiden Verbindungen zusammengestellt, in Tabelle 2 sind die endgültigen Atomparameter angegeben (aus Platzgründen sind nur die mittleren Temperaturfaktoren aufgeführt). Es wurde nicht versucht, die Lage der Wasserstoffatome festzulegen. Für alle Reflexe wurden Einheitsgewichte eingesetzt.

In Abb. 1(a) und 1(b) sind die beiden Moleküle 8 und 9 so gezeichnet, dass die Atome sich so wenig wie möglich überdecken. Die röntgenographische Untersuchung beider Verbindungen bestätigt, dass, wie aus den Elementaranalysen hervorging, es sich um zwei Addukte

handelt, die aus einem Molekül 1 und zwei Molekülen 3 entstanden sind. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich nur in der Stellung der Acetylgruppe am C-11, in 8 steht sie in der *syn*-Stellung und in 9 in *anti*-Stellung. Die Atomabstände sind in Tabelle 3, die Bindungswinkel in Tabelle 4 angegeben. Die meisten Abstände stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Erwartungswerten³³ überein. Die Chlor-Kohlenstoff Abstände C1-C11 (1.760 Å, 1.788 Å) und C4-C14 (1.784 Å, 1.819 Å) gleichen denen, die für Paraffine (1.767 Å) gefunden werden, während die C2-C12 (1.678 Å, 1.713 Å) und C3-C13 (1.681 Å, 1.709 Å) Abstände denen in substituierten Aromaten (1.70 Å) entsprechen. Die C2-C3 (1.337 Å, 1.322 Å), C8-C9 (1.359 Å, 1.362 Å) und C22-C23 (1.336 Å, 1.337 Å) Bindungen entsprechen der Länge einer einfachen Doppelbindung (1.337 Å). Der C16-O16 Abstand (1.211 Å, 1.155 Å) gleicht demjenigen, der für Tetrachlor-*p*-benzochinon^{34,35} gefunden wurde (1.19 Å,

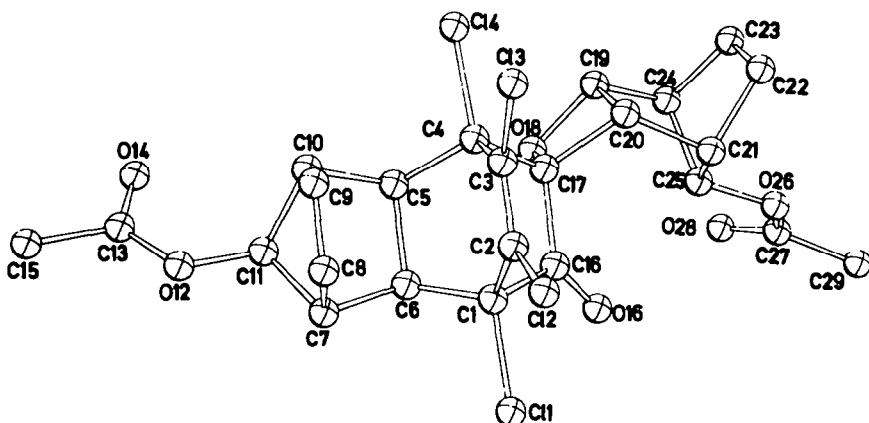


Abb. 1(a). Molekül 8.

