

Polycyclische Verbindungen, XXV<sup>1)</sup>Neue Abwandlungen eines Pentamethylen-oxaquadricyclans  
Synthese von Azulen-Derivaten und eines SpirobutenolidsWerner Tochtermann<sup>a\*</sup>, Andreas Pahl<sup>a</sup>, Eva-Maria Peters<sup>b</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>a</sup>,  
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 23. September 1987

Die durch Silbertetrafluoroborat katalysierte Isomerisierung des aus Cycloheptanon leicht zugänglichen Oxaquadricyclans **1** führt in hoher Ausbeute zum Hydroxypentafulven **2**. Letzteres kann in ca. 30% Ausb. zum Azulencarbaldehyd **3a** dehydriert werden. Ausgehend von **3a** sind die Azulene **3b–3e** zugänglich. Rutheniumtetroxid-Oxidation von **2** führt zum Spirobutenolid **4**, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde. Mechanistische Aspekte der Folge **2** → **4** werden im Zusammenhang mit der von uns kürzlich beschriebenen Oxepinophan-Furanophan-Ringverengung diskutiert.

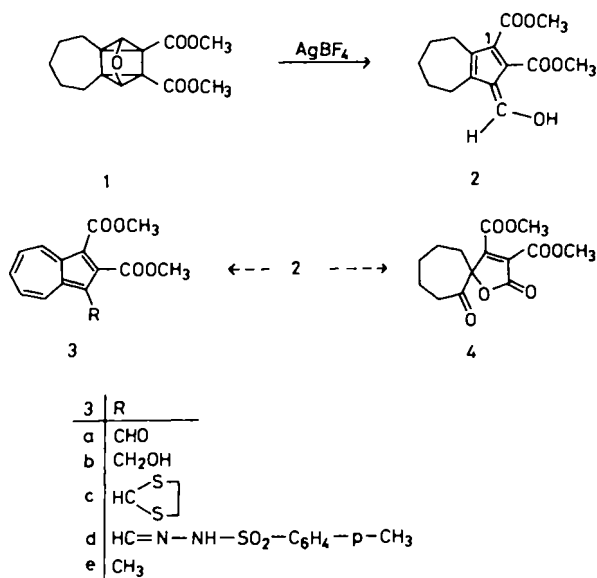
Polycyclic Compounds, XXV<sup>1)</sup>. — New Reactions of a Pentamethylene-oxaquadricyclane. — Synthesis of Azulene Derivatives and of a Spirobutenolide

The oxaquadricyclane **1**, which is readily available from cycloheptanone, gives the hydroxypentafulvene **2** in high yield by silver tetrafluoroborate catalyzed isomerisation. **2** can be dehydrogenated to give the azulene carbaldehyde **3a** in approximately 30% yield. The azulenes **3b–3e** are available from **3a** as starting material. Ruthenium tetroxide oxidation of **2** leads to the spirobutenolide **4**, the structure of which was established by X-ray structure analysis. Mechanistic aspects of the sequence **2** → **4** are discussed in terms of our recently reported oxepinophane-furanophane ring contraction.

In früheren Mitteilungen dieser<sup>1)</sup> und einer weiteren<sup>2)</sup> Serie haben wir über zahlreiche Synthesen berichtet, die über substituierte 3-Oxaquadricyclane<sup>3)</sup> als Zwischenprodukte verlaufen. Wir stellen hier am Beispiel des Pentamethylen-oxaquadricyclans **1** neue Abwandlungsmöglichkeiten dieser hochgespannten Verbindungsklasse<sup>3)</sup> vor, die zu den Azulen **3** und einem Spirobutenolid **4** führen. Der ausgehend von Cycloheptanon im 25-g-Maßstab zugängliche Pentacyclus **1**<sup>4)</sup> war von uns schon früher zur Synthese von 3,6-Pentanoxepinen und verwandten Verbindungen eingesetzt worden.

