

Reaktionen mit 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on

Vera Osterthun und Ekkehard Winterfeldt*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Hannover,
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

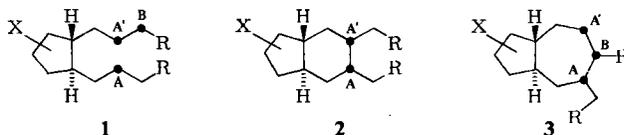
Eingegangen am 12. April 1976

Unter Verwendung von 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (**8**) als Synthone für das nicht existenzfähige Cyclopentadienon (**5**) wurden Michael-Additionen durchgeführt, die zu *trans*-disubstituierten Cyclopentanon-Derivaten (**11**, **12**) führen. Bei Verwendung von *tert*-Butyl-acetacetat als Michael-Donator schließt sich an die Addition zu **11** eine Aldolcyclisierung zum *trans*-Perhydroazulensystem **22** an.

Reactions with 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-one

By using 4-acetoxy-2-cyclopenten-1-one (**8**) as a synthone for the non-existent cyclopentadienone (**5**), Michael additions are performed that give rise to *trans*-disubstituted cyclopentanone derivatives (**11**, **12**). In the case of *tert*-butyl acetoacetate as Michael donor the addition to **11** is followed by an aldol-cyclisation to the *trans*-perhydroazulene system **22**.

trans-Disubstituierte Cyclopentanderivate **1** spielen in der Synthese bei verschiedenen Naturstoffklassen eine erhebliche Rolle, und ihre Anwendungsbreite wird erheblich erweitert, wenn zwischen den Zentren A und B sowie A und A' die Möglichkeit zur Cyclisierung besteht, da auf diese Weise das thermodynamisch instabile *trans*-Hexahydroindan **2** und das *trans*-Perhydroazulen-Grundgerüst **3** gut zugänglich werden.

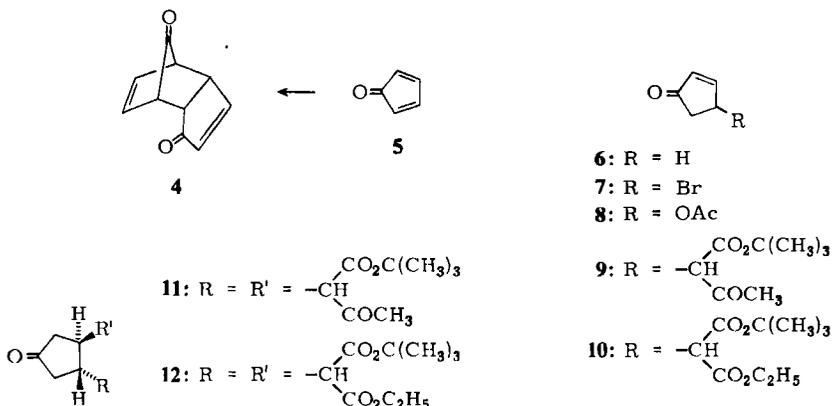


Ein ideales Ausgangsmaterial für die Darstellung von Verbindungen des Typs **1** sollte Cyclopentadienon (**5**) sein, denn man kann erwarten, daß bei der successiven Michael-Addition von 2 Molekülen des Donators R^{\ominus} der zweite Donator an das Monoadditionsprodukt vom Typ **9** oder **10** von der dem Rest R abgewandten Seite an das Molekül herangeführt wird. Speziell bei raumerfüllenden, verzweigten Resten, wie sie in **9** und **10** vorliegen, ist eine solche sterische Lenkung sehr aussichtsreich.

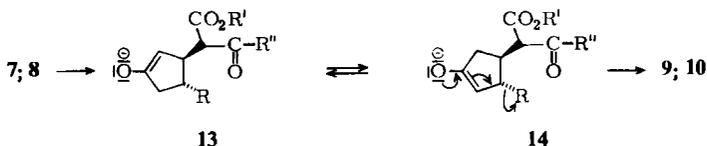
5 hat sich jedoch bisher allen Bemühungen, den unsubstituierten Grundkörper dieser Serie darzustellen, durch rasche Dimerisierung unter 2π - 4π -Cycloaddition zu **4** entzogen¹⁾.

