

Cyclopentenon-Derivate, V<sup>1)</sup>

## Stereo selektive Cyclopentanon-Anellierungen

Michael Harre und Ekkehard Winterfeldt\*

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

Eingegangen am 1. September 1981

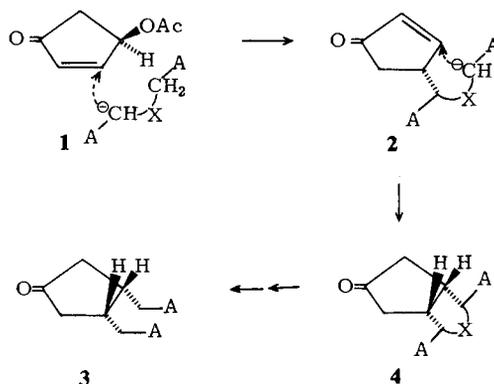
1,3- oder 1,4-ständige Doppeldonatoren erbringen bei der Addition an 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (**1**) stereoselektiv cyclische *cis*-Anellierungsprodukte (**5**, **13**, **16**, **20–22**), die bei geeigneter Substitution auch zu *cis*-disubstituierten Cyclopentanon-Derivaten geöffnet werden können (**5** → **10**). Erst beim 1,5-ständigen Doppeldonor **19d** erfolgt Bildung des korrespondierenden *trans*-Hydroazulens (**23**). Auf diese Weise gewinnt man ein Zwischenprodukt für eine einfache Totalsynthese des Vetivazulens (**29**).

Cyclopentone Derivatives, V<sup>1)</sup>

## Stereo selective Cyclopentanone Anellations

1,3 or 1,4 located donating centers in additions to 4-acetoxy-2-cyclopenten-1-one (**1**) stereoselectively give rise to cyclic *cis* anellation products (**5**, **13**, **16**, **20–22**) which depending on substituents may be opened to *cis* disubstituted cyclopentanone derivatives (**5** → **10**). Starting with the 1,5 located donor **19d** corresponding *trans* hydroazulene derivative (**23**) is formed. This way an intermediate for a simple total synthesis of vetivazulene (**29**) is obtained.

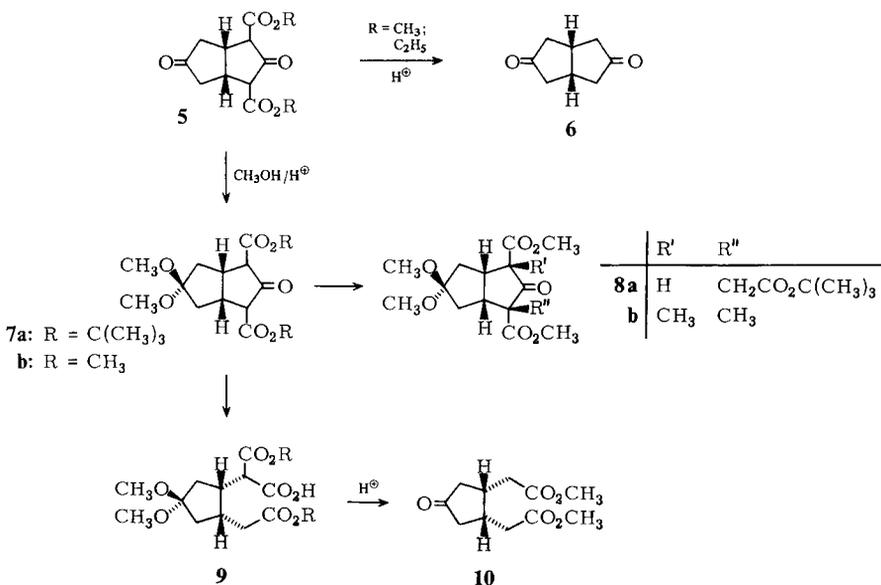
Im Zusammenhang mit dem Studium des synthetischen Potentials von 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (**1**) haben wir kürzlich diverse Anwendungen zur Synthese *trans*-disubstituierter Cyclopentanon-Derivate mitgeteilt<sup>2)</sup>. Im Prinzip besteht natürlich auch die Möglichkeit, *cis*-disubstituierte Verbindungen aus diesem Edukt zu gewinnen. Bei der Addition eines Doppeldonators an **1** sollte bei einer relativ kurzen Kette X die



Zweitaddition von der gleichen Seite wie die Erstaddition stattfinden (s. 2) und zum cyclischen *cis*-Additionsprodukt 4 führen.

Ist darüber hinaus in X eine geeignete „Sollbruchstelle“ vorgesehen, so werden über Aufbrechen des neuen Ringes auch *cis*-disubstituierte Verbindungen vom Typ 3 zugänglich.

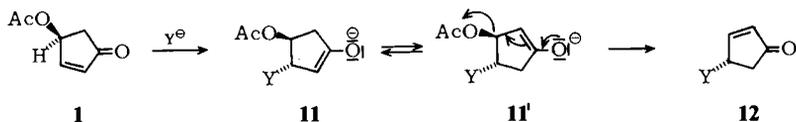
Für den Fall des Acetondicarbonesters (A = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; X = CO) hatten wir schon in unserer ersten Mitteilung dieser Serie<sup>3)</sup> eine erfolgreiche *cis*-Doppeladdition vermieden können. Hier berichten wir über den Ausbau dieser und die Entwicklung weiterer *cis*-Anellierungen sowie über die Abhängigkeit der Stereoselektivität von der Länge der Kette X.



