

# Diels-Alder-Reaktionen mit Diakzeptor-substituierten Methylencyclopropanen – Ein neuer Aspekt für die doppelte nucleophile Substitution an Cyclopropanen

Martin Benzing<sup>a</sup>, Elmar Vilsmaier<sup>\*\*</sup>, Harald Martini<sup>a</sup>, Gisbert Michels<sup>a</sup> und Ernst Anders<sup>b</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>a</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 27. Dezember 1988

**Key Words:** Diels-Alder reaction / Cyclopropanes / Dienophile reactivity / MNDO calculations

(Diacylmethylencyclopropane **3**, die als hochreaktive Zwischenstufen aus den Aminocyclopropanderivaten **1** bzw. **2** in Gegenwart von Acetylchlorid erzeugt werden, reagieren mit Dienen **9a–c** zu Diels-Alder-Produkten **10**. Aus der Umsetzung von **1A** mit Pentadien **9b** bzw. Isopren (**9c**) werden ausschließlich die Regioisomeren **10Ab** und **10Ac** isoliert. Die Cycloadditionen an die bicyclischen Methylencyclopropane **3A** und **3B** verlaufen stereospezifisch zu  $1\alpha,6\alpha,7\beta$ -Isomeren **10A** und **10B**. Aus **10** lassen sich durch Abbau der Meldrumsäure bzw. durch oxidative Ringöffnung des Cyclohexens die Folgeprodukte **16**, **19** und **20** herstellen. Von **10Ac** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Die Dienophil-Reaktivität von verschiedenen (Diacylmethylencyclopropanen **3** wird mit MNDO-Rechnungen untersucht.

## Diels-Alder Reactions with Diacceptor-Substituted Methylencyclopropanes – A New Aspect for the Twofold Nucleophilic Substitution at Cyclopropanes

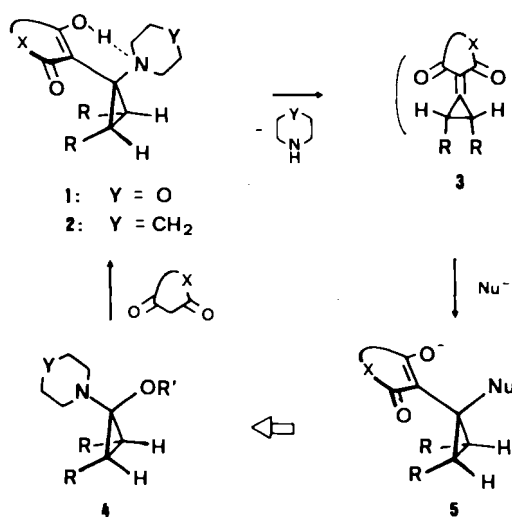
(Diacylmethylencyclopropanes **3**, generated from aminocyclopropanes **1** or **2** and acetyl chloride as highly reactive intermediates, are trapped by dienes **9a–c** yielding the Diels-Alder products **10**. Regioisomers **10Ab** and **10Ac** were isolated exclusively from the interaction of **1A** with pentadiene **9b** and isoprene (**9c**), respectively. Cycloadditions with bicyclic methylencyclopropanes **3A** and **3B** stereospecifically generated the  $1\alpha,6\alpha,7\beta$ -isomers **10A** and **10B**. Starting from **10** the products **16**, **19**, and **20** are obtained by a degradation reaction of the Meldrum's acid moiety or by an oxidative ring cleavage of the cyclohexene unit. An X-ray structural analysis is reported for **10Ac**. Using MNDO calculations the reactivity of various (diacylmethylene)cyclopropanes **3** as dienophiles has been studied.