¹⁾ K. Hafner und K. Goliash, Chem. Ber. 94, 2909 (1961).

Lediglich hoch substituierte²⁾ und vor allem mit sperrigen Substituenten ausgestattete Vertreter³⁾ lassen sich als monomere Verbindungen handhaben. Nur bei Tieftemperatur-Photodecarboxylierung von *o*-Chinon bzw. *o*-Chinonderivaten gelingt es, **5** bei -196°C als Zwischenprodukt nachzuweisen⁴⁾, ab -80°C dimerisiert es zu **4**.



Als ein synthetisches Äquivalent für **5** sind nun die Verbindungen **7**⁵⁾ und **8**⁵⁾ mit einer zur Carbonylgruppe β -ständigen Fluchtgruppe anzusehen. Prinzipiell stehen hier zwei Möglichkeiten offen, zu *trans*-disubstituierten Folgeprodukten zu gelangen. Einmal besteht die Möglichkeit, daß **7** bzw. **8** unter β -Eliminierung das Cyclopentadienon **5** liefern. Dieses müßte man in einem großen Überschuß des Michael-Donators erzeugen, um der Dimerisierung durch Michael-Addition den Rang abzulaufen. Zum anderen könnten **7** und **8** zunächst unter Michael-Addition das Enolat **13** bilden, das dann nach Umprotonierung zu **14** β -Eliminierung zu **9** bzw. **10** erleidet. *trans*-Orientierte Zweit-Michael-Addition würde dann aus **9** und **10** bei Verwendung jeweils des gleichen Michael-Donators **11** oder **12** hervorbringen.



Wird der zweite Weg beschritten, dann sollte einmal die Reaktion auch mit stöchiometrischen Mengen durchführbar sein, da eine Konkurrenz zum Dimerisierungsprozeß nicht besteht, außerdem werden dann die Monoadditionsprodukte **9** und **10** isolierbar sein, und sie sollten dann mit verschiedenartigsten Michael-Donatoren in unsymmetrische *trans*-disubstituierte Cyclopentanonderivate überführbar sein.

Um zu Beginn sicher zu gehen, setzten wir daher zur Vermeidung hoher Cyclopentadienon-Konzentrationen das mit der schlechteren Fluchtgruppe ausgestattete Acetat **8**

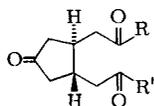
²⁾ Zusammenfassung der älteren Literatur: M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, Chem. Rev. 1975, 261.

³⁾ E. W. Garbisch jr. und R. F. Sprecher, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3433 (1966).

⁴⁾ O. L. Chapman und C. L. McIntosh, Chem. Commun. 1971, 770.

⁵⁾ C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers und G. F. Morris, J. Org. Chem. 29, 3503 (1964).

in *tert*-Butyl-acetacetat als Solvens mit Kalium-*tert*-butylat als Protonenacceptor bei Raumtemp. um. Man isoliert in sehr hoher Ausbeute das Bis-addukt **11**, das mit Trifluor-essigsäure bei Raumtemperatur das Triketon **15** gibt.

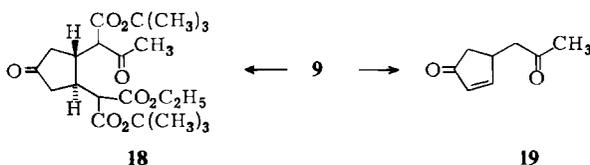


15: R = R' = CH₃

16: R = R' = OC₂H₅

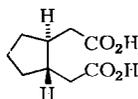
17: R = CH₃; R' = OC₂H₅

tert-Butyl-ethyl-malonat liefert **12**, das bei der Esterspaltung in **16** übergeht. Nur schwer mit dem intermediären Auftreten von **5** ist die Tatsache vereinbar, daß man mit nur einem Moläquivalent des Michael-Donators **9** gewinnen kann, das beim Addieren eines zweiten Moläquivalents *tert*-Butyl-acetacetat **11**, bei der Addition des entsprechenden Malon-esters dann jedoch das unsymmetrische Addukt **18** ergibt.