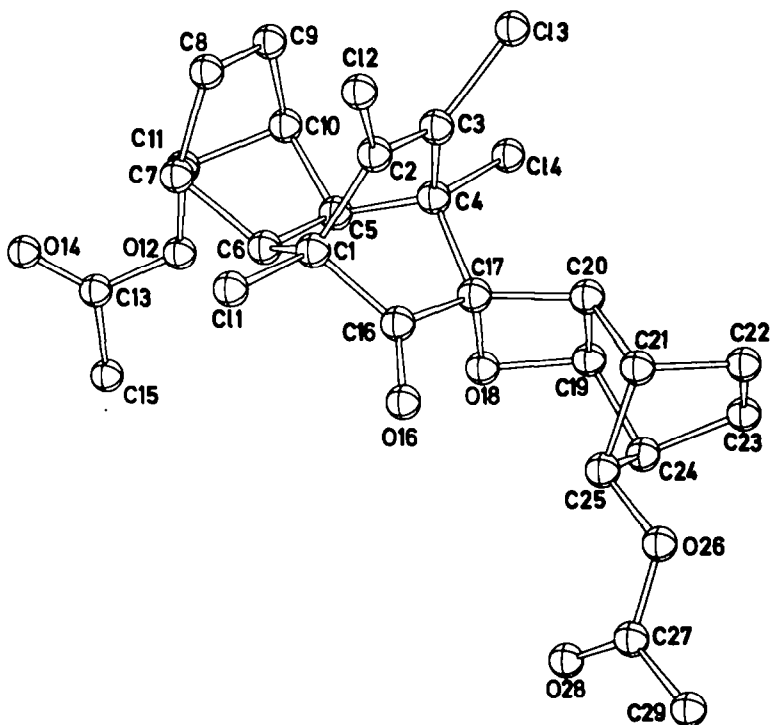


Abb. 1(b). Molekül 9.

Tabelle 4. Bindungswinkel in 9 und 8. Die Standardabweichungen betragen ungefähr 0,9°

Winkel	Molekül 9	Molekül 8	Winkel	Molekül 9	Molekül 8
C11-C1-C2	113,4	112,2	O18-C17-C20	91,5	93,6
C11-C1-C6	112,1	110,0	C17-O18-C19	91,9	92,3
C11-C1-C16	112,2	104,8	O18-C19-C20	89,8	90,1
C2-C1-C6	115,0	116,7	O18-C19-C24	113,7	114,5
C2-C1-C16	99,6	104,8	C20-C19-C24	105,4	106,1
C6-C1-C16	103,5	103,6	C17-C20-C19	84,8	82,2
C1-C2-C12	120,9	123,0	C19-C20-C21	122,1	120,4
C1-C2-C3	113,9	115,2	C20-C21-C22	99,8	99,0
C12-C2-C3	125,2	121,7	C20-C21-C25	102,1	105,9
C2-C3-C13	123,0	125,5	C22-C21-C25	101,8	99,3
C2-C3-C4	113,5	113,0	C21-C22-C23	107,0	106,2
C13-C3-C4	123,4	121,4	C22-C23-C24	108,7	109,9
C3-C4-C14	111,6	113,9	C19-C24-C23	99,8	99,9
C3-C4-C5	113,6	114,6	C19-C24-C25	99,1	98,8
C14-C4-C5	109,4	105,4	C23-C24-C25	102,5	99,5
C3-C4-C17	102,1	106,5	C24-C25-C16	112,2	114,4
C5-C4-C17	109,6	106,0	C21-C25-C24	94,6	96,6
C14-C4-C17	110,3	110,3	C21-C25-C26	105,5	108,3
C4-C5-C6	110,8	108,3	C25-C26-C27	119,2	118,4
C4-C5-C10	117,5	120,5	O26-C27-C28	118,9	120,8
C6-C5-C10	105,4	102,0	O26-C27-C29	114,1	114,7
C1-C6-C5	110,6	107,1	O28-C27-C29	127,0	124,5
C5-C6-C7	102,4	102,4			
C1-C6-C7	118,3	118,0			
C6-C7-C8	109,5	96,0			
C6-C7-C11	99,3	109,6			
C8-C7-C11	97,8	101,0			
C7-C8-C9	109,2	108,4			
C8-C9-C10	106,9	106,1			
C9-C10-C11	97,6	102,2			
C5-C10-C9	111,7	109,7			
C5-C10-C11	96,5	97,6			
C7-C11-C10	94,5	94,7			
C10-C11-C12	110,5	115,2			
C7-C11-C12	116,0	107,1			
C11-C12-C13	119,9	114,5			
O12-C13-C14	119,7	125,1			
O12-C13-C15	111,9	116,2			
O14-C13-C15	128,4	118,6			
C1-C16-C17	122,4	124,7			
C1-C16-C17	117,3	109,0			
O16-C16-C17	120,2	126,2			
C4-C17-C16	102,7	107,6			
C4-C17-C18	113,4	115,8			
C4-C17-C20	114,9	112,4			
C16-C17-C18	111,6	110,7			
C16-C17-C20	122,9	116,5			

Tabelle 3. Atomabstände in Å der Moleküle 9 und 8. Die mittleren Standardabweichungen betragen für die einzelnen Bindungsarten in der Reihenfolge 9, 8, $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0,010, 0,015$; $\sigma(\text{C}-\text{O}) = 0,014, 0,019$, $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0,17, 0,020$

