

Neuartige Produkte der Weiss-Reaktion von 1,2-Cyclopentandion Verbesserte Herstellung von [3.3.3]Propellan-3,7-dion¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Horst Röschert^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. September 1988

Keywords: Dicyclopenta-*s*-indacene / 2-Oxa[3.3.3]propellane derivatives / Pentalene derivatives / [3.3.3]Propellane-3,7-dione / Weiss reaction

Nach Umsetzung von 1,2-Cyclopentandion (**1c**, **9**) mit dem 3-Oxoglutar säureester **4** in Methanol/Wasser in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat, saurer Hydrolyse und Decarboxylierung des Produktgemischs erhält man neben dem [3.3.3]Propellan-dion **6c** den Oxa[3.3.3]propellanester **11c**. Die Alkali-Enolate von **4** reagieren mit **9** in siedendem Methanol zu den gelben, schwer löslichen Dihydropentalenolaten **12M** und dem [3.3.3]Propellantetraester **5c**, der nach Hydrolyse und Decarboxylierung 53% **6c** ergibt. Das Dihydropentalenol **12H** liegt im Gleichgewicht mit dem tautomeren β -Oxodiester **13** vor, dessen Anteil mit der Polarität des Lösungsmittels zunimmt. In Methanol addieren sich **12H** und **13** diastereoselektiv und bilden den Dicyclopenta-*s*-indacenetetraester *syn*-**14**, der sich von einem neuartigen, pentacyclischen Ringsystem ableitet. Die Konfiguration von *syn*-**14** wird durch Röntgenstrukturbestimmung aufgeklärt. Die Mechanismen der Bildung von **11c**, **12M** und *syn*-**14** werden diskutiert.

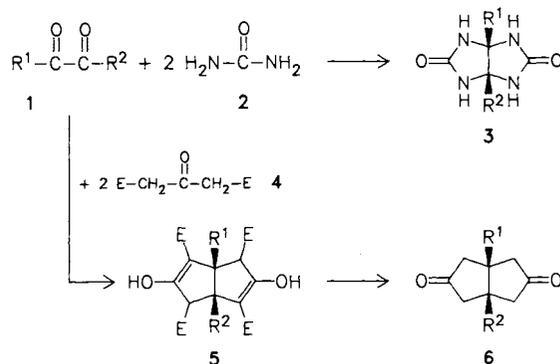
Schon seit hundert Jahren kennt man die Umsetzung von 1,2-Dicarbonylverbindungen **1** mit Harnstoff (**2**) zu 2,4,6,8-Tetraazabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dionen („Glycolurilen“) **3**²⁾. Mit einem anderen bifunktionellen, schwach aciden Reaktionspartner an Stelle von Harnstoff, nämlich 3-Oxoglutar säure-dimethylester (**4**) erhielten Vossen und Schroeter in mehreren Schritten Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion (**6a**)³⁾. Weiss und Edwards^{4,5)} verallgemeinerten 1968 die Umsetzung von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen **1** mit dem β -Oxodiester **4** und führten die Kondensation in wäßrigen Pufferlösungen in einem Schritt durch. Erst dadurch wurden zahlreiche, meist vollständig enolisierte⁶⁾ Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion-tetracarbonsäureester **5** gut zugänglich. Durch Verseifung und Decarboxylierung entstehen daraus Bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dione **6**, die, ebenso wie **5**⁷⁾, Ausgangspunkt mehrstufiger Synthesen sind^{5,8)}. Die Reaktionsfolge eröffnet auch einen Zugang zu Diketonen der [n.3.3]Propellan-Reihe⁹⁾, da 1,2-Cycloalkandione **1c**, **d** eingesetzt werden können. In anderem Zusammenhang benötigten wir beträchtliche Mengen [3.3.3]Propellan-3,7-dion (**6c**), die nach Literaturangaben^{4,9)} nur schwer zu erhalten waren. Wir haben daher die Weiss-Reaktion des vollständig enolisierten 1,2-Cyclopentandions (**1c** \rightarrow **9**) näher untersucht und berichten hier über neuartige Nebenprodukte und eine wesentliche verkürzte, ergiebige Synthese des [3.3.3]Propellan-3,7-dions (**6c**).

Die Herstellung von 1,2-Cyclopentandion (**1c**, **9**) durch Chlorieren¹⁰⁾ oder Bromieren¹¹⁾ von Cyclopentanone (**7**), Hydrolyse und Oxidation der 2-Halogencyclopentanone **8**^{11,12)},

Novel Products in the Weiss Reaction of 1,2-Cyclopentanedione. Improved Preparation of [3.3.3]Propellane-3,7-dione¹⁾

The reaction of 1,2-cyclopentanedione (**1c**, **9**) with the 3-oxoglutarate **4** in methanol/water in the presence of sodium bicarbonate followed by hydrolysis and decarboxylation of the product mixture affords the oxa[3.3.3]propellane ester **11c** in addition to the [3.3.3]propellanedione **6c**. The alkali enolates of **4** react with **9** in boiling methanol to yield the yellow, poorly soluble alkali dihydropentalenolates **12M** and the [3.3.3]propellane tetraester **5c**, which on hydrolysis and decarboxylation yields 53% of **6c**. The dihydropentalenol **12H** equilibrates with the tautomeric β -oxodiester **13**, the proportion of which increases with solvent polarity. In methanol solutions, **12H** and **13** add diastereoselectively forming the dicyclopenta-*s*-indacene tetraester *syn*-**14**, which is derived from a novel pentacyclic ring system. The configuration of *syn*-**14** is determined by X-ray diffraction analysis. The mechanisms of formation are discussed for **11c**, **12M**, and *syn*-**14**.

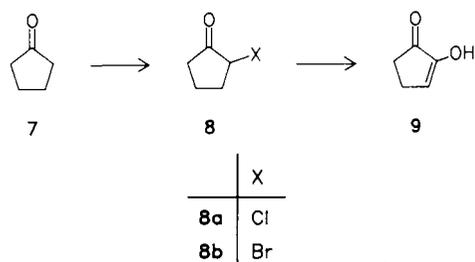
scheint in neuerer Zeit Schwierigkeiten bereitet zu haben, denn inzwischen wurden – zum Teil mit dieser Begründung – zahlreiche umständlichere und kostspieligere Alternativen empfohlen, die von Cyclopentanone¹³⁾ oder anderen Cyclopentan-Derivaten¹⁴⁾ ausgehen. Wir stellten 1,2-Cyclopent-



	R ¹ , R ²
1a , 5a , 6a	H
1b , 5b , 6b	Me
1c , 5c , 6c	[CH ₂] ₃
1d , 5d , 6d	[CH ₂] _n (n > 3)

E = CO₂CH₃

tandion nach den Angaben von Inhoffen und Krämer¹²⁾ aus 2-Chlor-1-cyclopentanon (**8a**) her. Probleme traten selbst bei Ansätzen im 500-g-Maßstab nicht auf, wenn man die geringe Stabilität des 1,2-Cyclopentandions^{14a)} gegenüber Säuren, Basen und höherer Temperatur berücksichtigte und es rasch unter schonenden Bedingungen isolierte und reinigte.