In 2-(Aminocyclopropyl)-1,3-cycloalkandionen **1** bzw. **2** läßt sich der Aminrest durch verschiedene Nucleophile Nu unter Bildung der Substitutionsprodukte **5** ersetzen<sup>1–8</sup>. Da die Edukte **1** und **2** aus den N,O-Acetalen **4** hergestellt werden<sup>4–9</sup>, entspricht die Reaktionsfolge **4** → **1/2** → **5** dem Prinzip einer zweifachen nucleophilen Substitution am Cyclopropangerüst<sup>1,2,10,11</sup>. Der zweite Teilschritt besteht aus einer Addition des Nucleophils an das (Diacylmethylencyclopropan **3**. Verbindungen des Typs **3** gelten als nicht isolierbare Zwischenstufen<sup>9</sup>; im folgenden berichten wir über ihre Abfangmöglichkeit durch eine Diels-Alder-Reaktion. Die resultierende Cycloaddition kann als zweiter Teilschritt in dem Konzept der zweifachen nucleophilen Substitution am Cyclopropan verwendet werden.

## Diels-Alder-Reaktionen von Dienen mit (Diacylmethylencyclopropanen

Erhitzen von (Morpholinobicycloheptyl)meldrumsäure **1A** in einem Gemisch aus Dimethylbutadien **9a** und Dichlormethan (5% **9a**, 95% Dichlormethan, 10fache molare Menge **9a** gegenüber **1A**) gibt anstelle eines erwarteten Abfangprodukts mit 77% Ausbeute das Lacton **11**. Letzteres resultiert aus der bekannten Zersetzung der (Diacylmethylencyclopropan-Zwischenstufe **3A**<sup>9</sup>) und des anschließenden Abbaus der Meldrumsäure im Primärprodukt durch Morpholin (**6**). Durch deutliche Erhöhung der Dien-Konzentration (**9a**/Dichlormethan = 7:3 bzw. 10:0 bei 30- bzw. 35fachem molarem Überschuß von **9a** gegenüber **1A**) kann

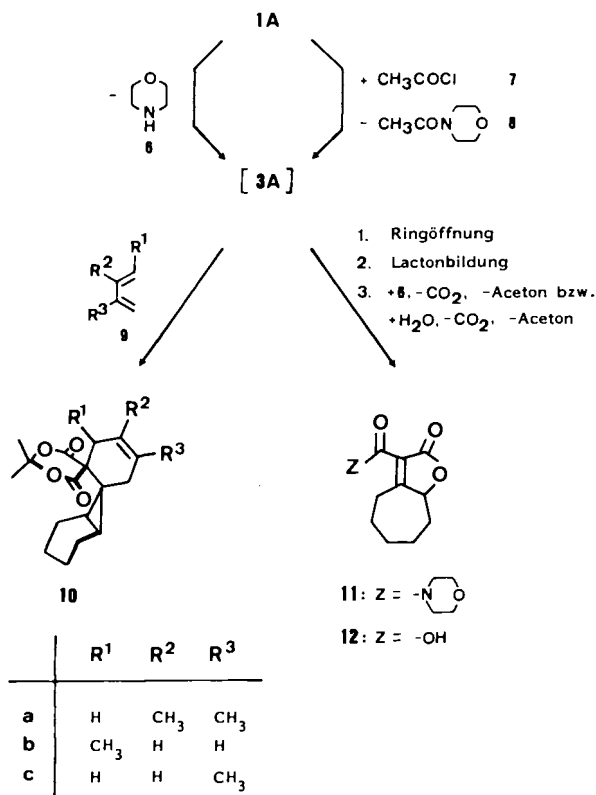
Schema 1



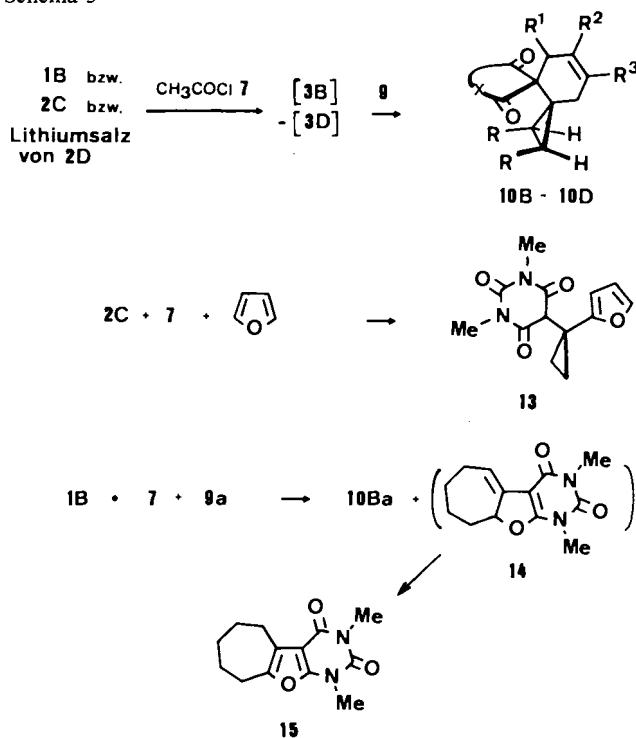
	R, R	X
A	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-
B	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	-N(CH <sub>3</sub> )-CO-N(CH <sub>3</sub> )-
C	H, H	-N(CH <sub>3</sub> )-CO-N(CH <sub>3</sub> )-
D	H, H	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
E	H, H	-O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-