Bindung	Molekül 9	Molekül 8
C11-C1	1,760	1,788
C12-C2	1,678	1,713
C13-C3	1,681	1,709
C14-C4	1,819	1,784
C1-C2	1,574	1,500
C1-C6	1,499	1,546
C1-C16	1,527	1,577
C2-C3	1,337	1,322
C3-C4	1,570	1,508
C4-C5	1,503	1,550
C4-C17	1,567	1,551
C5-C6	1,539	1,608
C5-C10	1,571	1,565
C6-C7	1,574	1,588
C7-C8	1,513	1,538
C7-C11	1,548	1,551
C8-C9	1,359	1,362
C9-C10	1,511	1,543
C10-C11	1,578	1,544
C11-C12	1,424	1,426
O12-C13	1,371	1,314
C13-C14	1,190	1,242
C13-C15	1,458	1,531
C16-C16	1,211	1,155
C16-C17	1,550	1,568
C17-C18	1,437	1,436
C17-C20	1,579	1,585
O18-C19	1,507	1,487
C19-C20	1,559	1,623
C19-C24	1,564	1,569
C20-C21	1,568	1,561
C21-C22	1,545	1,582
C21-C25	1,562	1,531
C22-C23	1,336	1,337
C23-C24	1,529	1,548
C24-C25	1,340	1,561
C25-C26	1,468	1,434
O26-C27	1,354	1,318
C27-C28	1,207	1,201
C27-C29	1,518	1,539

1.29 Å). Die C11-O12-C13 und C25-O26-C27 Abstände sind einfache C-O-Bindungen, die auch in Paraffinen gefunden werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten bestimmt: Varian-A-60, EM 360, EM 390, HX 90 (Bruker-Physik); TMS diente als interner Standard. Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, die Massenspektren mit einem CH4 der Atlas, Bremen und die UV-Spektren mit dem Spektralphotometer RPQ 20A der Fa. Zeiss angefertigt. Die Kristalldichten bestimmte man nach dem Flotationsverfahren in KJ-Lösung unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge.²⁴ Die Elementaranalysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien I. Beetz, 8640 Kronach/Ofr. und Beller, 34 Göttingen angefertigt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien und Lösungsmitteln: Tetrachlor-o-benzochinon (1) (EGA) wurde durch Umkristallisieren aus CCl₄ gereinigt. 7-Acetoxybornadien (2), welches aus 7-Benzoyloxybornadien²⁷ über das 7-Hydroxybornadien²⁷ mit Acetanhydrid/Pyridin (72 h Raumtemp.; Ausb. 91%; Sp. 71–72°C/14 Torr [Lit.²⁸: 65°C/8 Torr]) leicht zugänglich ist, wurde durch Bestrahlung²⁹ (Hg-Niederdrucklampe 100 W der Fa. Grätzel, Karlsruhe) in Aceton in 94-proz. Ausbeute in 7-Quadricyclanolacetat (3) überführt.

Benzol und Dichlormethan wurden durch Destillation, Aceton durch Schütteln mit Molekularsieb (3 Å) und anschließender fraktionierter Destillation und Ether durch Filtration über Al₂O₃ (Super, Fa. Woelm) gereinigt.

Umsetzung von 1 mit 3: 1.23 g (5 mmol) 1 und 0.83 g (5.5 mmol) 3 wurden in 20 ml Benzol 10 Tage bei Raumtemp. unter Lichtausschluss gerührt, die gelbe Lösung auf ca. 3 ml eingengt, vorsichtig mit 50 ml Ether versetzt und das auskristallisierte Oxetan (6) nach 12 h abgesaugt; eine weitere Fraktion wurde durch schnelle Filtration der Mutterlauge über Kieselgel (0.05–0.2 mm, Merck) mit Dichlormethan erhalten. Ausb. 0.75 g (38%) gelbe Prismen vom Schmp. 158°C (Ether). IR(KBr): 1695, 1733 cm⁻¹. UV(CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 219 (4.06), 251 (3.71), 335 (3.43), 374 nm (3.22). MS(70 eV): m/e = 396 (22%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.98 ppm (s, CH₃), 2.64 (dd, H(3)), J_{2,3} = 5.6 Hz, J_{3,4} = 1.1 Hz), 3.11 (m, H(4)), J_{3,4} = 1.1 Hz), 3.53 (m, H(1)), J_{1,2} = 1.8 Hz), 4.77 (dd, H(2)), J_{2,3} = 5.9 Hz, J_{1,2} = 1.8 Hz), 5.86 (m, H(6)), J_{5,6} = 5.9 Hz), 5.97 (m, H(7)), 6.16 (m, H(5)), J_{5,6} = 5.9 Hz). ¹H-NMR(C₆D₆): δ = 1.56 ppm (CH₃), 1.72 (H(3)), 2.64 (H(4)), 3.31 (H(1)), 4.31 (H(2)), 5.28 (H(6)), 5.64 (H(5)), 6.37 (H(7)). C₁₅H₁₀Cl₄O₄ (396.1) Ber.: C, 45.49; H, 2.55; Cl, 35.81. Gef.: C, 45.54; H, 2.39; Cl, 35.37%. Der vor dem Oxetan aufgefängene Anteil wurde noch einmal mit CH₂Cl₂ an Kieselgel chromatographiert.

