

Cyclopentenon-Derivate, XII¹⁾

Zur Stereoselektivität intramolekularer Cycloadditionen

Reinhard Haufe^{*a)}, Martin Jansen^{b)}, Klaus Martin Tobias^{b)}, Ekkehard Winterfeldt^{*a)} und Victor Wray^{c)}Institut für Organische Chemie der Universität Hannover^{a)},
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover^{b)},
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1GBF, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH^{c)},
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 25. Mai 1987

Das chemische wie auch stereochemische Resultat intramolekularer Cycloadditionen in der Cyclopentenon-Reihe zeigt eine starke Abhängigkeit von der Natur des Verknüpfungsgliedes. Bei Überbrückung mit einer Kohlenstoffkette werden aus den Vorstufen **6** und **7** die Cycloadditionsprodukte **8** und **9** mit ausgezeichneter, wenn auch entgegengesetzter Stereoselektivität hervorgebracht. Einbau eines Schwefelatoms in die Kohlenstoffkette indessen führt vom Thioether-Analogen **11** zu einem 1:1.4-Gemisch der stereoisomeren Cycloaddukte **12** und **13**. Einige stereoselektive Transformationen der Cycloaddukte werden mitgeteilt.

Da sich gezeigt hat, daß den Michael-Additionen an das Acetoxycyclopentenon **1** im allgemeinen eine rasche Eliminierung des Acetats unter Bildung von Cyclopentenonen des Typs **2** auf dem Fuße folgt, untersuchen wir seit einiger Zeit die Möglichkeiten für intramolekulare Folgereaktionen an diesem elektronenarmen 2π -System²⁾.

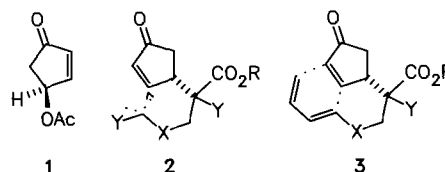
Nachdem eine beträchtliche Zahl intramolekularer Michael-Additionen erfolgreich und mit hoher Stereoselektivität durchgeführt werden konnte^{2,3,4)}, haben wir nun unsere Aufmerksamkeit auf entsprechende Diels-Alder-Cycloadditionen gelenkt (s. **3**), von denen nützliche Beiträge zur stereoselektiven Synthese polycyclischer Ketone erwartet werden können. Bedenkt man außerdem, daß die so herstellbaren Cyclopentanone via Baeyer-Villiger-Oxidation zu Lactonen und via Beckmann-Umlagerung zu den entsprechenden Lactamen — also auch zu heterocyclischen Systemen — führen, so ist hinreichend Motivation für diese Bemühungen angehäuft. Nun ist zwar der synthetische Wert der intramolekularen $2\pi-4\pi$ -Cycloaddition seit mehr als 10 Jahren⁵⁾ uneingeschränkt anerkannt, und es stehen auch sehr gründliche Übersichten zur Verfügung^{6,7,8)}, dennoch sind systematische Studien über die Abhängigkeit des sterischen Verlaufs von Länge und Qualität der Verbindungskette äußerst dünn gesät^{9,10)}. Da, wie auch bereits Oppolzer in seinem ersten Übersichtsartikel⁹⁾ beklagt, der Einfluß struktureller Variationen sowie der Reaktionsparameter auf die Stereoselektivität dieser Prozesse recht diffizil und schwer prognostizierbar ist, kann wohl nur durch vergleichende Experimente Klarheit geschaffen werden.

^{a)} Jetzige Adresse: Schering Aktiengesellschaft, Postfach 1540, D-4709 Bergkamen.

^{b)} Anmerkung bei der Korrektur (7.9.1987): Nach Abfassung des Manuskripts sind noch einige wichtige Beiträge erschienen: ^{a)} W. R. Roush, A. P. Essensfeld, J. S. Warmus, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2447. — ^{b)} A. Guy, M. Lemaire, Y. Graillot, M. Negre, J. P. Guette, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2969. — ^{c)} D. Craig, *Chem. Soc. Rev.* **16** (1987) 187.

Cyclopentenone Derivates, XII¹⁾. — Studies on the Stereoselectivity of Intramolecular Cycloadditions

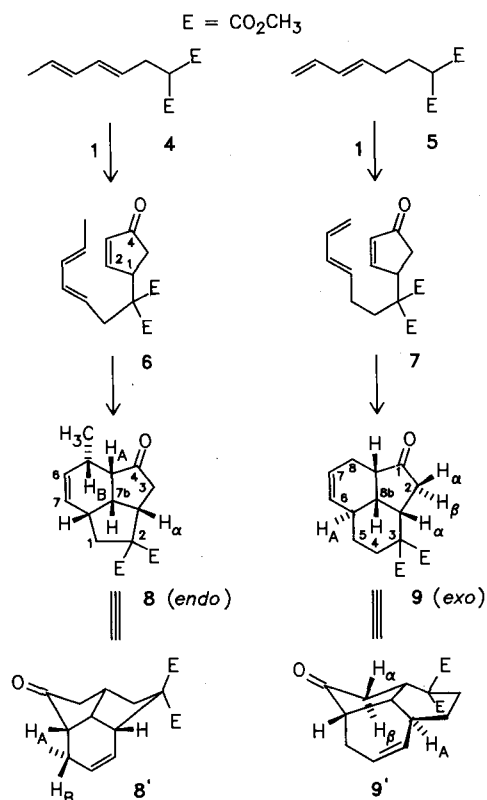
Chemical as well as stereochemical results of intramolecular cycloadditions in the cyclopentenone series are shown to depend very strongly on the nature of the connecting unit. With linking carbon chains as in **6** and **7**, cycloaddition products **8** and **9** are formed with high but differing stereoselectivity, while the sulfur analogue **11** gives rise to a 1:1.4 mixture of stereoisomers **12** and **13**. Some stereoselective transformations of the cycloadducts are reported.



Hier trifft es sich nun gut, daß über unsere Michael-Additions-Eliminierungssequenz Cyclopentenone vom Typ **3** in großer Vielfalt ohne Mühe präpariert werden können, und wir haben daher die Diene **4**, **5**, **10** mit Standardmethoden dargestellt und durch konjugierte Addition an **1** in die Cyclopentenone **6**, **7**, **11** übergeführt.

Die Cycloaddition bei **6** und **7** verlief sowohl thermisch (Xylol) als auch Lewis-Säuren-katalysiert ($C_2H_5AlCl_2/CH_2Cl_2$) problemlos, wobei die katalytische Version bei Raumtemperatur stets die besseren Ausbeuten lieferte. In beiden Fällen wurde, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, mit ausgezeichneter Stereoselektivität ein definiertes Stereoisomeres kristallin erhalten (¹H-NMR; ¹³C-NMR).