Wird 5 aus 1 und Acetondicarbonsäure-dimethylester oder -diethylester dargestellt, so führt saure Verseifung natürlich unter Decarboxylierung problemlos zu dem für stereoselektive Synthesen sehr nützlichen *cis*-Diketon 6. Anelliert man indessen den entsprechenden Di-*tert*-butylester<sup>4)</sup>, so ist nach der selektiven Ketalisierung zu 7 die verbliebene 5-Ring-Carbonylgruppe am besten angreifbar, und somit führt alkalische Säurespaltung zu 9, das dann durch Decarboxylierung und Ketalsspaltung in die *cis*-disubstituierte Verbindung 10 übergeführt werden kann, die sich deutlich von dem früher von uns erzeugten *trans*-Stereoisomeren unterscheidet. Somit wird ein Weg zu *cis*-disubstituierten Verbindungen eröffnet, denn auf der Stufe des Ketals 7 können leicht Alkylierungen zu Verbindungen vom Typ 8 vorgenommen werden (s. exp. Teil), die zu symmetrischen wie unsymmetrischen *cis*-disubstituierten Verbindungen weiterführen können.

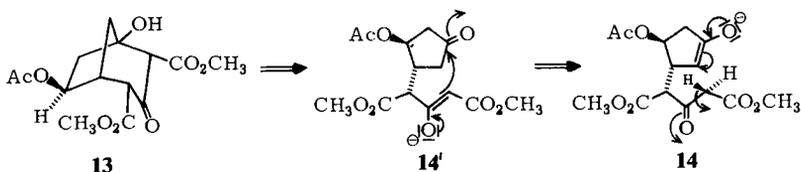
Im Zusammenhang mit den Additionen des Acetondicarbonesters wurde eine zusätzliche Beobachtung gemacht, die für die mechanistische Deutung der Reaktionen des Acetoxycyclopentenons 1 von einiger Bedeutung ist.

So haben wir zwar die Bildung der Produkte vom Typ **12** stets über die Transenolisierung des primären Enolats **11** zu **11'** und anschließende Eliminierung gedeutet<sup>2)</sup>, aber eine direkte nucleophile Substitution des Acetats durch  $Y^\ominus$  zu **12** konnte noch nicht überzeugend ausgeschlossen werden.

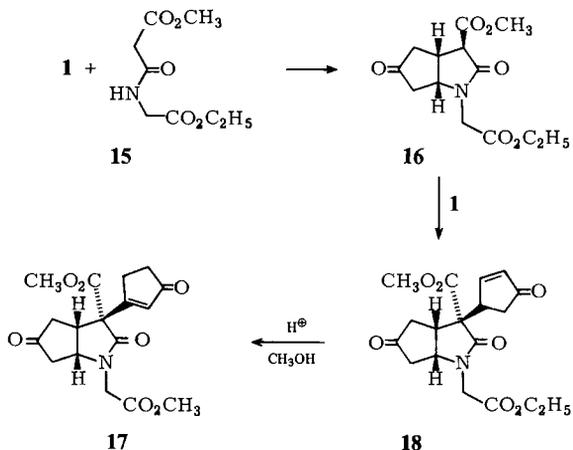


Bei der Umsetzung des Acetoxycyclopentenons mit Acetondicarbonsäure-dimethylester in Monoglyme isolierte man nun das cyclische Produkt **13**, das die Michael-Addition als Primärschritt dieser Prozesse belegt.

Berücksichtigt man die Möglichkeiten der Keto-Enol-Tautomerie, so stehen die spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) – speziell die Protonenresonanzen – in bester Übereinstimmung mit dieser bicyclischen Struktur, in der die Acetoxygruppe noch enthalten ist.



Die Bildung dieses Produktes muß über primäre Michael-Addition zu **14** verstanden werden, das jetzt in dem aprotischen Solvens Monoglyme wegen der höheren C-H-Acidität des  $\beta$ -Ketoesters in einer alternativen Transprotonierungsreaktion **14'** ergibt. Der anschließende nucleophile Angriff auf die Carbonylgruppe liefert dann **13**. Erfolgreich konkurriert hier also mit der zur Eliminierung führenden Transprotonierung ein die Cyclisierung auslösender Protontransfer.

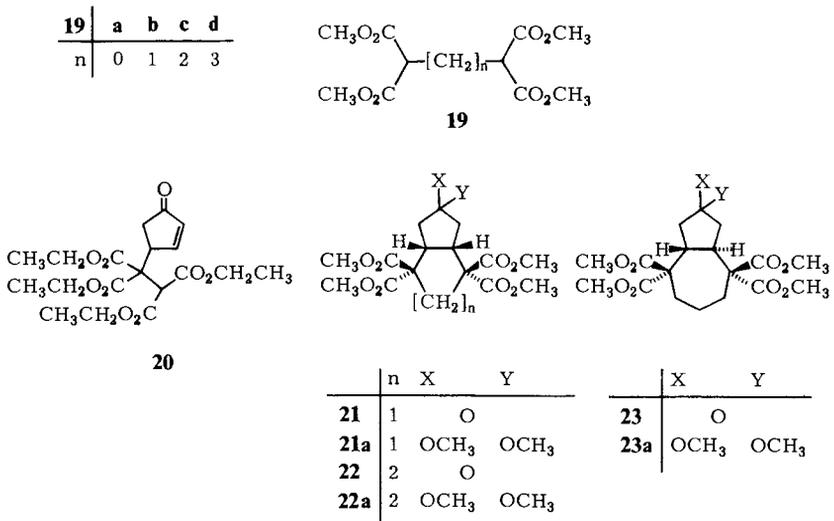


Als Beispiel einer *cis*-Hetero-Anellierung sei die Addition des Glycinamids **15** erwähnt, die, wie erwartet, stereoselektiv zum Pyrrolidon-Derivat **16** führt. Obwohl **16** ein substituiertes Malonamid-Derivat repräsentiert, reagiert es noch mit erstaunlicher Leichtigkeit ein zweites Mal mit Acetoxycyclopentenon **1**. So kann bereits mit einem leichten Überschuß an **1** die Verbindung **18** als Nebenprodukt erhalten werden. Setzt man mit 2 mol **1** um, so wird **18** als Hauptprodukt der Reaktion isoliert.

