

Synthese von Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trion mit einer neuen Darstellungsmethode für β -Diketone aus Estern

Hans-Martin Hutmacher, Heinz Krüger und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 8. Dezember 1976

Die aus Estern durch silylierende Acyloinkondensation zugänglichen Bis(trimethylsilyl)acyloin-enoether **7** reagieren mit Phenyl(tribrommethyl)quecksilber zu den Dibromcyclopropanderivaten **8**. Diese lagern sich thermisch leicht in die 2,3-Dibrom-1,3-bis(trimethylsilyloxy)olefine **9** um, deren Hydrolyse zu 2-Brom-1,3-diketonen **5** führt. Die Enthalogenerung gelingt mit Chrom(II)-Salzen.

Synthesis of Bicyclo[3.3.1]nonane-2,4,7-trione by a New Method for β -Diketones from Esters

Bis(trimethylsilyl)acyloin enol ethers **7**, available from esters by silylating acyloin condensation, react with phenyl(tribromomethyl)mercury to yield dibromocyclopropane derivatives **8**. These are rearranged thermally into 2,3-Dibromo-1,3-bis(trimethylsilyloxy) olefins **9** from which 2-bromo-1,3-diketones **5** are obtained by hydrolysis. Dehalogenation is achieved with chromium(II) salts.

Synthetische Studien in der Asteranreihe¹⁾ erforderten Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trion (**6b**). Durch Reduktion von 5-Amino- oder 5-Methoxyisophtalsäure (**1** bzw. **2**) sind die *cis*-1,3-Cyclohexandicarbonsäure-Derivate **3a–d** zugänglich. Es erschien zweckmäßig, in deren Anhydriden **4** den mittleren Sauerstoff der Anhydridgruppierung durch ein Kohlenstoffatom zu ersetzen. Nachdem die dafür aus der Literatur in Frage kommenden Reaktionen^{2,3)} in diesem Fall mißlingen, führte folgender Weg zum Ziel.

Die Acyloinkondensation des *cis*-Dimethylesters **3c** in Gegenwart von Trimethylchlorsilan⁴⁾ führt zum Bis(trimethylsilylether) **7**, der in Methanol zum Acyloin **10** reagiert und an dessen Doppelbindung Dibromcarben aus Phenyl(tribrommethyl)quecksilber nach Seyferth⁵⁾ addiert wird. Das nicht isolierte Dibromcyclopropanderivat **8** erleidet bei 80°C wie erwartet^{6a–f)} Ringerweiterung zum 3,4-Dibrom-2,4-bis(trimethylsiloxy)bicyclo[3.3.1]non-2-en **9**, aus dem durch Hydrolyse über das Acetal **5a** das 3-Bromderivat **5b**

¹⁾ Asterane, XII. Mittel.: H.-M. Hutmacher, H.-G. Fritz und H. Musso, *Angew. Chem.* **87**, 174 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 180 (1975); XIII. Mittel.: H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, *Chem. Ber.* **109**, 3781 (1976).

²⁾ F. Merényi und M. Nilson, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1801 (1963); **18**, 1368 (1964).

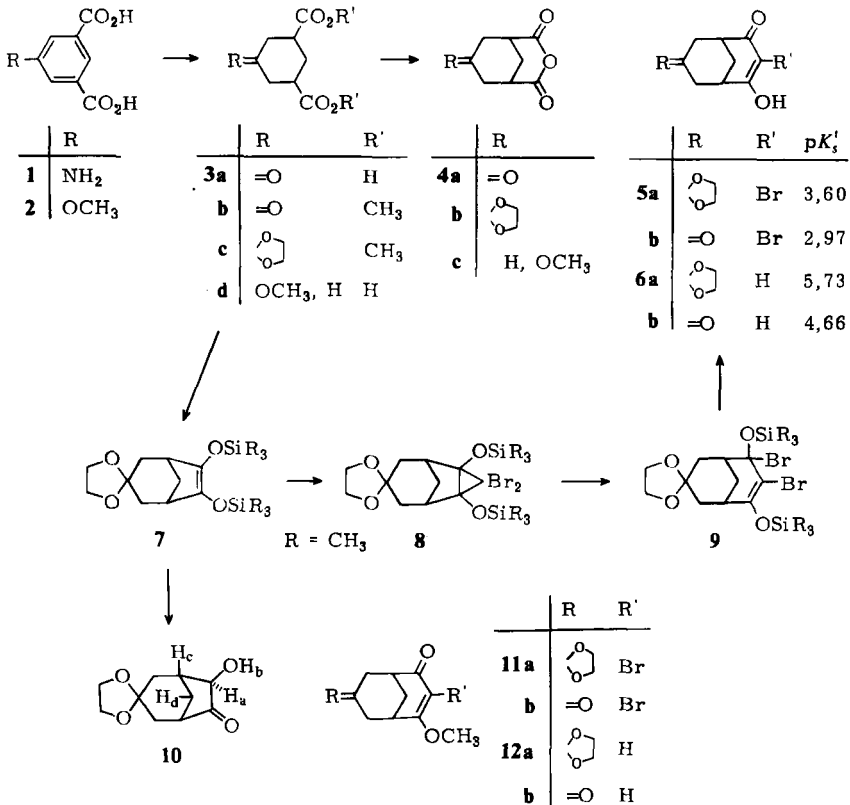
³⁾ H.-M. Hutmacher, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1974.