Drastische Unterschiede in den Resonanzlagen und Kopplungskonstanten lösten jedoch sofort einen Verdacht auf unterschiedliche Produktkonfiguration aus. Während im intermolekularen Fall zwar generell der *endo*-Mechanismus operiert und dann zum Konfigurationstyp **8** führt, kann bei intramolekularer Reaktionsführung aus entropischen Gründen oder wegen nichtbindender Wechselwirkungen durchaus auch das *exo*-Produkt (s. z. B. **9**) gebildet werden⁵⁻⁸⁾. Grund genug also zu einer detaillierten Konfigurationsstudie. Nachdem über ein 400-MHz-2D-Spektrum (COSY) alle Protonen zugeordnet waren, ließ sich die Konfiguration **8** über ein NOE-Experiment mit dem allylischen Proton H_B



zweifelsfrei klären. Einstrahlung bei der Resonanz dieses Protons führt zu einem deutlichen NOE-Effekt beim Proton H_A (α -Carbonylproton), ein Befund, der nur bei der für das *endo*-Produkt charakteristischen *syn*-Koplanarität von H_A und H_B zu erwarten ist (s. 9). Im Gegensatz dazu legen die NOE-Experimente mit der Verbindung 9 die *exo*-Konfiguration nahe, denn hier wird ein kräftiger Effekt beim 5-Ring-Proton H _{β} sichtbar, wenn in die Resonanz des tertiären allylischen Protons H_A eingestrahlt wird. Ein Stereomodell des *exo*-Addukts 9 zeigt deutlich die enge räumliche Nachbarschaft dieser beiden Protonen. Mit einem so eklatanten, durch die Ringgröße bedingten Unterschied konfrontiert, haben wir beschlossen, um in diesem heiklen Punkt absolute Sicherheit zu haben, eine Röntgenstrukturanalyse des Kestesters 9 durchzuführen (s. exp. Teil).

Die ermittelte relative Konfiguration (s. Abb. 1) entspricht in allen Details den aus den Kernresonanzdaten herleitbaren Erwartungen. Wie auch bei anderen polycyclischen ungesättigten Systemen beobachtet man deutliche Schwankungen der Bindungslängen. Damit ist für 6 und 7 eine eindrucksvolle Abhängigkeit der Stereoselektivität von der Kettenlänge nachgewiesen, aber das thioanaloge Dien 11 belegt, daß auch die Qualität der Kette von erheblicher Bedeutung ist. Obwohl eine Sechsring-Brücke etabliert wird, liefert diese Thio-Verbindung im Gegensatz zum Analogon 7 ein nicht trennbares Gemisch der *exo*- und *endo*-Verbindungen 12 und 13 im Verhältnis 1:1.4. Da dieses Gemisch bei 160 °C (15 h) wie 200 °C (5 h) gleichermaßen gewonnen wird, unterstellen wir, daß es sich hier um den kinetisch kontrollierten Reaktionsabschluß handelt. In der Tat ändert sich das Verhältnis zu *exo:endo* = 1.4:1 (NMR-Analyse),

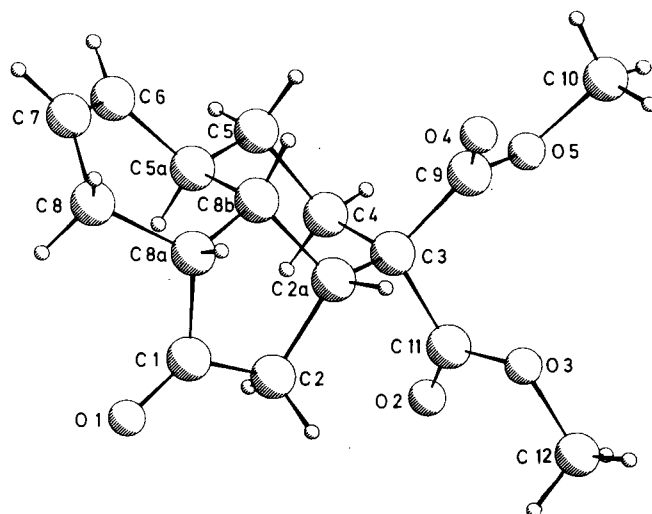
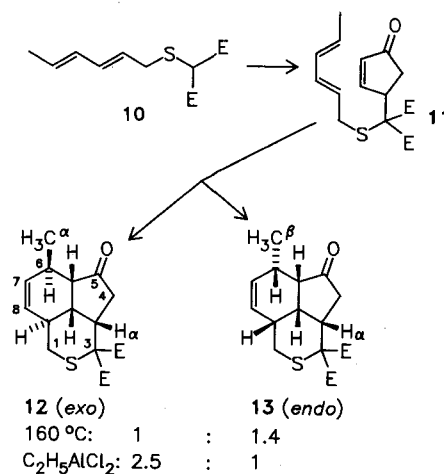


Abb. 1. Stereobild von 9

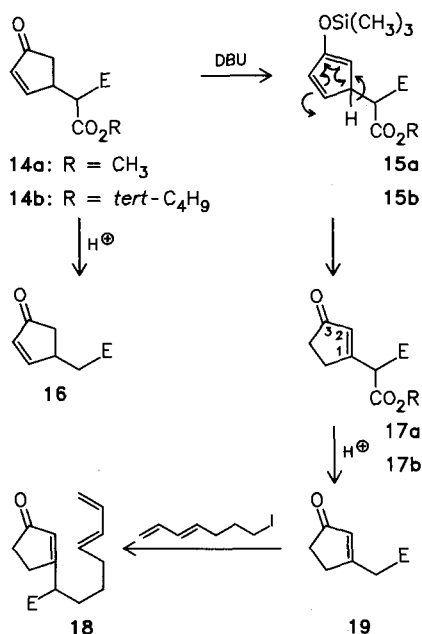
wenn 20 h auf 200 °C erhitzt wird. Noch deutlichere *exo*-Präferenz zeigt die Lewis-Säuren-katalysierte Cycloaddition, die ein 2.5:1-Verhältnis (NMR-Analyse) zugunsten der *exo*-Verbindung generiert. Ein Vergleich der Stereomodelle zeigt, daß in der *exo*-Verbindung 12 die in 13 feststellbare starke Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und α -ständiger Estergruppe aufgehoben ist, so daß höhere thermodynamische Stabilität für dieses Stereoisomere nahegelegt wird. Möglicherweise ist darin auch der Grund für die ausschließliche Bildung der *exo*-Verbindung 9 in der kompakteren carbocyclischen Serie zu sehen. Die konfigurative Zuweisung beider Verbindungen gelingt am leichtesten mit Hilfe der ¹³C-Resonanzlinie für die α - bzw. β -ständige Methylgruppe am Sechsring. Für 12 (*exo*) erscheint dieses Signal bei δ = 16.9 ppm, während es bei der *endo*-Verbindung 13 mit einem Wert von 23.1 ppm hohe Analogie zur *endo*-Verbindung 8 (22.9 ppm) zeigt.