Im Gegensatz zu 1,2-Cyclohexandion hat 1,2-Cyclopentandion bei der Weiss-Reaktion von Anfang an Schwierigkeiten bereitet. In schwach saurer, wäßriger Pufferlösung (pH 5.6) wurden nur 20–40% [3.3.3]Propellantetraester **5c** erhalten^{4,9a)}. Bei einem pH-Wert von 8.3 waren die Ausbeuten noch wesentlich geringer. Wegen seiner Labilität im sauren und basischen Milieu wurde 1,2-Cyclopentandion schließlich im Laufe von Wochen in kleinen Portionen mit dem β -Oxodiester **4** in einem Phosphat/Citronensäure-Puffer (pH 6.6) umgesetzt, wonach 40% [3.3.3]Propellantetraester **5c** isoliert wurden^{9b,15)}. Wir erhielten durch Reaktion von 1,2-Cyclopentandion mit dem β -Oxodiester **4** unter Bedingungen, die sich für die Weiss-Reaktion von 2,3-Butandion (**1b**) bewährt haben^{5a)} (wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung, pH 8), neben geringen Mengen [3.3.3]-

H. Quast, H. Röschert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering

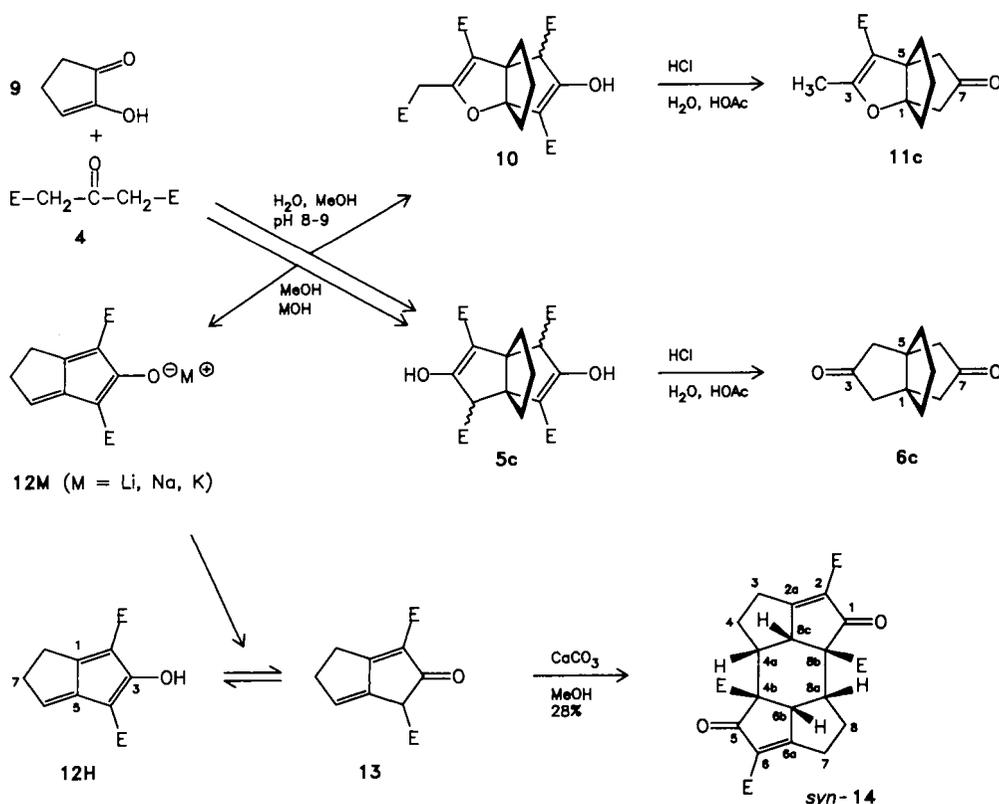
Propellantetraester **5c** ein neuartiges Kondensationsprodukt **10**, dessen partielle Verseifung und Decarboxylierung den Oxa[3.3.3]propellanester **11c** ergaben, der farblose, niedrig schmelzende Kristalle bildete.

Elementaranalyse und Massenspektrum der niedrig schmelzenden Kristalle führten zu der Summenformel $C_{13}H_{16}O_4$. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 5) ließen auf die Anwesenheit einer unsubstituierten Bicyclo-

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-spektroskopische Daten. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Sdp.) ^{a)}	IR [cm ⁻¹] C=O, C=C
5c	53 [39]	224 (MeOH) 225–226	1732 1730] ^{9b)}
9	72 [80]	48–52 (CCl ₄) 55–56] ^{10c)}	1689, 1644 ^{b,c)} [1700, 1650] ^{13d)}
11c	14	40–42 (CH ₂ Cl ₂) (90–100)	1741, 1698, 1633 ^{b)}
12Li	38		
12Na	42	>260 (MeOH)	1704, 1655 (Nujol)
12K	28		
12H/13^{d)}	95	117–119 (CCl ₄)	1732, 1707, 1657, 1629, 1612 (CCl ₄) ^{e)}
<i>syn</i> - 14	28	213–215 (MeOH)	1753, 1731, 1712, 1641 (KBr)

a) Badtemperatur/10⁻¹ Torr. — b) Ohne Lösungsmittel gemessen. — c) Verdünnte Lösung, 10 mm Schichtdicke: $\nu = 3300$ cm⁻¹ (br., O–H...O=C) (Lit.^{13d)} $\nu = 3300$ cm⁻¹. — d) Tautomerenverhältnis **12H**:**13** = 72:28 ([D₆]Benzol, 400-MHz-¹H-NMR). — e) Verdünnte Lösung, 10 mm Schichtdicke: $\nu = 3250$ cm⁻¹, 3165 (br., O–H...O=C), 3070 (Vinyl-H).



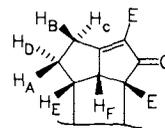
[3.3.0]octan-3-on-Teilstruktur schließen, deren Brückenkopfatome C-1 und C-5 durch eine weitere, aber unsymmetrische Brücke verbunden sind. Aufgrund aller vorliegenden Daten kam als Brückenbogen nur das Segment $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\overset{1}{\text{C}}\text{CO}_2\text{CH}_3$ in Frage, womit die Struktur **11c** feststand.

Angesichts der unbefriedigenden Ergebnisse der Weiss-Reaktion von 1,2-Cyclopentandion in schwach sauren und schwach basischen, wäßrigen Pufferlösungen wandten wir die Methode an, die bei dem ebenfalls Alkali-empfindlichen Glyoxal erfolgreich war^{3b,5a)} und sich inzwischen noch in anderen Fällen bewährt hat¹⁶⁾. Dabei wird in Methanol das leicht isolierbare, kristalline Alkali-Enolat des β -Oxodiester **4** hergestellt und dessen heiße Lösung mit der 1,2-Dicarbonyl-Verbindung **1** umgesetzt. Unabhängig von der Natur des Alkali-Kations (Li, Na, K) bildete 1,2-Cyclopentandion dabei rasch einen gelben, schwer löslichen Niederschlag (**12M**). Die Mutterlaugen enthielten beträchtliche Mengen [3.3.3]Propellantetraester **5c**, der aber meist nicht in reiner Form isoliert, sondern unmittelbar durch Verseifung und Decarboxylierung in [3.3.3]Propellan-3,7-dion (**6c**) übergeführt wurde. So erhielt man dieses nach Sublimation mit 49–53% Ausbeute (Tab. 1).

Die gelben, schwer löslichen Salze (**12M**) waren nach Elementaranalysen und Base-Äquivalentmassen (Tab. 6) Alkali-Enolate eines (1:1)-Kondensationsprodukts aus 1,2-Cyclopentandion und dem β -Oxodiester **4**. Die korrespondierende Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$, bildete gelbe, stark lichtbrechende Nadeln mit Schmelzpunkt 117–119°C und gab eine intensiv blaugraue Farbe mit Eisen(III)-chlorid. Dem 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum zufolge lagen in Lösung zwei Tautomere vor, deren Verhältnis in [D₄]Methanol 52:48, in [D]Trichlormethan 65:35 und in [D₆]Benzol 72:28 betrug. Diese Solvensabhängigkeit kennt man von Tautomeriegleichgewichten anderer 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen: In weniger polaren Lösungsmitteln ist die Enol-Form bevorzugt¹⁷⁾. IR- und ¹H-NMR-Spektren bewiesen das Vorliegen einer intramolekular verbrückten Hydroxy-Gruppe und somit die Anwesenheit einer enolisierten 1,3-Dicarbonyl-Gruppierung, die zu dem überwiegenden Tautomeren **12H** gehört. Die relative Intensität der Protonen-Signale ermöglichte deren Zuordnung zu den Tautomeren. Die Enol-Form besaß demnach zwei konjugierte Carbomethoxy-Gruppen, die Keto-Form nur eine neben einer Carbomethoxy-Gruppe an einem gesättigten Kohlenstoff-Atom (C-4). Entkopplungsversuche und Austausch eines Allylprotons (4-H) der Keto-Form **13** gegen Deuterium in [D₄]Methanol klärten die Beziehungen des Vinylprotons (6-H) beider Tautomeren zu seinen Nachbarn. Die intensive UV-Absorption der Lösung in Ethanol bei $\lambda \approx 300$ nm wies auf die Anwesenheit eines ausgedehnten konjugierten Systems hin. Diese Ergebnisse sprachen für die Strukturen **12H** und **13** der Enol- bzw. der Keto-Form des (1:1)-Kondensationsprodukts aus 1,2-Cyclopentandion und dem β -Oxodiester **4**. Die Struktur der Enol-Form **12H** leitet sich von dem 1,2-Dihydropentalen ab, das von allen Dihydropentalenen am stabilsten ist¹⁸⁾.