bei 72- bzw. 50stg. Erhitzen auf 50°C tatsächlich ein Cycloaddukt **10Aa** mit 56 bzw. 64% Ausbeute erhalten werden. Eine Ausbeutesteigerung auf 77% bei gleichzeitiger Verkürzung der Reaktionszeit (72 h → 3 h) und Erniedrigung der Reaktionstemperatur (50°C → 20°C) läßt sich durch Zugabe von Acetylchlorid (**7**) zum Reaktionsgemisch aus **1A** und **9a** erreichen. Unter analogen Reaktionsbedingungen können nach Zugabe von **7** Cycloaddukte **10** auch aus **1A** mit den Dienen **9b,c** sowie aus **1B** mit Dimethylbutadien **9a** hergestellt werden.

Schema 2



Schema 3



durch Zugabe von Acetylchlorid (**7**) eine einfachere Bildung der (Diacylmethyl)cyclopropan-Zwischenstufe **3A**, **3B** bzw. **3C** ermöglicht wird.

Für die Acylierung von **1A**, **1B** und **2C** durch **7** ist kein Basenzusatz notwendig; so erhält man aus **1A**, **9a** und **7** unter den „Standardbedingungen“ mit oder ohne tertiärem Amin (z. B. Poly[*p*-(dimethylaminoethyl)styrol]) die gleiche Ausbeute an **10Aa**. Für die Acylierung von **2D** wird jedoch dessen Lithiumsalz eingesetzt. Der nicht durch **9** abgefangene Anteil des Methylencyclopropan **3** bildet Folgeprodukte. Dabei entstehen z. B. aus **3A** mit Wasser beim Fehlen von Morpholin die Lactoncarbonsäure **12**<sup>12)</sup> oder aus **3B** über **14**<sup>9)</sup> das Furan **15**<sup>13)</sup>. Die Produkte **10Ca** und **10Da** werden bereits bei der Aufarbeitung rein erhalten. Die Abtrennung von Nebenprodukten erfolgt bei **10Ba** durch Chromatographieren und bei **10A** durch Ausschütteln mit Base. Die Entfernung des Acetylmorpholins bzw. -piperidins wird am besten durch ein 1,2-Diaminoethan/Wasser-Gemisch erreicht.

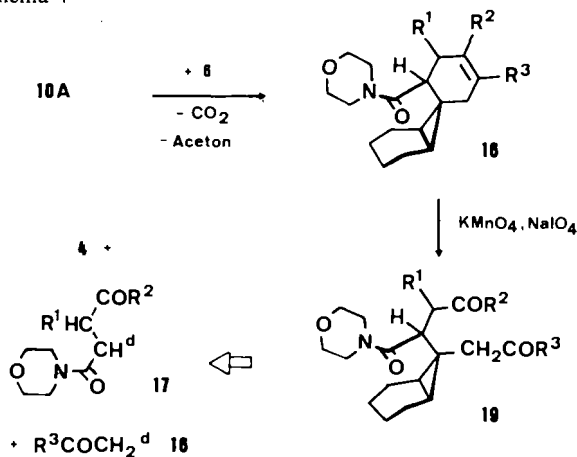
#### Abbaureaktionen an den Cycloaddukten **10** und **16**

Die Herstellung von Cycloaddukten **10Ca** und **10Da** aus den monocyclischen Derivaten **2C** bzw. **2D**, **7** und dem Dien **9a** verlangt längeres Erhitzen in Dichlormethan. (Cyclopropyliden)barbitursäure **3C** erweist sich für Abfangreaktionen als sehr gut geeignet; sie läßt sich im Gegensatz zu **3A** auch mit molaren Mengen an **9a** (67% Ausbeute an **10Ca**) bzw. mit Furan abfangen. Mit letzterem wird jedoch anstelle eines Diels-Alder-Addukts ein Substitutionsprodukt **13** gebildet.