⁴⁾ K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236.

⁵⁾ D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **5**, 65 (1972).

⁶⁾ ^{6a)} W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, *J. Org. Chem.* **28**, 2200 (1963). — ^{6b)} R. C. Deselms und C. M. Combs, *J. Org. Chem.* **28**, 2206 (1963). — ^{6c)} C. W. Jefford, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 64. — ^{6d)} L. Ghosez und P. LaRoche, *Proc. Chem. Soc., London* **1963**, 90. — ^{6e)} J. Sonnenberg und S. Winstein, *J. Org. Chem.* **27**, 748 (1962). — ^{6f)} R. Barlet und Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3729.

des erstrebten Triketons **6b** entsteht. Die Enthaloogenierung von **5b** zu **6b** gelingt mit Chrom(II)-Salzen⁷⁾, die Acetalhydrolyse mit verdünnter Säure.



Nach den IR-Spektren (Tab. 2) liegen die β -Diketone **5a, b** und **6a, b** im Kristall als über Wasserstoffbrücken assoziierte Enole vor. Die verbreiterten $\nu_{C=O}$ -Banden liegen zwischen 1650 und 1500 cm^{-1} . An den breiten OH-Banden erkennt man, daß die 3-Brom-2,4-diketone **5a** und **b** (3075 bzw. 3025 cm^{-1}) schwächer assoziiert sind als die bromfreien Verbindungen **6a** und **b** (ca. 2500 bzw. ca. 2650 cm^{-1}). Offenbar verhindern die Bromatome eine ebene Dimerenbildung mit annähernd linearen H-Brücken wie beim Dimedon⁸⁾. In verdünnter Chloroformlösung sind **5a** und **b** sowie **6b** ebenfalls weitgehend enolisiert und assoziiert. Den NMR-Spektren ist kein Anzeichen für die Diketoformen zu entnehmen. Lediglich das IR-Spektrum von **5a** zeigt eine wenig intensive C=O-Bande bei 1710 cm^{-1} ; bei **5b** überdeckt die intensive Bande der C-7-Carbonylgruppe diesen Bereich. Nur bei **6a** muß die Ketoform in Lösung stark überwiegen, denn die C=O-Absorption bei 1700 cm^{-1} ⁹⁾ ist intensiv und das beim Deuterieren verschwin-

⁷⁾ J. R. Hanson, *Synthesis* 1975, 1.

⁸⁾ R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1068 (1949); L. F. Bellamy, *Ultrarotspektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl., Steinkopff, Darmstadt 1966.

⁹⁾ B. Eistert, F. Haupter und K. Schank, *Liebigs Ann. Chem.* 665, 55 (1963), und dort unter Lit.¹⁷⁾ zitierte Literatur.

dende NMR-Singulett bei $\delta = 3.32$ ppm zeigt die Intensität für 2 Protonen und wird der CO-CH₂-CO-Gruppe zugeordnet. Die potentiometrisch in 50proz. Methanol bestimmten pK_s-Werte entsprechen den Erwartungen. Mit Diazomethan erhält man glatt die Enolether **11a** und **b** bzw. **12a** und **b**.

Um zu prüfen, ob diese Methode allgemein anwendbar ist, wurden Essigsäure-methylester, Bernsteinsäure-, Glutarsäure- und Adipinsäure-dimethylester analog umgesetzt und in allen Fällen die erwarteten β -Diketone isoliert. Die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

Tab. 1. Weitere 2-Brom-1,3-diketone aus Estern

| Methyl- bzw. Dimethylester von | Produkt | Ausb. (%) ^{*)} |
|--------------------------------|---|-------------------------|
| Essigsäure | 3-Brom-2,4-pentandion | 10 ^{**)} |
| Bernsteinsäure | 2-Brom-1,3-cyclopentandion | 54 |
| Glutarsäure | 2-Brom-1,3-cyclohexandion | 61 |
| Adipinsäure | 2-Brom-1,3-cycloheptandion 1,3-Cycloheptandion | 25 |

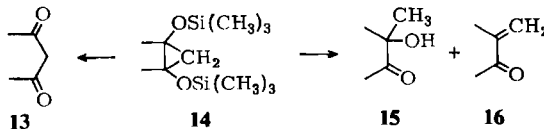
^{*)} Präparativ isoliert.