Unter den Bedingungen der Umesterung jedoch isomerisiert **18** bereits zum thermodynamisch stabileren Cyclopentenon-Derivat **17**. Dieses Beispiel lehrt, daß der das Enolat-Ion **11** → **11'** stabilisierende Eliminierungsabschluß auch bei hoher sterischer Hinderung das Additions-gleichgewicht auf die Seite der Additionsprodukte reißen kann. Diesem Hinweis gehen wir zur Zeit mit einer anderen Zielsetzung nach und werden zu gegebener Zeit darüber berichten.

Eine Reihe von Folgereaktionen sind für **16** und **18** offensichtlich, über die ebenfalls später berichtet werden soll. Dieses Beispiel zeigt außerdem, daß unsymmetrische Doppeldonatoren, die Heteroatome enthalten, ins Auge gefaßt werden können. Entsprechende Untersuchungen werden durchgeführt.

In dieser Mitteilung wird schwerpunktmäßig die Doppeladdition von Bismalonestern des Typs **19** behandelt.

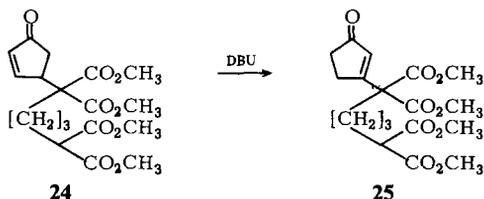


Für  $n = 0$  ist die Reaktion nach dem ersten Additionsschritt und der Ausstoßung der Fluchtgruppe beendet. Als Reaktionsprodukt wird **20** erhalten. Drastische Behandlung, um die Cyclisierung zu erzwingen, verbietet sich, da dann Isomerisierungsprozesse und die Retroreaktion das Geschehen bestimmen. Bei Verwendung von **19b** wird erwartungsgemäß cyclisierende Doppeladdition zum *cis*-konfigurierten Ketoester **21** beobachtet. Auch der homologe Tetraester **19c** liefert nur ein einziges und sterisch einheitliches Cyclisierungsprodukt, dem ebenfalls die *cis*-Konfiguration **22** zukommen sollte. Zur Untermauerung dieser Konfigurationszuweisung wurden **21** und **22** in die

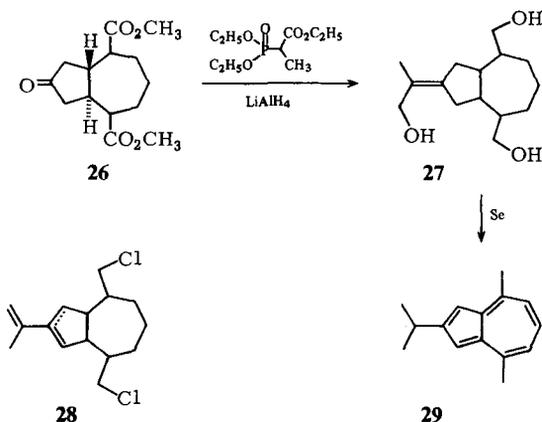
entsprechenden Dimethylketale **21a** und **22a** übergeführt. Wie für die *cis*-Konfiguration mit sehr unterschiedlicher chemischer Umgebung der Methoxygruppen zu erwarten, registrierte man im Protonenresonanzspektrum von **21a** und **22a** zwei voneinander getrennte Resonanzen für die OCH<sub>3</sub>-Gruppen.

Nicht so leicht vorherzusagen ist die Konfiguration des Hydroazulen-Derivates **23**, das bei der Addition von **19d** in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat mit 68% Ausbeute erhalten wird. Die Tatsache jedoch, daß hier das Protonenresonanzspektrum des Dimethylketal **23a** nur ein einziges OCH<sub>3</sub>-Signal erkennen läßt, ist wohl nur mit der angegebenen *trans*-Konfiguration vereinbar, in der beide OCH<sub>3</sub>-Gruppen die gleiche chemische Umgebung haben.

Eine interessante chemische Beobachtung muß möglicherweise im Zusammenhang mit dieser Konfigurationszuweisung gesehen werden. Während bei den *cis*-Additionsprodukten **21** und **22** keine Zwischenprodukte der Reaktion erhalten werden konnten, sondern stets in rascher Doppeladditions-Sequenz die cyclischen Produkte anfielen, ist im Falle von **23** leicht das Zwischenprodukt **24** isolierbar. Es bildet sich sogar als einziges Reaktionsprodukt, wenn 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) als Protonenacceptor eingesetzt wird. Erhöht man die Menge an DBU, so wird statt der erwarteten Cyclisierungsreaktion zu **23** erneut die Isomerisierung zum stabilen, höher substituierten Olefin **25** registriert.



Es tritt bei der Additionsreaktion also tatsächlich ein Haltepunkt auf, und es kann wegen der Notwendigkeit einer konformativen Umorientierung der Cyclisierungsschritt dem Additionsschritt nicht direkt auf dem Fuße folgen.