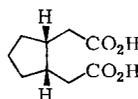


Esterpaltung mit Trifluoressigsäure überführt **9** unter Decarboxylierung in das Diketon **19**, während **18** erwartungsgemäß in den ebenfalls unsymmetrischen Ketoester **17** übergeht.

Um die bisher nur auf der Erwartung basierende *trans*-Konfiguration der Addukte auch chemisch zu belegen, wurde der Ketodiester **16** durch Wolff-Kishner-Reduktion in die entsprechende Cyclopentandiessigsäure übergeführt, die sich bei einem Vergleich mit den beiden bekannten Dicarbonsäuren **20** und **21**⁶⁾ mit der *trans*-Verbindung **20** als identisch erwies.



20



21

Damit ist gezeigt, daß das oben entwickelte Konzept brauchbar ist und symmetrisch wie unsymmetrisch *trans*-disubstituierte Cyclopentanoderivate in hohen Ausbeuten aus einfachen Startmaterialien zugänglich macht. Außerdem wird der Schluß nahegelegt, daß die Michael-Addition an das Acetat **8** unter Bildung von **14** rascher verläuft als die Eliminierung zum Cyclopentadienon **5**, denn dessen Dimerisierungsprodukt **4** kann auch nicht in Spuren isoliert werden. Ungünstiger scheint indessen der Fall bei der mit ausgeprägter Fluchtgruppenaktivität ausgestatteten Bromverbindung **7**. Die Michael-Addukte werden zwar noch isoliert, die Ausbeuten gehen jedoch drastisch zurück.

Alle diese Resultate können als Indizien für das Durchlaufen von **13**, **14** und gegen das intermediäre Auftreten von **5** gewertet werden. Zusätzliche chemische Belege werden zur Zeit noch erarbeitet.

Mit ebenfalls sehr hoher Ausbeute und unter milden Bedingungen erfolgt beim symmetrisch substituierten Cyclopentanon **11** die durch anschließende Behandlung mit Protonen-

⁶⁾ E. Vogel, K.-H. Ott und K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. **644**, 172 (1961).

Experimenteller Teil

UV-Spektren (in Methanol): Beckman DB-GT. – IR-Spektren (in Chloroform bzw. als KBr-Preßling): Perkin-Elmer 457. – NMR-Spektren: EM 360 und HA 100 der Firma Varian sowie HX 90 der Firma Bruker, die elektronisch integrierten Protonenzahlen stehen in Klammern. – Massenspektren: CH-5 der Firma Varian (70 eV, Temperaturen jeweils angegeben). – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop, nicht korrigiert. – Dünnschichtchromatographie: Methylchlorid/1–10% Methanol als Laufmittel. – Die Analysen verdanken wir Frau E. Jirotkova, Mikroanalytisches Labor des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Hannover.

3-Oxo-2-(4-oxo-2-cyclopenten-1-yl)buttersäure-tert-butylester (9): Zu 1.4 g (0.01 mol) 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (8)⁵⁾ in Glyme wurde bei Raumtemp. unter Rühren ein Gemisch aus 1.58 g (0.01 mol) Acetessigsäure-tert-butylester und 1.12 g (0.01 mol) Kalium-tert-butylat in Glyme getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen. Nach Lösen in 1 N HCl wurde mit Methylchlorid extrahiert, die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens i. Vak. verdampft. Das restliche Öl wurde im Kugelrohr bei 120°C/0.01 Torr destilliert. Ausb. 1.8 g (75%).

UV (Methanol): λ_{\max} 255, 225 nm (qualitativ). – IR (CHCl₃): Enol-OH 3600–3400, C=O 1740, 1715, C=C 1650 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): olef. H τ = 2.37 [1] m, olef. H 3.81 [1] m, tert. H 6.56 [2] m, Ring-H 7.2–7.8 [2] m, CH₃ 7.76 [3] s, C(CH₃)₃ 8.54 [9] s. – MS (80°C): M⁺ m/e = 238 (19%), 224 (10), 193 (23), 178 (40), 138 (46), 109 (44), 95 (69), 82 (100).