Die Erklärung für diese unselektive Produktbildung muß wohl im größeren van-der-Waals-Radius des Schwefelatoms, vor allem aber in der größeren Bindungslänge (\approx 18%) der C–S-Bindung gesucht werden. Um auch die Möglichkeiten für intramolekulare Spirocyclisierungen zu

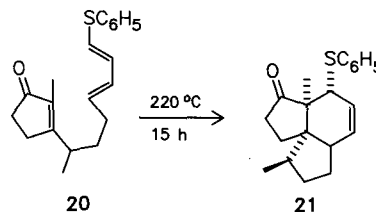
untersuchen, haben wir schließlich die Verbindung **18** angestrebt und waren der Meinung, daß sie leicht durch Alkylierung des Diesters **17** herstellbar sein sollte. Aus der bekannten Vorstufe **14a** kann **17a** durch protonenkatalysierte Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren, höher substituierten Olefin problemlos erhalten werden; alle Versuche jedoch, die ungesättigte Seitenkette durch Alkylierung einzuführen, schlugen fehl. Da schlechte Nucleophilie des aus **17a** hervorgehenden Anions die Erklärung für diesen Mißerfolg sein könnte, wurde ein Versuch gemacht, den Mono-*tert*-butylester **14b** durch protonenkatalysierte Ester-spaltung und Decarboxylierung unter den Reaktionsbedingungen direkt zu **19** zu isomerisieren. Obwohl diese Isomerisierung eine Standardreaktion der Cyclopentenonchemie ist und sie uns auch bisweilen als ungewünschter Prozeß Streiche gespielt hat^{11,12}), verläuft sie in diesem Fall höchst unbefriedigend. Zwar wird eine glatte Decarboxylierung registriert, aber es stellt sich ein sehr unbefriedigendes Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Estern **16** und **19** ein, an dem **19** nur ganz untergeordnet beteiligt ist.

Da die Isomerisierung der Cyclopentenone als 1,5-Wasserstoffverschiebung aus der korrespondierenden Enolform verstanden werden muß, haben wir eine milde Variante zum Tragen gebracht, die sich in verschiedenen Fällen in unserem Labor als äußerst nützlich erwiesen hat¹³). Man bereitet dazu *in situ* mit DBU und Chlortrimethylsilan den Silylenolether **15b**, dessen anschließende, bei der Aufarbeitung stattfindende Hydrolyse dann in guter Ausbeute das Isomerisierungsprodukt **17b** liefert. Protonenkatalysierte Esterabspaltung führt dann unter Decarboxylierung zu **19**.



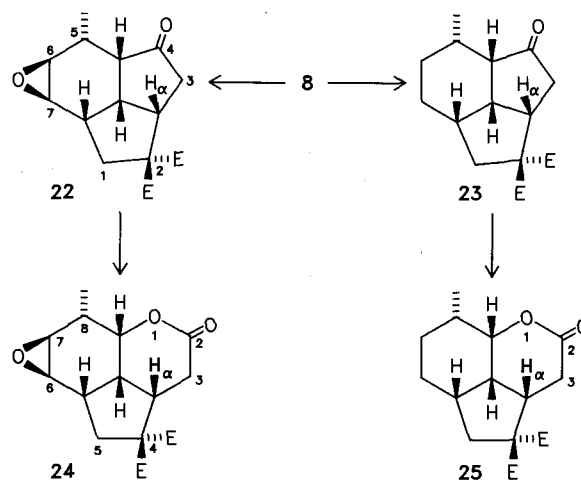
Die Alkylierung zu **18** konnte zunächst nur in schlechten Ausbeuten bewerkstelligt werden und wurde nicht weiter studiert, als sich herausstellte, daß **18** nicht zur intramolekularen Cycloaddition bewegt werden kann. Die Generierung des quartären Kohlenstoffatoms allein kann nicht der Grund für dieses negative Resultat sein, denn aus Kametanis

Laboratorium wurde kürzlich die Cyclisierung **20** → **21** mitgeteilt¹⁴).



Es fällt jedoch auf, daß die Reaktionsbedingungen drastisch sind und die Elektronendichte des 4π -Systems relativ hoch ist (Donor-Substituent). Es liegt also nahe, die Verbindungen vom Typ **18** bzw. entsprechende Analoga ebenfalls mit Donor-Substituenten auszustatten. Eine Problemstellung, der wir jetzt nachgehen.

Da der einfache Zugang zu **6** oder **7** und deren glatte Cycloaddition größere Mengen der Ketone **8** und **9** beschert, haben wir die eingangs an diese Verbindungen geknüpften Erwartungen an Hand des Tricyclus **8** überprüft.



Erwartungsgemäß erfolgt die Epoxidierung zu **22** mit ausgezeichneter Stereoselektivität und generiert ein einziges kristallines Epoxid von hoher Reinheit. Diese Transformation ist in zwei Stunden bei Raumtemperatur beendet. Läuft die Reaktion jedoch etwa 40 Stunden, so wird in nahezu quantitativer Ausbeute das Epoxy-Lacton **24** gebildet. Die Baeyer-Villiger-Umlagerung verläuft also in der Tat mit hoher Regioselektivität. Dieser Befund gilt auch für die leicht herstellbare Dihydro-Verbindung **23**, aus der ebenfalls exklusiv das Lacton **25** hervorgeht.