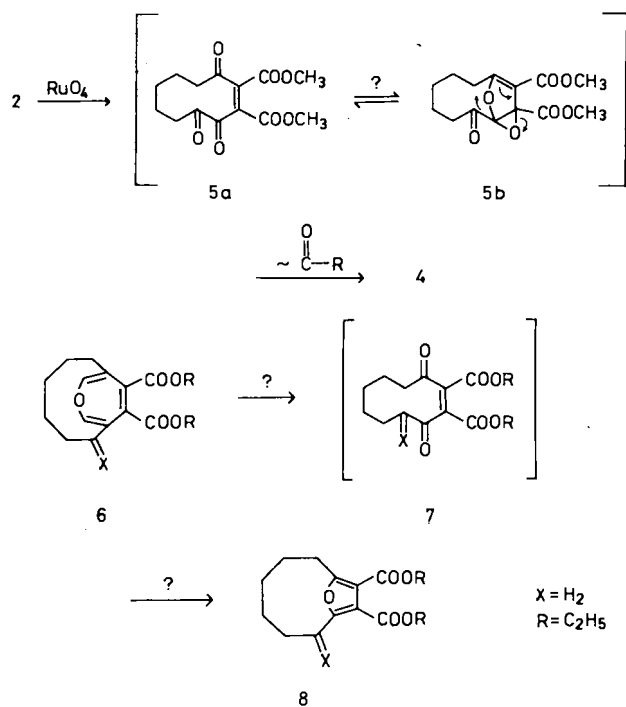
Ausgangspunkt für die vorliegende Studie<sup>5)</sup> war der Befund, daß die von Stusche und Prinzbach<sup>6)</sup> beschriebene Oxaquadricyclan-Hydroxypentafulven-Isomerisierung mit katalytischen Mengen Silbertetrafluoroborat<sup>7)</sup> hier nahezu quantitativ verläuft und in 95% Reinausb. das Hydroxypentafulven **2** liefert. Die Konstitution von **2** folgt aus den im Experimentellen Teil angegebenen charakteristischen spektroskopischen Daten. Da die Synthese substituierter Azulene nach wie vor Interesse beansprucht<sup>8,9)</sup>, erschien es reizvoll, zu prüfen, ob sich **2** direkt zu einem Azulen-Derivat dehydrieren läßt. Sowohl die Umsetzung von **2** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanichinon (DDQ) als auch mit *N*-Bromsuccinimid führte direkt zum Azulencarbaldehyd **3a**, wobei die Ausbeuten für diesen Schritt bislang allerdings nicht über ca. 30% gesteigert werden konnten.

**3a** und das homologe Methylketon (**3a**, COCH<sub>3</sub> statt CHO) waren bereits früher von Kitahara<sup>10)</sup> bzw. Hafner,



Okamoto und Mitarbb.<sup>11)</sup> durch [8 + 2]-Cycloaddition von Acetylcyclohexadienon-dimethylester an 8-Formyl- bzw. 8-Acetylheptafulven<sup>10,11)</sup> erhalten worden. Die Aldehydfunktion von **3a** ließ sich nun selektiv zu weiteren, im Fünfring persubstituierten Azulen abwandeln: Reduktion<sup>12)</sup> mit Diisobutylaluminiumhydrid (10 min bei -78°C in Ether/Toluol)<sup>13)</sup> führte in 92% Ausb. zum Hydroxymethylderivat **3b**, durch Umsetzung mit 1,2-Dimercaptoethan/Bortrifluorid-Ether<sup>14)</sup> gewann man das Dithiolan **3c** (88%), die Re-

duktion der Formyl- zur Methyl-Gruppe gelang über das Tosylhydrazon **3d** und dessen Reduktion mit Natriumcyanborhydrid<sup>15</sup>, die in 38% Ausb. den 3-Methyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (**3e**) lieferte. Neben der zuvor beschriebenen Dehydrierung des Hydroxyfulvens **2** interessierte uns aus folgenden Gründen auch dessen Verhalten gegenüber Rutheniumtetroxid: Bei der kürzlich von uns beschriebenen<sup>16</sup> Ringverengung von 3,6-Hexanooxepin-dicarbon säureestern **6** zu [6](2,5)Furanophan-dicarbon säureestern **8** mit diesem Reagenz diskutierten wir das intermediäre Auftreten von Cyclodecendion-dicarbon säureestern **7**, wobei der Verlauf einer dann notwendigen Desoxygenierung **7**→**8** ungeklärt ist<sup>17</sup>. Von einer analogen Oxidation des Hydroxyfulvens **2** erhofften wir uns Informationen über ein Cyclodecendion **5a** und dessen reaktives Verhalten.



Nach 10min. Oxidation unter den Bedingungen von Sharpless und Mitarbb.<sup>18</sup> erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel als einziges isolierbares Produkt in 71% Ausb. das zunächst ölige Spirobutenolid **4**, das aus Ether bei 0°C kristallisierte (Rein-ausb. 53%). Die Konstitution **4** wurde durch die IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit einer Carbonylbande bei 1778 cm<sup>-1</sup>, vier Carbonylkohlenstoffsignalen bei δ = 160,0, 161,0, 165,6 und 202,9 sowie einem Spiro-C-Signal bei δ = 92,0 nahegelegt und durch die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bewiesen.