^{**)} Als Cu^{II}-Komplex.

Damit ist gezeigt, daß auf diesem Wege offenkettige, cyclische und bicyclische β -Diketone dargestellt werden können. Diese neue Methode ist jedoch nur dann zu empfehlen, wenn, wie im vorliegenden Fall³⁾, die klassischen β -Diketonsynthesen versagen.

Manchmal verursacht die Abtrennung des Phenylquecksilberbromids geringere Ausbeuten. Im Falle des Glutar- und Adipinsäure-dimethylesters wurde auch versucht, Dichlorcarben aus Bromtrichlormethan und Butyllithium an die Bis(trimethylsilyloxy)-substituierte Doppelbindung zu addieren. 2-Chlorcyclohexan- und -heptan-1,3-dion konnten zwar isoliert werden, jedoch in geringerer Ausbeute als die Bromderivate. Die Umlagerung der Dihalogencyclopropane in ringerweiterte Olefine kann bei nicht gespannten Ringen mit Silberperchlorat verbessert werden, wie es im exp. Teil für 1,3-Cycloheptandion beschrieben ist.

Erwähnt sei noch, daß die Methylenaddukte **14** bekanntlich zu **15** und **16** hydrolysiert werden¹⁰⁾, mit Eisen(III)-chlorid wurden kürzlich daraus β -Diketone **13** erhalten¹¹⁾.



Zur Reduktion des 5-Methoxyisophthalsäureesters wurde zunächst die katalytische Hydrierung herangezogen. Dabei konnte *cis*-5-Methoxy-1,3-cyclohexandicarbonsäure (**3d**) und daraus das Anhydrid **4c** isoliert werden, doch ist der Umsatz unvollständig oder es wird die Methoxygruppe heraushydriert. Dagegen erhält man bei der Birch-Reduktion von **1** oder **2** gleich die 5-Ketosäure **3a**, die inzwischen auch durch Chromsäureoxidation der entsprechenden Hydroxy-säure erhalten werden konnte¹²⁾.

¹⁰⁾ M. Audibrand, R. Le Goaller und P. Arnaud, C. R. Acad. Sci. **268**, 2322 (1969).

¹¹⁾ Y. Ito, S. Fujii und T. Saegusa, J. Org. Chem. **41**, 2073 (1976).

¹²⁾ W. J. Gensler und P. H. Solomon, J. Org. Chem. **38**, 1726 (1973).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die stete Förderung.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, korrr.; IR: Perkin-Elmer 421; UV: Cary 14; NMR: Varian A-60 und Bruker WH 90 DS, TMS interner Standard; MS: Varian MAT CH-5, 70 eV. Dünnschichtchromatogramme: Kieselgel Pf_{2,54} Merck, 30 min bei 110°C getrocknet, und DC-Microkarten SI F von Riedel-de Haen. Säulenchromatographie: feines Kieselgel 0.08 mm und 0.05–0.2 mm Korngröße von Merck.

Substanzlösungen trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte Lösungsmittel im Rotationsverdampfer i. Vak.

cis-5-Methoxy-1,3-cyclohexan-dicarbonsäure (3d): 15.0 g 5-Methoxyisophthalsäure-dimethylester wurden in 100 ml Eisessig mit 450 mg Platinoxid bei 80°C und 150 at Wasserstoffdruck 17 h im Schüttelautoklaven hydriert. Dann wurden abermals 400 mg PtO₂ zugesetzt und wieder 17 h wie vorhin hydriert. Die Destillation des Produktes bei 0.03 Torr ergab nach einem Vorlauf von *cis*-1,3-Cyclohexandicarbonsäure-dimethylester im Siedebereich 90–110°C 12.5 g eines Gemisches aus Ausgangsmaterial und Dimethylester der Säure 3d. Dieses Gemisch wurde mit 10 g Natriumhydroxid in 40 ml 50proz. Ethanol 5 h unter Rückfluß gekocht, und der Ansatz mit Salzsäure angesäuert und ausgeethert. Den Abdampfrückstand aus dem Etherextrakt kristallisierte man aus Wasser um, wobei sich die aromatische Säure abschied. Das Filtrat wurde abgedampft und ergab aus Essigester/Cyclohexan 3.83 g (32%) farblose Kristalle vom Schmp. 122–129°C. Zur Analyse kristallisierte man erneut um und sublimierte i. Hochvak. bei 110 bis 160°C; Schmp. 131–133°C. – IR (KBr): 2970 (breit OH), 1700 cm⁻¹ (C=O).