Diese Beobachtungen zusammen mit der Tatsache, daß **8** und **9** durch die Doppelbindung mit einer zweiten, selektiv manipulierbaren Sollbruchstelle ausgestattet sind und somit unter Fünfring- wie Sechsringspaltung zu definiert konfigurierten Folgeprodukten getrieben werden können, zeigen die hohe synthetische Flexibilität dieser Substanzen, die natürlich auch als enantiomerenreine Substanzen zugänglich sind, denn für **1** gibt es diverse enantioselective Synthesen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Wi 206/36-4) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für großzügige Förderung dieser Untersuchungen sehr dankbar.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: *UV-Spektren* (UV): Beckman-Spektrometer 3600. Als Lösungsmittel diente Methanol. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima λ_{\max} sind in nm angegeben. – *IR-Spektren* (IR): Perkin-Elmer 457 und Perkin-Elmer 580. Die Angabe der Wellenzahlen charakteristischer Banden erfolgt in cm^{-1} . Die Aufnahmebedingungen sind jeweils angegeben. – *$^1\text{H-NMR}$ -Spektren* ($^1\text{H-NMR}$): 60-MHz-Spektren wurden mit dem EM 360 der Firma Varian, 90-MHz-Spektren mit dem WH 90 der Firma Bruker gemessen. Die Aufnahme von 200-MHz-Spektren erfolgte an einem WP-200-SY-Gerät der Firma Bruker. Die Messung von 400-MHz-Spektren erfolgte an einem Bruker-WM-400-Spektrometer bei der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung in Braunschweig-Stöckheim. Tetramethylsilan diente als interner Standard, die chemische Verschiebung ist in dimensionslosen δ -Werten, die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Die elektronisch integrierten Protonenzahlen wurden in eckigen Klammern aufgeführt. Die Multiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, tr = Triplett, q = Quartett, qi = Quintett, dd = Doppeldublett, trd = in Dubletts aufgespaltenes Triplett usw., m = Multiplett. Sofern keine Angabe erfolgte, wurde die Messung mit einem WH-90-Gerät durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel ist jeweils angegeben. – *$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren* ($^{13}\text{C-NMR}$): Spektrometer der Firma Bruker WP 80, WP 200 SY und WM 400 (GBF, Braunschweig-Stöckheim). Als Lösungsmittel diente jeweils CDCl_3 , Tetramethylsilan wurde als interner Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten angegeben. Die Multiplizitäten beziehen sich auf das CW-Spektrum. – *Massenspektren und MS-Hochauflösungen* (MS): MAT 312 der Firma Finnigan. Das Ionisierungspotential betrug 70 eV, die zur Verdampfung der Proben benötigte Temperatur ist jeweils angegeben. Der GBF danken wir für die Messung von EI- und CI-Spektren. Die relative Peakhöhe ist jeweils in % angegeben. – *Elementaranalysen* wurden im analytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem CHN-Rapid-Gerät der Firma Heraeus erstellt. – *Schmelzpunkte* wurden mittels eines Heitzschmikroskops bestimmt und sind nicht korrigiert. – Für die *Dünnschicht-Chromatographie* wurden DC-Karten der Firmen Macherey-Nagel und Riedel-de Haën mit Fluoreszenzindikator (254 nm) verwendet. – *Flash-Chromatographien* wurden an Kieselgel der Korngröße 30–60 μm der Firma Baker durchgeführt. Das Laufmittel ist jeweils angegeben. *Lösungsmittel*: THF, Glyme und Diethylether wurden jeweils vor Gebrauch frisch über Natrium destilliert, wobei Benzophenon als Indikator für Wasser- und Sauerstofffreiheit diente.

Röntgenstrukturanalyse von 9: Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens-Stoe, AED 2). Zur Strukturaufklärung wurde das Programmpaket STRUCSY verwendet*. Die Elementarzelle wurde mit 57 Reflexen verfeinert, die Struktur mit Direkten Methoden gelöst und eine anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome durchgeführt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die wesentlichen Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tab. 1 festgehalten. Die ermittelten Atomkoordinaten sowie die Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2 bis 4 aufgeführt.

(2,4-Hexadienyl) (4-oxo-2-cyclopenten-1-yl)malonsäure-dimethylester (**6**): 830 mg (7.13 mmol) Kalium-*tert*-butylat suspendierte

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52460, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von **9**

Raumgruppe: $P\bar{1}-C_1^1$. – *Gitterkonstanten*: $a = 825.0(9)$ pm, $b = 987.1(8)$ pm, $c = 994.1(8)$ pm, $\alpha = 108.70(6)^\circ$, $\beta = 102.35(8)^\circ$, $\gamma = 101.46(7)^\circ$. – *Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle*: 2. – *Dichte (berechnet)*: 1.354 (gcm^{-3}). – *Kristallgröße*: $0.1 \times 0.1 \times 0.2$ mm³. – *Strahlung, Monochromator*: Mo- K_α ($\lambda = 71.069$ pm), Graphit. – *Meßbereich*: $3.0^\circ < 2\Theta < 70.0^\circ$. – *Abtastung, Abtastbreite*: $\omega/2\Theta$ -scan, $2^\circ + 0.006 \cdot \tan \Theta$. – *min./max. Meßzeit pro Reflex*: 28 s/67 s. – *Gemessene Reflexe*: 9170. – *Symmetrieunabhängige Reflexe*: 6294, davon 4036 mit $F \geq 3\sigma F$. – $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 6.45\%$. – $R_w = \Sigma \sqrt{w} ||F_o| - |F_c|| / \Sigma \sqrt{w} |F_o| = 5.18\%$.

Tab. 2. Atom- ($\times 10^4$) und thermische Parameter^{a)} [pm^2] von **9** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstellen

Atom	x/a	y/b	z/b	U_{eq}
C1	6242 (2)	6012 (2)	8467 (2)	353
C2	6140 (2)	4447 (1)	8425 (2)	320
C2a	7837 (2)	4193 (1)	8136 (2)	265
C3	7791 (2)	2546 (1)	7330 (2)	271
C4	6800 (2)	1942 (1)	5663 (2)	333
C5	7432 (2)	2974 (2)	4901 (2)	357
C5a	7224 (2)	4508 (1)	5655 (2)	310
C6	7630 (2)	5634 (2)	4955 (2)	407
C7	7843 (2)	7068 (2)	5706 (2)	449
C8	7689 (2)	7661 (2)	7239 (2)	456
C8a	7855 (2)	6611 (1)	8093 (2)	325
C8b	8300 (2)	5193 (1)	7291 (2)	284
C9	6932 (2)	1613 (1)	8092 (2)	318
C10	7297 (2)	1186 (2)	331 (2)	495
C11	9664 (2)	2471 (1)	7546 (2)	300
C12	1413 (2)	847 (2)	7129 (2)	442
O1	5196 (2)	6670 (1)	8739 (2)	570
O2	944 (1)	3507 (1)	8164 (1)	445
O3	9701 (1)	1058 (1)	6935 (1)	393
O4	5489 (1)	786 (1)	7603 (1)	489
O5	7994 (1)	1889 (1)	9425 (1)	409

a) Die äquivalenten Temperaturfaktoren sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors der Form: $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} \dots)]$.