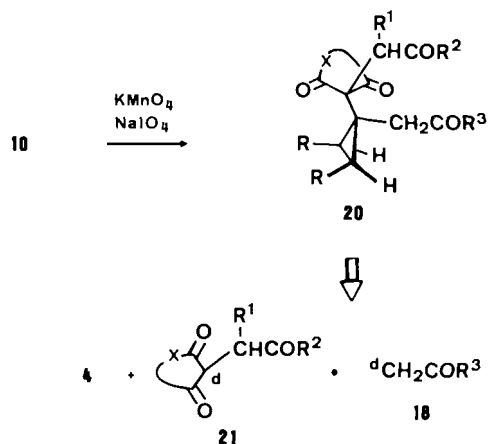
Die geringe Beständigkeit der (Diacylmethyl)cyclopropan-Zwischenstufe **3**<sup>2-9)</sup> sowie die protonenkatalysierte Ringöffnung von **1** bzw. **2**<sup>4-6,8,9)</sup> waren bisher stets die limitierenden Faktoren des Synthesprinzips der zweifachen nucleophilen Substitution. Diese Einschränkungen konnten bei **2D** durch eine vorhergehende Acylierung der CH-aciden Komponente umgangen werden<sup>10,11)</sup>. Die anschließende Acylübertragung unter Abspaltung von Acetylpiperidin führte zu einer problemlosen Erzeugung der Zwischenstufe **3D**<sup>10,11)</sup>. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß auch aus den Aminocyclopropanen **1A**, **1B** und **2C**

Aus den Cycloaddukten **10** lassen sich durch bekannte Umwandlungsreaktionen neue Folgeprodukte herstellen. So führt z. B. der Abbau der Meldrumsäure in **10A** durch Erhitzen in Morpholin in befriedigenden Ausbeuten zu den Amidinen **16a** und **16c**. Mit Kaliumpermanganat/Natriumperiodat<sup>14,15)</sup> kann in **10Aa**, **10Ca** oder **16a** die Cyclohexen-Doppelbindung oxidativ gespalten werden. Dabei entstehen die Diketone **19** und **20**, die retrosynthetisch betrachtet einer zweifachen nucleophilen Substitution am Cyclopropan **4** mit den <sup>d</sup>-Synthonpaaren **17/18** oder **18/21** entstammen.

Schema 4



Schema 5



### Konstitution und Struktur der Produkte 10, 13, 16, 19 und 20

Für das Cycloaddukt 10Ac aus 1A und 9c wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt (s. Abb. 1). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 aufgeführt (Vergleichswerte aus einer Kristallstrukturanalyse von Meldrumsäure s. Lit.<sup>16</sup>). Aus der erhaltenen Information über

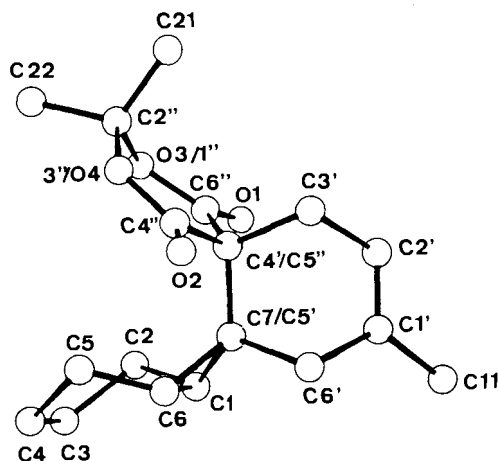


Abb. 1. RS-Plot der Kristallstrukturanalyse von 10Ac

die Anordnung der Substituenten an C-7 des Norcarans und der Methylgruppe im Cyclohexen lassen sich mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten (s. Tab. 2) die Strukturen von allen anderen hergestellten Verbindungen ableiten.