C₉H₁₄O₅ (202.2) Ber. C 53.46 H 6.98 Gef. C 53.47 H 7.00

cis-5-Methoxy-1,3-cyclohexandicarbonsäure-anhydrid (4c): 1.0 g 3d kochte man mit 20 ml Acetanhydrid unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ab und trocknete den bräunlichen Rückstand i. Vak. über Natriumhydroxid. Aus Essigester/Cyclohexan kristallisierten 0.60 g (58%) farblose Nadeln vom Schmp. 122°C; nach Sublimation i. Hochvak. bei 110°C Schmp. 123°C. – IR (KBr): 1804, 1758 cm⁻¹ (C=O). – NMR (CDCl₃): m δ = 2.17 (6H), m 2.96 (2H), s 3.19 (OCH₃), m 3.61 ppm (HCO).

C₉H₁₂O₄ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.70 H 6.64

cis-5-Oxo-1,3-cyclohexandicarbonsäure (3a)

a) Zu 49.0 g 5-Methoxyisophthalsäure (2) und 150 ml Methanol kondensierte man unter Methanol-Trockeneiskühlung 1.5 Liter Ammoniak und gab zur gerührten trüben Suspension während 1 h 30 g Natrium in erbsengroßen Stücken. Zuerst trat intensive Grünfärbung auf, dann wurde die Lösung klar, und mit den letzten Stückchen erschien eine tiefblaue Färbung, die nach min verschwand. Danach gab man 50 g Ammoniumchlorid zu und ließ das Ammoniak bei Raumtemp. abdampfen, zuletzt unter Rühren im warmen Wasserbad. Den Rückstand säuerte man bei 0°C mit 20proz. Salzsäure an, filtrierte vom Ammoniumchlorid ab und extrahierte das Filtrat fünfmal mit Essigester. Nach Abdampfen der getrockneten Extrakte und Umkristallisieren aus Essigester und Aceton/Essigester erhielt man 11.6 g (25%) eines farblosen Kristallpulvers vom Schmp. 179–183°C. Zur Analyse kristallisierte man nochmals aus Essigester und sublimierte i. Hochvak. bei 150°C; Schmp. 185–187°C. – IR (KBr): 3000 (breit OH), 1705 cm⁻¹ (C=O).

C₈H₁₀O₅ (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.94 H 5.49

b) Zu einer Suspension von 4.53 g 5-Aminoisophthalsäure (1) und 20 ml Methanol in 200 ml flüssigem Ammoniak gab man wie oben unter Trockeneiskühlung 3.5 g Natrium, wobei sich die

Lösung anfangs leicht grün und gegen Ende nicht blau, sondern gelb färbte. Nach Zugabe von 5 g Ammoniumchlorid ergab die Aufarbeitung wie unter a) aus Essigester/Aceton 1.02 g (22%) **3a** vom Schmp. 178–182°C, übereinstimmend mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

Dimethylester 3b: Aus 12.0 g **3a** erhielt man mit Diazomethan in Ether beim Einengen der Reaktionslösung 12.9 g (87%) farblose Plättchen vom Schmp. 119–123°C; nach Sublimation i. Hochvak. bei 105°C Schmp. 124°C (Lit.¹²⁾ 118.5–122°C). – IR (KBr): 1722, 1695 cm⁻¹ (C=O). – NMR (CDCl₃): m δ = 1.7–3.1 (max. bei 2.61, 8H), s 3.73 ppm (6 H, 2 OCH₃).

C₁₀H₁₄O₅ (214.2) Ber. C 56.07 H 6.59 Gef. C 55.80 H 6.50

Anhydrid 4a: Aus 8.00 g **3a** erhielt man durch Erhitzen in 60 ml Acetanhydrid auf 80°C für 1.5 h, Abdestillieren i. Vak., Trocknen i. Vak. über Kaliumhydroxid und Umkristallisieren aus Aceton 6.43 g (89%) schöne Kristalle vom Schmp. 210°C, nach Sublimation i. Hochvak. um 120°C Schmp. 210–211°C. – IR (KBr): 1803, 1771, 1712 cm⁻¹ (C=O).

