

Polycyclische Verbindungen, XVIII<sup>1)</sup>

## Synthese konstitutionsisomerer Tetralone durch Gruppen-Transpositionen in partiell hydrierten Naphthalinen

Werner Tochtermann\* und Heinke Köhn

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40–60, D-2300 Kiel

Eingegangen am 21. Januar 1980

---

Bei der Transpositionsfolge  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 3$  der Oxanorbornadiene **1** vertauschen vier Paare von Kohlenstoffatomen ihre Positionen relativ zu C-1/C-2 von **1**. Wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, läßt sich dies präparativ zu 1,2- und 1,4-Transpositionen verwenden. Bei der Abwandlung **1b**  $\rightarrow$  **3f** rücken drei Gruppen in andere Positionen.

Polycyclic Compounds, XVIII<sup>1)</sup>

### Synthesis of Isomeric Tetralones by Group Transpositions in Partially Hydrogenated Naphthalenes

Four pairs of carbon atoms change their positions relative to C-1/C-2 of **1** in the transposition sequence  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 3$  starting with the oxanorbornadienes **1**. This can be used for 1,2- and 1,4-transpositions as shown in a variety of examples. During the conversion of **1b** to **3f** three groups move into other positions.

---

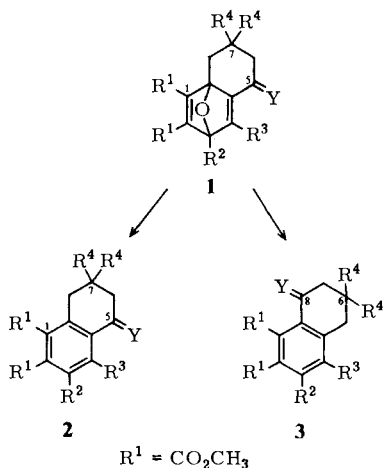
In vorangegangenen Mitteilungen<sup>1–3)</sup> haben wir ein Verfahren zur 1,4-Carbonylgruppen-Transposition<sup>4)</sup> in Tetralon- und Benzo-cycloheptenon-Derivaten mit Hilfe einer Oxanorbornadien  $\rightarrow$  Oxaquadricyclan  $\rightarrow$  Oxepin-Valenzisomerisierung nach *Prinzbach* und Mitarbb.<sup>5)</sup> und nachfolgender Desoxygenierung<sup>6)</sup> oder Isomerisierung<sup>5)</sup> vorgestellt. Wir berichten hier einmal ausführlich über die Ergebnisse früherer Kurzmitteilungen<sup>2,3)</sup> und zeigen darüber hinaus, daß unsere Methode eine kombinierte „Verschiebung“ von drei unterschiedlichen Gruppen in einem partiell hydrierten Naphthalin erlaubt.

Bei der Folge  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 3$  vertauschen vier Paare von Kohlenstoffatomen ihre Positionen relativ zur Doppelbindung zwischen den die Estergruppen tragenden C-Atomen 1 und 2: Die Paare C-3/C-4; C-4a/C-8a und C-6/C-7 von **1** erfahren eine 1,2- und das Paar C-5/C-8 eine 1,4-Vertauschung, da im Schritt  $4 \rightarrow 5$  wegen der Spaltung der Bindungen C-1–C-6, C-3–C-5 und C-4–C-7 von **4** quasi eine Umkehr des anellierten aliphatischen Ringes relativ zur Partialstruktur  $R^1-C-C-R^1$  eintritt. Substituenten an C-3, C-5 und C-7 (von **1**) rücken dementsprechend mit ihren Kohlenstoffen in die Positionen 4, 8 und 6 des Endproduktes **3**.

Bei nicht-anellierten Oxanorbornadienen<sup>5)</sup> sowie bei deren Benzo-Derivaten<sup>7,8)</sup> ist bekannt, daß dort im Valenzisomerisierungsschritt eine Vertauschung der zum analogen Bezugssystem  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen C-Atome mit Substituenten erfolgt.

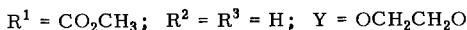
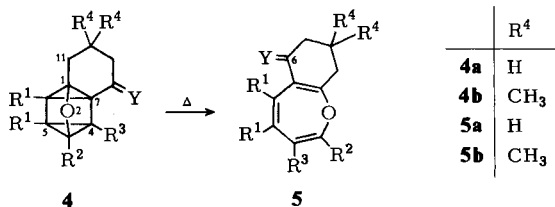
## Ergebnisse

Die benötigten Edukte **1** und **6** sind nach unserer Polycyclen-Synthese<sup>9)</sup> durch Umsetzung von Tetrahydrobenzo[*b*]furanen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester leicht zugänglich. Dies gilt insbesondere auch für **1b**, da das hier erstmals beschriebene geschützte 6,6-dimethylsubstituierte Tetrahydrobenzo[*b*]furanon aus Chloracetaldehyd und Dimedon bequem hergestellt werden kann (Einzelheiten im experimentellen Teil).



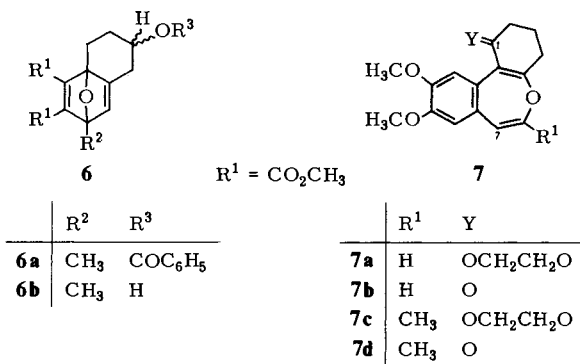
	$R^2$	$R^3$	$R^4$	Y
<b>1a</b>	H	H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>1b</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>2a</b>	H	H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>2b</b>	H	H	H	O
<b>2c</b>	OH	H	H	O
<b>2d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>2e</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	O
<b>2f</b>	OH	H	CH <sub>3</sub>	O
<b>3a</b>	H	H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>3b</b>	H	H	H	O
<b>3c</b>	H	OH	H	O
<b>3d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O
<b>3e</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	O
<b>3f</b>	H	OH	CH <sub>3</sub>	O

Zur Gewinnung der Tetralone **2** aus **1** ohne Gruppen-Transpositionen stehen folgende Wege zur Verfügung: Die katalytische Hydrierung von **1a** und **1b** mit nachfolgender Säurebehandlung (Methanol/konz. Salzsäure) führt ohne Isolierung von Zwischenprodukten direkt in 65- bzw. 57proz. Ausbeute zu den Ketoestern **2b** und **2e**. Deren Ethenacetale **2a** und **2d** sind durch Desoxygenierung von **1a** und **1b** mit [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub><sup>6)</sup> erhältlich, wobei sich hier die Ketoschutzgruppe in analoger Weise und im Unterschied zu den um eine Methylengruppe reicheren Benzocycloheptenon-Derivaten<sup>1)</sup> zu **2b** und **2e** abspalten läßt. Außer der Desoxygenierung gelingt auch die saure Isomerisierung des Oxanorbodien-Ringes mit *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in Dioxan zu den Phenolen **2c** und **2f**, bei denen alle Sauerstoff-Funktionen in den gleichen Positionen wie bei **1** verbleiben. Die Lage der Phenolfunktion ergibt sich aus den charakteristischen Spektren (intramolekulare Wasserstoffbrücke zu einer Estergruppe) sowie durch Vergleich mit ähnlich substituierten monocyclischen Phenolen, die von *Prinzbach* et al.<sup>10)</sup> erhalten worden waren. Die Ausbeuten (44% für **2c** und 62% für **2f**) sind hier – wegen der verschiedenen Öffnungsmöglichkeiten der Oxabrücke von **1** – stark von den verwendeten Bedingungen abhängig: In einem Versuch mit Methanol/konz. Salzsäure lieferte **1b** nur 11% **2f**, neben 63% eines anderen Tetralons, dem aufgrund seiner Spektren sehr wahrscheinlich die Konstitution eines 8-Methoxy-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters (**2e**, OCH<sub>3</sub> statt H an C-8) zukommt. Dieses Produkt läßt sich zwanglos durch Öffnung der Sauerstoffbrücke nach C-8a hin, Dehydratisierung und Eintritt von Methanol in die Benzylposition an C-8 deuten.