Da **4** ein Isomeres von **5** ist, folgt für **2** und wohl auch für **6**, daß mit dem eingesetzten Oxidationsmittel die Oxidationsstufen von **5** bzw. **7** erreicht werden können. Rutheniumtetroxid oxidiert zwei der jeweils drei Doppelbindungen und läßt nur die Maleinesterbindung intakt.

Zu den unterschiedlichen Weiterreaktionen **5**→**4** und **7**→**8** läßt sich folgendes ausführen: In beiden Fällen erfolgt

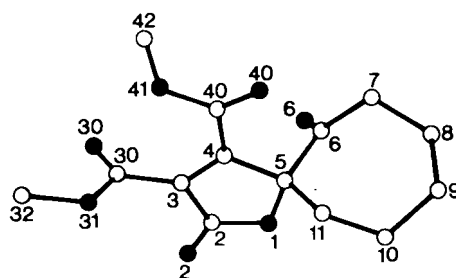


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls des Spirobutenolids **4**

zunächst eine Fünfringbildung durch transanuläre Addition eines Sauerstoffs an einen gegenüberliegenden Kohlenstoff. Das resultierende Zwischenprodukt kann die Struktur eines Furanepoxids **5b** oder eines Dipols (siehe die beiden rechten Pfeile in **5b**) besitzen<sup>17</sup>; auch deren Hydratisierungsprodukte sind zu diskutieren (Anwesenheit von Wasser!).

Die Isomerisierung **5b**→**4** entspricht formal der Umlagerung von α,β-Epoxyketonen, für die die bevorzugte Wanderung einer Acylgruppe typisch ist<sup>19,20</sup>.

Bei der Folge **6**→**7**(?)→**8** wird offenbar ein anderer Weg beschritten, so daß zur Aufklärung des Mechanismus unserer Furanophan-Synthese<sup>16</sup> der Nachweis von Zwischenprodukten wichtig wäre.

Dieser Beitrag dürfte erneut die vielfältigen Abwandlungsmöglichkeiten von 3-Oxaquadracyclanen<sup>3</sup> aufgezeigt haben. Von den hier vorgestellten Beispielen soll vor allem die Anwendungsbreite des neuen Weges zu Spirolactonen<sup>21</sup> geprüft werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für gewährte Unterstützung. Herrn Dr. Chr. Wolff sei für die Aufnahme und Interpretation zahlreicher NMR-Spektren herzlich gedankt.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und 283 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 90-MHz-Spektren. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 R (22.63 MHz) und AM 300 (75.469 MHz), TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die <sup>1</sup>J<sub>C-H</sub>-Kopplung. — Massenspektren: Atlas CH 4 B und Finnigan MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basis-Peak. Weitere Einzelheiten s. Lit.<sup>5</sup>. — Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung: Mechrolab 301a. — Säulenchromatographische Trennungen oder Filtrationen: Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.2 mm) oder Aluminiumoxid 90 (Korngröße 0.063–0.2 mm, Akt.-Stufe II–III, nach Brockmann) der Fa. Merck, Darmstadt, daneben neutrales und basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) der Fa. Woelm, Eschwege. Die Desaktivierung erfolgte gegebenenfalls nach Herstellervorschrift. — Schmelzpunkte (Büchi nach Dr. Tottoli): unkorrigiert. — Alle Versuche mit metallorganischen Verbindungen und mit Hydriden wurden in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Für andere Ansätze wurden Ether, Essigester und Dichlormethan durch Filtration über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) gereinigt.

1) 3,4,5,6,7,8-Hexahydro-3-hydroxymethylen-1,2-azulendicarbon säure-dimethylester (**2**): 25 g (90 mmol) Oxaquadracyclan **1** werden in 200 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung mit 500 mg