Tab. 3. Bindungslängen [pm] von **9** mit Standardabweichungen (in Klammern)

C1 – C2	151,7 (2)	C5a – C8b	152,6 (2)
C1 – C8a	151,6 (2)	C6 – C7	132,6 (3)
C1 – O1	120,3 (2)	C7 – C8	149,1 (3)
C2 – C2a	153,9 (2)	C8 – C8a	154,5 (2)
C2a – C3	155,3 (2)	C8a – C8b	153,1 (2)
C3 – C4	153,7 (2)	C9 – O4	119,7 (2)
C3 – C9	153,0 (2)	C9 – O5	133,2 (2)
C3 – C11	153,4 (2)	C10 – O5	144,5 (2)
C4 – C5	152,8 (2)	C11 – O2	119,5 (2)
C5 – C5a	152,2 (2)	C11 – O3	134,1 (2)
C5a – C6	150,9 (2)	C12 – O3	144,9 (2)

man in 10 ml wasserfreiem Ethylenglycoldimethylether, kühlte auf 0°C und fügte dann 1.5 g (7.13 mmol) 2,4-Hexadienylmalonsäure-dimethylester hinzu. Nach 1 h bei 0°C fügte man eine Lösung von 0.9 g (6.53 mmol) 4-Acetoxy-2-cyclopenten-1-on (**1**), gelöst in 10 ml

Tab. 4. Bindungswinkel [°] von **9** mit Standardabweichungen (in Klammern)

C2 - C1 - C8a	109,3 (1)	C5a - C6 - C7	120,1 (2)
C2 - C1 - O1	125,4 (1)	C6 - C7 - C8	123,5 (2)
C8a - C1 - O1	124,4 (2)	C7 - C8 - C8a	114,4 (2)
C1 - C2 - C2a	104,2 (1)	C1 - C8a - C8	115,3 (2)
C2 - C2a - C3	116,3 (1)	C1 - C8a - C8b	103,1 (1)
C2 - C2a - C8b	104,0 (1)	C8 - C8a - C8b	115,3 (1)
C3 - C2a - C8b	113,3 (1)	C2a - C8b - C5a	112,4 (1)
C2a - C3 - C4	111,9 (1)	C2a - C8b - C8a	103,1 (1)
C2a - C3 - C9	107,7 (1)	C5a - C8b - C8a	109,8 (1)
C2a - C3 - C11	108,3 (1)	C3 - C9 - O4	125,6 (2)
C4 - C3 - C9	110,5 (2)	C3 - C9 - O5	110,5 (1)
C4 - C3 - C11	110,3 (1)	O4 - C9 - O5	123,7 (1)
C9 - C3 - C11	108,1 (1)	C3 - C11 - O2	126,2 (1)
C3 - C4 - C5	112,5 (1)	C3 - C11 - O3	110,8 (1)
C4 - C5 - C5a	109,4 (1)	O2 - C11 - O3	123,0 (1)
C5 - C5a - C6	116,7 (2)	C11 - O3 - C12	115,5 (1)
C5 - C5a - C8b	110,4 (1)	C9 - O5 - C10	116,6 (2)
C6 - C5a - C8b	108,7 (1)		

wasserfreiem Ethylenglycoldimethylether, hinzu und rührte 15 h bei Raumtemp. Zur Aufarbeitung goß man in 30 ml 1 N HCl und extrahierte mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, nach Filtration i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie (Ether) gereinigt und lieferte 1.02 g (54%) eines farblosen Öls, das bei 160°C/0.1 Torr unter Zersetzung siedete. Die Substanz erwies sich jedoch nach der Chromatographie als für die Weiterverarbeitung hinreichend rein. — IR (CHCl₃): $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$, 1715, 1675, 1588, 990. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.73$ (d, $J = 6$ Hz, 3H), 2.23 (dd, $J = 3.5$ Hz, $J = 19$ Hz, 1H), 2.60 (dd, $J = 6$ Hz, $J = 19$ Hz, 1H), 2.71 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.5–3.7 (m, 1H), 5.1–6.2 (m, 4H), 6.16 (dd, $J = 2$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H), 7.77 (dd, $J = 2.5$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H). — MS (20°C): m/z (%) = 292 (4, M⁺), 211 (23), 81 (100), 79 (64), 65 (19), 59 (24), 41 (26).

C₁₆H₂₀O₅ (292.1) Ber. C 65.79 H 6.90 Gef. C 65.43 H 6.93
Ber. 292.1311 Gef. 292.1310 (MS)

(2 α ,4 α ,5 β ,7 α ,7 β) -2,2a,3,4,4a,5,7a,7b-Octahydro-5-methyl-4-oxo-1H-cyclopenta[cd]inden-2,2-dicarbonensäure-dimethylester (**8**): a) *Thermisch*: 520 mg (1.78 mmol) des Cyclopentenons **6** erhitzte man in 5 ml wasserfreiem Xylol 20 h unter Rückfluß. Nach Verdampfen des Solvens reinigte man durch Flash-Chromatographie (Ether) und erhielt 170 mg (32%) weiße Kristalle; Schmp. 83°C (Petrolether).

b) *Katalytisch*: 584 mg (2 mmol) des Cyclopentenons **6**, gelöst in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid, versetzte man mit einer Lösung von 0.5 ml Ethylaluminiumdichlorid in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid und ließ die Mischung 24 h bei Raumtemp. stehen. Nach Eingießen in 1 N HCl wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Als Rückstand gewann man weiße Kristalle vom Schmp. 83°C (Petrolether); Ausb. 330 mg (55%). — IR (CHCl₃): $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$, 1730, 1615, 908. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (d, $J =$

7.4 Hz, 3H), 1.65 (dd, $J = 13$ Hz, $J = 12$ Hz, 1H), 1.74 (dd, $J = 19$ Hz, $J = 8$ Hz, 1H), 1.87 (m, 1H), 2.20 (dd, $J = 7$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H), 2.25 (ddd, $J = 11$ Hz, $J = 7$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H), 2.45 (m, 1H), 2.53 (ddd, $J = 19$ Hz, $J = 10$ Hz, $J = 1$ Hz, 1H), 2.97 (dd, $J = 12$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H), 3.56 (ddd, $J = 10$ Hz, $J = 8$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 5.51 (d, tr, $J = 9$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.91 (d, tr, $J = 9$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1H). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 218.1$ (s), 172.4 (s), 171.0 (s), 135.2 (d), 127.8 (d), 64.3 (s), 54.6 (d), 52.9 (q), 52.4 (q), 50.0 (d), 41.4 (d), 40.7 (tr), 39.9 (d), 38.8 (tr), 30.3 (d), 22.9 (q). — MS (40°C): m/z (%) = 292 (6, M⁺), 86 (65), 84 (100), 59 (13).