C₁₃H₁₈O₄ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 64.87 H 7.61

Ganz analog wurde dargestellt:

(4-Oxo-2-cyclopenten-1-yl)malonsäure-tert-butylester-ethylester (10): Ausb. 2.1 g (80%), öliges Produkt.

UV (Methanol): λ_{\max} 223 nm (qualitativ). – IR (CHCl₃): C=O 1740, 1720 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): olef. H τ = 2.31 [1] dd (J = 5.5 Hz, J = 2 Hz), olef. H 3.80 [1] dd (J = 5.5 Hz, J = 2 Hz), Ester-CH₂ 5.81 [2] q (J = 6.5 Hz), tert. H [1] m 6.30–6.55, tert. H [1] m 6.60–6.76, gem. H 7.40 [1] dd (J = 19 Hz, J = 6.5 Hz), gem. H 7.79 [1] dd (J = 19 Hz, J = 3 Hz), tert-Butyl 8.07 [9] s, CH₃ 8.76 [3] t (J = 6.5 Hz). – MS (10°C): M⁺ m/e = 268 (0.6%), 212 (24), 195 (25), 168 (27), 167 (20), 166 (15), 139 (23), 122 (9), 95 (11), 81 (14), 57 (100).

α,α' -Diacetyl-4-oxo-1,2-cyclopentandiessigsäure-di-tert-butylester (11): 1.4 g (0.01 mol) 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (8)⁵⁾ in 5 ml Acetessigsäure-tert-butylester wurden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 1.12 g Kalium-tert-butylat in 10 ml Acetessigsäure-tert-butylester getropft. Das Gemisch wurde über Nacht stehengelassen und in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des noch vorhandenen Acetessigsäure-tert-butylesters im Kugelrohr bei 50°C/0.05 Torr kristallisierte man das restliche Öl aus Aceton/Petrolether. 2.3 g (60%), Schmp. 120°C.

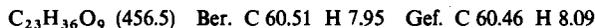
IR (KBr): Fünfring-C=O, Ester-C=O 1730, C=O 1700 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): tert. H τ = 6.4 [2] d, Ring-H 7.18–7.75 [6] m, CH₃ 7.82 [6] s, tert-Butyl 8.58 [18] s. – MS (90°C): M⁺ m/e = 396 (0.9%), 340 (1.8), 323 (1.3), 295 (0.8), 294 (1.2), 284 (4.3), 267 (12.6), 239 (6), 238 (7), 223 (3.8).

C₂₁H₃₂O₇ (396.5) Ber. C 63.62 H 8.13 Gef. C 63.65 H 8.10

α,α' -Bis(ethoxycarbonyl)-4-oxo-1,2-cyclopentandiessigsäure-di-tert-butylester (12): 2.8 g (0.02 mol) 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (8)⁵⁾ in 10 ml Malonsäure-tert-butylester-ethylester wurden langsam unter Rühren zu dem Gemisch aus 2.24 g Kalium-tert-butylat in 20 ml Malonsäure-tert-butylester-ethylester getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen und wie

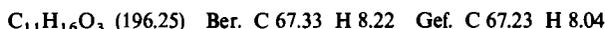
bei **9** aufgearbeitet. Nach Entfernen des restlichen Malonsäurediesters durch Kugelrohrdestillation erhielt man 7.4 g öliges Produkt (81 %).

IR (CHCl₃): Fünfring-C=O, Ester-C=O 1735 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): Ester-CH₂ τ = 5.73 [4] q (*J* = 7 Hz), tert. H 6.33 [2] d, Ring-H 6.7–8.1 [6] m, *tert*-Butyl 8.45 [18] s, CH₃ 8.63 [6] t (*J* = 7 Hz). – MS (60°C): M[⊕] *m/e* = 456 (kein Molekülpeak), 342 (0.4 %), 298 (1), 213 (6), 196 (4), 169 (8).