(2.60 mmol) Silber-tetrafluoroborat versetzt. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt und noch 35 min (DC-Kontrolle) weitergerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und filtriert mit Ether über Kieselgel. Beim Entfernen des Lösungsmittels scheiden sich Kristalle ab, die aus Ether/Pentan umkristallisiert werden; Ausb. 23.8 g (95%) leuchtend gelbes **2** vom Schmp. 83°C. — IR (KBr):  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ , 2950, 2930, 2910, 2840, 1720, (CO), 1635, 1625, 1550, 1480, 1445. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.08$  (d, 1H, OH austauschbar), 1.50–1.80 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.35–2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55–2.70 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.87 (d, 1H,  $\text{CHOH}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 26.76$  (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.35 (t,  $\text{CH}_2$ ), 27.54 (t,  $\text{CH}_2$ ), 31.91 (t,  $\text{CH}_2$ ), 32.32 (t,  $\text{CH}_2$ ), 52.12 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 53.04 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 111.3 (s), 119.6 (s), 135.5 (s), 142.7 (s), 146.8 (s), 162.7 (d, exocycl. C), 168.3 (s, CO), 168.4 (s, CO). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 246 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ], 278 (43) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.82 H 6.44

2) *3-Formyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (3a)*: a) 2.00 g (7.20 mmol) Hydroxypentafulven **2** in 100 ml Toluol werden mit 5.06 g (22.30 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) versetzt. Anschließend rührt man 5 h bei 80°C, verdünnt nach dem Abkühlen mit 100 ml Dichlormethan und filtriert vom Ungelösten ab. Nach dem Einengen i. Vak. wird der Rückstand an neutralem Aluminiumoxid mit Essigester chromatographiert. Nach einem gelben Vorlauf wird **3a** als blutrote Zone eluiert; Ausb. (nach dreimaliger Umkristallisation aus Essigester/Pentan) 490 mg (25%) rotes **3a** vom Schmp. 123–125°C (Lit.<sup>10</sup>: 127–128°C). Die Variation der Versuchsbedingungen führt zu keine Ausbeuteerhöhung<sup>9</sup>.

b) Zu 900 mg (3.20 mmol) Hydroxypentafulven **2** in 60 ml Tetrachlormethan gibt man 1.76 g (9.90 mmol) *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Benzoylperoxid und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird filtriert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der rotbraune Rückstand an basischem Aluminiumoxid (Akt.-St. II–III) mit Essigester chromatographiert; Ausb. 270 mg (31%) **3a**. — IR (KBr):  $\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2750, 1735 (C=O), 1690 (C=O), 1660 (C=O), 1455, 1220. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.95$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.73–8.21 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 9.7–9.92 (m, 2H, 4-H, 8-H), 10.28 (s, 1H, CHO). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.89$  (q,  $\text{OCH}_3$ ), 52.85 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 115.0 (s, C-1), 121.4 (s, C-3), 132.6 (d, C-7\*), 133.2 (d, C-5\*), 140.9 (d, C-4\*\*), 141.5 (d, C-8\*\*), 142.0 (s, C-8a\*\*\*), 142.7 (d, C-6), 143.5 (s, C-3a\*\*\*), 147.5 (s, C-2), 164.0 (s, C=O), 167.0 (s, C=O), 185.5 (d, CHO). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (26) [ $\text{M}^+$ ], 154 (100). — Das UV-Spektrum entspricht den Angaben von Lit.<sup>10</sup>.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (272.3) Ber. C 66.17 H 4.44 Gef. C 65.82 H 4.43

3) *3-Hydroxymethyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (3b)*: 544 mg (2.00 mmol) **3a** in 30 ml Ether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 3 ml (3 mmol) einer 1 M Diisobutylaluminiumhydridlösung in Toluol versetzt, wobei die Farbe von Rot nach Violett umschlägt. Nach genau 10 min wird vorsichtig mit 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 10 ml Wasser hydrolysiert. Man trennt die Phasen und ethert die wäßrige aus. Der violette Rückstand der organischen Phase wird mit Essigester über Kieselgel chromatographiert und das erhaltene violette Öl bei 0°C mit Essigester/Pentan zur Kristallisation gebracht; Ausb. 504 mg (92%) **3b** als violette Nadeln vom Schmp. 84°C. — IR (KBr):  $\nu = 3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 2960, 1740 (C=O), 1692 (C=O), 1538, 1455, 1440. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 nm (3.92, sh), 234 (4.01), 255 (3.75, sh), 290 (4.29), 301 (4.45), 340 (3.71), 348 (3.71, sh), 367 (3.78),  $\approx 550$  (2.70, sehr breit). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 3.09$  (breit, 1H, OH austauschbar), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.98