Die Hydroazulenstruktur von **23** sowie sein spezielles Substitutionsmuster laden dazu ein, dieses Molekül als Ausgangsmaterial für eine einfache Totalsynthese des konstitutionell interessanten Vetivazulens (**29**) einzusetzen, das bereits auf verschiedenen Wegen erhalten wurde<sup>5-7</sup>). Nucleophile Esterspaltung erbringt aus dem Tetraester **23** den konfiguratativ nicht zugeordneten Diester **26**, der dann durch Wittig-Reaktion und anschließende Alanatreduktion in das Triol **27** übergeführt wird, das unter Berücksichtigung der Eliminierbarkeit der Hydroxylgruppen bereits vier der fünf notwendigen Doppelbindungsäquivalente aufweist. Es überrascht daher nicht, daß einfaches Erhitzen mit Selen aus diesem Triol direkt Vetivazulen (**29**) erzeugt. Ein Versuch, die Dehydratisierung an **27** mit Phosphoroxychlorid/Pyridin herbeizuführen, bleibt beim Dichlorid **28** stecken, das auch durch weitere Basenbehandlung nicht in Vetivazulen übergeführt werden kann.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Wi 206/34) danken wir für finanzielle Förderung dieser Studie. Außerdem gebührt dem *Fonds der Chemischen Industrie* Dank für stete Förderung und Herrn Dr. H. Rudolph (Bayer AG Leverkusen) für die großzügige Überlassung von Cyclopentenon.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, in  $\text{CHCl}_3$  bzw. als KBr-Preßling. – UV-Spektren: Beckman DB-GT, in Methanol. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90, WH 90, Tetramethylsilan als Locksubstanz. Die elektronisch integrierten Protonenzahlen stehen in Klammern. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80. – Massenspektren: CH-5 und MAT 711 bei 70 eV bei den jeweils angegebenen Temperaturen. – Chromatographie: Kieselgel Akt.-St. II (Korngröße 0.15–0.3 mm). – Schmelzpunkte: Kofler-Bank, in vielen Fällen Zersetzungspunkte. – Die Analysen verdanken wir Frau E. Jirotko im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Hannover.

3,7-Dioxobicyclo[3.3.0]octan-2,4-dicarbonsäure-di-tert-butylester (**5**, R = tBu): 2.0 g 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (**1**) wurden bei 0°C zu einer Mischung von 8.0 g 1,3-Acetondicarbonsäure-di-tert-butylester und 1.5 g einer 50proz. Natriumhydrid-Suspension in absol. THF getropft. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man goß dann in 4 N Citronensäure und extrahierte mit Methylenchlorid. Der Extrakt wurde mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat- und mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Solvens i. Vak. verdampft. Man destillierte den überschüssigen Acetondicarbonester im Kugelrohr im Hochvak. ab und filtrierte den Rückstand an Kieselgel. Mit Ether/Petrolether (70:30) eluierte man 1.4 g (30%) Produkt vom Schmp. 70°C. – IR (KBr): Keton, Ester 1740, 1720,  $\beta$ -Ketoester 1678, 1630  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$   $\delta = 1.46$  [18] s, Ring- $\text{CH}_2$  2.0–3.6 [8] m. – MS (90°C):  $\text{M}^+$  338 ME (14%), 282 (33), 267 (30), 237 (16), 226 (74), 209 (100), 208 (78), 191 (66), 164 (90), 121 (69).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$  (338.4) Ber. C 63.89 H 7.74 Gef. C 64.00 H 7.61

7,7-Dimethoxy-3-oxobicyclo[3.3.0]octan-2,4-dicarbonsäure-di-tert-butylester (**7a**): 300 mg **5** wurden in 5 ml wasserfreiem Methanol nach Zugabe von 0.5 ml Orthoameisensäure-trimethyl-

ester und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Eingießen in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahierte man mit Methylenchlorid und verdampfte das Solvens nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vakuum. Ausb. 300 mg (88%), farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): Ester, Keton 1725, β-Ketoester 1660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> δ = 1.46 [18] s, CH<sub>2</sub>,CH 2.0–3.5 [8] m, OCH<sub>3</sub> 3.16 [3] s, 3.20 [3] s. – MS (20°C): M<sup>⊕</sup> 384 ME (6.4%), 353 (5), 352 (7), 296 (18), 279 (8), 240 (100), 213 (88), 212 (56), 57 (88).

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub> Ber. 384.2147 Gef. 384.2147 (massenspektrometr.)

*7,7-Dimethoxy-3-oxobicyclo[3.3.0]octan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (7b)*: Auf die gleiche Weise wie oben angegeben gewann man auch das entsprechende Methylesterketal **7b** in einer Ausb. von 85%. – IR (CHCl<sub>3</sub>): Ester, Keton 1738, β-Ketoester 1668, 1625 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub>,CH δ = 1.5–2.4 [6], OCH<sub>3</sub> 3.19 [3] s, 3.21 [3] s, 3.77 [3] s, 3.81 [3] s, 2-, 4-H 3.3–3.7 [2] m. – MS (20°): M<sup>⊕</sup> 300 ME (1.4%), 299 (3), 268 (17), 267 (28), 253 (6), 240 (15), 236 (56), 205 (21).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> Ber. 300.1208 Gef. 300.1208 (massenspektrometr.)