C₁₆H₂₀O₅ (292.1) Ber. C 65.79 H 6.90 Gef. C 65.49 H 6.95
Ber. 292.1311 Gef. 292.1335 (MS)

(3,5-Hexadienyl)(4-oxo-2-cyclopenten-1-yl)malonsäure-dimethylester (**7**): 1.32 g (11.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 2.5 g (11.8 mmol) 3,5-Hexadienylmalonsäure-dimethylester wurden, wie unter **6** angegeben, mit 1.50 g (10.61 mmol) Acetoxycyclopentenon **1** in Ethylenglycoldimethylether umgesetzt. Nach Aufarbeitung, wie dort beschrieben, und Flash-Chromatographie (Ether/Petrolether, 1:2) gewann man 2.08 g (67%) **7** als farbloses zähes Öl (Destillation unter Zers. bei 160°C/0.1 Torr). — IR (CHCl₃): $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$, 1720, 1590, 1010, 995, 910. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.76$ (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.18 (dd, $J = 5.5$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.6–4.9 (m, 5H), 3.75 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.66 (m, 1H), 2.54 (dd, $J = 19$ Hz, $J = 6$ Hz, 1H), 2.24 (dd, $J = 19$ Hz, $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.06 (m, 4H). — MS (20°C): m/z (%) = 292 (12, M⁺), 212 (49), 180 (58), 153 (37), 132 (36), 80 (100), 79 (34).

C₁₆H₂₀O₅ (292.1) Ber. C 65.79 H 6.90 Gef. C 65.50 H 6.87
Ber. 292.1311 Gef. 292.1310 (MS)

(2 α ,5 α ,8 α ,8 β) -1,2,2a,3,4,5,5a,8,8a,8b-Decahydro-1-oxo-3,3-acenaphthylendicarbonensäure-dimethylester (**9**): Die intramolekulare Cycloaddition wurde mit 150 mg (0.51 mmol) **7**, wie bei **8** beschrieben, durchgeführt. — a) *Thermisch*: Ausb. 70 mg (47%).

b) *Katalytisch*: Ausb. 80 mg (60%); nach Kristallisation aus Petrolether erhielt man weiße Kristalle; Schmp. 143°C (Petrolether). — IR (CHCl₃): $\nu = 1733 \text{ cm}^{-1}$, 1610. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.60$ (m, 1H), 5.54 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.21 (ddd, $J = 12$ Hz, $J = 9$ Hz, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.53 (ddd, $J = 10$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1H), 2.48 (d, m, $J = 19$ Hz, 1H), 2.35–2.22 (m, 3H), 2.19 (dd, tr, $J = 19$ Hz, $J = 9$ Hz, $J = 1$ Hz, 1H), 2.02 (dd, $J = 19$ Hz, $J = 12$ Hz, 1H), 2.00 (tr, d, $J = 13$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H), 1.75 (d, q, $J = 13$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H), 1.47 (m, 1H), 1.11 (q, d, $J = 13$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 216.8$ (s), 171.6 (s), 171.0 (s), 130.6 (d), 126.6 (d), 56.1 (s), 52.8 (q), 52.6 (q), 49.5 (d), 41.2 (d), 37.7 (d), 36.7 (tr), 32.5 (d), 27.6 (tr), 26.8 (tr), 21.9 (tr). — MS (20°C): m/z (%) = 292 (1, M⁺), 136 (100), 133 (41), 121 (64), 119 (51), 107 (35), 105 (35), 93 (37), 91 (46).

C₁₆H₂₀O₅ (292.1) Ber. C 65.79 H 6.90 Gef. C 65.74 H 6.92
Ber. 292.1311 Gef. 292.1318 (MS)

(2,4-Hexadienylthio)malonsäure-dimethylester (**10**): 510 mg (4.8 mmol) Thioglycolsäure-methylester wurden zusammen mit 680 mg Diisopropylethylamin (Hünig-Base; 5.5 mmol) in 5 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und auf 0°C gekühlt. Man fügte dann bei 0°C eine Lösung von 770 mg (4.8 mmol) 2,4-Hexadienylbromid in 5 ml wasserfreiem Dioxan hinzu, rührte noch 2 h bei Raumtemp. und versetzte dann mit Wasser, bis sich eine klare Lösung bildete. Man extrahierte mit Ether, wusch die vereinigten Etherphasen mit gesätt. Natriumchloridlösung und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Verdampfen des Solvens i. Vak. reinigte man durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Ether, 2:1) und erhielt auf diese

Weise 800 mg (4.31 mmol) (90%) einer einheitlichen öligen Verbindung, die sofort zusammen mit 600 mg (5.31 mmol) Cyanameisensäure-methylester in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und nach Abkühlung auf -78°C mit 3 ml 1.6 N Lithiumdiisopropylamid (THF) versetzt wurde. Man ließ dann langsam auf Raumtemp. kommen und säuerte nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) mit 1 N HCl an, extrahierte mit Ether und wusch die vereinigten Etherphasen mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Verdampfen des Solvens i. Vak. reinigte man durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Ether, 4:1) und gewann 546 mg (53%) eines farblosen Öls, das sich beim Destillieren zersetzte. — IR (CHCl_3): $\nu = 1750\text{ cm}^{-1}$, 1740, 1660, 1310, 1270, 991. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.3$ (m, 4H), 4.15 (s, 1H), 3.78 (s, 6H), 3.35 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.76 (d, $J = 6$ Hz, 3H). — MS (20°C): m/z (%) = 244 (1, M^+), 113 (35), 81 (100), 79 (66).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (244.2) Ber. C 54.11 H 6.60 Gef. C 53.97 H 6.67

(2,4-Hexadienylthio)(4-oxo-2-cyclopenten-1-yl)malonsäure-dimethylester (**11**): 667 mg (27.3 mmol) des Malonesters **10** und 383 mg (27.3 mmol) Acetoxycyclopentenon **1** löste man in 5 ml wasserfreiem Toluol und fügte 377 mg (27.3 mmol) fein pulverisiertes Kaliumcarbonat hinzu. Man gab dann eine Spatelspitze 18-Krone-6 hinzu und rührte 15 h unter Stickstoff. Anschließend wurde in 1 N HCl gegossen, mit Ether extrahiert und das Solvens nach Trocknen mit Magnesiumsulfat i. Vak. verdampft. Nach Flash-Chromatographie gewann man 618 mg (70%) eines zähen Öls, das nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte. — IR (CHCl_3): $\nu = 1735\text{ cm}^{-1}$, 1730, 1720, 990, 910. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (dd, $J = 6$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.22 (dd, $J = 6$ Hz, $J = 2$ Hz, 1H), 6.4–5.3 (m, 4H), 3.77 (s, 6H), 3.39 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 2.51 (d, $J = 5$ Hz, 2H), 1.74 (d, $J = 6$ Hz, 3H). — MS (20°C): m/z (%) = 324 (1, M^+), 212 (9), 153 (12), 113 (58), 81 (100), 79 (57).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (324.1) Ber. 324.1032 Gef. 324.1030 (MS)

Da keine destillative Reinigung möglich war, konnten bei der Verbrennungsanalyse keine befriedigenden Daten gewonnen werden.