Tab. 1. Bindungsabstände (in pm) und ausgewählte Bindungswinkel (in °) des Cyclopropanderivates 10Ac (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben)

01-C6''	118.9(1)	C6-C7	151.2(1)	C2-C1-C6	113.18(5)
02-C4''	119.7(1)	C7-C4'	155.9(1)	C2-C1-C7	128.43(5)
03-C2''	143.0(1)	C7-C6'	153.2(1)	C6-C1-C7	59.93(3)
03-C6''	135.9(1)	C3'-C4'	157.5(1)	C1-C6-C5	113.55(5)
04-C2''	143.8(1)	C4'-C4''	151.1(1)	C1-C6-C7	60.19(3)
04-C4''	133.8(1)	C4'-C6''	151.0(1)	C5-C6-C7	126.50(5)
C1-C2	151.0(1)	C2'-C3'	148.3(1)	C1-C7-C6	59.88(3)
C1-C6	151.2(1)	C1'-C2'	131.6(1)	C1-C7-C4'	125.83(4)
C1-C7	151.6(1)	C1'-C6'	149.1(1)	C1-C7-C6'	113.00(4)
C2-C3	152.8(1)	C1'-C11	149.2(1)	C6-C7-C4'	124.56(4)
C3-C4	152.0(1)	C2'-C21	149.3(1)	C6-C7-C6'	111.91(4)
C4-C5	153.4(1)	C2''-C22	150.2(1)	C4'-C7-C6'	112.12(4)
C5-C6	150.3(1)				

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können die Signale für das Cyclohexen-System in 10Ac unter Einbeziehung ähnlicher Verbindungen [(Alkylbicycloheptyl)meldrumsäuren vgl. Lit.<sup>21</sup> bzw. 1-Methyl-1-cyclohexen (22)<sup>17</sup>] mit Ausnahme von C-3' und C-6' eindeutig festgelegt werden. Die Zuordnung gelingt jedoch über die <sup>13</sup>C-NMR-Signale von Verbindung 10Aa: Die beim Übergang von 10Ac zu 10Aa in C-2' hinzukommende Methylgruppe bewirkt bei C-3' eine Tieffeldverschiebung, während das C-6'-Signal in erster Näherung unbeeinflusst bleiben sollte. Nach den Signallagen C-3'/C-6' in 10Aa bei δ = 44.0, 46.9 muß in 10Ac δ = 37.4 C-3' und δ = 45.6 C-6' entsprechen.

Mit Inkrementen, die aus den <sup>13</sup>C-NMR-Daten von 1-Methyl-1-cyclohexen (22) und 3-Methyl-1-cyclohexen (23) stammen<sup>17</sup>, ließen sich ausgehend von 10Ac die Werte des Cyclohexens für 10Ab bzw. für dessen Regioisomeres 25 berechnen. Das in Tab. 3 aufgeführte Ergebnis zeigt eindeutig das Vorliegen einer 3'-Methyl-Konstitution für das Produkt aus 1A und Dien 9b an. Die <sup>13</sup>C-NMR-Werte für das Cyclohexen in 10Aa und 10Ba sind bezüglich C-1'-C-3' und C-5' sowie C-6' annähernd gleich; die geringfügige Differenz von 2.9 ppm für die C-4'-Atome (= C-5' des Cycloalkandions) wird in der gleichen Größenordnung (Δδ = 2.4 ppm) zwischen (Bicycloheptyl)meldrumsäure und (Bicycloheptyl)barbitursäure gefunden<sup>18</sup>.

Für direkt an C-7 des Norcaransystems gebundene C-Atome ergeben sich zwischen *exo*- und *endo*-Position im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum Differenzen von ca. 8–10 ppm<sup>3–5,7,8</sup> (Hochfeldverschiebung des Signals des *endo*-Substituenten; vgl. Lit.<sup>19</sup>). Bei 10Aa, 10Ac und 10Ba liegen die Signale für C-6' im gleichen Bereich; für 10Ab findet man für C-4' und C-6' die für das 1α,6α,7β-Isomere berechneten Werte (s. Tab. 3). Im entsprechenden 1α,6α,7α-Isomeren wären für C-4' deutlich tieffeld- und für C-6' hochfeldverschobene Werte zu erwarten. Da bei den durchgeführten Abbaureaktionen die Stellung der Substituenten am Dreiring nicht verändert wird, trifft die 1α,6α,7β-Konfiguration auch für die Abbauprodukte 16, 19 und 20 zu.