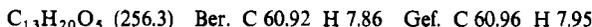
3,4-Bis(acetyl)cyclopentanon (**15**): 1.0 g (2.5 mmol) **11** wurde in Trifluoressigsäure gelöst und über Nacht stehengelassen. Nach Eindampfen der Trifluoressigsäure wurde das Öl im Kugelrohr destilliert (120°C/0.05 Torr). Die Kristallisation erfolgte aus Aceton/Petrolether, Ausb. 0.46 g (95 %), Schmp. 60°C.

IR (KBr): Fünfring-C=O 1735, C=O 1710 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): Ring-H, CH₂ τ = 7.15–7.80 m, CH₃ 7.85 [6] s. – MS (40°C): M[⊕] *m/e* = 196 (4 %), 181 (1), 153 (2), 138 (100), 110 (16).



4-Oxo-1,2-cyclopentandiessigsäure-diethylester (**16**): 2.0 g (4.4 mmol) **12** wurden in Trifluoressigsäure gelöst und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Eindampfen der Trifluoressigsäure wurde das Öl im Kugelrohr bei 180°C ohne Vakuum thermisch decarboxyliert und anschließend bei 140°C/0.05 Torr destilliert. Man erhielt 1 g öliges Produkt (90 %).

IR (CHCl₃): Fünfring-C=O, Ester-C=O 1725 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): Ester-CH₂ τ = 5.86 [4] q (*J* = 7 Hz), 7.0–8.4 [10] m, CH₃ 8.73 [6] t (*J* = 7 Hz). – MS (20°C): M[⊕] *m/e* = 256 (1 %), 210 (21), 182 (18), 169 (43), 123 (18), 95 (54), 82 (14).



2-Acetyl-4-oxo-1-cyclopentanessigsäure-ethylester (**17**): 2.0 g (0.5 mmol) **18** wurden über Nacht in 10 ml Trifluoressigsäure/CCl₄ (3 : 1) stehengelassen. Nach Eindampfen wurde das Öl im Kugelrohr destilliert (140°C/0.05 Torr); Ausb. 350 mg (30 %).

IR (CHCl₃): C=O 1730 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): Ester-CH₂ τ = 5.88 [2] q (*J* = 7 Hz), Ring-H und CH₂ 7.0–8.4 [10] m, CH₃ 7.87 [3] s. – MS (100°C): M[⊕] *m/e* = 226 (2 %), 211 (42), 169 (88), 168 (100), 109 (42), 88 (38), 82 (44).

α-Acetyl-α'-ethoxycarbonyl-4-oxo-1,2-cyclopentandiessigsäure-di-*tert*-butylester (**18**): Zu 2.3 g (1 mmol) **9** in Glyme wurde unter Rühren ein Gemisch aus 1.12 g Kalium-*tert*-butylat und 1.88 g Malonsäure-*tert*-butylester-ethylester in Glyme getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen und wie bei **9** aufgearbeitet. Das erhaltene Öl wurde über eine Kieselgelsäule filtriert (Petrolether/Ether 1 : 1), Ausb. 2.4 g (60 %).

IR (CHCl₃): Enol-OH 3600–3300, Ester-C=O, Fünfring-C=O 1740–1720, Enol-C=C 1650 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): Ester-CH₂ τ = 5.82 [2] q (*J* = 7 Hz), Ring-H, tert. H 6.2–8.0 [8] m, CH₃ 7.79 [3] s, *tert*-Butyl 8.56 [18] s, Ester-CH₃ 8.74 [3] t. – MS (80°C): M[⊕] *m/e* = 426 (0.3 %), 344 (7), 327 (22), 314 (7), 299 (12), 297 (15), 268 (12), 253 (15), 213 (61), 212 (76), 169 (54), 168 (100), 132 (44), 95 (27), 84 (61).

4-Acetyl-2-cyclopenten-1-on (**19**): 238 mg (1 mmol) **9** wurden über Nacht in Trifluoressigsäure/CCl₄ (1 : 1) stehengelassen. Dann wurde eingedampft und bei 120°C/0.05 Torr destilliert. Ausb. 100 mg (72 %).