Zur Gewinnung von **3** belichtete man zunächst die Oxanorbornadiene **1** unter den früher angegebenen<sup>1)</sup> Bedingungen. Hierbei konnten durch direkte Kristallisation die reinen Oxaquadricyclane **4a** (70 %) und **4b** (67 %) gewonnen werden, deren nachfolgende Isomerisierung in siedendem Toluol<sup>5)</sup> die Oxepine **5a** (80 %) und **5b** (73 %) lieferte.

Für das Gelingen der Folge **1** → **4** → **5** ist offenbar eine in hoher Ausbeute verlaufende, photochemische (2 + 2)-Cycloaddition zum Oxaquadricyclan wichtig. Analoge Belichtungsversuche mit **6a** und **6b**, die für eine regioselektive 1,2-Carbonylgruppen-Transposition im Sechsring eingesetzt werden sollten, führten zwar zu einem Folgeprodukt, bei dem es sich um das (2 + 2)-Cycloaddukt handeln könnte. Da keine Reinigung gelang und die Thermolyse nicht zu einem Oxepin führte, wurden die Versuche mit **6** abgebrochen.



Die Thermolyseprodukte **5a** und **5b** liegen aufgrund ihrer <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren weitgehend als Oxepine vor. So zeigt **5a** für die Kohlenstoffe im Oxepinring sehr ähnliche chemische Verschiebungen wie die Stammverbindung, deren Werte Günther und Mitarb.<sup>11)</sup> aus den Tieftemperaturspektren des Oxepin-Benzoloxid-Systems ermittelt haben. Sowohl die Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren<sup>12)</sup> als auch die nachfolgende Desoxygenierung sprechen jedoch dafür, daß jeweils ein kleiner Arenoxid-Anteil vorliegt.

Überraschenderweise verschiebt sich das Valenztautomeriegleichgewicht beim analogen System mit α,β-anelliertem Siebenring weitgehend zugunsten des Arenoxids<sup>1)</sup>. Die möglichen Ursachen hierfür werden an anderer Stelle diskutiert<sup>13)</sup>.

Mehrtägiges Rühren der Chloroform-Lösungen von **5a** und **5b** in Gegenwart von 20 mol-% [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub><sup>6)</sup> lieferte in 61- bzw. 78proz. Ausbeute die Spirotetraline **3a**

und **3d**, die mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme in die entsprechenden Tetralone **3b** und **3e** übergeführt werden konnten. Solche Rhodium(I)-katalysierten Desoxygenierungen erfolgen offenbar nur aus dem Arenoxid<sup>6)</sup>; im Einklang damit ist uns bisher eine analoge Sauerstoffextrusion aus den Benzoxepinen **7**, die durch Belichtung der entsprechenden Phenanthrenone<sup>9)</sup> direkt<sup>7)</sup> entstehen, nicht gelungen. Bei solchen Benzoxepinen läßt sich keine Gleichgewichtseinstellung mit dem dazugehörigen Arenoxid nachweisen<sup>6)</sup>.

Die oben beschriebene Überführung von **1b** in **3d** stellt die Kombination einer 1,2-Transposition der geminalen Dimethylmethylengruppe (von C-7 in **1b** nach C-6 in **3d**) mit einer 1,4-Transposition der Dioxolangruppe (von C-5 nach C-8) – verknüpft mit einer Desoxygenierung – dar.

Derartige mehrfache Gruppen-Transpositionen resultieren auch bei der Säurebehandlung der Oxepine **5** als letztem Schritt: In dem aus **5a** mit Trifluoressigsäure in Tetrachlormethan<sup>5)</sup> zu 40% erhältlichen Phenol **3c** ist die C–O-Funktion verglichen mit **1a** bzw. **2c** um eine Position von C-3 nach C-4 gerückt (isomerisierende 1,2-Transposition), die Ketogruppe befindet sich jetzt an C-8 (1,4-Transposition einer (geschützten) Carbonylgruppe). Durch die analoge Abwandlung von **5b** zu **3f** (Ausbeute 39%) wird schließlich eine dreifache Gruppen-Transposition erreicht, da zusätzlich noch die Dimethylmethylengruppe von C-7 nach C-6 rückt.

Die Konstitution aller neuen Verbindungen wird durch die im Experimentellen Teil ausführlich angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten<sup>14)</sup> gesichert: Die Oxaquadricyclane **4** zeigen die für diese Verbindungsklasse<sup>5)</sup> charakteristischen <sup>1</sup>H-NMR- und UV-Spektren; gleiches gilt für die Oxepine **5** und **7**<sup>5, 11, 12)</sup>. Isomere Tetralone **2** und **3** mit AB-Signalen im Aromatenteil können leicht dadurch unterschieden werden, daß 3-H und 4-H in **2b** und **2d** sehr viel ähnlichere chemische Verschiebungen (jeweils eine dazu *ortho*-ständige Carbonylfunktion!) haben als in **3b** und **3e**. Die mit Substituentenparametern<sup>15)</sup> berechneten chemischen Verschiebungsdifferenzen für 3-H und 4-H zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit den gefundenen Daten ( $\Delta\delta = 0.25$  für **2b/2d**;  $\Delta\delta = 0.7 - 0.8$  für **3b/3e**)<sup>14)</sup>. Die Stellung der Phenolfunktion in **3c** und **3f** folgt insbesondere aus dem Fehlen intramolekularer Wasserstoffbrücken<sup>10)</sup>.

## Diskussion

Die vorstehenden Resultate dürften gezeigt haben, daß zahlreiche isomere Tetralone **2** und **3** aus den leicht zugänglichen Oxanorbornadienen **1** ohne und mit Gruppen-Transpositionen erhalten werden können. Die Ausbeuten bei den Folgen **1** → **2** bzw. **1** → **4** → **5** → **3** liegen durchweg bei 50–80% und lediglich bei der Herstellung von Phenol-Derivaten etwas darunter. Denkbare Nebenprodukte<sup>10, 16, 17, 18)</sup>, z. B. beim Schritt **4** → **5**, konnten im Unterschied zu anderen Beispielen<sup>13)</sup> nicht beobachtet werden. Im Einklang mit den Ergebnissen von *Prinzbach et al.*<sup>5)</sup> entsteht auch hier bis zu 80% dasjenige Oxepin mit einer Doppelbindung zwischen den die Estergruppen tragenden C-Atomen. Die alternative Isomerisierung von **4** würde überdies zu einem sehr gespannten Oxepin mit *trans*-konfigurierter Doppelbindung in einem anellierten Siebenring führen. Auch die Bildung von Hydroxyfulvenen oder verwandten Verbindungen

spielt keine nennenswerte<sup>13)</sup> Rolle; überraschend war in diesem Zusammenhang<sup>18)</sup> die glatte Rhodium(I)-induzierte Desoxygenierung von **1** zu den Spirotetralinen **2a** und **2d**.