(s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.95 (breit, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.40 (dddd,  $J_{5,4} = 9.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{5,6} = 9.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{5,7} = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{5,8} = 0.5 \text{ Hz}$ , 1H, 5-H), 7.46 (dddd,  $J_{7,8} = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{7,6} = 9.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{7,5} = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{7,4} = 0.4 \text{ Hz}$ , 1H, 7-H), 7.77 (dddd,  $J_{6,5} = J_{6,7} = 9.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{6,4} = J_{6,8} = 1.1 \text{ Hz}$ , 1H, 6-H), 8.58 (ddd,  $J_{4,5} = 9.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{4,6} = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $J_{4,7} = 0.4 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 9.36 (ddd,  $J_{8,7} = 10.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{8,6} = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $J_{8,5} = 0.5 \text{ Hz}$ , 1H, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.56$  (q,  $\text{OCH}_3$ ), 52.55 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 55.80 (t,  $\text{CH}_2$ ), 113.7 (s, C-1), 127.2 (s, C-3), 127.4 (d, C-7), 128.5 (d, C-5), 137.7 (d, C-4), 139.7 (d, C-8), 139.9 (s, C-3a), 140.1 (s, C-8a), 140.9 (d, C-6), 141.1 (s, C-2), 164.8 (s, C=O), 168.4 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (63) [ $\text{M}^+$ ], 242 (100) [ $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (274.3) Ber. C 65.69 H 5.14 Gef. C 65.65 H 5.19

4) *Dithiolan 3c des 3-Formyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylesters (3a)*: 544 mg (2.00 mmol) **3a** in 10 ml Trichlormethan werden mit 0.4 ml (4 mmol) 1,2-Dimercaptoethan 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gibt man unter Eiskühlung und starkem Rühren 0.2 ml Bortrifluorid–Ether zu und beläßt 14 h im Kühlschrank. Zur tief violetten Lösung gibt man 20 ml Trichlormethan und wäscht nacheinander mit 2 N Kalilauge und Wasser. Nach Trocknen mit Kaliumcarbonat wird eingengt und an Kieselgel mit Ether chromatographiert. Das so erhaltene violette Öl kristallisiert aus Dichlormethan/Pentan im Kühlschrank und liefert 612 mg (88%) **3c** als violett-schwarze Nadeln vom Schmp. 110°C. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 200 nm (4.27), 235 (4.38), 260 (4.27), 293 (4.45, sh), 303 (4.52), 340 (3.66), 360 (3.72, sh), 372 (3.78),  $\approx 540$  (2.69, sehr breit). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.3 - 3.7$  (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.97 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.30 (s, 1H, CH), 7.37–7.98 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 9.23 (d,  $J = 11.4 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 9.58 (d,  $J = 9.6 \text{ Hz}$ , 1H, 8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.47$  [t, 2  $\text{CH}_2$ , S–( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>–S], 49.08 (d, CH), 51.50 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 52.46 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 113.0 (s, C-1), 121.0 (s, C-3), 127.2 (d, C-7), 129.0 (d, C-5), 139.0 (d, C-8a), 139.5 (s, C-3a), 139.7 (d, C-8\*), 141.1 (d, C-6), 141.4 (s, C-8a), 142.6 (s, C-2), 164.3 (s, C=O), 168.0 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 348 (13) [ $\text{M}^+$ ], 288 (100) [ $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$  (348.4) Ber. C 58.60 H 4.63 S 18.40  
Gef. C 58.74 H 4.89 S 17.99

5) *Tosylhydrazon 3d des 3-Formyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylesters (3a)*: 544 mg (2.00 mmol) **3a** werden mit 469 mg (2.50 mmol) *p*-Tosylhydrazin und 25 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 40 ml Methanol 45 min unter Rückfluß erhitzt. Die blauschwarze Lösung wird eingengt und mit Methanol über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisieren 836 mg (95%) **3d** als blauschwarze Kristalle vom Schmp. 167°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.3$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.9 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.0 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.16–7.94 (m, 8H, 4 Aromaten-H, 3 Azulen-H, HC=N), 8.28 (breites s, 1H, NH), 9.06 (d,  $J = 9.5 \text{ Hz}$ , 1H, 4-H), 9.46 (d,  $J = 9.5 \text{ Hz}$ , 1H, 8-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 440 (1) [ $\text{M}^+$ ], 257 (100) [ $\text{M} - \text{N}_2 - \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$  (440.5) Ber. C 59.99 H 4.58  
Gef. C 59.98 H 4.65