Auch die ¹³C-NMR-Spektren standen mit den Strukturen **12H** und **13** in Einklang. Da wegen der geringen Löslichkeit nur ¹H- und „off-resonance“-entkoppelte Spektren gemessen werden konnten, basiert die Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 5) nur auf einem Vergleich mit ähnlichen Verbindungen, zum Beispiel den Tetraestern **5a**^{3b)} und **5b**, die beide vollständig enolisiert und mit den Ester-Gruppen an den Kohlenstoff-Atomen C-4 und C-8 in *exo*-Stellung vorliegen, sowie 1,2-Dihydropentalen¹⁸⁾ und 6,7-Dimethylbicyclo[3.3.0]octa-1,5-dien-3-on¹⁹⁾.

Um die Struktur der Enol-Form **12H** in ihrem *O*-Methylether zu fixieren und auf diese Weise zu einfacheren NMR-Spektren zu gelangen, setzten wir die Lösung des Tautomerengemischs **12H/13** in Methanol bei 0°C mit Diazomethan in Ether um. In überraschender Weise kristallisierte dabei rasch ein farbloses Dimeres, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (Ausbeute 28%). Das gleiche Produkt entstand langsam auch in reinem Methanol (Ausbeute 8–15%). In Gegenwart von Calciumcarbonat erhöhte sich die Ausbeute auf 28%. Andere Basen (Magnesiumoxid, Zinkoxid, Kaliumhydrogencarbonat oder Pyridin) ergaben allmählich tiefrote Lösungen, aus denen kein Dimeres isoliert werden konnte. Kaliumcarbonat bildete rasch das schwer lösliche Kalium-Enolat **12K**. Das Dimer zeigte in Lösung *keine* β -Oxoester-Tautomerie mehr [IR, ¹H-NMR, keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion] und im UV-Spektrum nur noch eine sehr kurzweilige Absorption. Laut NMR-Spektren besaß es zweizählige Symmetrie, keine Vinyl-Protonen und neben zwei Carbonyl-Signalen von Ester-Gruppen nur noch drei weitere ¹³C-Signale mit einer chemischen Verschiebung $\delta > 100$ (Tab. 5), die von einem α,β -ungesättigten Keton stammten. Im Bereich von $\delta = 2.30\text{--}3.45$ zeigte das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum in [D]Trichlormethan sechs getrennte Multipletts eines ABCDEF-Spektrums, das von zwei äquivalenten Gruppierungen $-\text{C}(\text{H}_\text{B}\text{H}_\text{C})\text{C}(\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{D})\text{CH}_\text{E}\text{CH}_\text{F}-$ herrührte, zwischen denen keine erkennbaren Kopplungen bestanden.



14/2

Führte man die Dimerisierung in Methan-[D]ol durch, waren zwei äquivalente Protonen des Dimeren (H_F) durch Deuterium ersetzt (\rightarrow [D₂]syn-**14**). In reinem Methan-[D]ol wurden sehr langsam (in drei bis vier Tagen) sechs paarweise äquivalente Protonen (H_B , H_C und H_F) gegen Deuterium ausgetauscht (\rightarrow [D₆]syn-**14**). Diese mußten daher in γ -Stellung zu den beiden α,β -ungesättigten Carbonyl-Gruppen stehen. Entkopplungsversuche und die ¹H-NMR-Spektren der deuterierten Verbindungen [D₂]syn-**14** und [D₆]syn-**14** führten zu den in Tab. 2 angegebenen Parametern. Diese Ergebnisse sprachen für zwei äquivalente Tetrahydropentalen-Teilstrukturen **14/2**, die über die Kohlenstoff-Atome C-4 und C-6 zu einem Dicyclopenta-s-indacen **14** verknüpft sind. Dieses kann in einer *syn*- (*syn*-**14**) oder *anti*-Konfigu-

ration (*anti*-14) vorliegen. Seine *syn*-Konfiguration wurde schließlich durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonale) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Werte) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dicyclopenta-*s*-indacens *syn*-14 (400 MHz, $[\text{D}]\text{Trichlormethan}$)^{a)}. Parameter symmetrie-äquivalenter Protonen sind nur einmal angegeben

	H _A	H _B	H _C	H _D	H _E	H _F
H _A	2.36	11.1	8.0	13.4	6.6	
H _B		2.71	20.5	1.5		
H _C			2.91	8.4		
H _D				2.99		
H _E					3.21	8.0
H _F						3.42

a) Übrige Daten: $\delta = 3.70$ (4b-CO₂Me und 8b-CO₂Me), 3.75 (2-CO₂Me und 6-CO₂Me).

Tab. 3. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung des Dicyclopenta-*s*-indacens *syn*-14. Atomparameter siehe Tab. 4

Summenformel: C₂₄H₂₄O₁₀, Molmasse: 472.45. – Kristallsystem: Monoklin, Raumgruppe: $P2_1/a$. – $a = 1961.4(5)$, $b = 1349.3(3)$, $c = 804.5(2)$ pm, $\beta = 96.90(2)^\circ$, $V = 2113.8(9) \cdot 10^{-6}$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.}) = 1.484 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. – Diffraktometer: Syntex P3. – Strahlung: Mo-K α , Monochromator: Graphit. – Meßmethode: ω -Scan, Meßbereich $[\Theta]$: 1.75–27.5°. – Ausschnitt reziprokes Gitter: $h = 0-25$, $k = 0-17$, $l = 10-10$. – Anzahl gemessener Intensitäten: 4805, Anzahl unabhängiger Reflexe: 4529, Anzahl Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 4231. – Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 1.09 \text{ cm}^{-1}$. – Absorptionskorrektur: ψ -Scan. – Verhältnis von Parametern/ $F_0 = 0.073$. – $R = 0.051$, $R_w = 0.055$.

Tab. 4. Ortsparameter ($\cdot 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{\text{equiv.}}$ ($\cdot 10^{-3}$) [pm²] (Standardabweichungen) des Dicyclopenta-*s*-indacens *syn*-14. Die isotropen Temperaturkoeffizienten $U_{\text{equiv.}}$ sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	u
C(1)	1136(1)	6810(1)	8477(2)	32(1)
C(2)	1424(1)	6056(1)	9714(2)	34(1)
C(3)	2012(1)	6399(1)	10545(2)	34(1)
C(4)	2614(1)	5938(2)	11586(2)	42(1)
C(5)	3228(1)	6535(2)	11071(2)	40(1)
C(6)	2940(1)	7185(1)	9551(2)	34(1)
C(7)	2937(1)	6703(1)	7799(2)	32(1)
C(8)	2677(1)	5602(1)	7566(2)	33(1)
C(9)	2088(1)	5590(1)	6213(2)	34(1)
C(10)	1971(1)	6510(1)	5620(2)	34(1)
O(10)	604(1)	6782(1)	7553(2)	43(1)
O(11)	1399(1)	7040(2)	4570(2)	42(1)
O(12)	1421(1)	8093(2)	5369(2)	41(1)
O(13)	1939(1)	8039(1)	6987(2)	33(1)
O(14)	1635(1)	7726(1)	8606(2)	31(1)
O(15)	2208(1)	7408(1)	9985(2)	32(1)
O(16)	2455(1)	7265(1)	6463(2)	34(1)
O(17)	1173(1)	5032(1)	9921(3)	40(1)
O(17)	1433(1)	4470(1)	10979(2)	61(1)
O(18)	658(1)	4798(1)	8808(2)	50(1)
O(19)	373(1)	3801(2)	8931(3)	57(1)
O(20)	3676(1)	6660(1)	7366(3)	39(1)
O(20)	4177(1)	6896(1)	8261(2)	57(1)
O(21)	3685(1)	6285(1)	5814(2)	57(1)
O(22)	4355(1)	6151(2)	5269(3)	68(1)
O(23)	1679(1)	4683(2)	5769(3)	42(1)
O(23)	1829(1)	3862(1)	6251(3)	72(1)
O(24)	1112(1)	4902(1)	4766(2)	60(1)
O(25)	657(1)	4089(2)	4251(3)	68(1)
O(26)	1183(1)	8553(1)	9168(2)	34(1)
O(26)	1013(1)	9292(1)	8389(2)	46(1)
O(27)	963(1)	8306(1)	10629(2)	42(1)
O(28)	480(1)	8974(2)	11259(3)	52(1)
O(80)	2932(1)	4906(1)	8354(2)	47(1)