Tetralone sind wichtige Edukte zum Aufbau des Steroidgerüsts<sup>19)</sup>, so daß unser Verfahren nützliche Edukte<sup>20)</sup> für den Aufbau isomerer Polycyclen liefern sollte. Schließlich sei daran erinnert, daß die hier realisierte Vertauschung bzw. Wanderung von Kohlenstoffatomen im Naphthalingerüst bereits früher im Zusammenhang mit dem Problem der Automerisation des Naphthalins<sup>21)</sup> angestrebt wurde. Unser Verfahren enthält zwar nur eine einsinnige Vertauschungsmöglichkeit der genannten vier Paare von C-Atomen, kann jedoch wegen der hohen Regioselektivität zur Transposition von Substituenten präparativ genutzt werden. Eine grundsätzliche Beschränkung unserer Methode besteht in der Notwendigkeit, von Oxanorbornadienen oder anderen Heteronorbornadienen ausgehen zu müssen. Die breite Zugänglichkeit dieser Verbindungsklassen durch Diels-Alder-Reaktionen dürfte andererseits genügend Anwendungen des hier vorgestellten Prinzips zur Gruppen-Transposition erlauben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie möchten wir für die gewährte Unterstützung bestens danken.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker HX-90-R (δ-Skala gegen TMS als inneren Standard). – Massenspektren (70 eV): Atlas CH 4B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

Die Belichtungen wurden in einem Photoreaktor Modell 9356 der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim/Taunus, mit einer Quecksilberhochdrucklampe Hanau TQ 150 ausgeführt. Als Kühlmittel für die Lampe diente eine Filterlösung aus 240 g NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O und 45 g CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O pro Liter Wasser.

### A. Darstellung der Oxanorbornadiene **1** und **6**

1. 3',7',8',8a'-Tetrahydrospiro[1,3-dioxolan-2,5'(6'H)-[3,8a]epoxynaphthalin]-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester (**1a**): 18 g (0.10 mol) 6,7-Dihydrospiro[benzo[b]furan-4(5H),2'-[1,3]dioxolan]<sup>9)</sup> wurden in 300 ml trockenem Toluol zum Sieden erhitzt und unter Rühren innerhalb von 30 min mit 13 ml (0.10 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester<sup>22)</sup> in 100 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach 3 h entfernte man das Toluol i. Vak., gab zum Rückstand wenig Ether und überließ ihn im Kühlschrank der Kristallisation. Ausb. 17 g (53 %) farbloses **1a** vom Schmp. 75–76 °C (aus Ether mit Aktivkohle). – IR (KBr): 1720 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lgε) = 205 (3.86), 230, sh (3.47), 285 nm (2.84). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65–2.1 (m, 5H, CH<sub>2</sub>), 2.35–3.0 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.35–3.65 (m, 1H des Dioxolanringes), 3.75 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.8 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.75–4.1 (m, 3H des Dioxolanrings), 5.48 (d, J = 2 Hz, 1H, 3-H), 6.82 (m, 1H, 4-H). – MS (70 eV): m/e = 322 (61 %, M<sup>+</sup>), 294 (100), 293 (40), 291 (37 %, M – OCH<sub>3</sub>), 290 (24 %, M – CH<sub>3</sub>OH), 263 (32 %, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 247 (25), 235 (76), 221 (20), 210 (34), 152 (48), 99 (38), 97 (32), 55 (24).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (322.3) Ber. C 59.62 H 5.63 Gef. C 59.77 H 5.97

Bei einem analogen Versuch zur Gewinnung des freien Ketons (**1a**, O statt OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) aus 6,7-Dihydrobenzo[b]furan-4(5H)-on und Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden nach der Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) mit Cyclohexan/Essigester (9:1) hauptsächlich die Edukte neben geringen Mengen eines dunklen Öls zurückgewonnen.

2. 7',7'-Dimethyl-3',7',8',8a'-tetrahydrospiro[1,3-dioxolan-2,5'(6'H)-[3,8a]epoxynaphthalin]-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester (**1b**)

a) 140 g (1.0 mol) Dimedon in 400 ml Wasser versetzte man zunächst unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 50 g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser (Reaktionstemp. unter 20 °C), tropfte dann langsam 150 ml (ca. 1 mol) einer 45proz. wäßr. Chloracetaldehydlösung<sup>23</sup>) zu und rührte noch über Nacht. Anschließend wurde mit 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, dreimal mit Dichlormethan extrahiert und der Rückstand der organischen Phase nach Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat i. Vak. destilliert. Ausb. 50 g (31 %) 6,6-Dimethyl-6,7-dihydrobenzo[*b*]furan-4(5*H*)-on als gelbes Öl vom Sdp. 88 °C/10<sup>-2</sup> Torr. – IR (Film): 1680 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.65 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 3-H), 7.3 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 2-H).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164.2) Ber. C 73.17 H 7.37 Gef. C 72.96 H 7.16

b) 45 g (0.27 mol) des unter a) beschriebenen Ketons wurden mit 45 ml Ethylenglycol, 90 ml Orthoameisensäure-trimethylester und 1 g *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat 1 h unter Rückfluß gekocht, die noch heiße Reaktionsmischung durch Zugabe von 30proz. Natronlauge alkalisch gemacht und anschließend dreimal mit Ether extrahiert. Die Vakuumdestillation (Vigreuxkolonne) des Rückstandes der zuvor mit Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Etherphase lieferte zunächst zwei Vorläufe bei 25 °C/10<sup>-2</sup> Torr und 77–79 °C/10<sup>-2</sup> Torr (Keton) und dann bei 94–99 °C/10<sup>-2</sup> Torr 28.5 g (50 %) 6,6-Dimethyl-6,7-dihydrospiro[benzo[*b*]furan-4(5*H*),2'-[1,3]dioxolan], das im Kühler erstarrte. – IR (Film): 1630 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.8 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.4 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.8–4.2 (m, 4H des Dioxolanringes), 6.3 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 3-H), 7.25 (breites s, 1H, 2-H).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 68.91 H 7.83

c) Das Oxanorbornadien **1b** wurde analog zu **1a** dargestellt. Ausgehend von 18 g (90 mmol) des unter b) beschriebenen Dioxolans und 12 ml (90 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhielt man 15 g (48 %) farbloses **1b** vom Schmp. 93–94 °C (aus Ether/Petrolether vom Sdp. 30–60 °C). – IR (KBr): 1730 und 1740 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 208 (3.94), 283 nm (2.98). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.78 (d, *J* = 15 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (d, *J* = 15 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.4–4.2 (m, 10H, 4H des Dioxolanringes und CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> bei 3.75 und 3.82), 5.5 (d, *J* = 3 Hz, 1H, 3-H), 6.95 (d, *J* = 3 Hz, 1H, 4-H). – MS (70 eV): *m/e* = 350 (37 %, M<sup>+</sup>), 335 (6 %, M – CH<sub>3</sub>), 319 (32 %, M – OCH<sub>3</sub>), 291 (100 %, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 265 (41), 263 (61), 259 (49), 221 (32), 152 (45), 127 (72), 97 (93), 53 (33).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (350.4) Ber. C 61.71 H 6.33 Gef. C 61.66 H 6.33