Die weiteren <sup>13</sup>C-NMR- (s. Tab. 2) sowie die <sup>1</sup>H-NMR-Signale (s. Tab. 4) stimmen mit den angegebenen Konstitutionen überein. Für das Furanderivat 13 läßt sich die Substitution in 2-Position des Furans durch das <sup>1</sup>H-NMR-Aufspaltungsmuster (drei benachbarte Furan-H-Atome) sowie durch den Vergleich mit den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Literaturdaten eines 2-(Bicyclohept-7-yl)furans<sup>20</sup> ableiten.

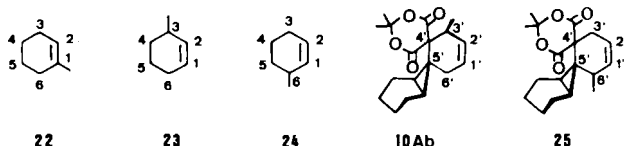
Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen<sup>a)</sup> **10**, **16**, **19** und **20**;  $\delta$ -Werte, 50.28 MHz

					Dreiring		weitere Signale	
	C-4' bzw. C- $\gamma$	C-3' C-6'  C- $\beta$ C- $\epsilon$	C-1' C-2'  C- $\alpha'$ $\alpha'$	-CH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	s	d bzw. t		
<u>10Aa</u>	49.8 (s)	44.0 [132](t) 46.9 [130](t)	131.3 (s) 123.2 ( $\epsilon$ )	19.5 18.7	34.6	23.6 (d) <sup>c)</sup>	169.5(s), 105.2(s), 30.0(q), 28.4(q), 19.8(t) <sup>d)</sup>	
<u>10Ab</u>	56.0 (s)	42.0 [134](d) 40.7 [130](t)	131.6 (d) <sup>e)</sup> 129.3 (d) <sup>e)</sup>	16.1	33.6	25.7 (d) <sup>c)</sup> 23.0 (d) <sup>c)</sup>	169.2(s), 166.2(s), 105.8(s), 30.2(q), 28.7(q), 20.0(t), 18.9(t) <sup>d)</sup> , 18.6(t)	
<u>10Ac</u>	49.3 (s)	37.4 [133](t) 45.6 [130](t)	140.8 (s) 116.3 (d) <sup>e)</sup>	23.2	34.2	23.8 (d) <sup>c)</sup>	169.3(s), 105.1(s), 29.9(q), 28.3(q), 19.8(t), 19.7(t)	
<u>10Ba</u>	52.7 (s)	45.9 [132](t) 47.3 [127](t)	130.6 (s) 123.4 (s)	19.3 18.7	34.5	23.3 (d) <sup>c)</sup>	171.8(s), 151.3(s), 28.3(q) <sup>f)</sup> , 20.6(t), 20.0(t)	