*2-(tert-Butoxycarbonylmethyl)-7,7-dimethoxy-3-oxobicyclo[3.3.0]octan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (8a)*: 122 mg **7b** und 80 mg Bromessigsäure-*tert*-butylester wurden in einem Gemisch aus 4 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol und 1 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Über eine Dosierpumpe fügte man im Laufe von 6 h eine Lösung von 50 mg Kalium-*tert*-butylat im gleichen Solvensgemisch hinzu. Anschließend rührte man über Nacht bei Raumtemp., goß dann in gesätt. Ammoniumchloridlösung ein und extrahierte mit Ether. Den über Natriumsulfat getrockneten Extrakt dampfte man i. Vak. ein und reinigte den Rückstand durch präp. DC (Ether/Petrolether 60:40). Man erhielt so 63 mg (38%) als farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1734, 1,3-Dicarbonyl 1670, 1630 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *t*Bu δ = 1.4 [9] s, α-Ester-CH<sub>2</sub> 2.76 [2], AB-Quartett (*J* = 15 Hz), CH<sub>3</sub>O 3.17 [3] s, 3.20 [3] s, 3.74 [3] s, 3.78 [3] s, 4-H 3.6–3.8 [1] m, CH<sub>2</sub>,CH 2.0–3.5 [6] m. – MS (40°C): M<sup>⊕</sup> 414 ME (1.8%), 283 (21), 358 (20), 357 (12), 327 (61), 326 (100), 309 (37), 295 (67), 294 (93), 267 (48), 241 (65).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub> Ber. 414.1889 Gef. 414.1888 (massenspektrometr.)

*7,7-Dimethoxy-2,4-dimethyl-3-oxobicyclo[3.3.0]octan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (8b)*: 120 mg **7b** gab man zu einer Lösung von 500 mg Methyljodid in einer Mischung aus 1 ml Tetrahydrofuran und 5 ml *tert*-Butylalkohol (wasserfrei) und fügte dann über eine Dosierpumpe im Laufe von 6 h eine Lösung von 150 mg Kalium-*tert*-butylat in einer Mischung aus 2 ml Tetrahydrofuran und 8 ml *tert*-Butylalkohol hinzu. Nach 4 h unter Rückfluß goß man in gesätt. Ammoniumchloridlösung, extrahierte mit Ether, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte das Solvens i. Vakuum. Den Rückstand reinigte man mit präp. DC (Ether/Petrolether 70:30). Ausb. 61 mg (78%), farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1730 cm<sup>-1</sup> breit. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub>,CH δ = 1.4–2.5 [6] m, CH<sub>3</sub> 1.36 [6] s, OCH<sub>3</sub> 3.09 [3] s, 3.12 [3] s, 3.65 [6] s. – MS (20°C): M<sup>⊕</sup> 328 ME (28%), 313 (7), 297 (26), 281 (14), 269 (100), 265 (65), 237 (14), 181 (27), 155 (27).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (328.4) Ber. C 58.53 H 7.37 Gef. C 58.15 H 7.42

*4-Oxo-cis-1,2-cyclopentandiessigsäure-dimethylester (10)*: 300 mg **7a** wurden mit 6 ml 20proz. Kalilauge 4 h unter Rückfluß gekocht. Die resultierende klare gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mehrfach mit Essigsäure-ethylester extrahiert. Nach Trocknen des Extrakts über Magnesiumsulfat wurde das Solvens i. Vak. verdampft und der verbleibende Rückstand in 20proz. methanolischer Schwefelsäure erneut 4 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung goß man auf Eis, extrahierte mit Ether und verdampfte das Solvens i. Vakuum. Der Rückstand wurde mit Ether an Kieselgel filtriert, Ausb. 80 mg (45%), farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1740 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub>,CH δ = 1.9–3.0 [10] m,

Chem. Ber. 115 (1982)

OCH<sub>3</sub> 3.7 [6] s. – MS (20°C): M<sup>+</sup> 228 ME (19%), 197 (35), 184 (23), 168 (50), 155 (96), 154 (100), 95 (95), 59 (38).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> Ber. 228.0997 Gef. 228.0997 (massenspektrometr.)

*6-Acetoxy-1-hydroxy-3-oxobicyclo[3.2.1]octan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester* (13): 2.0 g 1 und 3 ml 1,3-Acetondicarbonsäure-dimethylester löste man in 5 ml wasserfreiem Glyme. Diese Mischung tropfte man langsam zu einer Lösung von 8 ml 1,3-Acetondicarbonsäure-dimethylester und 1.8 g Kalium-*tert*-butylat in 15 ml wasserfreiem Glyme: Nach 3 h bei Raumtemp. wurde, wie unter 5 angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 1.7 g (40%), farblose Kristalle, Schmp. 170°C. – IR (KBr): OH 3390, C=O 1738, 1710 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): 6-H δ = 4.6 [1] d (*J* = 6 Hz), CH<sub>2</sub> 2.3 [1] dd (*J* = 6 und 15 Hz), 1.7 [1] d (*J* = 15 Hz), Brücken-CH<sub>2</sub> 2.15 [1] d (*J* = 11 Hz), 1.80 [1] dd (*J* = 11 und 4.5 Hz), 5-H 2.95 [1] d (*J* = 4.5 Hz), 2-, 4-H 3.35 [2] breit, OCH<sub>3</sub> 3.65 [3] s, 3.75 [3] s, Acetat 2.03 [3] s, OH 5.60 [1] s. – MS (130°C): M<sup>+</sup> 314 ME (5%), 313 (21), 282 (9), 281 (16), 222 (45), 221 (55), 195 (100), 188 (32), 162 (39), 152 (40).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77 Gef. C 53.49 H 5.80