3. 6-Benzoyloxy-3-methyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-3,8a-epoxynaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**6a**): Zu 12.8 g (50 mmol) 5-Benzoyloxy-2-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*b*]furan<sup>24</sup>) in 150 ml siedendem trockenem Toluol ließ man unter Rühren 6.5 ml (50 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 50 ml Toluol tropfen, kochte noch weitere 4 h und chromatographierte dann den Rückstand der organischen Phase an 200 g Kieselgel (0.02–0.5 mm) mit Cyclohexan/Essigester (1 : 1). Das eluierte gelbliche Öl kristallisierte auf Zugabe von Ether. Ausb. 6 g (30 %) Diels-Alder-Addukt **6a** vom Schmp. 109–110 °C (aus Ether/Petrolether vom Sdp. 30–60 °C). – IR (KBr): 1715 und 1730 (sh) cm<sup>-1</sup> (Ester). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 228 (4.20), 272 (3.19), 280 (3.14), 292 nm (2.82). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9–3.35 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.8 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.9–5.3 (m, 1H, 6-H), 6.5 (d, *J* = 3 Hz, 1H, 4-H), 7.3–7.65 (m, 3H, Ar–H), 8.07 (m, 2H, Ar–H). – MS (70 eV): *m/e* = 398 (1 %, M<sup>+</sup>), 367 (2 %, M – OCH<sub>3</sub>), 276 (7), 244 (14), 237 (6), 234 (11), 233 (15), 217 (6), 216 (6), 212 (8), 203 (10), 202 (62), 201 (29), 174 (6), 134 (24), 129 (7), 115 (11), 106 (9), 105 (100 %, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 91 (7), 78 (6), 77 (68 %, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 59 (8), 57 (6), 55 (11 %, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (398.4) Ber. C 66.32 H 5.57 Gef. C 66.41 H 5.54

4. *6-Hydroxy-3-methyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-3,8a-epoxynaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (6b)*: Das Oxanorbornadien **6b** wurde analog zu **1a** aus 5.2 g (34 mmol) 5-Hydroxy-2-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*b*]furan<sup>24</sup>) und 5 ml (40 mmol) Acetylcendicarbonsäure-dimethylester dargestellt (Versuchsdauer 8 h). Ausb. 2.9 g (29%) **6b** vom Schmp. 133–135 °C (aus Ether mit Aktivkohle). – IR (KBr): 1715 und 1735 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3490 cm<sup>-1</sup> (OH). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lgε) = 204 (3.97), 230, sh (3.59), 300 nm (2.76). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.76 (s, 4H, CH<sub>3</sub> und OH, austauschbar), 1.85–3.0 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.8 (s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24 (m, 1H, 6-H), 6.5 (d, *J* = 3 Hz, 1H, 4-H). – MS (70 eV): *m/e* = 294 (26%, M<sup>+</sup>), 263 (28%, M – OCH<sub>3</sub>), 262 (73%, M – CH<sub>3</sub>OH), 252 (21), 220 (100), 205 (27), 203 (21), 202 (69), 193 (23), 178 (24), 177 (54), 176 (46), 152 (28), 134 (41), 108 (33).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (294.3) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 61.35 H 5.97

## B. Darstellung der Oxaquadricyclane 4

1. *Spiro[1,3-dioxolan-2,8'-[2]oxapentacyclo[5.4.0.0<sup>1.6</sup>.0<sup>3.5</sup>.0<sup>4.7</sup>]undecan]-5',6'-dicarbonsäure-dimethylester (4a)*: Eine Lösung von 1.21 g Oxanorbornadien **1a** in 350 ml trockenem Ether wurde unter Stickstoff in der angegebenen Apparatur 6 h bei –20 °C belichtet. Der aus Ether/Petrolether (30–60 °C) umkristallisierte Rückstand der Etherphase lieferte 0.85 g (70%) Oxaquadricyclan **4a** vom Schmp. 95–96 °C. In einem größeren Ansatz belichtete man 5 g **1a** über 5 h in 500 ml Ether und arbeitete analog auf. Ausb. 2.35 g (47%) **4a**. – IR (KBr): 1720 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): nur Endabsorption. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45–1.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.8–2.67 (m, 2H an C-11), 2.82 (d, *J* = 4 Hz, 1H, 4-H), 3.65 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.75–4.25 (m, 4H des Dioxolanrings), 4.8 (d, *J* = 4 Hz, 3-H). – MS (70 eV): *m/e* = 322 (9%, M<sup>+</sup>), 291 (5%, M – OCH<sub>3</sub>), 290 (15%, M – CH<sub>3</sub>OH), 263 (7%, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 235 (8), 234 (18), 221 (11), 177 (11), 99 (100), 86 (22), 55 (33).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (322.3) Ber. C 59.62 H 5.63 Gef. C 59.91 H 5.97

2. *10',10'-Dimethylspiro[1,3-dioxolan-2,8'-[2]oxapentacyclo[5.4.0.0<sup>1.6</sup>.0<sup>3.5</sup>.0<sup>4.7</sup>]undecan]-5',6'-dicarbonsäure-dimethylester (4b)*: 1.86 g Oxanorbornadien **1b** in 350 ml trockenem Ether wurden bei –5 °C 5 h belichtet und dann wie oben aufgearbeitet. Ausb. 1.25 g (67%) Oxaquadricyclan **4b** vom Schmp. 127–129 °C. – IR (KBr): 1715 und 1740 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): nur Endabsorption. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4 (dd, *J* = 15 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, 9-H), 1.7 (d, *J* = 15 Hz, 1H, 9-H), 1.82 (d, *J* = 15 Hz, 1H, 11-H), 2.18 (dd, *J* = 15 Hz, *J* = 2 Hz, 1H, 11-H), 2.8 (d, *J* = 3 Hz, 1H am Cyclopropanring), 3.67 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.8–4.2 (m, 4H des Dioxolanrings), 4.83 (d, *J* = 3 Hz, 1H neben O-Brücke). – MS (70 eV): *m/e* = 350 (3%, M<sup>+</sup>), 318 (10%, M – CH<sub>3</sub>OH), 291 (8%, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 265 (11), 235 (7), 234 (23), 221 (15), 207 (8), 177 (17), 163 (6), 147 (6), 128 (12), 127 (100), 97 (7), 87 (10), 86 (19), 83 (26), 59 (8), 55 (13), 53 (8).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (350.4) Ber. C 61.71 H 6.33 Gef. C 61.70 H 6.19

3. Nach der analogen Belichtung von 1 g Oxanorbornadien **6a** in 350 ml Ether entstand zwar nach 45 min eine neue Verbindung, bei der es sich laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum um das entsprechende Oxaquadricyclan handeln könnte. Das anfallende gelbe Öl konnte durch Filtration über basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) mit Essigester nicht weiter gereinigt werden. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.75 (s, 3H), 2.1–2.8 (m, 7H), 3.65 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.7 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.0 (m, 1H), 7.48 (m, 3H, Aromaten-H), 8.0 (m, 2H, Aromaten-H).

Versuche zur thermischen Umlagerung dieses Rohproduktes (2h in siedendem Toluol) führten zu einem nicht trennbaren Produktgemisch, dessen Spektren keinen sicheren Hinweis auf ein Oxepin lieferten.

Ein ähnliches Ergebnis hatten die gleichen Versuche mit dem Oxanorbornadien **6b**<sup>14)</sup>.