(3 α ,5 α ,6 α ,8 α ,8 β)-3,3a,4,5,5a,6,8a,8b-Octahydro-6-methyl-5-oxo-1H-cyclopenta[de]-2-benzothiopyran-3,3-dicarbonensäure-dimethylester (**12/13**): 1.00 g (3.09 mmol) des Cyclopentenons **11** wurden in 20 ml entgastem, wasserfreiem Acetonitril im Autoklaven (Glaseinsatz!) 15 h auf 160°C erhitzt. Anschließend verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak. im Kugelrohr und chromatographierte den sehr zähen öligen Rückstand. Mit Petrolether/Ether (2:1) wurden 650 mg (65%) des Stereoisomeregemisches **12/13** eluiert. — IR (CHCl_3): $\nu = 1733\text{ cm}^{-1}$, 1270. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta_{12} = 5.86$ (d, tr, $J = 9$ Hz, $J = 2.7$ Hz, 1H), 5.71 (d, tr, $J = 9$ Hz, $J = 3$ Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 1.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H); $\delta_{13} = 5.53$ (d, tr, $J = 9.5$ Hz, $J = 2.1$ Hz), 5.45 (d, tr, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz), 3.82 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 1.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H). Für beide Stereoisomere $\delta = 3.5$ –1.6 (m, 18H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta_{12} = 217.2$ (s), 169 (s), 168.1 (s), 136.6 (d), 137.7 (d), 59.7 (s), 53.9 (d), 53.3 (q), 53.0 (q), 43.0 (tr), 37.7 (d), 37.3 (d), 31.4 (d), 29.6 (tr), 27.0 (d), 16.9 (q); $\delta_{13} = 214.5$ (s), 169.4 (s), 167.9 (s), 133.8 (d), 128.3 (d), 58.5 (s), 58.2 (s), 53.3 (q), 53.2 (q), 38.7 (d), 38.2 (d), 36.5 (tr), 33.1 (d), 30.4 (tr), 27.2 (d), 23.1 (q). — MS (20°C): m/z (%) = 324 (50, M^+), 292 (21), 264 (39), 105 (100), 91 (50).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}$ (324.1) Ber. 324.1032 Gef. 324.1031 (MS)

Da wegen der Stereoisomerie keine Kristallisation möglich war, wurde das **12/13**-Gemisch mit *m*-Chlorperbenzoesäure zur Charak-

terisierung in ein kristallines Sulfoxid übergeführt; Schmp. 130 – 136°C (Aceton).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ (340.1) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.42 H 5.89 Ber. 340.0981 Gef. 340.0994 (MS)

(3-Oxo-1-cyclopenten-1-yl)malonsäure-dimethylester (**17a**): 380 mg **14a** wurden in 5 ml gesätt. methanolischer Salzsäure gelöst und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Eingießen in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, Extraktion mit Ether und Verdampfen des Solvens konnten 190 mg (50%) des Diesters **17a** durch Chromatographie gewonnen werden; farbloses Öl. — IR (CHCl_3): $\nu = 1755\text{ cm}^{-1}$, 1745, 1718, 1622. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.23$ (m, 1H), 4.55 (s, 1H), 3.80 (s, 6H), 2.80 (m, 2H), 2.45 (m, 2H). — MS (20°C): m/z (%) = 212 (32, M^+), 180 (44), 125 (87), 124 (100), 59 (56).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (212.1) Ber. 212.0685 Gef. 212.0685 (MS)

(3-Oxo-1-cyclopenten-1-yl)essigsäure-methylester (**19**): 2.39 g (8.92 mmol) des bekannten¹⁴⁾ Malonesters **14b** löste man zusammen mit 2.42 g (22.3 mmol) Chlortrimethylsilan unter Stickstoff in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und tropfte dann bei 0°C eine Lösung von 2.71 g (17.84 mmol) Diazabicycloundecen in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran hinzu. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte noch 2 h, goß dann in 1 N HCl und extrahierte mit Ether. Nach dem Verdampfen des Solvens i. Vak. löste man den Rückstand in einer Mischung aus 10 ml Trifluoressigsäure und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff, ließ 15 h bei Raumtemp. stehen, verdampfte dann das Solvens i. Vak. und behandelte den verbleibenden Rückstand zur Nachveresterung 5 h mit 3proz. methanolischer Schwefelsäure. Anschließend wurde in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung eingegossen, mit Ether extrahiert, das Solvens i. Vak. verdampft und der Rückstand im Kugelrohr bei $120^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr destilliert. — IR (CHCl_3): $\nu = 1735\text{ cm}^{-1}$, 1710, 1620. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.09$ (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.42 (s, 2H), 2.6–2.8 (m, 2H), 2.5–2.3 (m, 2H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.21 H 6.48

2-(3-Oxo-1-cyclopenten-1-yl)-6,8-nonadiensäure-methylester (**18**): 300 mg (1.95 mmol) des Ketoesters **19** und 864 mg (3.90 mmol) 4,6-Heptadienylidiodid wurden zusammen mit 660 mg (1.95 mmol) Tetrabutylammonium-dihydrogenphosphat in 8 ml Methylenchlorid gelöst. Man fügte eine Lösung von 156 mg (3.90 mmol) Natriumhydroxid in 5 ml Wasser hinzu und rührte dann 90 min kräftig bei Raumtemp. Nach Trennung der Phasen wurde das Wasser noch mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert, und die vereinigten Methylenchloridphasen wurden mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Verdampfen des Solvens i. Vak. und Chromatographie gewann man 155 mg (32%) **18** als farbloses Öl. — IR (CHCl_3): $\nu = 1740\text{ cm}^{-1}$, 1710, 1617, 1010, 910. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.30$ (d, tr, $J = 16.5$ Hz, $J = 10$ Hz, 1H), 6.08 (m, 1H), 6.06 (m, 1H), 5.65 (m, 1H), 5.05 (m, 2H), 3.73 (s, 3H), 3.48 (m, 1H), 2.63 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.3–1.6 (m, 6H). — MS (20°C): m/z (%) = 248 (22, M^+), 167 (18), 109 (54), 91 (46), 81 (65), 80 (51), 79 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (248.1) Ber. 248.1413 Gef. 248.1413 (MS)

Da alle Cyclisierungsversuche mit diesem Dien fehlschlagen, wurde eine Optimierung des Alkylierungsschrittes und eine weitergehende Charakterisierung von **18** unterlassen.