C₈H₈O₄ (168.1) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.27 H 4.92

Spiro[cyclohexan-1,2'-[1,3]dioxolan]-3,5-cis-dicarbonensäure-dimethylester (3c): 13.9 g **3b** wurden mit 5.1 g Ethylenglycol und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 140 ml Benzol 5 h am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Anschließend wusch man die Lösung mit 2 N NaOH und Wasser, trocknete sie über Natriumsulfat und dampfte das Benzol i. Vak. ab. Der farblose kristalline Rückstand wog 15.8 g (94%) und schmolz bei 65°C, nach Sublimation i. Hochvak. bei 100°C, Schmp. 66–67°C. – IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O). – NMR (CDCl₃): m δ = 1.0–2.9 (8H), s 3.64 (6H, 2OCH₃), s 3.92 ppm (4H, OCH₂CH₂O).

C₁₂H₁₈O₆ (258.3) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.76 H 6.98

Anhydrid 4b: 2.58 g **3c** wurden in einer Lösung von 2.00 g Natriumhydroxid in 60 ml Methanol unter Rühren 1.5 h auf 70°C erwärmt und dann 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der Ansatz i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit 50 ml Acetanhydrid 3.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man etwas Benzol zu, filtrierte das Natriumacetat ab und verdampfte das Filtrat i. Vak. Aus dem festen Rückstand erhielt man aus Benzol 1.29 g (61%) feine Nadeln vom Schmp. 153–154°C, nach Sublimation i. Hochvak. bei 100°C Schmp. 154°C. – IR (KBr): 1804, 1756 cm⁻¹ (C=O). – NMR (CDCl₃): m δ = 1.6–2.5 (6H), m 3.0–3.4 (2H), s 3.95 ppm (4H).

C₁₀H₁₂O₅ (212.2) Ber. C 56.60 H 5.70 Gef. C 56.79 H 5.53

6,7-Bis(trimethylsiloxy)spiro[bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3,2'-[1,3]dioxolan] (7): Zur Suspension von 15.8 g Natrium in 100 ml Toluol wurden 44.1 g **3c** in 100 ml Toluol und 74.5 g über Kaliumcarbonat destilliertes Trimethylchlorsilan gegeben. Dann erwärmte man unter trockenem Stickstoff, bis die Reaktion bei ca. 80°C ansprang und die Mischung zu sieden begann. Man kochte noch 2 h unter Rückfluß, filtrierte unter Feuchtigkeitsausschluß vom blaugefärbten Natriumchlorid ab und wusch dieses zweimal mit 20 ml Toluol. Die vereinigten Toluollösungen wurden i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand (51.9 g) bei 10⁻³ Torr und 120°C Badtemp. destilliert, wobei 49.6 g (85%) **7** als schwach gelbliches Öl übergingen. – IR (Film): 1690 cm⁻¹ (C=C). – NMR (CCl₄): s δ = 0.17 (18H, OSi(CH₃)₃), m 1.16–1.56 und 1.67–2.42 (8H), AA'BB' 3.82 ppm (4H, OCH₂CH₂O).

C₁₆H₃₀O₄Si₂ (342.6) Ber. C 56.09 H 8.83 Gef. C 56.12 H 8.88

exo-7-Hydroxyspiro[bicyclo[3.2.1]octan-3,2'-[1,3]dioxolan]-6-on (10): 430 mg **7** wurden in 5 ml trockenem Methanol 24 h bei 20°C unter Stickstoff belassen. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Teile i. Vak. wurde der gelbe Rückstand bei 5 · 10⁻⁴ Torr und 90–120°C umkondensiert. Umkristallisation des z. T. kristallin erstarrenden Kondensates aus Ether/Chloroform ergab 166.5 mg

(66.8%) gelbe, derbe Kristalle, Schmp. 75–76°C. – NMR (CDCl₃): $m \delta = 1.66–1.97$ (3H), $m 1.97–2.33$ (3H), $m 2.43–2.66$ (1H), $m 2.66–2.89$ (1H), $d 3.47$ (1OH, $J = 11$ Hz), $m 3.83$ bis 4.02 ppm (4H, OCH₂CH₂O), $ddd 4.07$ ppm (CH–O, $J_{ab} = 11.0$, $J_{ac} = 6.5$, $J_{ad} = 1.5$ Hz). – Aus der Kopplung J_{ad} zum *anti*-8-H wird die *exo*-Konfiguration der OH-Gruppe abgeleitet. – IR (KBr): 3485 (OH), 1747 cm⁻¹ (C=O). IR (CCl₄): 3525 cm⁻¹ (OH).