Das Dicyclopenta-*s*-indacen *syn*-14 kristallisiert als Racemat monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ (Nr. 14) mit vier Molekülen in der Elementarzelle, die zwei Enantiomerenpaare sind. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung sind in Tab. 3, die Ortsparameter in Tab. 4 zusammengestellt. Die Benennung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden.

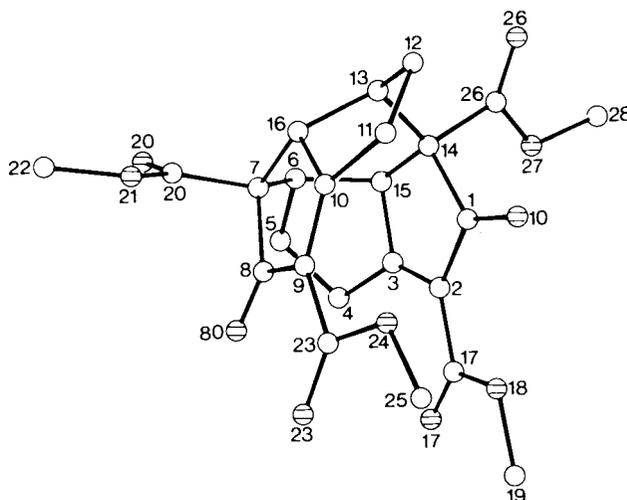
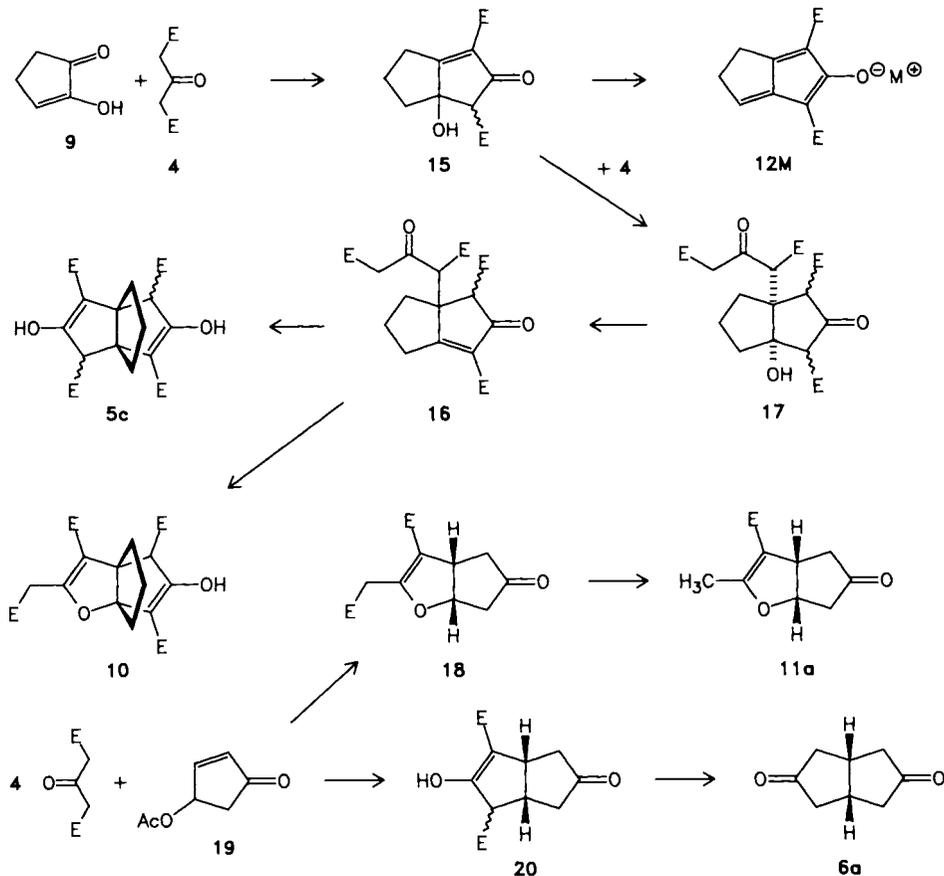


Abb. 1. Stereographische Projektion des Dicyclopenta-*s*-indacens *syn*-14 mit Benennung der Atome. Sauerstoff-Atome sind schraffiert

Abb. 2 zeigt ein Stereopaar des Dicyclopenta-*s*-indacens *syn*-14, dessen Ester-Gruppen weggelassen wurden. Das Gerüst ist nahezu C_2 -symmetrisch. Die kristallographisch gefundene Unsymmetrie wird somit durch die Ester-Gruppen verursacht. Der zentrale Cyclohexan-Ring wird durch die beiden ankondensierten Bicyclo[3.3.0]octan-Systeme in einer abgeflachten, leicht verdrillten Boot-Konformation fixiert, in der die Kohlenstoff-Atome C-6 und C-13 (Nummerierung gemäß Abb. 1) nur um 50.9 bzw. 53.2 pm aus der ausgleichenden Ebene der anderen vier [C-7 (−9.3 pm), C-14 (−9.3 pm), C-15 (9.3 pm), C-16 (9.3 pm)] ausgelenkt sind. Die Auslenkung von Bug- und Heck-Kohlenstoff-Atom des idealisierten Boot-Cyclohexans (C–C-Abstand 154 pm, ideale Tetraederwinkel) aus der Ebene der anderen Ring-Atome beträgt 72.7 pm.

Bei der Umsetzung von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen 1 mit dem β -Oxodiester 4 entstehen zunächst durch Aldol-Kondensation und -Addition 4-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one^{9b,16a,20}. Eine solche Verbindung, nämlich 15, dürfte auch hier die entscheidende Zwischenstufe sein, von der sich alle isolierten Produkte 5c, 11c und 12M ableiten. Dehydratisierung von 15, bevor Michael-Addition des β -Oxodiesters 4 erfolgt, führt zu den gelben, schwer löslichen Alkali-Enolaten 12M, die Pentafulven-Derivate²¹ sind. Solche hat man bei analogen Umsetzungen bisher noch nicht beobachtet.