## C. Darstellung der Oxepine 5 und 7

1. 8,9-Dihydrospiro[benz[b]oxepin-6(7H),2'-[1,3]dioxolan]-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**5a**): 2.35 g **4a** erhitzte man 2h in 500 ml trockenem Toluol unter Rückfluß, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und reinigte das zurückbleibende dunkle Öl durch Filtration über basisches Aluminiumoxid mit Essigester. Ausb. 1.87 g (80%) Oxepin **5a** vom Schmp. 104–105 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 1640 (C=C–O), 1725 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 (4.48), 295 nm (3.63). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 (4.17), 270 (3.38), 312 nm (3.27). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.55–2.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.15–2.55 (m, 2H an C-9), 3.8 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.9–4.1 (m, 4H des Dioxolanrings), 6.08 und 6.12 (AB-Signal, J = 5 Hz, 2-H und 3-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.7 (t, J<sub>CH</sub> = 130 Hz, C-8), 29.8 (t, J<sub>CH</sub> = 129 Hz, C-9), 32.9 (t, J<sub>CH</sub> = 129 Hz, C-7), 52.2 (q, J<sub>CH</sub> = 148 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 64.4 (t, J<sub>CH</sub> = 150 Hz, Dioxolanring-C), 108.2 (m, C-6), 116.4 (dd, J<sub>CH</sub> = 165 Hz, J<sub>CCH</sub> = 13 Hz, C-3), 120.9 (s, C-5a), 130.4 (d, J<sub>CCCH</sub> = 7 Hz, C-5), 140.9 (d, J<sub>CCCH</sub> = 7 Hz, C-4), 145.6 (dd, J<sub>CH</sub> = 209 Hz, J<sub>CCH</sub> = 6 Hz, C-2), 163.3 (m, C-9a), 165.4 (d, J<sub>CCCH</sub> = 4 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> an C-5), 167.8 (d, J<sub>CCCH</sub> = 4 Hz, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> an C-4). – MS (70 eV): m/e = 322 (52%, M<sup>+</sup>), 294 (11), 291 (12%, M – OCH<sub>3</sub>), 265 (6), 263 (20%, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 247 (6), 235 (11), 221 (4), 99 (100), 69 (8), 55 (16).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (322.3) Ber. C 59.62 H 5.63 Gef. C 59.75 H 5.88

2. 8,8-Dimethyl-8,9-dihydrospiro[benz[b]oxepin-6(7H),2'-[1,3]dioxolan]-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**): Das Oxepin **5b** wurde analog zu **5a** ausgehend von 1.25 g **4b** in 250 ml Toluol hergestellt. Ausb. 913 mg (73%) vom Schmp. 124 °C; aus Ether/Petrolether vom Siedebereich 30–60 °C. – IR (KBr): 1645 (C=C–O), 1720 und 1740 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 (3.97), 295 nm (3.49). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.7 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.2 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.8 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.9 (m, 4H des Dioxolanrings), 6.13 (s, 2H, 2-H und 3-H). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 0.9 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.28 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.42 (t, J = 6 Hz, 2H des Dioxolanrings), 3.65 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.8 (t, J = 6 Hz, 2H des Dioxolanrings), 5.75 und 6.05 (AB-Signal, J = 5 Hz, 2-H und 3-H). – MS (70 eV): m/e = 351 (13%, M + 1<sup>+</sup>), 350 (66%, M<sup>+</sup>), 335 (4%, M – CH<sub>3</sub>), 319 (15%, M – OCH<sub>3</sub>), 306 (9), 294 (22), 291 (21%, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 275 (12), 265 (12), 259 (11), 235 (21), 221 (10), 207 (9), 128 (12), 127 (100), 83 (17), 59 (12), 55 (12).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (350.4) Ber. C 61.71 H 6.33 Gef. C 61.94 H 6.32

3. 9,10-Dimethoxy-3,4-dihydrospiro[dibenz[b,d]oxepin-1(2H),2'-[1,3]dioxolan] (**7a**): **7a** wurde direkt durch dreistündige Belichtung von 475 mg (1.5 mmol) 6,7-Dimethoxy-3,4,4a,9-tetrahydrospiro[4a,9-epoxyphenanthren-1(2H),2'-[1,3]dioxolan]<sup>9)</sup> in 350 ml Ether bei –10 °C erhalten. Die Chromatographie des Rohproduktes an 100 g basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) mit Cyclohexan/Essigester lieferte 125 mg (25%) farbloses **7a** vom Schmp. 145–146 °C (aus Cyclohexan/Essigester). Das DC des Rohproduktes zeigte weitere, nicht untersuchte Substanzen an. – IR (KBr): 1645 cm<sup>-1</sup> (C=C–O). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 227 (3.80), 275, sh (3.13), 315 nm (3.09). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 225 (4.32), 235 (4.31), 248 (4.33), 280 (3.70), 330 nm (3.30). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5–2.1 (m, 4H, 4H an C-2 und C-3), 2.40 (m, 2H, 2H an C-4), 3.85 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.02 (s, verbreitert, 4H des Dioxolanringes), 6.23 (d, J = 11 Hz, 1H, 7-H), 6.48 (s, 1H, Aromaten-H), 6.61 (s, 1H, Aromaten-H), 6.67 (d, J = 11 Hz, 1H, 6-H). – MS (70 eV): m/e = 316 (100%, M<sup>+</sup>), 288 (10), 273 (4), 271 (8), 259 (7), 99 (40), 71 (7), 69 (12), 57 (14), 56 (10), 55 (14).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (316.4) Ber. C 68.34 H 6.37 Gef. C 68.40 H 6.03

4. 9,10-Dimethoxy-3,4-dihydrodibenz[b,d]oxepin-1(2H)-on (**7b**): Die 10min. Hydrolyse von 158 mg **7a** in 50 ml Tetrahydrofuran/Wasser (1:1) und 2.5 ml 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50 °C lieferte



84 mg (62%) gelbes **7b** vom Schmp. 96–97°C, das nach dem Einengen ausfiel und aus Essigester/Petrolether (30–60°C) umkristallisiert wurde. – IR (KBr): 1645 (C=C–O), 1655 cm<sup>-1</sup> (CO). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 237 (4.29), 246, sh (4.27), 272, sh (3.85), 330 nm (3.35). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 225 (4.44), 235 (4.44), 245 (4.46), 285 (3.88), 330 nm (3.42). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6–2.8 (m, 6H, 3CH<sub>2</sub>), 3.8 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.4–6.5 (m, 4H, Aromaten-H, 6-H und 7-H). – MS (70 eV): *m/e* = 272 (100%, M<sup>+</sup>), 217 (36), 149 (17), 97 (10), 95 (8), 85 (10), 83 (13), 81 (10), 71 (19), 57 (28), 55 (22).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (272.3) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.55 H 6.41

5. Zur Darstellung der 6-Methyl-Derivate **7c** und **7d** aus 6,7-Dimethoxy-9-methyl-3,4,4a,9-tetrahydrospiro[4a,9-epoxyphenanthren-1(2H),2'-[1,3]dioxolan]<sup>9</sup> verfuhr man analog zu **7a** und **7b**. **7c** kristallisierte ohne chromatographische Reinigung: Ausb. 33% vom Schmp. 154–155°C (aus Ether/Petrolether Sdp. 30–60°C). **7d** vom Schmp. 167°C (aus Essigester/Petrolether Sdp. 30–60°C) fiel in 67proz. Reinausb. an.