C₁₀H₁₄O₄ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.27 H 7.20

7-Bromspiro[bicyclo[3.3.1]nonan-3,2'-[1,3]dioxolan]-6,8-dion (5a): Eine Suspension von 5.29 g Phenyl(tribrommethyl)quecksilber in 25 ml reinstem, trockenem Benzol wurde mit 3.37 g **7** versetzt und unter Stickstoff und Rühren 2 h auf 80°C erwärmt. Nach Kühlen auf 0°C wurde vom Phenylquecksilberbromid abgesaugt, das beim Einengen des Filtrates erhaltene Öl in 10 ml THF aufgenommen, mit 1 ml 1 N HCl versetzt und 45 min bei 30°C gerührt. Dabei kristallisierten bereits 406 mg **5a** aus, die mit kaltem THF gewaschen und getrocknet wurden. Durch fraktionierte Kristallisation der eingeengten Mutterlauge ließen sich beim Anreiben mit absol. Ethanol insgesamt weitere 580 mg (zusammen 34%) **5a** erhalten; Schmp. 193–194°C (THF/Ethanol). – NMR ([D₆]DMSO): $m \delta = 1.55–2.28$ (6H), $br. s 2.78$ (2H), $s 3.75$ (4H, OCH₂CH₂O), $ca. 10$ ppm, sehr breit (1OH). – MS: M⁺ $m/e = 290$ (56%), 288 (54).

C₁₁H₁₃BrO₄ (289.1) Ber. C 45.69 H 4.53 Br 27.64 Gef. C 45.80 H 4.45 Br 27.57

3-Brombicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trion (5b): Eine heiße Lösung von 113.8 mg **5a** in 3 ml THF wurde mit 10 ml Wasser und 5 ml 5proz. Schwefelsäure 24 h bei Raumtemp. belassen. Danach zog man das THF i. Vak. ab und extrahierte die wäßrige Lösung erschöpfend mit Essigester. Aus dem getrockneten (MgSO₄) Extrakt erhielt man durch Abdampfen i. Vak. 94 mg (97%) farblose Kristalle, Schmp. 183–184.5°C (Ethanol/n-Hexan). – NMR ([D₆]DMSO): $m \delta = 2.00–2.66$ (4H), $m 2.66–3.33$ (4H), $sehr br. s 7.2$ ppm (1OH). – MS: M⁺ $m/e = 246$ (73), 244 (74).

C₉H₉BrO₃ (245.1) Ber. C 44.18 H 3.70 Br 32.62 Gef. C 44.11 H 3.70 Br 32.61

Spiro[bicyclo[3.3.1]nonan-3,2'-[1,3]dioxolan]-6,8-dion 6a: Eine Suspension von frisch aus 4.0 g Chrom(III)-chlorid-hexahydrat mit Zink bereitetem Chrom(II)-acetat-dihydrat in 5 ml ausgekochtem Wasser wurde mit einer Lösung von 145 mg **5a** in 20 ml Aceton versetzt und 16 h bei 20°C gerührt. Das überschüssige Chrom(II)-Salz wurde abgesaugt und zweimal mit 10 ml Aceton gewaschen, die vereinigten Filtrate extrahierte man zweimal mit 10 ml Chloroform und Essigester. Der Rückstand aus dem getrockneten und i. Vak. eingedampften Extrakt lieferte aus Ethanol/Cyclohexan 83.1 mg (79%) farblose rautenförmige Kristalle vom Schmp. 162–163.5°C. – NMR (CDCl₃): $m \delta = 1.71–2.42$ (6H), $m 2.68–2.94$ (2H), $s 3.32$ ppm (2H, COCH₂CO), AA'BB' 3.82 (4H, OCH₂CH₂O). – MS: M⁺ $m/e = 210$ (49).

C₁₁H₁₄O₄ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.75 H 6.80

Bicyclo[3.3.1]nonan-2,4,7-trion (6b): Eine unter Stickstoff aus 568 mg reinstem Chrom in 10 ml 20proz. Salzsäure bereitete Chrom(II)-chlorid-Lösung wurde mit gesättigter, sauerstofffreier Natriumhydrogencarbonatlösung abgestumpft, bis Chrom(II)-hydroxid gerade nicht ausfiel. Diese Lösung spritzte man durch eine Serumkappe zu einer unter Stickstoff gerührten Lösung von 265 mg **5b** in 20 ml Aceton und 5 ml Methanol. Der Farbumschlag von blau nach grün erfolgte augenblicklich. Nach 2 h Rühren zog man die organischen Lösungsmittel i. Vak. ab und extrahierte die wäßrige Lösung fünfmal mit 30 ml Chloroform. Aus dem Abdampfrückstand der getrockneten Extrakte erhielt man aus Essigester/Ether 160 mg **6b**, das aus Chloroform/n-Hexan in farblosen Nadeln kristallisierte; 127 mg (71%), Schmp. 154–155°C. – NMR ([D₆]Aceton): $m \delta = 2.20–2.53$ (4H), $m 2.61–3.00$ (4H), $s 5.20$ (1 = CH–), 4.5–5.7 (sehr breit, 1OH). – MS: M⁺ $m/e = 166$ (72).