1. Fraktion (4): 0.50 g (25%) farblose Nadeln vom Schmp. 205°C (Ether). IR (KBr): 1425 (C=O), 1735 cm⁻¹. UV(CHCl₃): λ (log ε) = 294 (Schulter, 3.13), 299 nm (3.19). MS (70 eV): m/e = 396 (32%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.03 ppm (s, CH₃), 3.50 (dd, H(1)), H(4), J₁ = 3.8 Hz, J₂ = 1.7 Hz), 4.21 (s, H(2)), H(3)), W_{1/2} = 1.2 Hz, Signalverbreiterung durch Kopplung mit H(1), H(4)), 5.55 (br.s., H(7)), W_{1/2} = 4.5 Hz), 6.15 (m, H(5), H(6)). C₁₅H₁₀Cl₄O₄ (396.1) Ber.: C, 45.49; H, 2.55; Cl, 35.81. Gef.: C, 45.32; H, 1.99; Cl, 35.38.

2. Fraktion (5): 0.53 g (27%) farblose Prismen vom Schmp. 168°C (Ether). IR(KBr): 1423, 1722 cm⁻¹. UV(CHCl₃): λ (log ε) = 293 (Schulter, 3.05), 299 nm (3.11). MS(70 eV): m/e = 396 (13%, M⁺). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 ppm (s, CH₃), 3.15 (br.s., W_{1/2} = 7 Hz, H(4)), 3.56 (m, H(1)), 4.58 (m, H(3), H(7)), 5.78 (dd, J_{1,2} = 4 Hz, H(2)), 6.16–6.21 (m, H(5), H(6)). C₁₅H₁₀Cl₄O₄ (396.1) Ber.: C, 45.49; H, 2.55; Cl, 35.81. Gef.: C, 45.96; H, 2.43; Cl, 35.38. Der nach dem Oxetan aufgefängene Anteil wurde noch einmal mit CH₂Cl₂ an Kieselgel chromatographiert.

1. Fraktion (9): 40 mg (2%) farblose Kristalle vom Schmp.

236°C (Ether). IR(KBr): 1735, 1755 cm⁻¹. UV(CHCl₃): λ (log ε) = 247 (3.28), 327 (3.29), 338 nm (Schulter, 2.16). MS(70 eV): m/e = 546 (0.6%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.01 ppm (s, CH₃), 2.03 (s, CH₃), 2.36 (dd, J_{2,3} = 5.5 Hz, J_{3,4} = 1 Hz, H(3)), 2.80 (dd, H(2)), J_{7,8} = 9.4 Hz, J_{7,1'} = 3.8 Hz), 2.92 (br.s., 1 H), 3.19 (m, 2 H), 3.51 (m, H(1)), 3.55 (dd, H(3')), J_{7,2'} = 9.4 Hz, J_{7,4'} = 3.8 Hz), 4.40 (t, H(7')), 4.66 (dd, H(2)), J_{2,3} = 5.5 Hz, J_{2,1} = 1.8 Hz), 5.76 (dd, H(5) oder H(6)), J_{5,6} = 5.5 Hz, J_{5,4}(bzw. J_{6,1}) = 2.5 Hz), 6.04 (Pseudotriplett, H(5'), H(6')), 6.20 (dd, H(6) oder H(5)), J_{5,6} = 5.5 Hz, J_{6,1}(bzw. J_{5,4}) = 2 Hz), 6.68 (br.s., H(7')). C₂₄H₂₀Cl₄O₆ (546.2) Ber.: C, 52.77; H, 3.69; Cl, 25.96. Gef.: C, 53.13; H, 3.69; Cl, 25.71%.