(2 α ,4 α ,5 β ,6 α ,7 α ,7 β)-6,7-Epoxydecahydro-5-methyl-4-oxo-1H-cyclopenta[cd]inden-2,2-dicarbonensäure-dimethylester (**22**): 420 mg (1.44 mmol) des tricyclischen Ketons **8**, in 8 ml wasserfreiem Methylenchlorid, versetzte man bei Raumtemp. mit 342 mg (1.58 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure und 1 g Natriumhydrogencarbonat. Nach 2 h (DC-Kontrolle) wurde in gesätt. Natriumhydrogencar-

bonatlösung eingegossen und mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Verdampfen des Solvens i. Vak. chromatographierte man den Rückstand und erhielt mit Petrolether/Ether (3:1) 250 mg (56%) weiße Kristalle, Schmp. 94°C (Ether). — IR (CHCl₃): ν = 1745 cm⁻¹, 1735. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.7–3.3 (m, 1H), 3.30 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 2.99 (d, J = 4.5 Hz, J = 2.2 Hz, 1H), 2.9–2.2 (m, 4H), 2.01 (m, 1H), 1.9–1.4 (m, 3H), 1.25 (d, J = 7.5 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 216.3 (s), 172.0 (s), 170.8 (s), 63.3 (s), 56.1 (d), 53.5 (d), 52.9 (q), 52.5 (d), 52.48 (q), 43.9 (d), 40.6 (d), 40.1 (d), 38.8 (tr), 37.7 (tr), 27.4 (d), 20.6 (q). — MS (20°C): m/z (%) = 308 (8, M⁺), 280 (67), 248 (47), 145 (56), 91 (100).

C₁₆H₂₀O₆ (308.1) Ber. C 62.38 H 6.54 Gef. C 62.70 H 6.63
Ber. 308.1260 Gef. 308.1259 (MS)

Wurden bei dieser Reaktion 700 mg *m*-Chlorperbenzoesäure verwendet und wurde 40 h bei Raumtemp. umgesetzt, so erhielt man bei analoger Aufarbeitung das Lacton **24** in 80proz. Ausb.

(3 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 β ,8 α ,8 β)-6,7-Epoxy-decahydro-8-methyl-2-oxo-2H-cyclopenta[de]-1-benzopyran-4,4-dicarbonsäure-dimethylester (**24**): Weiße Kristalle, Schmp. 121°C (Ether). — IR (KBr): ν = 1748 cm⁻¹, 1735. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.04 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.42 (d, J = 4 Hz, 1H), 3.12 (tr, J = 4 Hz, 1H), 2.9–2.2 (m, 7H), 1.72 (tr, J = 12.5 Hz, 1H), 1.20 (d, J = 7.5 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 172.6 (s), 171.8 (s), 171.6 (s), 78.4 (d), 64.3 (s), 54.8 (d), 54.2 (d), 53.5 (q), 53.1 (q), 38.1 (d), 37.4 (d), 37.0 (tr), 36.8 (d), 34.4 (d), 31.9 (tr), 15.7 (q). — MS (180°C): m/z (%) = 324 (1.3, M⁺), 323 (9), 309 (64), 306 (18), 219 (60), 218 (57), 205 (84), 137 (59), 113 (60), 91 (73), 59 (100), 41 (81).

C₁₆H₂₀O₇ (324.3) Ber. C 59.25 H 6.22 Gef. C 59.22 H 6.07

(2 α ,4 α ,5 β ,7 α ,7 β)-Decahydro-5-methyl-4-oxo-1H-cyclopenta[cd]inden-2,2-dicarbonsäure-dimethylester (**23**): 510 mg (1.75 mmol) des Tricyclus **8** hydrierte man in 20 ml Ethanol nach Zusatz von 50 mg eines 10proz. Palladium-/BaSO₄-Katalysators. Nach 4 h wurde filtriert und das Solvens i. Vak. verdampft. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum gewann man 510 mg (99%) der Dihydroverbindung **23** als farbloses Öl. — IR (CHCl₃): ν = 1735 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 3.74 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.7–1.1 (m, 13H), 1.06 (d, J = 7.3 Hz, 3H). — MS (20°C): m/z (%) = 294 (10, M⁺), 266 (63), 251 (39), 105 (66), 91 (100).

C₁₆H₂₂O₅ (294.1)

Oxidierete man diese Verbindung wie unter **24** angegeben, so erhielt man das Lacton **25** in 68proz. Ausb.

(3 α ,5 α ,8 β ,8 α ,8 β)-Decahydro-8-methyl-2-oxo-2H-cyclopenta[de]-1-benzopyran-4,4-dicarbonsäure-dimethylester (**25**): Weiße Kristalle, Schmp. 104°C (Ether). — IR (CHCl₃): ν = 1735 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 4.33 (s, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 2.9–1.2 (m, 12H), 1.03 (d, J = 7.5 Hz, 3H). — ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 172.3 (s), 171.3 (s), 170.5 (s), 79.5 (s), 63.5 (s), 52.8 (q), 52.5 (q), 41.6 (d), 39.9 (tr), 38.8 (d), 37.7 (d), 32.2 (d), 30.9 (tr), 26.9 (tr), 25.1 (tr), 16.6 (q). — MS (70°C): m/z (%) = 310 (5, M⁺), 292 (18), 264 (48), 250 (93), 232 (70), 204 (100), 91 (61).

C₁₆H₂₂O₆ (310.1) Ber. C 61.92 H 7.15 Gef. C 61.92 H 7.12
Ber. 310.1416 Gef. 310.1415 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 50557-37-4 / 4: 110027-79-7 / 5: 110027-80-0 / 6: 110027-66-2 / 7: 110027-67-3 / 8: 110027-68-4 / 9: 110027-69-5 / 10: 110027-70-8 / 11: 110027-71-9 / 12: 110027-72-0 / 12/13 (Sulfoxid-Gemisch): 110027-82-2 / 13: 110114-73-3 / 14a: 110027-73-1 / 14b: 110027-65-1 / 17a: 29850-21-3 / 18: 110027-74-2 / 19: 29850-20-2 / 22: 110027-75-3 / 23: 110027-76-4 / 24: 110027-77-5 / 25: 110027-78-6 / Thioglycolsäure-methylester: 2365-48-2 / 2,4-Hexadienylbromid: 63072-78-6 / 4,6-Heptadienylidiod: 110027-81-1

¹ Mitteilung XI: H.-J. Knölker, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 465.

² M. Harre, P. Raddatz, R. Walenta, E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* **94** (1982) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 480.

³ K.-H. Marx, P. Raddatz, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 474.

⁴ H.-J. Bertram, M. Jansen, K. Peters, A. Meier, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 456.

⁵ W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 10.

⁶ E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1.

⁷ A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1983) 183.

⁸ S. M. Weinreb, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 16.

⁹ R. K. Boekman, D. M. Demko, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1789.

¹⁰ K. Fischer, S. Hünig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 325.

¹¹ Y. Köksal, V. Osterthun, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1300.

¹² M. Harre, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1437.

¹³ O. Petrov, *Dissertation*, Univ. Hannover, 1986.

¹⁴ I. Masataka, K. Akihiro, C. Masotoshi, F. Keiichiro, T. Kametani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 671.

[164/87]