UV (Methanol): λ_{max} 225 nm (qualitativ). – IR (CHCl₃): C=O 1710 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): olef. H τ = 2.33 [1] dd (*J* = 5.5 und 2 Hz), olef. H 3.83 [1] dd (*J* = 5.5 und 2 Hz), tert. H 6.68 [1] m, Ring-H und CH₂ 7.0–8.0 [4] m, CH₃ 7.84 [3] s. – MS (20°C): M[⊕] *m/e* = 138 (28 %), 123 (5), 95 (45), 97 (60), 81 (40).

1,2-Cyclopentandiessigsäure (**20**): Der Diethylester **12** wird durch 2stdg. Rückflußerhitzen in schwefelsaurem Methanol in den Dimethylester übergeführt. 0.5 g dieses Dimethylesters wurden mit Hydrazinhydrat, KOH und Triglycol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde ein Gemisch aus Hydrazin und Wasser abdestilliert, bis die Temp. im Reaktionsgemisch 195°C betrug, die etwa 4 h beibehalten wurde, bis die N₂-Entwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Disäure konnte mit Essigester extrahiert werden. Nach Einengen Ausb. 35 mg (9%), Schmp. 133°C.

IR (KBr): OH 3600–2400, C=O 1710 cm⁻¹. – NMR (DMSO): OH $\tau = -2.0$ [2] m, Ring-H + CH₂ 7.5–9.0 [12] m. – MS (170°C): M⁺ + 1 *m/e* = 187 (2%), 169 (7), 140 (30), 127 (33), 109 (100), 94 (19), 81 (85), 67 (87).

C₉H₁₄O₄ (186.1) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.03 H 7.68

3-Hydroxy-3-methyl-5,9-dioxobicyclo[5.3.0]decan-2,6-dicarbon säure-di-tert-butylester (**22**): 1.4 g (0.01 mol) **8**⁵⁾ in 5 ml Acetessigsäure-*tert*-butylester wurden unter Rühren langsam zu einer Lösung von 2.5 g Kalium-*tert*-butylat in 10 ml Acetessigsäure-*tert*-butylester getropft. Das Gemisch wurde über Nacht stengelassen und wie bei **9** aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels setzte die Kristallisation des Produktes ein. Es wurde abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert: 3.5 g (88%), Schmp. 173°C.

IR (KBr): OH 3460, Fünfring-C=O, Ester-C=O 1725, Siebenring-C=O 1700 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): 6-H $\tau = 6.40$ [1] d (*J* = 2 Hz), 6.56–8.2 m, 2-H 7.03 [1] d (*J* = 2 Hz), β -Ketoester 8.50 [9] s, β -Hydroxyester 8.56 [9] s, CH₃ 8.64 [3] s. – MS (120°C): M⁺ *m/e* = 396 (0.4%), 340 (3), 323 (1.5), 284 (23), 267 (19), 249 (8).

C₂₁H₃₂O₇ (396.5) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.12 H 7.85

Von der Mutterlauge wurde der Acetessigester abdestilliert (Kugelrohr: 50°C/0.05 Torr) und das zurückbleibende Öl in wenig Aceton gelöst. Durch Animpfen mit **11** erhielt man 0.4 g des in Acetessigester besser löslichen, nicht cyclisierten Diesters **11**.

3-Hydroxy-3-methyl-5,9-dioxobicyclo[5.3.0]decan-2-carbonsäure (**23**): 1.0 g (2.5 mmol) **22** wurde in 5 ml Trifluoressigsäure über Nacht stengelassen. Der größte Teil der Trifluoressigsäure wurde abgedampft und das verbleibende Öl im Kugelrohr vorsichtig erhitzt. Bei etwa 120°C/0.05 Torr setzte die Decarboxylierung ein, und es bildeten sich farblose Kristalle. Ausb. 0.58 g (97%). Die Kristalle zersetzen sich bei Temp. > 200°C.