2. Fraktion (8): 38 mg (2%) farblose Prismen vom Schmp. 203°C (Ether). IR(KBr): 1735, 1767 cm⁻¹. UV(CH₃CN): λ (log ε) = 245 (Schulter, 3.14), 320 nm (2.21). MS(70 eV): m/e = 546 (<1%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.98 ppm (s, CH₃), 2.00 (s, CH₃), 2.34 (dd, H(3)), J_{2,3} = 5.4 Hz, J_{3,4} = 1 Hz), 2.66 (dd, H(2)), J_{7,8} = 7 Hz, J_{7,1'} = 4 Hz), 2.94 (br.s., H(4)), 3.44 (m, H(1), H(1')), H(3'), H(4')), 4.60 (br.s., H(7')), 4.75 (dd, H(2)), J_{2,3} = 5.4 Hz, J_{2,1} = 1.8 Hz), 5.77 (dd, H(5) oder H(6)), J_{5,6} = 5.5 Hz, J_{5,4}(bzw. J_{6,1}) = 2.5 Hz), 6.02 (m, H(5'), H(6')), 6.17 (dd, H(5) oder H(5')), J_{5,6} = 5.5 Hz, J_{6,1}(bzw. J_{5,4}) = 2.9 Hz), 6.63 (br.s., H(7')). C₂₄H₂₀Cl₄O₆ (546.2) Ber.: C, 52.77; H, 3.69; Cl, 25.96. Gef.: C, 52.92; H, 3.71; Cl, 25.79%.

Styroladdukt des Oxetans 6: Eine Lösung von 198 mg (0.5 mmol) 6 und 104 mg (1.0 mmol) Styrol in 10 ml Benzol wurde nach dreistündigem Stehen bei Raumtemp. eingengt; nach Zusatz von Ether kristallisierten 238 mg (95%) farblose Nadeln vom Schmp. 198°C (Ether) aus. IR(KBr): 1728, 1750 cm⁻¹. UV(CHCl₃): λ (log ε) = 247 (3.47), 263 (Schulter, 2.94), 270 (2.61), 325 nm (2.33). MS(70 eV): m/e = 500 (12%, M⁺), 472 (3%, M⁺-CO), 104 (100%, Styrol). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 ppm (s, CH₃), 2.51 (m, 2 H), 3.00 (m, H(4)), 3.27 (m, 2 H), 3.54 (m, H(1)), 4.78 (dd, H(2)), J_{2,3} = 5.5 Hz, J_{2,1} = 2 Hz), 5.80 (dd, H(5) oder H(6)), J_{6,5} = 6 Hz, J_{6,1}(bzw. J_{5,4}) = 3.5 Hz), 6.22 (dd, H(5) oder H(6)), J_{5,6} = 6 Hz, J_{5,4}(bzw. J_{6,1}) = 3 Hz), 6.66 (m, H(7')), 6.93–7.44 (m, 5 H).⁴ C₂₃H₁₈Cl₄O₄ (500.2) Ber.: C, 55.23; H, 3.63; Cl, 28.35. Gef.: C, 55.19; H, 3.89; Cl, 28.55%.

Reduktion von 6 mit Lithiumtetrahydridoaluminat. 198 mg (0.5 mmol) 6 wurden mit 51 mg (1.5 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Ether 24 h bei Raumtemp. gerührt, überschüssiges Hydrid mit 2N HCl zersetzt, die etherische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ an Kieselgel (0.05–0.2 mm, Merck) chromatographiert. 1. Fraktion (7a oder 7b): 36 mg (18%) farblose Prismen vom Schmp. 189°C (Ether). IR(KBr): 1695, 3100–3600 cm⁻¹. UV(CHCl₃): λ (log ε) = 294 (Schulter, 3.74), 302 nm (3.78). ¹H-NMR(CHCl₃): δ = 2.06 ppm (s, CH₃), 2.93 (dd, H(3)), J_{3,2} = 5.5 Hz, J_{3,4} = 1 Hz), 3.29 (m, H(4)), 3.47 (d, OH, J = 6.3 Hz, mit D₂O austauschbar), 3.50 (m, H(1)), 4.71 (dd, H(2)), J_{2,3} = 5.5 Hz, J_{2,1} = 2 Hz), 4.97 (d, H(2')), J = 6.3 Hz), 5.63 (m, H(7')), 5.88 (dd, H(6)), J_{6,5} = 5.7 Hz, J_{6,1} = 3.2 Hz), 6.23 (dd, H(5)), J_{5,6} = 5.7 Hz, J_{5,4} = 3 Hz). C₁₅H₁₂Cl₄O₄ (398.1) Ber.: C, 45.26; H, 3.04; Cl, 35.63. Gef.: C, 45.06; H, 2.89; Cl, 35.49%.