Michael-Addition des β -Oxodiesters 4 an die zentrale Zwischenstufe 15 ergibt den Brückenkopf-Alkohol 17, der durch Dehydratisierung (\rightarrow 16) und intramolekulare Michael-Addition schließlich in den [3.3.3]Propellantetraester 5c übergeht. Der Brückenkopf-Alkohol 17 kann auf meh-

Abb. 2. Stereopaar des Dicyclopenta-s-indacens *syn*-14 ohne Ester-Gruppen

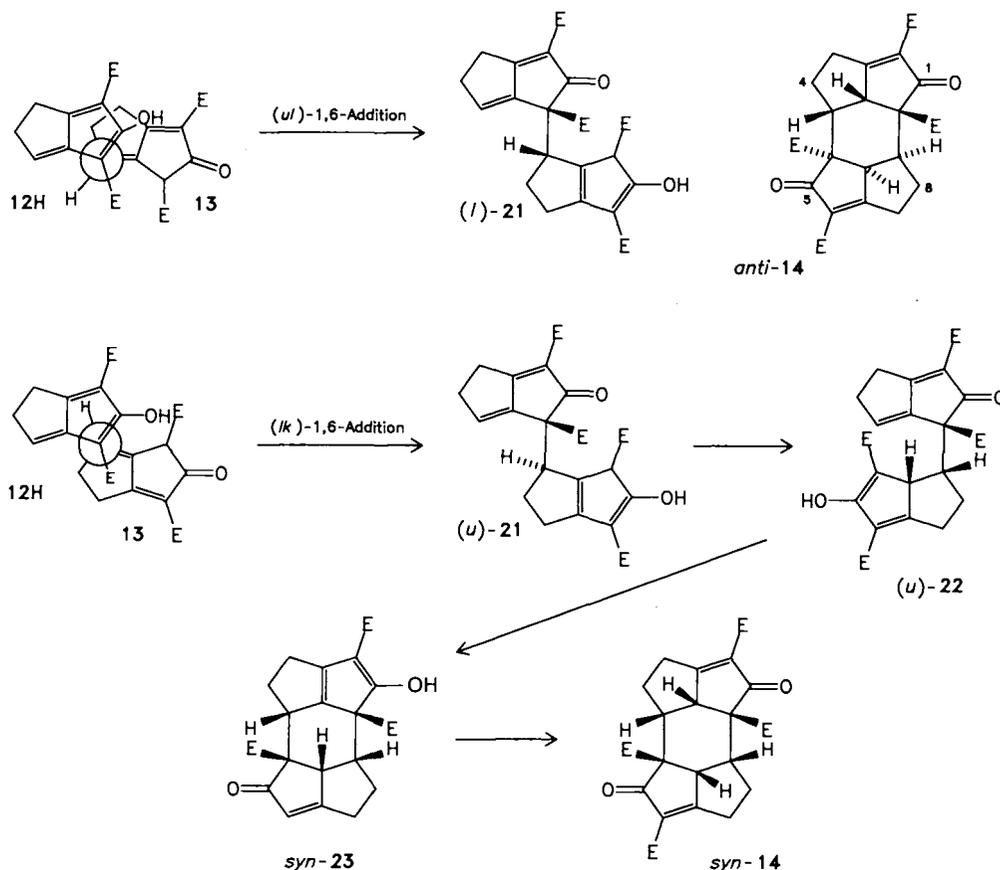
rerer plausiblen Wegen, zwischen denen schwer zu unterscheiden ist, den 2-Oxa[3.3.3]propellantetraester **10** bilden, aus dem durch partielle Verseifung und Decarboxylierung der intermediären Tricarbonsäure schließlich der isolierte 2-Oxa[3.3.3]propellantetraester **11c** entsteht. Das ganze analoge 2-Oxabicyclo[3.3.0]octanon **11a** isolierten Knölker und Winterfeldt als Nebenprodukt der Synthese des Bicyclo[3.3.0]octandions **6a** aus dem 4-Acetoxy-cyclopentenon **19** und dem β -Oxodiester **4**²². Der Dihydrofuran-Ring entsteht dabei durch intramolekulare Addition der Hydroxy-Gruppe eines Enols an die CC-Doppelbindung des Cyclopentenon-Rings. Vermutlich entsteht der 2-Oxa[3.3.3]propellantetraester **10** auf die gleiche Weise aus dem Bicyclo[3.3.0]octanon **16**.

Die überraschende Dimerisierung der Tautomeren **12H**/**13** in Methanol läßt sich interpretieren durch (*lk*)-1,6-Addition des Enols **12H** und intramolekulare (*ul*)-1,6-Addition des Enols (*u*)-**22** an die δ -Kohlenstoff-Atome der Dienon-Systeme von **13** und (*u*)-**22**, jeweils gefolgt von einer Tautomerisierung der Addukte (*u*)-**21** und *syn*-**23**. Dafür spricht,

daß in Methan-[D]ol durch die Tautomerisierungsschritte (*u*)-**21** \rightarrow (*u*)-**22** und *syn*-**23** \rightarrow *syn*-**14** Deuterium an den Kohlenstoff-Atomen C-6b und C-8c von *syn*-**14** eingebaut wird. Kontrollversuche in reinem Methan-[D]ol zeigten nämlich, daß *syn*-**14** nur sehr langsam (in drei bis vier Tagen), aber *alle sechs* Allyl-Protonen austauscht.

Für die Bildung des Diastereomeren *syn*-**14** ist eine primäre (*lk*)-1,6-Addition von Enol **12H** und Keton **13** nötig, bei der (*u*)-**21** entsteht. Eine (*ul*)-1,6-Addition würde zu dem nicht beobachteten, stärker gespannten Diastereomeren *anti*-**14** führen. Zur Verknüpfung zweier trigonal planarer Zentren müssen die Donor- und die Akzeptor-Doppelbindung *syn*-clinal stehen²³. Man erkennt unmittelbar, daß bei dieser Anordnung die (*lk*)-1,6-Addition günstiger ist als die (*ul*)-1,6-Addition, für die eine beträchtliche Abstoßung zwischen den Methylene-Gruppen des Ketons **13** und dem Cyclopentadien-Ring sowie einer Ester-Gruppe des Enols **12H** überwunden werden muß.

Neben den Bicyclo[3.3.0]octantetraestern **5** entstehen aus 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen **1** und dem 3-Oxoglutar-



säure-dimethylester (**4**) gelegentlich hoch funktionalisierte und komplizierte Polycyclen^{9b,20b,24}. Das bisher unbekannte pentacyclische Ringsystem *syn-14* ist ein weiteres Beispiel.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren und Frau E. Ruckdeschel für einige Hochfeld-NMR-Spektren. Frau Dr. B. Mattauch, Beilstein-Institut, Frankfurt, danken wir für ihre Hilfe bei Nomenklaturfragen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.^{8a)} — Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten Tab. 1; ¹³C-NMR Tab. 5; Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen Tab. 6.

Gaschromatographie (GC): Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian, (3,0 m × 2 mm)-Glassäule mit 10% Siliconöl SE 30 auf Volaspher A₂, 0,18–0,25 mm (Fa. Merck), 40 ml N₂/min, Säulentemp. *S* = 180 °C, Injektortemp. *I* = 210 °C, Detektortemp. *D* = 225 °C, Retentionszeit *t_R* [min]: **6c**, 4,2; **11c**, 7,2. Berechnung von Verhältnissen ohne Berücksichtigung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren mit einem Integrator Chromatopac C-R1B der Fa. Shimadzu.

Präparative Gaschromatographie (PGC): Aerograph 920 der Fa. Varian, (1,5 m × 1/4")-Glassäule mit 20% Siliconöl SE 30 auf Chromosorb P/DMCS (Fa. Merck), 200 ml H₂/min, *S* = 180 °C, *I* = 200 °C, *D* = 220 °C.

Base-Äquivalentmassen wurden durch Titration mit 0,1 M Perchlorsäure in Essigsäure und Kristallviolett als Indikator bestimmt²⁵.

Tetrahydrofuran wurde aus einer Umlaufapparatur unter Argon über Natriumhydrid destilliert. — **Essigester** wurde über Diphosphorpentoxid und **Methanol** über Magnesiummethanolat destilliert. — **Petrolether** wurde über eine 2,5-m-Füllkörperkolonne destilliert.

3-Oxoglutar säure-dimethylester (4) wurde aus Citronensäure hergestellt (80% Ausb.)²⁶ oder von der Fa. Lonza AG, Basel, bezogen.

1,5-Dimethyl-3,7-dihydroxybicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester (5b) wurde durch Weiss-Reaktion aus 2,3-Butandion (**1b**) mit 73% Ausbeute (Lit.^{5a)} 75%) hergestellt. Kristallisation aus Methanol/Toluol (15:1) ergab ein farbloses Pulver mit Schmp. 157–159 °C [Lit.^{5a)} 155–157 °C (Methanol)]. — ¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 1,57 (CCH₃), 3,24, 3,31 (CO₂CH₃), 4,24 (CHCO₂CH₃), 10,47 (br., OH); (CDCl₃): Lit.^{5a)}.