**7c**: IR (KBr): 1650 cm<sup>-1</sup> (C=C–O). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 (4.45), 227 (4.40), 311 nm (3.83). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.5–2.08 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub> an C-2 und C-3), 2.22 (d, *J* = 1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub> an C-4), 3.85 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.0 (s, verbreitert, 4H am Dioxolanring), 6.14 (m, 1H, 7-H), 6.47 (s, 1H, Aromaten-H), 6.77 (s, 1H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 330 (49%, M<sup>+</sup>), 231 (7), 202 (7), 200 (6), 199 (5), 115 (6), 99 (100), 55 (13).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (330.4) Ber. C 69.07 H 6.77 Gef. C 69.38 H 6.72

**7d**: IR (KBr): 1660 (C=C–O), 1670 cm<sup>-1</sup> (CO). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 237 (4.30), 250, sh (4.18), 274, sh (3.85), 322 nm, sh (3.13). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8–2.9 (m, 6H, 3CH<sub>2</sub>), 2.24 (s, verbreitert, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.46 (m, 1H, 7-H), 6.51 (s, 1H, Aromaten-H), 6.74 (s, 1H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 286 (100%, M<sup>+</sup>), 232 (11), 231 (62), 149 (12), 97 (7), 85 (9), 83 (9), 81 (7), 71 (14), 69 (18), 57 (25), 55 (19).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34 Gef. C 71.78 H 6.28

Bei der Einwirkung von 20 mol-% Dicarboxylrhodium(I)-bis-μ-chloro-rhodium(I)dicarbonyl<sup>6, 25</sup> auf die Oxepine **7a** und **7b** bei Raumtemp. in CDCl<sub>3</sub>-Lösung trat innerhalb von 24h keine Reaktion ein (<sup>1</sup>H-NMR).

#### D. Darstellung der Tetralone **2** aus **1** ohne Gruppen-Transpositionen

##### 1. 5-Oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**2b**)

a) 1.0 g (3.1 mmol) **1a** wurde zunächst mit 350 mg 9.7proz. Palladium-Aktivkohle in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran bei Raumtemp. 3–5 min unter Rühren hydriert, dann filtriert, i. Vak. eingengt, der Rückstand in 100 ml Methanol und 10 ml konz. Salzsäure aufgenommen und noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Einengen verbleibende Öl kristallisierte man aus wenig Ether um. Ausb. 530 mg (65%) **2b** vom Schmp. 96–97°C. Die Mischprobe mit **3b** zeigte eine Depression (Misch.-Schmp. 87–89°C). – IR (KBr): 1685 (CO), 1725 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 205 (4.14), 255 (4.10), 260, sh (4.06), 302 (3.49), 312 nm, sh (3.42). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.95–2.35 (m, 2H an C-7), 2.65 (t, *J* = 7 Hz, 2H an C-6), 2.93 (t, *J* = 6 Hz, 2H an C-8), 3.9 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.9 und 8.15 (AB-Signal, *J* = 8 Hz). – MS (70 eV): *m/e* = 262 (4%, M<sup>+</sup>), 233 (6), 232 (46), 231 (100%, M – OCH<sub>3</sub>), 230 (4), 206 (3), 203 (2%, M – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 202 (3), 201 (4), 173 (16), 144 (7), 116 (9), 115 (11), 89 (5), 55 (2).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 64.30 H 5.33

b) 640 mg (2.0 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan wurden mit 200 mg (0.50 mmol) [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 24h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel i. Vak., nahm in Essigester auf und filtrierte über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III).

Ausb. 305 mg (50 %) **2a** als gelbliches, nicht kristallisierendes Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.7\text{--}2.1$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.6\text{--}2.9$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ),  $4.0\text{--}4.3$  (m, 4H des Dioxolanrings), 7.6 und 7.85 (AB-Signal,  $J = 8$  Hz).

Zur Überführung in **2b** kochte man **2a** 1 h in Methanol/konz. Salzsäure (20:1) und identifizierte die beim Einengen i. Vak. ausfallenden farblosen Kristalle als **2b** ( $^1\text{H-NMR}$ , IR).

### 2. 3-Hydroxy-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-carbonsäure-dimethylester (**2c**)

a) 1.0 g **1a** in 100 ml Dioxan wurden nach Zugabe von 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat 2–4 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend engte man i. Vak. ein, fügte Wasser hinzu und etherte aus. Umkristallisation des Rückstandes der Etherphase aus Essigester mit Aktivkohle ergab 377 mg (44 %) **2c** vom Schmp.  $134\text{--}136^\circ\text{C}$ .

b) Bei einem analogen Ansatz in 100 ml Methanol und 1 ml konz. Salzsäure fiel das Rohprodukt beim Einengen aus. Reinausb. 320 mg (37 %) **2c**. – IR (KBr): 1670 (CO), 1695 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1745 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ),  $3100\text{ cm}^{-1}$  (OH). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1690 (CO und  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ),  $3200\text{ cm}^{-1}$  (OH). – UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 220 (4.36), 257 (4.05), 341 nm (3.66). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.8\text{--}2.3$  (m, 2H an C-7),  $2.5\text{--}2.95$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.9 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.68 (s, 1H, 4-H), 10.6 (s, 1H, OH, austauschbar). – MS (70 eV):  $m/e = 278$  (26 %,  $\text{M}^+$ ), 247 (36 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 246 (90 %,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 231 (12), 216 (9), 190 (11), 189 (15), 188 (100), 160 (58), 132 (20), 131 (18), 104 (22), 103 (43), 102 (20), 91 (12), 77 (40), 75 (17), 55 (15), 51 (20).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.39 H 5.11

Für die Reduktion zum analogen 3,5-Dihydroxy-Derivat (**2c**, CHOH statt CO an C-5) versetzte man 300 mg (1.1 mmol) **2c** in 10 ml Methanol innerhalb von 5 h portionsweise mit 100 mg (26.5 mmol) Natriumborhydrid, säuerte dann mit 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und extrahierte dreimal mit Ether. Umkristallisation des Rückstandes der Etherphase aus Ether ergab 140 mg (46 %) Tetralol (**2c**, CHOH statt CO an C-5) vom Schmp.  $75\text{--}76^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 1680 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1720 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3110 (OH),  $3460\text{ cm}^{-1}$  (OH). – UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 (4.41), 250 (3.92), 320 nm (3.70). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.5\text{--}2.25$  (m, 5H,  $2\text{CH}_2$  und OH, austauschbar), 2.55 (t,  $J = 6$  Hz, 2H an C-8), 3.87 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.9 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.65 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, 5-H), 7.15 (s, 1H, 4-H), 10.62 (s, 1H, OH, austauschbar). – MS (70 eV):  $m/e = 280$  (26 %,  $\text{M}^+$ ), 249 (33 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 248 (100 %,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 215 (16), 190 (29), 162 (13), 144 (12), 115 (8), 77 (7), 55 (4).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (280.3) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 60.01 H 5.77

### 3. 7,7-Dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbon säure-dimethylester (**2e**)

a) **2e** wurde analog zu **2b** (siehe D. 1. a) aus **1b** hergestellt. Die Hydrierung in Dioxan ergab rohes **2e**, das sich über basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II – III) mit Essigester reinigen ließ. Reinausb. 57 % vom Schmp.  $94\text{--}95^\circ\text{C}$  (aus Essigester). – IR (KBr): 1695 (CO), 1720 und  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 (4.57), 254 (4.29), 260, sh (4.23), 302 (3.54), 310 nm, sh (3.48). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.5 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.8 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.9 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.95 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.9 und 8.15 (AB-Signal,  $J = 9$  Hz). – MS (70 eV):  $m/e = 290$  (7 %,  $\text{M}^+$ ), 260 (5), 259 (38 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 258 (69 %,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 244 (15), 243 (100), 206 (15), 200 (4), 143 (5), 129 (6), 128 (11), 118 (10), 117 (7), 115 (10), 89 (10), 77 (5), 63 (5), 59 (4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (290.3) Ber. C 66.20 H 6.25 Gef. C 66.39 H 6.05

b) 900 mg (2.6 mmol) **1b** und 240 mg (0.60 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 10 ml Dichlormethan setzte man wie unter D.1.b. beschrieben um und arbeitete ebenso auf. Ausb. 415 mg (48 %) **2d** als gelbliches nicht-kristallisierendes Öl, das analog zu **2a**  $\rightarrow$  **2b** in **2e** übergeführt wurde ( $^1\text{H-NMR}$ ,

IR). – **2d**: IR (Film):  $1730\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.87 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.95 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.1 (m, 4H des Dioxolanrings), 7.57 und 7.86 (AB-Signal,  $J = 9$  Hz). – MS (70 eV):  $m/e = 334$  (19%,  $\text{M}^+$ ), 303 (49%,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 302 (100%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 287 (35), 278 (26), 275 (28%,  $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 251 (15), 219 (16), 218 (80), 206 (24), 128 (16), 127 (61).