Bestrahlung des Adduktes 9. 200 mg (0.37 mmol) 9 wurden in 150 ml gereinigtem Ether bzw. Aceton bei 30°C unter Argon in dem RAYNET-Reaktor RPR-208 bei 254 nm 5 Min. extern bestrahlt. Die ursprünglich farblose, nunmehr kräftig gelb gefärbte Lösung enthielt kein Ausgangsmaterial mehr. Durch Chromatographie an Kieselgel wurden zwei Fraktionen erhalten.

1. Fraktion: 28 mg farblose Kristalle; die Fraktion war, wie sich dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, mit AgNO₃ imprägniert/CH₂Cl₂ + 5% Ether) nachweisen liess, uneinheitlich. Eine Trennung wurde auf imprägniertem Kieselgel erzielt, welches in der folgenden Weise hergestellt worden war. Eine Lösung von 5 g AgNO₃ in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurde mit 25 g Kieselgel (0.05–0.2 mm, Merck) versetzt, die Suspension am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand 3 h bei 120°C im Trockenschrank aktiviert. Die Auftrennung der 1. Fraktion (24 mg) wurde mit CH₂Cl₂/5% Ether (Säulenmasse: 2 × 130 cm) vorgenommen. 1. Fraktion (11): 8 mg (4%) farblose Prismen vom Schmp. 239°C (Ether, Z.). IR(KBr): 1745 cm⁻¹. UV(CH₃CN): λ (log ε) = 230 nm (3.37). MS(70 eV): m/e = 548 (0.4%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.8–2.0 ppm (m, 4 H), 2.04 (s, CH₃), 2.06 (s, CH₃), 2.41 (br.s., H(1)), 2.55 (br.s., 1 H),

⁴Insgesamt sind 8 Isomere denkbar; über die Ermittlung der Stereo- und Regiochemie wird an anderer Stelle berichtet werden.

2.9–3.5 (m, 7 H), 4.91 (br.s, H(7')), 5.05 (dd, H(2), $J_{2,3} = 5.7$ Hz, $J_{2,1} = 1$ Hz), 6.68 (br.s, H(7')). $C_{24}H_{22}Cl_4O_6$ (548.3) Ber.: C, 52.58; H, 4.04; Cl, 25.87. Gef.: C, 53.18; H, 4.09; Cl, 25.12%.

2. Fraktion (10): 11 mg (5.5%) farblose Prismen vom Schmp. 246°C (Ether). IR(KBr): 709, 1745 cm^{-1} . UV(CH₃CN): $\lambda(\log \epsilon) = 230$ nm (Schulter, 3.04). MS(70 eV): $m/e = 546$ (0.5%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 2.01$ ppm (s, CH₃), 2.06 (s, CH₃), 3.02 (dd, H(3), $J_{2,3} = 5.3$ Hz, $J_{3,4} = 0.9$ Hz), 3.0–3.59 (m, 8 H), 4.78 (dd, H(2), $J_{2,3} = 5.3$ Hz, $J_{2,1} = 1.8$ Hz), 4.91 (br.s, H(7')), 5.71 (dd, H(5) oder H(6), $J_{5,6} = 6$ Hz, $J_{5,4}$ (bzw. $J_{6,1}$) = 3 Hz), 6.21 (dd, H(6) oder H(5), $J_{6,5} = 6$ Hz, $J_{6,1}$ (bzw. $J_{5,4}$) = 3 Hz), 6.56 (br.s, H(7')). $C_{24}H_{20}Cl_4O_6$ (546.2). Ber.: C, 52.77; H, 3.69; Cl, 25.96. Gef.: C, 53.16; H, 4.16; Cl, 25.46%. Aus der 2. Fraktion der 1. Chromatographie wurden 18 mg farblose Kristalle vom Schmp. 231°C (Ether) erhalten. IR(KBr): 1715, 1738, 3350 cm^{-1} . UV(CH₃CN): $\lambda(\log \epsilon) = 233$ nm (Schulter, 2.34). MS(70 eV): $m/e = 550$ (0.4%, M⁺). ¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 1.0$ –1.9 ppm (m, 4 H), 1.59 (s, OH, mit D₂O austauschbar), 2.01 (s, CH₃), 2.13 (s, CH₃), 3.05 (m, 6 H), 3.13 (m, 1 H, $J = 2.2$ Hz), 3.53 (m, 1 H), 3.5–3.8 (m, 1 H), 3.71 (dd, 1 H, $J_1 = 6.0$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz), 4.38 (d, 1 H, $J = 6.0$ Hz), 4.78 (m, 1 H), 6.22 (s, 1 H).—Möglicherweise liegt das Carbinol 12 vor. $C_{24}H_{22}Cl_4O_6$ (550.3) Ber.: C, 52.39; H, 4.40; Cl, 25.77; Gef.: C, 53.05; H, 4.29; Cl, 25.12.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