C₉H₁₀O₃ (166.2) Ber. C 65.04 H 6.06 Gef. C 64.70 H 6.10

3-Brom-4-methoxybicyclo[3.3.1]non-3-en-2,7-dion (11b): Eine Suspension von 1.01 g fein gepulvertem **5b** in 50 ml Ether wurde bei -15°C mit 10 ml ca. 0.7 M etherischer Diazomethanlösung versetzt und 1 h im Dunkeln gerührt. Nach Abdampfen des Ethers filtrierte man die trübe Lösung des Rückstandes in 15 ml Methylenchlorid und erhielt nach Abdampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol/Chloroform (4:1) durch Zugabe von n-Hexan 959 mg (89%) farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 157°C . — NMR (CDCl_3): dt $\delta = 2.23$ (1H), m 2.37–2.53 (1H), t 2.68 (4H), m 3.12–3.33 (1H), m 3.45–3.71 (1H), s 4.04 ppm (OCH_3). — MS: M^+ $m/e = 260$ (92), 258 (95).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$ (259.2) Ber. C 46.35 H 4.28 Br 30.85 Gef. C 46.41 H 4.22 Br 30.67

7-Brom-8-methoxy Spiro[bicyclo[3.3.1]non-7-en-3,2'-[1,3]dioxolan]-6-on (11a): 101 mg **5a** wurden in 5 ml Methylenchlorid wie oben mit etherischer Diazomethanlösung umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt aus Benzol/n-Hexan 89 mg (84%) farblose prismatische Nadeln vom Schmp. $169-170^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): m $\delta = 1.67-2.44$ (6H), m 2.78–3.00 (1H), m 3.14–3.36 (1H), m 3.73–3.98 (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), s 4.02 ppm (OCH_3). — MS: M^+ m/e 304 (37), 302 (36).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_4$ (303.2) Ber. C 47.54 H 4.99 Br 26.36 Gef. C 47.87 H 4.89 Br 26.54

4-Methoxybicyclo[3.3.1]non-3-en-2,7-dion (12b): 126 mg **6b** wurden in 5 ml Methylenchlorid wie oben mit Diazomethan umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt aus Benzol/n-Hexan 103 mg (76%) farblose Nadeln vom Schmp. $128-129^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): m $\delta = 2.00-2.16$, t 2.24, m 2.31–2.46 (2H), t 2.62 (4H, CH_2CO), m 2.84–3.09 (2H), s 3.71 (OCH_3), s 5.32 ppm (1 = CH–). — MS: M^+ $m/e = 180$ (29).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.52 H 6.78

8-Methoxy Spiro[bicyclo[3.3.1]non-7-en-3,2'-[1,3]dioxolan]-6-on (12a): 107 mg **6a** wurden in 5 ml Methylenchlorid/Methanol 4:1 wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt aus Cyclohexan/n-Hexan 94.2 mg (82.5%) farblose feine Nadeln vom Schmp. $122-122.5^{\circ}\text{C}$. — NMR (CDCl_3): m $\delta = 1.59-2.41$ (6H), m 2.49–2.77 (2H), s 3.74 (OCH_3), s 3.84 (4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), s 5.42 ppm (1 = CH–). MS: M^+ m/e 224 (79).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.20 H 7.26

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-Brom-1,3-diketonen: Äquimolare Mengen 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)alken (erhalten aus den Säuren der Tab. 1 mit Trimethylchlorsilan analog **7**) und Phenyl(tribrommethyl)quecksilber werden in Benzol unter Stickstoff und Rühren 2 h auf 80°C erwärmt. Dann wird bei 0°C vom Phenylquecksilberbromid abgesaugt und dieses mit wenig Tetrachlorkohlenstoff oder n-Hexan gewaschen. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand in THF oder Ether aufgenommen und mit 0.1 N HCl 0.5–1 h bei Raumtemp. gerührt.

3-Brom-2,4-pentandion: Nach Zugabe von Kupfer(II)-acetat-Lösung und Extraktion mit Chloroform erhielt man mit 75% Ausb. den rohen Kupferkomplex, aus THF/n-Hexan grünlänzende Nadeln (10%), übereinstimmend mit einer authent. Probe¹³⁾.

2-Brom-1,3-cyclopentandion: Nach Verdünnen mit Wasser wird mit Essigester extrahiert: 54% farblose Kristalle, Schmp. 179.5°C (Dioxan) (Lit.¹⁴⁾ 180°C).