2-Chlor-1-cyclopentanon (8a): In Anlehnung an Literaturangaben^{10,27)} rührte man in einem 4-l-Vierhalskolben mit Rückflußkühler und Methanol-CO₂-Kühler ein Gemisch aus 1,00 kg (11,9 mol) **7**, 580 g (5,80 mol) Calciumcarbonat, 232 g (2,09 mol) Calciumchlorid und 1,00 l Wasser, leitete einen kräftigen Chlor-Strom ein und belichtete mit einer 250-Watt-Tageslichtlampe (Typ ML, Fa. Philips). Nach dem Anspringen der Reaktion (Temperaturerhöhung, heftige Gasentwicklung) wurde die Mischung bei 40 °C gehalten. Nach Auflösung des Calciumcarbonats (4,5 h) kühlte man 2 d auf –30 °C und dekantierte die ölige Flüssigkeit vom Calciumchlorid-hydrat, das viermal mit je 200 ml Ether gewaschen wurde. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Ethers i. Vak. ergab die Destillation bei 1 Torr 38 g farblose Flüssigkeit mit Sdp. 15–18 °C, 850 g gelbliche Flüssigkeit mit Sdp. 20–62 °C und 385 g gelbes Öl mit Sdp. 62–65 °C. Die zweite Fraktion destillierte man über eine 1-m-Vigreux-Kolonnen und erhielt

Tab. 5. Chemische Verschiebungen [ppm] in den ^{13}C -NMR-Spektren (100 MHz, $[\text{D}]_6$ Trichlormethan). Die chemische Verschiebung symmetrie-äquivalenter Kohlenstoff-Atome steht nur in der Spalte des Kohlenstoff-Atoms mit der niedrigeren Nummer. *Kursiv* gedruckte, ähnliche Werte von Kohlenstoff-Atomen mit gleichem Protonierungsgrad können vertauscht sein

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	$\text{CO}_2\text{---CH}_3$
5b ^{a)}	54.7	109.8	169.7	59.0					170.4 172.0
6c ^{b)}	53.4	51.1	217.0						51.7
11c ^{c)}	100.3		165.8	108.2	60.3	50.79	215.8	51.8	168.6
12H ^{d)}	179.1	144.3	193.5	92.2	171.2	147.1	39.2	27.3	163.5 167.5
13 ^{d)}	203.7	114.2	194.5	53.3	142.8	140.7	36.3	28.3	162.9 167.1
	C-1	C-2	C-2a	C-3	C-4	C-4a	C-8b	C-8c	
syn-14 ^{e)}	199.2	126.5	197.9	27.0	27.6	37.4	57.1	53.1	161.1 171.2
									51.6 53.0

a) In $[\text{D}_6]$ Benzol (50 MHz), $\delta = 18.4$ (CCH₃). — b) $\delta = 24.2$ (C-10), 39.4 (C-9, C-11). — c) $\delta = 14.5$ (3-CH₃), 24.8 (C-10), 41.0, 41.3 (C-9, C-11). — d) In $[\text{D}_6]$ Benzol, Tautomerengemisch **12H**: **13** = 72:28 (400-MHz- ^1H -NMR). — e) 50 MHz, $^1J_{\text{C-4a,H}} = ^1J_{\text{C-8a,H}} = 143.5$ Hz, $^1J_{\text{C-8c,H}} = ^1J_{\text{C-6b,H}} = 136$ Hz, $[\text{D}_2]_{\text{syn-14}}$: $^1J_{\text{C-8c,D}} = ^1J_{\text{C-6b,D}} = 20.6$ Hz.

Tab. 6. Summenformeln, Molmassen, Elementaranalysen und Base-Äquivalentmassen

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse		Base-Äquivalentmasse
			C	H	
11c	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	236.3	Ber. 66.08 Gef. 66.21	6.82 6.98	
12Li	C ₁₂ H ₁₁ LiO ₅	242.2	Ber. 59.51 Gef. 59.30	4.58 4.50	242.2 242.5
12Na	C ₁₂ H ₁₁ NaO ₅	258.2	Ber. Gef.		258.2 258.9
12K	C ₁₂ H ₁₁ KO ₅	274.3	Ber. 52.55 Gef. 51.63	4.04 3.76	274.3 273.2
12H/13	C ₁₂ H ₁₂ O ₅	236.2	Ber. 61.02 Gef. 61.34	5.12 5.31	
syn-14	C ₂₄ H ₂₄ O ₁₀	472.4	Ber. 61.02 Gef. 61.06	5.12 5.28	

201 g (20%) **7** mit Sdp. 32°C/19 Torr und >99% Reinheit (GC) und 550 g (48%) **8a** mit Sdp. 78°C/17 Torr (Lit.^{10b)} 64%, 73°C/10 Torr) und >96% Reinheit (GC). Die erste und dritte Fraktion der ersten Destillation destillierte man gemeinsam auf die gleiche Weise und erhielt weitere 20 g (2%) **7** und 135 g (12%) **8a** sowie 120 g (11%) 2-Chlor-2-cyclopenten-1-on mit Sdp. 94°C/16 Torr (Lit.^{10b)} 13%, 88°C/10 Torr) und >90% Reinheit (GC). — **8a**: IR (Film): $\nu = 1755$ cm⁻¹ (C=O) (Lit.²⁸⁾ 1755 cm⁻¹). — ^1H -NMR (60 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.3\text{--}2.2$ [(CH₂)₃], 3.5–3.9 (CHCl).

1,2-Cyclopentandion (**1c**) [2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on (**9**): In Anlehnung an Literaturangaben¹²⁾ erhitzte man in einem 10-l-Dreihalskolben mit Intensivkühler eine Mischung aus 480 g (4.05 mol) **8a** und 4.80 l Wasser 20 min unter Rühren und Rückfluß, tropfte in 10 min eine Lösung von 2.00 kg (7.46 mol) Eisen(III)-chlorid-hexahydrat in 1.00 l Wasser zu, kühlte die Mischung auf 40°C und gab 1.44 kg (10.9 mol) Ammoniumsulfat zu. Das schwarzbraune Gemisch extrahierte man kontinuierlich²⁹⁾ viermal 2 h mit je 2.5 l Ether, trocknete mit Natriumsulfat, destillierte den Ether ab und das schwarzbraune Öl in einer Feststoff-Destillationsapparatur in

eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage und erhielt 254 g (64%) (Lit.¹²⁾ 80%) gelbliches, teilweise kristallines Produkt mit Sdp. 80°C/10⁻¹ Torr. Kristallisation aus Tetrachlormethan^{13c)} bei -20°C ergab 182 g fast farblose Kristalle mit Schmp. 48–52°C (Lit.: 55–56^{13c)}, 56–58°C^{13d)}), die bei -30°C im Dunkeln aufbewahrt wurden. — 400-MHz- ^1H -NMR: Lit.^{13a)}. — 20-MHz- ^{13}C -NMR: Lit.^{13d)}.

Tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan-3,7-dion (**6c**) und Alkali-Salze des 3-Hydroxybicyclo[3.3.0]octa-1,3,5-trien-2,4-dicarbonsäure-dimethylesters (**12Li**, **12Na**, **12K**)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer klaren, unter Stickstoff filtrierten Lösung von 400 mmol Alkalihydroxid in 280 ml trockenem Methanol oder 400 mmol Alkalimethanolat in 450–500 ml trockenem Methanol tropfte man bei 0–5°C unter Rühren in 30 min 69.7 g (400 mmol) **4**. Aus der gelbgrünen Lösung kristallisierten die Alkali-enolate von **4** als farblose Pulver, die sich beim Erhitzen zum Rückfluß wieder lösten^{3b,3a)}. Zu der siedenden, gelben Lösung tropfte man unter Rühren in 30 min eine Lösung von 20.6 g (210 mmol) frisch kristallisiertem, farblosem **9** in 50 ml trockenem Methanol. Nach 7–8 min fiel ein gelber Niederschlag aus. Man rührte 1–2 d bei 20–25°C (**6c**, **12Li**, **12K**) bzw. 18 h unter Rückfluß (**12Na**), filtrierte den gelben Niederschlag ab und wusch mit kaltem Methanol. Aus dem dunkelbraunen Filtrat destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, erhitzte den Rückstand (im wesentlichen **5c**) mit 500 ml 1.5 M Salzsäure und 250 ml Essigsäure 6 h unter Rückfluß, machte die Mischung unter Eiskühlung mit 40proz. wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung alkalisch (pH = 13) und extrahierte viermal mit je 200 ml Dichlormethan. Man wusch mit 100 ml 2 M Kaliumhydroxid-Lösung, trocknete mit Natriumcarbonat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und sublimierte den blaßbraunen festen Rückstand (**6c**) bei 90°C/10⁻¹–10⁻² Torr.

Tricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecan-3,7-dion (**6c**): Mit Natriumhydroxid erhielt man neben 8.13–15.7 g (15–29%) **12Na** 14.8–16.1 g (49–53%) farbloses Sublimat mit Schmp. im Bereich von 195–210°C. Kristallisation aus ca. 500 ml Methanol ergab 7.93–8.63 g farblose Kristalle mit Schmp. 224°C (Lit.: 183⁴⁾, 185–187^{9a)}, 225–226°C^{9b)}). — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.85$ [s, (CH₂)₃], 2.40, 2.46 (AB-Spektrum, $^2J_{\text{AB}} = 18.6$ Hz, 4CH₂), [Lit.^{9b)} (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.90$ (s, 6H), 2.50 (s, 8H)].

3-Hydroxybicyclo[3.3.0]octa-1,3,5-trien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester, Lithium-Salz (**12Li**): Mit Lithiummethanolat erhielt man 19.3 g (38%) **12Li** als gelbes, schwer lösliches Pulver und 9.82 g (28%) **6c**.

3-Hydroxybicyclo[3.3.0]octa-1,3,5-trien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester, Natrium-Salz (**12Na**): Mit Natriummethanolat erhielt man 22.7 g (42%) **12Na** als gelbes, schwer lösliches Pulver und 14.5 g (41%) **6c**.

3-Hydroxybicyclo[3.3.0]octa-1,3,5-trien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester, Kalium-Salz (**12K**): Mit Kaliumhydroxid erhielt man 16.2 g (28%) **12K** als gelbes, schwer lösliches Pulver und 13.7 g (38%) **6c**.

3-Hydroxybicyclo[3.3.0]octa-1,3,5-trien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (**12H**) und 3-Oxobicyclo[3.3.0]octa-1,5-dien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (**13**), Tautomerengemisch: Man suspendierte 30.0 g (116 mmol) fein gepulvertes **12Na** in 1.50 l Dichlormethan, schüttelte mit 500 ml 2 M Salzsäure, bis nahezu alles gelöst war, wusch mit Wasser neutral, trocknete mit Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 25.4 g (93%) gelbe Kristalle mit Schmp. 110–114°C. Kristallisation aus Tetrachlormethan ergab 17.3 g (63%) gelbe, stark lichtbrechende Nadeln mit Schmp. 117–119°C. — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 312 nm (3.807,

Sch.), 297.5 (3.972), 273.5 (3.747), 255 (3.900), 238.5 (3.765), 215.5 (3.985). — MS: m/z (%) = 236 (44) $[M^+]$, 208 (21) $[M^+ - CO]$, 204 (100) $[M^+ - MeOH]$, 173 (79) $[M^+ - MeOH - OMe]$, 146 (81) $[M^+ - CO_2Me - OMe]$. — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): **12H**: **13** = 65:35 (Integration der Vinyl-Protonen-Signale). **12H**: δ = 3.05–3.10 (Teilspektrum von 7- H_2 , 8- H_2), 3.82, 3.84 (CO_2Me), 7.20 (pseudo-t, $1/2 |^3J_{7-H,6-H} + ^3J_{7-H,6-H}| = 2.8$ Hz, 6-H), 10.6–11.1 (s, OH), 11.2 (s, OH). **13**: δ = 2.97–3.00 (Teilspektrum von 7- H_2 , 8- H_2), 3.71 (4- CO_2Me), 3.81 (2- CO_2Me), 3.97 (m, 4-H), 6.69 (d von pseudo-t, $1/2 |^3J_{7-H,6-H} + ^3J_{7-H,6-H}| = 2.7$ Hz, $^4J_{6-H,4-H} = 1.2$ Hz, 6-H). Überlagerte Signale von **12H** und **13**: 3.10–3.25 (Teilspektrum von 7- H_2 , 8- H_2).

3-Methyl-2-oxatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undec-3-en-7-on-4-carbonsäuremethylester (11c): Zu einer Lösung von 5.63 g (66.7 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser (pH = 8) gab man unter Rühren 70.0 g (400 mmol) **4** und 19.6 g (200 mmol) **9**, dekantierte nach 24 h die orangefarbene Lösung vom zähen, farblosen Niederschlag, gab 30 ml 2 M Salzsäure zu und extrahierte dreimal mit je 120 ml Trichlormethan. Man wusch mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das rotbraune Öl wurde gemeinsam mit dem zähen, farblosen Niederschlag in einer Mischung aus 450 ml 2 M Salzsäure und 150 ml Essigsäure 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man machte die braune Mischung unter Eiskühlung mit 250 ml 40proz. wäßriger Kaliumhydroxid-Lösung alkalisch (pH = 13), extrahierte viermal mit je 200 ml Trichlormethan, trocknete mit Natriumcarbonat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die Produkte sublimierte man aus der schwarzen, zähen Masse bei 90°C/10⁻¹ Torr an einen eisgekühlten Finger und erhielt 4.95 g farbloses Öl, das aus 20% **6c**, 63% **11c** und fünf unbekanntem Verbindungen bestand (GC). — Aus einer Lösung von 1.95 g in 3 ml Ether und 25 ml Hexan kristallisierten bei -30°C 0.39 g **6c**. Aus der Mutterlauge erhielt man durch PGC und Destillation in einer Sublimationsapparatur an einen eisgekühlten Finger bei 120°C/10⁻² Torr reines **11c**. — Blitzchromatographie und Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie von 3.0 g Öl an Kieselgel mit Petroläther (50–70°C)/Essigester (85:15) lieferten 1.09 g (14% bezogen auf **9**) **11c** mit >99% Reinheit (GC), das aus Dichlormethan im Laufe mehrerer Wochen in farblosen Kristallen mit Schmp. 40–42°C kristallisierte. — MS: m/z (%) = 236 (61) $[M^+]$, 205 (13) $[M^+ - OMe]$, 194 (22) $[M^+ - (CH_2)_3]$, 193 (23), 162 (37) $[M^+ - CO_2Me - Me]$, 43 (100). — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.61–1.80, 2.22–2.34 [m, $(CH_2)_3$], 2.17 (3-Me), 2.485 (H_A), 2.647 (H_C), 2.738 (H_D), 2.860 (H_B) [ABCD-Spektrum, $^2J_{AB} = 19.3$ Hz, $^2J_{CD} = 19.1$, $^4J_{AC} = 1.9$, $^4J_{BD} = 1.7$, $^4J_{AD}$, $^4J_{BC} < 0.1$, $(CH_2)_2CO$], 3.70 (CO_2Me).

(*4\alpha,4\beta,6\beta,8\alpha,8\beta,8\gamma*)-3,4,4a,6b,7,8,8a,8c-octahydro-1,5-dioxodicyclopenta[cd,ij]-s-indacen-2,4b,6,8b(1H,5H)-tetracarbonsäuretetramethylester (syn-14): Eine Suspension von 1.25 g (5.29 mmol) fein gepulvertem **12H/13** und 20 mg gepulvertem Calciumcarbonat wurde in 85 ml Methanol 48 h bei 20°C gerührt. Man erhielt 270 mg (22%) farblose Kristalle mit Schmp. 208–210°C (Zers.). Aus der auf die Hälfte eingeeingten Mutterlauge erhielt man nach 48 h bei 0°C weitere 74 mg (6%) farblose Kristalle mit Schmp. 207–209°C (Zers.). Kristallisation aus Methanol erhöhte den Schmelzpunkt auf 213–215°C (Zers.). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 229 nm (4.156), 221.5 (4.146), 210 (4.244, Sch.). — MS: m/z (%) = 472 (26) $[M^+]$, 441 (23) $[M^+ - OMe]$, 440 (46) $[M^+ - MeOH]$, 422 (8), 408 (25) $[M^+ - 2 MeOH]$, 381 (17) $[M^+ - CO_2Me - MeOH]$, 380 (31), 349 (14) $[M^+ - CO_2Me - 2 MeOH]$, 348 (18), 237 (30), 236 (15) $[(M/2)^+]$, 205 (100) $[(M/2)^+ - OMe]$, 204 (56) $[(M/2)^+ - MeOH]$, 173 (28), 172 (24)

H. Quast, H. Röschert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering

$[(M/2)^+ - 2 MeOH]$, 146 (9) $[(M/2)^+ - CO_2Me - OMe]$. — 1H -NMR: Tab. 2.