LITERATUR

- ¹Als 1. Mitteilung dieser Reihe soll gelten: W. Friedrichsen, E. Büldt und R. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 1137 (1975).
- ²Übersicht: K. T. Finley in *The Chemistry of Quinonoid Compounds* (S. Patai), Wiley, London (1974).
- ³Literaturübersicht: W. Friedrichsen, M. Betz, E. Büldt, H.-J. Jürgens, R. Schmidt, I. Schwarz und K. Viesser, *Liebigs Ann. Chem.* 440 (1978).
- ⁴R. Allmann, T. Debaerdemaecker, W. Friedrichsen, H.-J. Jürgens und M. Betz, *Tetrahedron* 32, 147 (1976); ⁵W. Friedrichsen, W.-D. Schröer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* 793 (1976).
- ⁶W. Friedrichsen, I. Kallweit und R. Schmidt, *Ibid.* 116 (1977).
- ⁷Literaturübersicht: G. Kaupp und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 104, 182 (1971); ⁸I. Tabushi, K. Yamamura und Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 787 (1972); ⁹T. Sasaki, S. Eguchi, M. Sugimoto und F. Hibi, *J. Org. Chem.* 37, 2317 (1972).
- ¹⁰H. Prinzbach, W. Eberbach, H. Hagemann und G. Philippoian, *Chem. Ber.* 107, 1957 (1974).
- ¹¹H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Humkler, S. Kagabu und G. Philippoian, *Chem. Ber.* 107, 1971 (1974).
- ¹²H. Tanida und T. Tsushima, *Tetrahedron Letters* 395 (1972); ¹³H. Tanida, T. Tsushima und Y. Terui, *Ibid.* 399 (1972).
- ¹⁴N. Trong Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim (1972).
- ¹⁵T. Sasaki, K. Kanematsu, I. Ando und O. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 871 (1977).
- ¹⁶M. Jones, W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki, P. M. Howley, K. F. Hummel und D. S. Malament, *Ibid.* 94, 7469 (1972); ¹⁷R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi und H. Takaya, *Ibid.* 95, 1674 (1973); ¹⁸M. Franck-Neumann und M. Sedrati, *Angew. Chem.* 86, 673 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed.* 13, 606 (1974); ¹⁹L. T. Byrne, A. R. Rye und Wege, *Austr. J. Chem.* 27, 1961 (1974); ²⁰J. W. Wilt und D. R. Sullivan, *J. Org. Chem.* 40, 1036 (1975); ²¹H. Taniguchi, T. Ikeda, Y. Yoshida und E. Imoto, *Chem. Lett.* 1139 (1976); ²²M. A. Battiste, J. F. Timberlake und H. Malkus, *Tetrahedron Letters* 2529 (1976); ²³H. Taniguchi, Y. Yoshida und E. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 50, 3335 (1977); ²⁴J. W. Wilt und W. N. Roberts, *J. Org. Chem.* 43, 170 (1978).
- ²⁵W. Friedrichsen und R. Eppinger, *Tetrahedron Letters* 2059 (1973).
- ²⁶E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead und G. Lowe, *J. Chem. Soc. [London]*, 3123 (1960); ²⁷W. Friedrichsen, *Tetrahedron Letters* 4425 (1969); ²⁸H. Bahn und W. Schroth, *Z. Chem.* 14, 239 (1974); Vgl. auch l.c.²⁵
- ²⁹P. Laszlo und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1171 (1964); ³⁰R. McCulloch, A. R. Rye und D. Wege, *Austr. J. Chem.* 27, 1929 (1974); ³¹J. A. Marshall und S. R. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6358 (1974).
- ³²R. Gassend, Y. Limouzin und J. C. Maire, *Org. Magn. Resonance* 6, 259 (1974); ³³J. W. Wilt und W. N. Roberts, *J. Org. Chem.* 43, 170 (1978).