<u>10Ca</u>	55.1 (s)	40.6 [127](t) <sup>g)</sup> 34.6 [129](t) <sup>g)</sup>	123.3 (s) <sup>g)</sup> 123.2 (s) <sup>g)</sup>	18.5 18.2	23.8	10.2 (t) <sup>c)</sup>	170.3(s), 151.7(s), 28.5(q) <sup>f)</sup>	
<u>10Da</u>	67.6 (s)	42.1 [128](t) <sup>g)</sup> 33.6 [129](t) <sup>g)</sup>	124.8 (s) <sup>g)</sup> 122.0 (s) <sup>g)</sup>	18.3 <sup>d)</sup>	23.1	11.1 (t) <sup>c)</sup>	208.0(s), 53.3(t), 30.7(q), 29.8(s), 27.1(q)	
<u>16a</u> <sup>h)</sup>	32.9 (d)	32.6 [128](t) 42.5 [130](t)	126.7 (s) 120.3 (s)	18.6 <sup>d)</sup>	— <sup>i)</sup>	21.5 (d) <sup>c)</sup> 16.6 (d) <sup>c)</sup>	173.9(s), 66.6(t) <sup>j)</sup> , 66.3(t) <sup>j)</sup> , 45.6(t) <sup>k)</sup> , 40.9(t) <sup>k)</sup> , 21.9, 21.8, 18.2, 17.6 je (t)	
<u>16c</u> <sup>h)</sup>	32.1 (d)	26.7 [128](t) <sup>d)</sup> 41.1 [127](t) <sup>d)</sup>	135.6 (s) <sup>e)</sup> 115.7 (d) <sup>e)</sup>	23.5	— <sup>i)</sup>	21.7 (d) <sup>c)</sup> 17.2 (d) <sup>c)</sup>	173.9(s), 66.7(t) <sup>j)</sup> , 66.4(t) <sup>j)</sup> , 45.7(t) <sup>k)</sup> , 41.1(t) <sup>d)</sup> , 22.2, 22.1, 18.3, 17.6 je (t)	
<u>19a</u> <sup>h)</sup>	32.7 (d)	45.7 [127](t) <sup>g)</sup> 50.8 [129](t) <sup>g)</sup>	208.5 (s) 207.8 (s)	30.3 30.0	24.9	20.2 (d) <sup>c)</sup> 19.8 (d) <sup>c)</sup>	173.3(s), 66.5(t) <sup>d,j)</sup> , 46.7(t) <sup>k)</sup> , 42.2(t) <sup>k)</sup> , 22.1, 21.8, 21.5, 19.0 je (t)	
<u>20Aa</u>	51.6 (s)	56.4 [124](t) <sup>g)</sup> 49.7 [132](t) <sup>g)</sup>	207.1 (s) 205.7 (s)	29.9 <sup>g)</sup> 28.7 <sup>g)</sup>	25.0 <sup>d)</sup>	25.0 (d) <sup>c,d)</sup>	167.8(s), 105.9(s), 29.4(q) <sup>g)</sup> , 28.0(q) <sup>g)</sup> , 19.0(t), 16.3(t)	
<u>20Ca</u>	54.0 (s)	48.9 [130](t) <sup>d)</sup>	206.5 (s) 205.0 (s)	29.7 28.8	20.7	10.4 (d) <sup>c)</sup>	170.1(s), 151.0(s), 28.5(q) <sup>f)</sup>	