6) *3-Methyl-1,2-azulendicarbonsäure-dimethylester (3e)*: 600 mg (1.36 mmol) Tosylhydrazon **3d** in 15 ml Methanol werden mit 340 mg (5.44 mmol) Natriumcyanborhydrid 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit 10 ml Wasser und 10 ml 5 N Salzsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Chromatographie des Rückstandes der organischen Phase an neutralem Aluminiumoxid mit Essigester liefert ein blaues Öl, das aus Dichlormethan/Pentan im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht wird; Ausb. 133 mg (38%) **3e** als blaue Kristalle vom Schmp. 102°C (Lit.<sup>22</sup>: 85°C). — IR (KBr):  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2920, 2850, 1715, 1690, 1580, 1535, 1460, 1448, 1428, 1406. — UV (Acetonitril): 204 nm (4.21), 212 (4.20, sh), 237 (4.26), 257 (3.98, sh), 292 (4.58), 303 (4.66), 342 (3.60, sh),

358 (3.67, sh), 374 (3.77),  $\approx$  560 (2.75),  $\approx$  650 (2.38, sh). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.56 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.99 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.23–7.89 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 8.38 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1H, 4-H), 9.47 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1H, 8-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 258 (53) [ $\text{M}^+$ ], 140 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (258.3) Ber. C 69.76 H 5.46 Gef. C 69.96 H 5.58

7) 2,6-Dioxo-1-oxaspiro[4.6]undec-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (4): 1.00 g (3.60 mmol) Hydroxypentafulven **2** wird zunächst in 7 ml Tetrachlormethan und 7 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 11 ml Wasser fügt man 6.31 g (24.1 mmol) Natriummetaperiodat und 41.8 mg (0.16 mmol) Rutheniumtrichlorid-trihydrat<sup>23</sup> hinzu und rührt 10 min kräftig unter Kühlung. Danach ist die intensiv gelb leuchtende Farbe von **2** verschwunden. Man gibt noch 30 ml Dichlormethan zu und saugt ab. Nach zweimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit Dichlormethan werden die ver-

Tab. 1. Kristallstrukturdaten von **4**

Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$   
 Kristallgröße [mm]  $0.85 \times 1.55 \times 0.45$   
 Gitterkonstanten (Standardabweichungen)  $a = 1701.1(4)$ ,  $b = 863.0(2)$ ,  $c = 1002.5(2)$  pm;  $\beta = 96.70(2)^\circ$   
 $d(\text{ber}) = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallklasse monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$  (No. 14),  $Z = 4$   
 Anzahl gemessener Intensitäten 3225, Anzahl beobachteter Reflexe  $F > 3\sigma(F)$  2990, Anzahl der Strukturfaktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten 417,  $R(\text{anis}) = 0.057$ .

Tab. 2. Ortsparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\text{pm}^2 \times 10^{-3}$ ) von **4** (Standardabweichungen). Die isotropen Temperaturkoeffizienten  $U_{\text{eq}}$  wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet ( $U$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	U
0(1)	124(1)	-3328(2)	7084(2)	61(1)*
C(2)	769(1)	-2833(3)	7883(2)	56(1)*
0(2)	1311(1)	-3663(2)	8255(2)	77(1)*
C(3)	659(1)	-1154(2)	8143(2)	49(1)*
C(4)	-47(1)	-727(2)	7551(2)	46(1)*
C(5)	-463(1)	-2108(2)	6842(2)	49(1)*
C(6)	-1176(1)	-2599(2)	7573(2)	52(1)*
0(6)	-1039(1)	-3348(2)	8585(2)	77(1)*
C(7)	-1985(2)	-2205(4)	6979(3)	80(1)*
C(8)	-2304(2)	-3394(4)	5900(3)	95(1)*
C(9)	-1981(2)	-3181(4)	4568(3)	91(1)*
C(10)	-1083(2)	-3277(4)	4596(3)	82(1)*
C(11)	-633(2)	-1919(3)	5322(2)	60(1)*
C(30)	1277(1)	-250(3)	8998(2)	54(1)*
0(30)	1388(1)	-371(3)	10188(2)	85(1)*
0(31)	1688(1)	638(2)	8256(2)	67(1)*
C(32)	2299(2)	1597(4)	8991(3)	95(1)*
C(40)	-420(1)	849(2)	7541(2)	50(1)*
0(40)	-1001(1)	1201(2)	6831(2)	70(1)*
0(41)	4(1)	1769(2)	8404(2)	59(1)*
C(42)	-290(2)	3338(3)	8499(3)	72(1)*