- ³⁴L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, New York (1969); ³⁵S. McLean und D. M. Findlay, *Tetrahedron Letters* 2219 (1969); ³⁶T. Kubota, K. Shima und H. Sakurai, *Chem. Lett.* 343 (1972); ³⁷R. v. Moen und H. S. Makowski, *Anal. Chem.* 43, 1629 (1971); V. Mark, *Tetrahedron Letters* 299 (1974).
- ³⁸J. Mantzaris und E. Weissberger, *J. Org. Chem.* 39, 726 (1974); ³⁹M. Barfield und B. Chakrabarti, *Chem. Rev.* 69, 757 (1969).
- ⁴⁰M. F. Ansell und V. J. Leslie, *J. Chem. Soc. (C)* 1423 (1971); ⁴¹M. F. Ansell und A. A. Charalambides, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 739 (1972).
- ⁴²A. Schönberg und E. Singer, *Chem. Ber.* 104, 160 (1971).
- ⁴³J. L. Marshall, S. R. Walter, M. Barfield, A. P. Marchand, N. W. Marchand und A. L. Segre, *Tetrahedron* 32, 537 (1976).
- ⁴⁴E. I. Snyder und B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 1166 (1964).
- ⁴⁵Übersicht: W. Dilling, *Chem. Rev.* 66, 373 (1966).
- ⁴⁶Zur Photoreduktion des Norbornens: P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5783 (1969); Photoreduktion von Olefinen durch Ester: S. Fujita, Y. Hayashi, T. Nomi und H. Nozaki, *Tetrahedron* 27, 1607 (1971).
- ⁴⁷Photochemische Ringöffnung von O-Heterocyclen: M. K. M. Dirania und J. Hill, *J. Chem. Soc. (C)* 1213 (1971).
- ⁴⁸H. K. Hall, C. D. Smith und J. H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3197 (1973).
- ⁴⁹P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *Ibid.* 92, 2377 (1970).
- ⁵⁰L. Salem in *Chemical and Biochemical Reactivity* (E. D. Bergmann und B. Pullman), Vol. VI, S. 329, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1974.
- ⁵¹H. D. Martin, C. Heller, E. Haselbach und Z. Lanyjova, *Helv. Chim. Acta* 57, 465 (1974).
- ⁵²I. Tabushi und K. Yamamura, *Tetrahedron* 31, 1827 (1975).
- ⁵³J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Cryst. A* 29, 231 (1973).
- ⁵⁴F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pippy und C. P. Huber, *NCR Crystallographic Programs of the IBM/360 System*. National Research Council, Ottawa, Canada (1966).
- ⁵⁵*Molecular Structures and Dimensions* (O. Kennard, D. G. Watson, F. H. Allen, N. W. Isaacs, W. D. S. Motherwell, R. C. Pettersen und W. G. Town), Vol. A1 (Interatomic Distances 1960–65), N. V. A. Oosthoek's Uitgevers, Utrecht (1972).
- ⁵⁶S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey und T. Sakurai, *Acta Cryst.* 15, 661 (1962).
- ⁵⁷I. Ueda, *J. Phys. Soc. Jap.* 16, 1185 (1961).
- ⁵⁸G. H. Stout und L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*. Mcmillan, New York (1968).
- ⁵⁹H. Tanida und T. Tsuji, *J. Org. Chem.* 29, 849 (1964). Der dort beschriebene Ansatz kann ohne Schwierigkeiten verdreifacht werden.
- ⁶⁰R. P. Story, *J. Org. Chem.* 26, 287 (1961).
- ⁶¹B. Franzus, M. L. Scheinbaum, D. L. Waters und H. B. Bowlin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1241 (1976); ⁶²E. Büldt und W. Friedrichsen, *Liebigs Ann. Chem.* 1410 (1977).

¹Kopplung mit dem Signal bei 3.71 ppm.

²Kopplung mit dem Signal bei 4.38 ppm.

³Kopplung mit dem Signal bei 3.13 ppm.