*N-(Methoxycarbonyl)glycin-ethylester* (15): 13.9 g Glycin-ethylester-hydrochlorid wurden in 120 ml 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suspendiert und bei 10°C langsam mit 13.6 g Malonsäure-methylester-chlorid versetzt. Man ließ anschließend auf Raumtemp. kommen, goß in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und extrahierte dreimal mit Methylenchlorid. Der nach Abdampfen des Solvens verbleibende Rückstand wurde aus Ether kristallisiert, wobei man 12 g (58%) Kristalle vom Schmp. 38°C erhielt. – IR (KBr): NH 3300, C=O 1747, 1650, Amid-II-Bande 1563 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Ethylester δ = 1.25 [3] t (*J* = 7 Hz), 4.20 [2] q (*J* = 7 Hz), CH<sub>2</sub> 3.35 [2] s, OCH<sub>3</sub> 3.35 [3] s, NCH<sub>2</sub> 4.05 [2] d (*J* = 5 Hz), NH 8.1 [1] m. – MS (60°C): M<sup>+</sup> 203 ME (12%), 172 (8), 158 (8), 157 (22), 131 (100), 105 (50), 60 (65).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub> (203.2) Ber. C 47.29 H 6.45 N 6.90 Gef. C 47.67 H 6.79 N 6.90

*Octahydro-3-(methoxycarbonyl)-2,5-dioxocyclopenta[b]pyrrol-1-essigsäure-methylester* (16): Die Lösung von 1.4 g 1 und 2.0 g 15 in 10 ml wasserfreiem Glyme tropfte man bei 0°C langsam zu einer Lösung von 5.4 g 15 und 1.9 g 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) in 10 ml wasserfreiem Glyme. Nach Rühren über Nacht (Raumtemp.) wurde, wie unter 5 angegeben, aufgearbeitet und überschüssiges Amid im Hochvak. im Kugelrohr abdestilliert. Den Rückstand filtrierte man mit Ether/15% Methanol an Kieselgel und erhielt dabei 1.9 g (67%) 16 als farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1745, γ-Lactam 1705 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Ethylester δ = 1.2 [3] t (*J* = 7 Hz), 4.20 [2] q (*J* = 7 Hz), CH<sub>2</sub> 2.6–4.0 [6] m, OCH<sub>3</sub> 3.80 [3] s, CH<sub>2</sub> 4.05 [2], AB-Quartett (*J* = 18.5 Hz), *tert.* H 4.60 [1] m. – MS (200°C): M<sup>+</sup> 283 ME (20%), 251 (13), 210 (55), 197 (48), 178 (100), 136 (11).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub> (283.3) Ber. C 55.12 H 6.05 N 4.94 Gef. C 55.06 H 6.09 N 4.88

*Octahydro-3-(methoxycarbonyl)-2,5-dioxo-3-(3-oxo-1-cyclopenten-1-yl)cyclopenta[b]pyrrol-1-essigsäure-methylester* (17): Zu einer Lösung von 3.3 g 15 und 4.8 g DBU in 15 ml wasserfreiem Glyme tropfte man bei –20°C eine Lösung von 4.5 g Acetoxycyclopentenon 1 in 10 ml wasserfreiem Glyme. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde, wie unter 5 angegeben, aufgearbeitet und das Rohprodukt mit Ether/15% Methanol an Kieselgel filtriert. Das Filtrat ließ man in 10proz. methanolischer Schwefelsäure 3 d bei Raumtemp. stehen, goß dann in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und extrahierte mehrfach mit Methylenchlorid. Den nach Abdampfen des Solvens i. Vak. verbleibenden Rückstand filtrierte man erneut an Kieselgel (s. o.). Ausb. 1.1 g (17%), farblose Kristalle vom Schmp. 213°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1750, 1722, ungesätt. Keton 1610 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 2.3–3.0 [8] m, CH 3.4–3.5 [1] m, 4.4 [1]

m, OCH<sub>3</sub> 3.73 [3] s, 3.77 [3] s, NCH<sub>2</sub> 3.75 [1] d (*J* = 18 Hz), 4.40 [1] d (*J* = 18 Hz), olef. H 6.40 [1] breit.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>7</sub> (349.3) Ber. C 58.45 H 5.48 N 4.00 Gef. C 58.27 H 5.55 N 3.83

*1-(4-Oxo-2-cyclopenten-1-yl)-1,1,2,2-ethantetracarbonsäure-tetraethylester (20)*: 1.4 g Acetoxycyclopentenon **1** und 2.0 g Ethantetracarbonsäure-tetraethylester löste man in 5 ml Glyme und tropfte bei -10°C langsam zu einer Lösung von 3.2 g Ester **19a** und 1.67 g DBU in 10 ml Glyme. Es wurde anschließend 15 h bei 0°C gerührt und dann, wie unter **5** angegeben, aufgearbeitet. Nach Filtrieren an Kieselgel mit Ether/30% Petrolether gewann man 1.8 g (45%) **20** als farbloses Öl. - IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1735, C=C 1590 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Ethylester δ = 1.3 [12] m, 4.0-4.5 [8] m, CH<sub>2</sub> 2.5 [2] m, CH 3.75 [1] m, 4.1 [1] m, olef. H. 6.2 [1] dd (*J* = 6 und 2 Hz), 7.5 [1] dd (*J* = 6 und 2 Hz). - MS (100°C): M<sup>⊕</sup> 398 ME (10%), 352 (10), 323 (8), 306 (12), 279 (35), 239 (77), 193 (100), 160 (60), 82 (46).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub> Ber. 398.1577 Gef. 398.1586 (massenspektrometr.)