einigten organischen Phasen kurz mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wird bei einer Badtemperatur von 25–30°C i. Vak. eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) chromatographiert. Man isoliert so 712 mg (71%) **4** als farbloses Öl ( $R_f = 0.6$ ); beim Entfernen des Lösungsmittels muß wieder auf niedrige Badtemperatur geachtet werden. Durch Anreiben mit Ether bei 0°C erhält man 534 mg (53%) **4** als farblose Kristalle vom Schmp. 94°C. Kristallines **4** ist wochenlang im Kühlschrank haltbar. Aus dem reinen **4** können durch langsames einwöchiges Verdampfen der etherischen Lösung Einkristalle erhalten werden. — IR (KBr):  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ , 2960–2920, 2860, 1778 (Lacton-C=O), 1740–1720 (C=O), 1650 (C=C), 1455, 1439, 1050, 1000. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.20–2.53 (m, 8H, 4 $\text{CH}_2$ ), 2.80 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.88 (s, 6H, 2  $\text{OCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.58 (t,  $\text{CH}_2$ ), 25.18 (t,  $\text{CH}_2$ ), 29.05 (t,  $\text{CH}_2$ ), 34.10 (t,  $\text{CH}_2^*$ ), 42.44 (t, C-7\*), 53.11 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 53.40 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 91.96 (s, C-5), 127.3 (s, C-3), 156.9 (s, C-4), 160.1 (s, O=C=O), 161.0 (s, O=C=O), 165.6 (s, O=CO), 202.9 (s, C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 296 (0.45) [ $\text{M}^+$ ], 204 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (296.3) Ber. C 56.76 H 5.44 Gef. C 56.96 H 5.59  
 Molmasse:  $290 \pm 9$   
 (dampfdruckosmetrisch in  $\text{CHCl}_3$ )

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in **4** (Standardabweichungen in Klammern)

0(1)–C(2)	135.0(3)	0(1)–C(5)	145.1(2)
C(2)–0(2)	119.2(3)	C(2)–C(3)	148.8(3)
C(3)–C(4)	132.9(3)	C(3)–C(30)	149.6(3)
C(4)–C(5)	151.9(3)	C(4)–C(40)	150.0(3)
C(5)–C(6)	154.8(3)	C(5)–C(11)	152.5(3)
C(6)–0(6)	120.3(3)	C(6)–C(7)	147.3(3)
C(7)–C(8)	154.3(4)	C(8)–C(9)	151.3(5)
C(9)–C(10)	152.7(4)	C(10)–C(11)	153.6(4)
C(30)–0(30)	119.0(3)	C(30)–0(31)	132.3(3)
0(31)–C(32)	145.8(3)	C(40)–0(40)	118.9(3)
C(40)–0(41)	132.4(2)	0(41)–C(42)	145.1(3)
C(2)–0(1)–C(5)	111.4(2)	0(1)–C(2)–0(2)	122.8(2)
0(1)–C(2)–C(3)	107.6(2)	0(2)–C(2)–C(3)	129.7(2)
C(2)–C(3)–C(4)	108.5(2)	C(2)–C(3)–C(30)	120.9(2)
C(4)–C(3)–C(30)	130.5(2)	C(3)–C(4)–C(5)	109.8(2)
C(3)–C(4)–C(40)	127.9(2)	C(5)–C(4)–C(40)	122.4(2)
0(1)–C(5)–C(4)	102.6(1)	0(1)–C(5)–C(6)	106.5(2)
C(4)–C(5)–C(6)	109.9(2)	0(1)–C(5)–C(11)	107.0(2)
C(4)–C(5)–C(11)	114.0(2)	C(6)–C(5)–C(11)	115.7(2)
C(5)–C(6)–0(6)	117.4(2)	C(5)–C(6)–C(7)	119.5(2)
0(6)–C(6)–C(7)	123.0(2)	C(6)–C(7)–C(8)	111.5(2)
C(7)–C(8)–C(9)	113.8(3)	C(8)–C(9)–C(10)	116.3(2)
C(9)–C(10)–C(11)	114.2(2)	C(5)–C(11)–C(10)	114.7(2)
C(3)–C(30)–0(30)	123.2(2)	C(3)–C(30)–0(31)	111.2(2)
0(30)–C(30)–0(31)	125.6(2)	C(30)–0(31)–C(32)	115.9(2)
C(4)–C(40)–0(40)	123.9(2)	C(4)–C(40)–0(41)	110.0(2)
0(40)–C(40)–0(41)	126.2(2)	C(40)–0(41)–C(42)	115.9(2)