2-Brom-1,3-cyclohexandion: Ausb. 61% farblose Kristalle vom Schmp. 170°C (Dioxan) (Lit.¹⁵⁾ $170-171^{\circ}\text{C}$). IR übereinstimmend mit authent. Probe¹³⁾.

¹³⁾ R. W. Kluiher, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4839 (1960).

¹⁴⁾ M. Vandewalle, N. Schamp und H. De Wilde, Bull. Soc. Chim. Belg. **75**, 648 (1966).

¹⁵⁾ I. N. Nazarov und S. I. Zav'yalov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1959**, 668 [C. A. **53**, 21770b (1959)].

1,3-Cycloheptandion: Nach der Reaktion mit Phenyl(tribrommethyl)quecksilber wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 10 ml Aceton aufgenommen, die Lösung mit 2 ml einer 1 M Lösung von Silberperchlorat in 95proz. Aceton versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Die überschüssigen Silber-Ionen wurden mit wäßriger Natriumchloridlösung gefällt, die Lösung filtriert und das Filtrat unter Stickstoff mit einem Überschuß Chrom(II)-chlorid-Lösung 2 h gerührt. Dann sättigte man die Lösung mit Ammoniumsulfat und extrahierte mit Ether. Nach Trocknen des Extraktes wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Bei 0.1 Torr und 80–100°C Badtemp. gingen 25% einer farblosen Flüssigkeit über, die sich langsam braun färbte. – IR (CHCl₃): $\nu_{C=O}$ 1716, 1693 cm⁻¹ (Lit.⁹⁾, Film: 1724, 1709 cm⁻¹).

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 205°C (Lit.⁹⁾ 205–206°C).

2-Chlor-1,3-cyclohexandion: Zu einer unter Stickstoff gerührten Lösung von 4.88 g 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclopenten⁴⁾ und 3.96 g Bromtrichlormethan in 10 ml trockenem Ether spritzte man durch eine Serumkappe bei –50°C 8 ml einer ca. 3 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Man ließ den Ansatz in 1 h auf Raumtemp. kommen, filtrierte vom Lithiumchlorid-Niederschlag und gab zum Filtrat 2 ml Methanol und 1 ml Wasser, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied. Die Etherphase wurde abgetrennt und der Niederschlag in Wasser und Essigester aufgenommen. Aus der Etherlösung und Essigesterphase erhielt man nach Trocknen und Abdampfen insgesamt 0.57 g (17%) fast farbloses Produkt. Eine Probe wurde bei 120°C i. Hochvak. sublimiert und spektroskopisch identifiziert. Schmp. 200°C (Lit.¹⁶⁾ 207°C).

2-Chlor-1,3-cycloheptandion wurde analog mit 0.2% Ausb. in farblosen Nadeln vom Schmp. 77–81°C (Chloroform/Pentan) erhalten. Zur Analyse sublimierte man bei 80°C i. Hochvak. – IR (KBr): 1730, 1707 cm⁻¹. – MS: M⁺ m/e = 162 (1), 160 (4).

C₇H₉ClO₂ (160.6) Ber. C 52.25 H 5.65 Cl 22.08 Gef. C 52.09 H 5.73 Cl 22.00

Tab. 2. IR- und UV-Daten

| | OH | KBr | IR (cm ⁻¹) | | CHCl ₃ C=O | UV |
|------------|----------------|-----|---------------------------|------------------------|--------------------------|---|
| | | | C=O | CCl ₄ OH | | (Ethanol) (m μ) λ_{max} (lg ϵ) |
| 5a | 3425br, 3075br | | 1645, 1585br | 3448 | 1710, 1659, 1598 | 274 (4.07) |
| 5b | 3425br, 3025br | | 1713, 1638, 1605, 1545 | 3442 | 1712, 1662, 1595 | 272 (4.08) |
| 6a | 3430br, 2500br | | 1694, 1594, 1583, 1515 | – | 1718s, 1700 | 261 (4.09), s 292 |
| 6b | 3390br, 2650br | | 1697, 1620 1550 | 3500–2300 | 1705, 1630, 1590 | 256 (4.17), s 292 |
| 11a | – | | 1650, 1571 | – | – | 279 (4.17) |
| 11b | – | | 1698, 1650 1560 | – | – | 275 (4.13) |
| 12a | – | | 1650, 1600 | – | – | 255 (4.18) |
| 12b | – | | 1705, 1653, 1645, 1596 | – | – | 250 (4.18) |

¹⁶⁾ H.-W. Wanzlick und S. Mohrmann, Chem. Ber. 96, 2257 (1963).