4. *3-Hydroxy-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (2f)*

a) Die zu D. 2. a. analoge Umsetzung des Oxanorborens lieferte 545 mg (62%) Phenol **2f** vom Schmp.  $114-116^\circ\text{C}$  (aus Ether). – IR (KBr): 1690 (CO), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ),  $3200\text{ cm}^{-1}$  (OH). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 220 (4.26), 258 (4.02), 347 nm (3.58). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.5 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.95 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.7 (s, 1H, Ar-H), 10.6 (s, 1H, OH, austauschbar). – MS (70 eV):  $m/e = 306$  (27%,  $\text{M}^+$ ), 275 (29%,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 274 (100%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 260 (9), 259 (75), 216 (30), 190 (25), 149 (29), 135 (17), 59 (25), 57 (24), 55 (22).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 63.82 H 6.25

b) Nach 4stdg. Kochen von 2 g **1b** in 200 ml Methanol und 10 ml konz. Salzsäure zeigte der nach Einengen, Wasserzugabe und Ausethern erhaltene ölige Rückstand der organischen Phase im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum außer **2f** ein weiteres Produkt im Verhältnis 1 : 2 an. Zur Trennung nahm man in wenig Ether auf und ließ im Kühlschrank kristallisieren. Nach zweimaliger Umkristallisation fielen 200 mg (11%) **2f** vom Schmp.  $114-116^\circ\text{C}$  an. Den Rückstand chromatographierte man mit Essigester an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II–III) und eluierte so 1.16 g (63%) eines gelblichen, nicht kristallisierenden Öls, dem aufgrund der nachstehenden Spektren vermutlich die Konstitution eines 8-Methoxy-7,7-dimethyl-5-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters (**2e**,  $\text{OCH}_3$  statt H an C-8) zukommt. Das restliche **2f** wurde nicht von der Säule eluiert. – IR (Film): 1695 (CO),  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (d,  $J = 18$  Hz, 1H an C-6), 2.95 (d,  $J = 18$  Hz, 1H an C-6), 3.25 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.94 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.97 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.05 (s, 1H an C-8), 8.02 und 8.15 (AB-Signal,  $J = 8$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.7$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 26.3 (q,  $\text{CH}_3$ ), 37.1 (s, C-7), 46.3 (t, C-6), 52.8 (q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 58.0 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 81.2 (d, C-8), 128.5 (d, C-Ar), 130.0 (d, C-Ar), 132.0 (s, C-Ar), 134.5 (s, C-Ar), 135.8 (s, C-Ar), 139.8 (s, C-Ar), 165.5 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 168.3 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 196.9 (s, C-5). – MS (70 eV):  $m/e = 320$  (8%,  $\text{M}^+$ ), 305 (15%,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 292 (19), 290 (34), 288 (100%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ), 274 (15), 273 (79), 264 (75), 258 (40), 257 (59), 249 (55), 243 (17), 207 (15), 206 (82), 191 (55), 85 (17).

#### E. Darstellung der Tetralone **3** mit vertauschten Gruppen

1. *5',6'-Dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,8'(7'H)-naphthalin]-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester (3a)*: Eine Lösung von 600 mg (1.2 mmol) Oxepin **5a** und 175 mg (0.45 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 10 ml Chloroform wurde 2d bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt und dann analog zu D. 1. b. verfahren. Ausb. 350 mg (61%) **3a** vom Schmp.  $114-115^\circ\text{C}$  (aus Ether). – IR (KBr):  $1725$  und  $1745\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 202 (4.33), 240 (3.88), 275, sh (2.79), 286 nm, sh (2.59). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.75-2.15$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55–3.1 (m, 2H an C-5), 3.82 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.9–4.15 (m, 4H des Dioxolanrings), 7.2 und 7.86 (AB-Signal,  $J = 8$  Hz). – MS (70 eV):  $m/e = 306$  (32%,  $\text{M}^+$ ), 279 (29), 278 (100%,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 275 (24%,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 263 (37%,  $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 247 (22%,  $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 232 (18), 231 (64), 219 (43), 115 (20), 99 (37), 55 (23).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.87 H 5.83

2. *8-Oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (3b)*: 150 mg (0.50 mmol) **3a** in 40 ml Tetrahydrofuran/Wasser (1 : 1) und 5 ml 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden 30 min zum Sieden er-

hitzt, dann i. Vak. eingengt und der resultierende Niederschlag abgesaugt. Zur weiteren Reinigung verfuhr man analog zu D. 1. b. Ausb. 65 mg (51 %) **3b** vom Schmp. 96–97 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 1690 (CO), 1725–1745  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 225 (4.32), 248, sh (3.93), 290 (2.93), 302 nm (2.93). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.95–2.35 (m, 2H an C-6), 2.7 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H an C-7), 3.02 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H an C-5), 3.9 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.0 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.40 und 8.10 (AB-Signal,  $J$  = 8 Hz). – MS (70 eV):  $m/e$  = 262 (39 %,  $\text{M}^+$ ), 235 (5), 234 (29), 232 (17), 231 (100 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 219 (7), 203 (23 %,  $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 202 (10), 176 (12), 171 (4), 148 (21), 118 (7), 116 (4), 115 (8), 89 (5), 55 (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 63.99 H 5.10

3. 4-Hydroxy-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**3c**): Eine Lösung von 800 mg Oxepin **5a** in 100 ml Tetrachlormethan wurde mit 1.0 ml Trifluoressigsäure versetzt, 2h bei Raumtemp. gerührt und dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Nach der Phasentrennung extrahierte man die wäßrige Lösung noch dreimal mit Ether. Der Rückstand der vereinigten und i. Vak. eingengten organischen Phasen lieferte 280 mg (40 %) Phenol **3c** vom Schmp. 203–205 °C (aus Essigester mit Aktivkohle). – IR (KBr): 1665 (CO), 1725–1745 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3200  $\text{cm}^{-1}$  (OH). – UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 234 (4.27), 322 nm (3.20). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.6–2.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H an C-7), 2.9 (t,  $J$  = 7 Hz, 2H an C-5), 3.82 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.97 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.85 (breit, 1H, OH, austauschbar), 7.5 (s, 1H, 3-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 278 (36 %,  $\text{M}^+$ ), 250 (18), 248 (14), 247 (100 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 235 (11), 219 (13 %,  $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 192 (15), 164 (16), 149 (7), 134 (11), 105 (10), 97 (13), 77 (20), 69 (28), 57 (37), 55 (42).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (278.3) Ber. C 60.43 H 5.07 Gef. C 60.51 H 5.02

4. 6',6'-Dimethyl-5',6'-dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,8'(7'H)-naphthalin]-1',2'-dicarbonsäure-dimethylester (**3d**): 900 mg (2.6 mmol) Oxepin **5b** und 240 mg (0.6 mmol)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  in 20 ml Chloroform rührte man **3d** bei Raumtemp. und verfuhr dann analog zu D. 1. b. Ausb. 670 mg (78 %) **3d** als gelbliches nicht-kristallisierendes Öl. – IR (Film): 1735  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.05 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.7 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.0 (s, 4H des Dioxolanringes), 7.2 und 7.92 (AB-Signal,  $J$  = 9 Hz). – MS (70 eV):  $m/e$  = 334 (17 %,  $\text{M}^+$ ), 319 (3 %,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 303 (8 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 291 (15), 279 (16), 278 (100), 275 (11 %,  $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 259 (44), 219 (29), 127 (26).