*7-Oxobicyclo[3.3.0]octan-2,2,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (21)*: Die Lösung von 1.8 g Acetoxycyclopentenon **1** und 2.0 g des Tetraesters **19b** in 10 ml wasserfreiem Glyme tropfte man bei 0°C zu 5.0 g **19b** und 2.2 g DBU in 20 ml wasserfreiem Glyme. Nach 24 h bei 0°C arbeitete man, wie unter **5** angegeben, auf und filtrierte das Rohprodukt mit Ether an Kieselgel. Ausb. 3.1 g (68%), farblose Kristalle vom Schmp. 88°C. - IR (KBr): C=O 1735 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 2.0-2.5 [4] m und 2.9-3.4 [2], AB-Quartett (*J* = 15 Hz), CH 3.6 [2] m, OCH<sub>3</sub> 3.67 [6] s und 3.70 [6] s. - MS (100°C): M<sup>⊕</sup> 356 ME (30%), 325 (70), 296 (25), 265 (30), 237 (37), 212 (100), 180 (90), 145 (90).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> (356.3) Ber. C 53.93 H 5.66 Gef. C 53.84 H 5.74

*8-Oxobicyclo[4.3.0]nonan-2,2,5,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (22)*: Wie vorstehend mit **19c**; Ausb. 77%, farblose Kristalle vom Schmp. 145°C. - IR (KBr): C=O 1728, 1739 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 1.7-2.7 [8] m, CH 2.9-3.5 [2] m, OCH<sub>3</sub> 3.70 [6] s, 3.76 [6] s. - MS (130°C): M<sup>⊕</sup> 370 ME (27%), 339 (19), 309 (69), 279 (47), 251 (79), 191 (63), 59 (100).

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (370.3) Ber. C 55.13 H 5.99 Gef. C 55.13 H 6.05

*9-Oxobicyclo[5.3.0]decan-2,2,6,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (23)*: Wie bei **21** mit **19d**; Ausb. 68%, farblose Kristalle vom Schmp. 113°C. - IR (KBr): C=O 1722, 1740 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 1.65-2.70 [10] m, CH 2.9-3.5 [2] m, OCH<sub>3</sub> 3.74 [6] s, 3.78 [6] s. - MS (110°C): M<sup>⊕</sup> 384 ME (5%), 353 (15), 292 (54), 265 (40), 205 (60), 145 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> (384.4) Ber. C 56.25 H 6.29 Gef. C 56.32 H 6.24

Die diesen Ketoestern entsprechenden Ketale **21a**, **22a** und **23a** wurden in der gleichen Weise wie die Ketale **7a** und **b** (s. oben) dargestellt.

*7,7-Dimethoxybicyclo[3.3.0]octan-2,2,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (21a)*: Ausb. quantitativ, farblose Kristalle vom Schmp. 93°C. - IR (KBr): C=O 1740 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 1.15-2.0 [4] m und 2.89 [2], AB-Quartett (*J* = 12 Hz), CH 3.42 [2] m, OCH<sub>3</sub> 3.06 [3] s, 3.09 [3] s, 3.60 [6] s, 3.58 [6] s. - MS (110°C): M<sup>⊕</sup> 402 ME (45%), 387 (9), 371 (48), 343 (100), 306 (41), 283 (20), 226 (17), 199 (46), 89 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (402.4) Ber. C 53.73 H 6.51 Gef. C 53.63 H 6.76

*8,8-Dimethoxybicyclo[4.3.0]nonan-2,2,5,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (22a)*: Ausb. quantitativ, farblose Kristalle vom Schmp. 122°C. - IR (KBr): C=O 1740 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 1.6-3.5 [10] m, OCH<sub>3</sub> 3.08 [3] s, 3.12 [3] s, 3.68 [6] s, 3.70 [6] s. - MS (100°C): M<sup>⊕</sup> 416 ME (65%), 385 (37), 384 (25), 356 (40), 265 (30), 206 (18), 193 (23), 127 (23), 59 (100).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (416.3) Ber. C 54.80 H 6.78 Gef. C 54.72 H 6.87

**9,9-Dimethoxybicyclo[5.3.0]decan-2,2,6,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (23a):** Ausb. quantitativ, farblose Kristalle vom Schmp. 89°C. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 1.3–2.9 [12] m, OCH<sub>3</sub> 3.15 [6] s, 3.70 [6] s, 3.73 [6] s. – MS (80°C): M<sup>⊕</sup> 430 ME (100%), 399 (50), 370 (69), 366 (27), 339 (18), 279 (14), 137 (20).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> (430.4) Ber. C 55.81 H 7.03 Gef. C 55.76 H 6.99

**1-(4-Oxo-2-cyclopenten-1-yl)-1,1,5,5-pentantetracarbonsäure-tetramethylester (24):** 700 mg Acetoxycyclopentenon **1** und 1.5 g **19d**, gelöst in 10 ml wasserfreiem Glyme, tropfte man bei 0°C langsam zu einer Lösung von 2.0 g **19d** und 760 mg DBU in 10 ml Glyme. Nach Rühren über Nacht wurde, wie unter **5** angegeben, aufgearbeitet, und man erhielt nach Filtrieren an Kieselgel (Ether) 900 mg (49%) **24** als farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1730, 1715, C=C 1590 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 1.10–2.10 [6] m und 2.20 [1] dd (*J* = 3.5 und 19 Hz), 2.50 [1] dd (*J* = 6.5 und 19 Hz), CH 3.38 [1] t (*J* = 7 Hz), 3.4–3.6 [1] m, OCH<sub>3</sub> 3.75 [12] s, olef. H. 6.2 [1] dd (*J* = 5.5 und 2 Hz), 7.7 [1] dd (*J* = 5.5 und 2 Hz). – MS (110°C): M<sup>⊕</sup> 384 ME (25%), 353 (56), 293 (79), 261 (75), 213 (80), 174 (57), 145 (100), 114 (54).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> (384.4) Ber. C 56.25 H 6.29 Gef. C 55.98 H 6.40