Röntgenstrukturanalyse des Dicyclopenta-s-indacens syn-14: Von einem farblosen, transparenten Kristall (0.85 × 0.75 × 0.20 mm) wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen und die Intensitäten von 4805 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse S/250 mit dem Programmsystem SHELXTL³⁰⁾. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt³¹⁾.

- ¹⁾ Die Ergebnisse sind Teil der *Dissertation* von H. Röschert, Univ. Würzburg, 1989.
- ²⁾ A. P. N. Franchimont, E. A. Klobbie, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 7 (1888) 251; Zusammenfassung: P. N. Preston in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 46, S. 307, Wiley, New York 1986; Neuere Untersuchungen: R. Gompper, H. Nöth, W. Rattay, M.-L. Schwarzensteiner, P. Spes, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1039.
- ³⁾ ^{3a)} G. Vossen, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1910; G. Schroeter, *Liebigs Ann. Chem.* 426 (1922) 1. — ^{3b)} S. H. Bertz, G. Rihs, R. B. Woodward, *Tetrahedron* 38 (1982) 63, und dort zitierte Literatur. — ^{3c)} A. M. Docken, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4096.
- ⁴⁾ U. Weiss, J. M. Edwards, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4885.
- ⁵⁾ Zusammenfassungen: ^{5a)} S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss, *Org. Synth.* 64 (1986) 27. — ^{5b)} L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79 (1979) 41; 119 (1984) 1; L. A. Paquette, A. M. Doherty, *Polyquinane Chemistry*, 1. Aufl., Springer, Berlin 1987. — ^{5c)} M. Ramaiah, *Synthesis* 1984, 529; H.-U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1986) 162.
- ⁶⁾ P. Camps, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4067.
- ⁷⁾ L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249; R. Iyengar, R. Piña, K. Grohmann, L. Todaro, *ibid.* 110 (1988) 2643; R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 438; R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 611.
- ⁸⁾ Neuere Beispiele: ^{8a)} H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1801; H. Quast, T. Herkert, C. A. Klaubert, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 965; H. Quast, J. Christ, C. A. Klaubert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 121 (1988) 131; H. Quast, W. Rothe, *Liebigs Ann. Chem.* 1989, im Druck. — ^{8b)} G. Lannoye, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4821; M. Venkatachalam, S. Wehrli, G. Kubiak, J. M. Cook, U. Weiss, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4110; *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4111; M. N. Deshpande, S. Wehrli, M. Jawdosiuk, J. T. Guy, jr., D. W. Bennett, J. M. Cook, M. R. Depp, U. Weiss, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2436; G. Lannoye, K. Sambasivarao, S. Wehrli, J. M. Cook, U. Weiss, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2327; P. Camps, C. Iglesias, M. J. Rodriguez, M. D. Granca, M. E. Gregori, R. Lozano, M. A. Miranda, M. Figueredo, A. Linares, *Chem. Ber.* 121 (1988) 647.
- ⁹⁾ ^{9a)} R. W. Weber, J. M. Cook, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 189. — ^{9b)} R. Mitschka, J. Oehldrich, K. Takahashi, J. M. Cook, U. Weiss, J. V. Silverton, *Tetrahedron* 37 (1981) 4521.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} A. Kötz, K. Blendermann, E. Kárpáti, R. Rosenbusch, *Liebigs Ann. Chem.* 400 (1913) 47. — ^{10b)} H.-W. Wanzlick, G. Gollmer, H. Milz, *Chem. Ber.* 88 (1955) 69; H.-W. Wanzlick, G. Gollmer, *ibid.* 88 (1955) 281. — ^{10c)} G. Hesse, G. Krehbiel, F. Rämisch, *Liebigs Ann. Chem.* 592 (1955) 137.
- ¹¹⁾ R. M. Acheson, *J. Chem. Soc.* 1956, 4232.
- ¹²⁾ H. H. Inhoffen, H. Krämer, *Chem. Ber.* 87 (1954) 488.
- ¹³⁾ ^{13a)} B. Grégoire, M.-C. Carré, P. Caubère, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1419. — ^{13b)} A. Fadel, R. Yelsah, J. Salaün, *Synthesis* 1987, 37; M.-C. Carré, P. Caubère, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3103. — ^{13c)} J. Wrobel, J. M. Cook, *Synth. Commun.* 10 (1980) 333. — ^{13d)} D. V. Rao, F. A. Stuber, H. Ulrich, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 456.

- ¹⁴⁾ ^{14a)} J. Strating, S. Reiffers, H. Wynberg, *Synthesis* **1971**, 211. — ^{14b)} Y. D. Vankar, S. P. Singh, *Chem. Lett.* **1986**, 1939. — ^{14c)} Y. D. Vankar, N. C. Chaudhuri, C. T. Rao, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 551.
- ¹⁵⁾ Chromatographische Aufarbeitung von Mutterlaugen ergab weitere 10% **5c**^{9b)}.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} G. Kubiak, J. M. Cook, U. Weiss, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 561; *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2163. — ^{16b)} P. Ashkenazi, J. Kettenring, S. Migdal, A. L. Gutman, D. Ginsburg, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 2033.
- ¹⁷⁾ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., S. 66, Wiley, New York 1985.
- ¹⁸⁾ H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* **1987**, 573.
- ¹⁹⁾ M. Dorsch, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1985.
- ²⁰⁾ ^{20a)} S. Yang-Lan, M. Mueller-Johnson, J. Oehldrich, D. Wichman, J. M. Cook, U. Weiss, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 4053; K. Avasthi, M. N. Deshpande, W.-C. Han, J. M. Cook, U. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3475. — ^{20b)} S. H. Bertz, W. O. Adams, J. V. Silverton, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2828.
- ²¹⁾ K.-P. Zeller in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 5/2c, S. 504, Thieme, Stuttgart 1985.
- ²²⁾ H.-J. Knölker, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 465.
- ²³⁾ D. Seebach, J. Golinski, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1413.
- ²⁴⁾ K. C. Rice, N. E. Sharpless, U. Weiss, R. J. Highet, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3763; K. C. Rice, U. Weiss, T. Akiyama, R. J. Highet, T. Lee, J. V. Silverton, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3767; J. M. Edwards, I. H. Qureshi, U. Weiss, T. Akiyama, J. V. Silverton, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 2919; S. H. Bertz, J. Kouba, N. E. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4116.
- ²⁵⁾ I. Gyenes, *Titrationen in nichtwässrigen Medien*, 3. Aufl., S. 483, Enke, Stuttgart 1970. — W. Huber, *Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln*, 1. Aufl., S. 110, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1964.
- ²⁶⁾ C. H. Boehringer Sohn (F. Gerner, Erf.), D.B.P. 1160841 [*Chem. Abstr.* **60** (1964) 6753c].
- ²⁷⁾ M. S. Newman, M. D. Farbman, H. Hipsher, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3** (1955) 188.
- ²⁸⁾ F. V. Brutcher, jr., T. Roberts, S. J. Barr, N. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4915.
- ²⁹⁾ J. H. Choney, M. W. Adkins, E. J. Eisenbraun, *J. Chem. Educ.* **1987**, 970.
- ³⁰⁾ G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen 1985, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ³¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53179, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[249/88]