5. 6,6-Dimethyl-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**3e**): 550 mg (1.9 mmol) des unter 4. beschriebenen Öls löste man in 50 ml Tetrahydrofuran/Wasser (1: 1), versetzte mit 5 ml 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und kochte 2h unter Rückfluß. Die anschließend eingengte Lösung wurde mehrmals ausgeethert und aus dem Rückstand der Etherphase durch Umkristallisation 330 mg (68 %) Tetralon **3e** vom Schmp. 117 °C (aus Methanol/Ether) gewonnen. – IR (KBr): 1690 (CO), 1735  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 225 (4.20), 243, sh (3.99), 291 (2.91), 302 nm (2.90). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.5 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.9 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.0 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.35 und 8.12 (AB-Signal,  $J$  = 9 Hz). – MS (70 eV):  $m/e$  = 290 (27 %,  $\text{M}^+$ ), 275 (3 %,  $\text{M} - \text{CH}_3$ ), 260 (15), 259 (100 %,  $\text{M} - \text{OCH}_3$ ), 243 (5), 234 (44), 231 (13 %,  $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 219 (10), 215 (7), 199 (6), 176 (15), 148 (37), 128 (10), 118 (12), 115 (8), 89 (14).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (290.3) Ber. C 66.20 H 6.25 Gef. C 66.00 H 6.17

6. 4-Hydroxy-6,6-dimethyl-8-oxo-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**3f**): 560 mg Oxepin **5b** ließ man wie unter E. 3. beschrieben 4h mit Trifluoressigsäure reagieren. Die analoge Aufarbeitung lieferte 190 mg (39 %) farbloses Phenol **3f** vom Schmp. 169–170 °C (aus Ether). – IR (KBr): 1685 (CO), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3450  $\text{cm}^{-1}$  (OH). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 232 (4.52), 318 nm (3.46). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.07 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),

2.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.68 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.8 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.52 (s, 1H, OH, austauschbar), 7.6 (s, 1H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 306 (46%, M<sup>+</sup>), 276 (15), 275 (100%, M – OCH<sub>3</sub>), 250 (30), 97 (20), 85 (20), 84 (18), 83 (35), 81 (21), 73 (18), 71 (34), 70 (22), 69 (58), 60 (17), 57 (63), 56 (30), 55 (58).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.66 H 6.16

## Literatur

- 1) XVII. Mitteil.: *W. Tochtermann* und *P. Rösner*, Chem. Ber. **113**, 1584 (1980).
- 2) *W. Tochtermann*, *H. Timm* und *J. Diekmann*, Tetrahedron Lett. **1977**, 4311.
- 3) *W. Tochtermann* und *H. Timm*, Tetrahedron Lett. **1978**, 2145; Heterocycles **11**, 327 (1978).
- 4) Zur Definition siehe Lit. <sup>1)</sup> und die dort zitierten Arbeiten über Transpositionen. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung wurde über eine weitere Möglichkeit zur 1,4-Carbonyl-Transposition berichtet: *E. Wada*, *M. Okawara* und *T. Nakai*, J. Org. Chem. **44**, 2952 (1979).
- 5) *H. Prinzbach*, *M. Arguelles* und *E. Druckrey*, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1039 (1966); *W. Eberbach*, *M. Perroud-Arguelles*, *H. Achenbach*, *E. Druckrey* und *H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).
- 6) *H. C. Volger*, *H. Hogeveen* und *C. F. Roobeek*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **92**, 1223 (1973); *R. W. Ashworth* und *G. A. Berchtold*, Tetrahedron Lett. **1977**, 343.
- 7) *G. R. Ziegler* und *G. S. Hammond*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 513 (1968); *G. R. Ziegler*, ebenda **91**, 446 (1969).
- 8) *S. auch H. Prinzbach*, *P. Würsch*, *P. Vogel*, *W. Tochtermann* und *C. Franke*, Helv. Chim. Acta **51**, 911 (1968).
- 9) *W. Tochtermann*, *G. Stubenrauch*, *K. Reiff* und *U. Schumacher*, Chem. Ber. **107**, 3340 (1974); *W. Tochtermann*, *G. Stubenrauch* und *H. Zimmermann*, ebenda **108**, 2510 (1975); *W. Tochtermann*, *G. Frey* und *H. A. Klein*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2018.
- 10) *P. Vogel*, *B. Willhalm* und *H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta. **52**, 584 (1969).
- 11) *H. Günther* und *G. Jikeli*, Chem. Ber. **106**, 1863 (1973); *R. Wehner* und *H. Günther*, ebenda **107**, 3149 (1974).
- 12) *E. Vogel* und *H. Günther*, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
- 13) *B. Epe*, *P. Rösner* und *W. Tochtermann*, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.
- 14) Weitere Einzelheiten: *H. Köhn*, Dissertation, Univ. Kiel 1980.
- 15) *L. M. Jackman* und *S. Sternhell*, Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford 1979.
- 16) *H. Prinzbach* und *P. Vogel*, Helv. Chim. Acta **52**, 396 (1969); *D. Stusche* und *H. Prinzbach*, Chem. Ber. **106**, 3817 (1973).
- 17) *A. V. McCulloch*, *A. G. McInnes*, *D. D. Smith* und *J. A. Walter*, Can. J. Chem. **54**, 2013 (1976), und frühere Arbeiten dieser Autoren.
- 18) *A. Bruggink* und *H. Hogeveen*, Tetrahedron Lett. **1972**, 4961; *H. Hogeveen* und *T. B. Middelkoop*, ebenda **1973**, 4325; *H. Hogeveen* und *B. J. Nusse*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3110 (1978).
- 19) *R. T. Blickenstaff*, *A. C. Gosh* und *G. C. Wolf*, Total Synthesis of Steroids, Academic Press, New York-London 1974.
- 20) Ein weiteres Isomeres zu den hier beschriebenen Tetralonen **2b** und **3b** wurde kürzlich auf ganz anderem Wege von *R. Faragher*, *T. L. Gilchrist* und *I. W. Southon*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4113 synthetisiert.
- 21) Siehe hierzu *H. A. Staab* und *M. Haenel*, Chem. Ber. **103**, 1095 (1970), und die dort zitierten Arbeiten. Bei sehr hohen Temperaturen wurde die Vertauschung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-Atome verwirklicht: *L. T. Scott* und *G. K. Agopian*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4506 (1977).
- 22) Handelsprodukt der Fa. EGA-Chemie, Steinheim/Albuch.
- 23) Handelsprodukt der Fa. Wacker Chemie GmbH, München.
- 24) *W. Tochtermann*, *R. Strickler*, *H. A. Klein* und *E. Biegi*, Chem. Ber. **110**, 2456 (1977).
- 25) Handelsprodukt der Fa. Ventron GmbH, Karlsruhe.