8) Röntgenstrukturanalyse von **4**<sup>24)</sup>: Vermessen wurde ein farblos, transparenter Einkristall der in Tab. 1 angegebenen Größe, der durch langsames Kristallisieren aus Ether bei Raumtemp. erhalten worden war. Die Zellparameter wurden auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von  $1^\circ$  und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3 Grad  $\cdot$  min<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei  $2\Theta_{\max} = 55^\circ$  wurde die in Tab. 1 angegebene Anzahl beobachteter Reflexe  $hkl$  [ $F > 3\sigma(F)$ ] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu dem in Tab. 1 angegebenen R-Wert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

## CAS-Registry-Nummern

1: 99081-96-6 / 2: 111410-57-2 / 3a: 24157-65-1 / 3b: 111410-59-4 / 3c: 111410-60-7 / 3d: 111410-61-8 / 3e: 39178-82-0 / 4: 111410-58-3

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteilung: H. Glombik, Chr. Wolff, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 775.

<sup>2)</sup> XXII. Mitteil. der Serie „Synthese mittlerer und großer Ringe“: V. Königstein, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3483.

<sup>3)</sup> Umfassende Literaturzusammenstellung über 3-Oxaquadriclone bei H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatky-Geiger, *Chem. Ber.* **119** (1986) 589.

<sup>4)</sup> J. L. Jessen, G. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3287.

<sup>5)</sup> Ergebnisse der Dissertation A. Pahl, Univ. Kiel 1987.

<sup>6)</sup> D. Stusche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3817.

<sup>7)</sup> Mechanistische Untersuchungen bei: H. Hogeveen, B. J. Nusse, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3110.

<sup>8)</sup> Übersichten: K. Hafner, *Angew. Chem.* **70** (1958) 419; V. B. Mochalin, Y. Porschner, N. Porschner, *Usp. Khim.* **46** (1977) 1002; *Russ. Chem. Rev.* **46** (1977) 530.

<sup>9)</sup> Ausgewählte neuere Beispiele: V. T. Ravi Kumar, S. Swaminathan, K. Rajagopalan, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5867; R. Robinson, K. Rudolf, T. Koenig, *ibid.* **50** (1985) 5871; S. Hünig, K. Hafner, B. Ort, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1222; N. Abe, T. Takehiro, *Heterocycles* **26** (1987) 1727.

<sup>10)</sup> M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Ind. (London)* **1969**, 920.

<sup>11)</sup> K. Hafner, M. Römer, W. aus der Fünten, K. Komatsu, S. Tanaka, K. Okamoto, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 376.

<sup>12)</sup> Zur Reduktion von Azulencarbaldehyden siehe K. Hafner, C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* **625** (1959) 108.

<sup>13)</sup> Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten ist mit einer Reduktion der Methoxycarbonylgruppen zu rechnen: K. Hafner, G. L. Knaup, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1665.

<sup>14)</sup> L.-F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 99, Thieme, Stuttgart 1981.

<sup>15)</sup> R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3662.

<sup>16)</sup> W. Tochtermann, K. Luttmann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2521.

<sup>17)</sup> Zur Furanbildung aus Tetrabenzoylolethen und der dabei notwendigen Desoxygenierung siehe H. Schmid, M. Hochweber, H. von Halban, *Helv. Chim. Acta* **31** (1948) 1899.

<sup>18)</sup> P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3936.

<sup>19)</sup> H. O. House, R. L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1488; V. Tortorella, L. Toscano, C. Vetuschi, A. Romeo, *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 2422, und dort zitierte Literatur.

<sup>20)</sup> Die Umlagerung könnte auch durch anwesende Rutheniumderivate eingeleitet werden, siehe dazu D. Milstein, O. Buchman, J. Blum, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2299.

<sup>21)</sup> Zur Bedeutung von Spirolactonen mit einem Siebenring in der Terpenchemie siehe P. Weyerstahl, H. Marschall-Weyerstahl, J. Penninger, L. Walther, *Tetrahedron* **43** (1987) 5287, und dort zitierte Literatur.

<sup>22)</sup> Nach I. Kawamoto, Y. Sugimura, N. Soma, Y. Kishida, *Chem. Lett.* **1972**, 931, entsteht **3e** in Spuren durch Cycloaddition eines Phosphoniumolats des Methylheptafulvens an Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester. Außer einem von unserer Probe stark abweichenden Schmp. von 85°C sind keine Daten angegeben.

<sup>23)</sup> Handelsprodukt der Fa. Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim.

<sup>24)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52468, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[264/87]