IR (KBr): OH 3520, CO₂H 3400–2500, Fünfring-C=O 1725, Siebenring-C=O 1700. – NMR (DMSO): $\tau = 7.2$ –8.3 m, CH₃ 8.75 [3] s. – MS (110°C): M⁺ *m/e* = 240 (1%), 222 (1), 178 (13), 109 (25), 82 (100).

C₁₂H₁₆O₅ (240.3) Ber. C 59.99 H 6.71 Gef. C 59.83 H 6.82

5-Methylbicyclo[5.3.0]dec-4-en-3,9-dion (**24**)

a) 1.0 g (2.5 mmol) **22** wurde in 5 ml Trifluoressigsäure über Nacht stengelassen. Nach Abdampfen der Trifluoressigsäure wurde das Öl bei 160°C/0.05 Torr im Kugelrohr destilliert. Das Produkt wurde aus Aceton/Petrolether kristallisiert, 0.43 g (96%), Schmp. 90°C. Man kann das Produkt **24** auch gewinnen, indem man **23** in Trifluoressigsäure erhitzt und anschließend destilliert.

UV (Methanol): λ_{\max} (ϵ): 238 nm (10400). – IR (KBr): Fünfring-C=O 1730, α,β -ungesätt. C=O 1630 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): olef. H $\tau = 4.0$ [1] s, 6.9–8.2 [10] m, CH₃ 8.06 [3] s. – MS (60°C): M⁺ *m/e* = 178 (18%), 150 (5), 109 (25), 82 (100).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.12 H 7.85

b) *Durch Cyclisierung des Triketons* **15**: 0.47 g (2.4 mmol) **15** in 7 ml Benzol wurden mit 0.31 g Morpholin und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Gemisch wurde unter N₂-Atmosphäre 20 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Enamin wurde zur Hydrolyse

mit 5 ml Wasser über Nacht gekocht. Die Benzolphase wurde von der wäßr. Phase abgetrennt und die wäßr. Phase mit Ether extrahiert. Ether- und Benzolphase wurden vereinigt, mit 5proz. Salzsäure gewaschen, mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Öl durch präparative Schichtchromatographie gereinigt (Laufmittel: Methanol/Methylenchlorid 1 : 10). Man erhielt 80 mg **24** (17%). Spektroskopische Daten wie oben.

3,7-Dioxobicyclo[3.3.0]octan-2,4-dicarbonsäure-diethylester (25): 1.4 g (0.01 mol) **8**⁵⁾ in 5 ml Acetondicarbonsäure-diethylester wurden langsam unter Rühren zu 10 ml Acetondicarbonsäure-diethylester und 2.8 g Hünig-Base getropft. Das Gemisch wurde stehengelassen und wie bei **11** aufgearbeitet. Das Öl wurde über Kieselgel filtriert (Ether/Petrolether 1 : 1).

IR (CHCl_3): Fünfring-C=O, Ester-C=O 1730, Enol-C=C 1662 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): Ester- CH_2 $\tau = 5.5 - 6.0$ [4] m, Ring-H 6.1–8.0 [8], Ester- CH_3 8.72 [6] ($J = 7$ Hz). – MS (50°C): $M^{\oplus} m/e = 282$ (9%), 236 (25), 210 (25), 190 (16), 168 (28), 164 (41), 157 (69), 115 (100), 87 (31).

Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion (26): 2.0 g **25** wurden 30 min in 25proz. Salzsäure gekocht. Dann wurde die Salzsäure abgezogen, der Rest mit wäßr. Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 und Eindampfen des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt aus Ethanol in 10proz. Ausb. (100 mg) aus, Schmp. 85°C (Lit.⁷⁾ 84 bis 86°C).

IR (KBr): Fünfring-C=O 1730 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): Methin-H $\tau = 6.93$ [2] m, τ_B 7.40 [4] dd ($J_{AB} = 19$, $J_{BX} = 8$ Hz), $\tau_A = 7.87$ [4] dd ($J_{AB} = 19$, $J_{AX} = 5.2$ Hz). – MS (10°C): $M^{\oplus} m/e = 138$ (89%), 110 (8), 95 (11), 81 (12), 68 (72), 41 (100).

[155/76]