ließ man diesen Ansatz unter Anwendung der doppelten Menge DBU 2 d bei Raumtemp. sehen, so isolierte man bei der Aufarbeitung (s. o.) nur das isomere Olefin **25**, das nur durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum charakterisiert wurde. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): Olef. H δ = 6.3 [1] t (*J* = 2 Hz), OCH<sub>3</sub> 3.80 [6] s, 3.75 [6] s, CH<sub>2</sub> 1.15–2.80 [10] m. Die gleiche Verbindung kann auf dem oben angegebenen Weg auch aus **24** erhalten werden.

**9-Oxobicyclo[5.3.0]decan-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (26):** 9.8 g des Ketals **23a** löste man in 180 ml wasserfreiem, entgastem Dimethylformamid und kochte nach Zusatz von 12 g Lithiumiodidhydrat 4 h unter Stickstoff und Rückfluß. Danach verdampfte man das Solvens i. Vak. und löste den Rückstand in 2 N HCl. Nach wenigen min extrahierte man mit Methylenchlorid, verdampfte das Solvens i. Vak. und destillierte den Rückstand im Kugelrohr i. Vak. (Badtemp. 150°C, 0.05 Torr), Ausb. 5.0 g (82%), farbloses Öl. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub>,CH δ = 1.5–3.0 [14] m, OCH<sub>3</sub> 3.7 [6] s. – MS (20°C): M<sup>⊕</sup> 268 ME (14%), 246 (60), 236 (42), 208 (88), 149 (72), 108 (60), 80 (84).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (268.3) Ber. C 62.67 H 7.51 Gef. C 62.63 H 7.59

**Vetivazulen (29):** 4.1 g Ethyl-2-(diethoxyphosphinyl)propionat löste man in 40 ml wasserfreiem Glyme und deprotonierte mit 800 mg Natriumhydrid-Suspension (50% in Mineralöl). Nach 15 min wurden 4.5 g des Diesters **26**, gelöst in 20 ml Glyme, langsam zugetropft. Nach 4 h bei Raumtemp. wurde, wie unter **5** angegeben, aufgearbeitet und i. Vak. destilliert (Kugelrohr Sdp. 190°C/0.05 Torr). Ausb. 5.0 g (84%), farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = CH<sub>2</sub> 1.50–3.30 [14] m, CH<sub>3</sub> 1.8 [3] s, 1.36 [3] t (*J* = 7 Hz), OCH<sub>3</sub> 3.70 [6] s, OCH<sub>2</sub> 4.15 [2] q (*J* = 7 Hz).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (352.4) Ber. C 64.75 H 8.00 Gef. C 64.80 H 8.03

Das Rohprodukt reduzierte man bei 0°C in Ether (100 ml) mit 2.5 g Lithiumalanat (1 h) und zersetzte dann mit Natrium-kalium-tartrat-Lösung. Mit Essigsäure-ethylester extrahierte man das Triol **27**, von dem eine kleine Menge durch Behandlung mit Acetanhydrid mit 80% Ausb. zur Charakterisierung in das korrespondierende Triacetat übergeführt wurde. Farbloses Öl nach präp. DC. – IR (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1730, C=C 1660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = CH<sub>3</sub> 1.65 [3] s, COCH<sub>3</sub> 2.05 [9] s, CH/CH<sub>2</sub> 1.0–3.0 [14] m, CH<sub>2</sub>O 4.05 [4] m und 4.53 [2] s. – MS (110°C): M<sup>⊕</sup> nicht auffindbar. 320 ME (6%), 260 (88), 201 (100), 185 (44), 159 (29), 143 (26).

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (380.5) Ber. C 66.29 H 8.48 Gef. C 66.30 H 8.58

Die Hauptmenge des Triols erhitzte man nach Zusatz von 2.0 g Selen 3 h auf 300°C. Den dann verbleibenden Rückstand nahm man in Petrolether auf, filtrierte, wusch das Filtrat mit 1 N NaOH und gesätt. Natriumchlorid-Lösung. Den nach Abdampfen des Solvens verbleibenden Rückstand filtrierte man mit Petrolether an Kieselgel, verdampfte das Solvens erneut i. Vak. und destillierte im Kugelrohr. Ausb. 19% Vetivazulen, das in den spektroskopischen Daten Übereinstimmung mit den Literaturwerten<sup>5)</sup> zeigte.

- 
- 1) IV. Mitteil.: *P. Raddatz* und *E. Winterfeldt*, *Angew. Chem.* **93**, 281 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 286 (1981).
  - 2) *Y. Köksal*, *V. Osterthun* und *E. Winterfeldt*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1300.
  - 3) *V. Osterthun* und *E. Winterfeldt*, *Chem. Ber.* **110**, 146 (1977).
  - 4) *H. Paul* und *P. Polczynski*, *J. Prakt. Chem.* **312**, 240 (1970).
  - 5) *F. Bellesia*, *U. M. Pagoni* und *R. Trave*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 34.
  - 6) *W. Herz*, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 73 (1953).
  - 7) *W. Treibs*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **3**, 334 (1955).

[317/81]