<sup>a)</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; Werte bezogen auf  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.0$  bezüglich TMS; Meßtemp.  $20^\circ\text{C}$ ; Kopplungen [ $^1J_{\text{CH}}$ ] in Hz. — <sup>b)</sup> (q), Methylgruppen in den Cyclohexen- bzw. Acetylteilen. — <sup>c)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 155\text{--}165$  Hz. — <sup>d)</sup> Signalüberlagerung. — <sup>e)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 162\text{--}164$  Hz. — <sup>f)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 142$  Hz. — <sup>g)</sup> Zuordnung nicht sicher. — <sup>h)</sup> Meßtemperatur  $-30^\circ\text{C}$ . — <sup>i)</sup> Signal durch Überlagerung nicht auffindbar. — <sup>j)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 143\text{--}146$  Hz. — <sup>k)</sup>  $^1J_{\text{CH}} = 138\text{--}140$  Hz.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Inkremete für den Übergang von 1-Methyl-1-cyclohexen (**22**) zu 3- bzw. 6-Methyl-1-cyclohexen (**23** bzw. **24**)<sup>a)</sup>. Berechnete  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte für **10Ab** und **25**

	$\delta$ - bzw. $\Delta\delta$ -Werte in ppm					
	C-1 bzw. C-1'	C-2 C-2'	C-3 C-3'	C-4 C-4'	C-5 C-5'	C-6 C-6'
$\Delta\delta$ für <u>22</u> + <u>23</u> :	-6.4	+13.1	+7.9	+8.1	+0.2	-3.6
$\Delta\delta$ für <u>22</u> + <u>24</u> :	+1.0	+5.7	+1.1	-0.4	+8.7	+3.2
<u>10Ac</u> :	140.8	116.3	37.4	49.3	34.2	45.6
$\delta(\text{10Ac}) + \Delta\delta(\text{22} + \text{23}) + \text{10Ab}$ :	134.4	129.4	45.3	57.4	34.4	42.0
$\delta(\text{10Ac}) + \Delta\delta(\text{22} + \text{24}) + \text{25}$ :	141.8	122.0	38.5	48.9	42.9	48.8
Produkt aus <u>1A</u> und <u>9b</u> :	131.6	129.3	42.0	56.0	33.6	40.7



### Diels-Alder-Reaktionen mit (Diacylmethyl)cyclopropanen bzw. anderen akzeptorsubstituierten Methylencyclopropanen

Die bei der Abfangreaktion von **3A** mit **9b** und **9c** beobachtete Bildung der Regioisomeren **10Ab** bzw. **10Ac** entspricht dem allgemeinen Reaktionsverhalten der Diene **9b, c** bei Diels-Alder-Reaktionen<sup>21)</sup>.

Diels-Alder-Reaktionen an Methylencyclopropanen **26** mit nur einem Akzeptorsubstituenten an der CC-Doppelbindung sind bekannt<sup>22–24)</sup>. Im Gegensatz zu **3** sind **26** stabile, isolierbare Verbindungen. In einem Falle<sup>22)</sup> wurden Derivate vom Typ **26** aus dem Halbacetal **27** über eine Wittig-Reaktion hergestellt; zusammen mit der nachfolgenden Diels-Alder-Reaktion entspricht dies ebenfalls dem Gesamtergebnis einer formalen zweifachen Substitution am Cyclopropan.

Neben diesem Aspekt zeigt die Umsetzung von **26** ( $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ) mit Lithium-cyclohexadienolat die besondere Eignung eines acylsubstituierten Cyclopropylden-Derivates zur Diels-Alder-Reaktion: So konnte mit Dimethylacrylsäureester **28** auch unter wesentlich drastischeren Bedingungen keine analoge Cycloaddition erreicht werden<sup>22)</sup>.

<sup>a)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte s. Lit.<sup>16)</sup>.

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen<sup>a)</sup> 10, 16, 19 und 20; δ-Werte, 200 MHz

	C-4' bzw. C-γ	C-3' C-B	C-6' C-ε	C-1'/2'	-CH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	Cyclopropan	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	weitere Signale	
<b>10Aa</b> =====	—	2.65 <sup>c)</sup> (s,2H)	1.91 <sup>c)</sup> (s,2H)	—	1.73 <sup>d)</sup> 1.81 <sup>d)</sup>	0.81-1.03 (m,4H) <sup>g)</sup>	1.17-1.48 (m,4H)	1.48-1.86 (m,2H)	1.77 (s,6H) <sup>e,c)</sup>
<b>10Ab</b> =====	—	3.06-3.24 (m,1H)	2.22 <sup>f)</sup> 1.66 <sup>f)</sup>	6.06-6.24 <sup>g)</sup> 5.62-5.74 <sup>h)</sup>	1.23 (d,3H) <sup>i)</sup>	—	0.74-1.94 (m,10H) <sup>e)</sup>	—	1.75 (s,3H), 1.76 (s,3H)
<b>10Ac</b> =====	—	2.69 <sup>j)</sup> (d,2H)	1.92 (s,2H)	5.58 <sup>j)</sup> (t,1H)	1.86 (s,3H)	0.81-1.12 (m,4H) <sup>d)</sup>	1.12-1.51 (m,4H)	1.51-2.05 (m,2H)	1.74 (s,3H), 1.75 (s,3H)
<b>10Ba</b> =====	—	2.55 <sup>c)</sup> (s,2H)	1.92 <sup>c)</sup> (s,2H)	—	1.70 <sup>d)</sup> 1.81 <sup>d)</sup>	0.80-0.99 (m,2H)	0.43-0.70 (m,2H)	1.08-1.34 1.58-1.79(m,2H)	3.28 (s,6H)
<b>10Ca</b> =====	—	2.61 <sup>c)</sup> (s,2H)	1.74 <sup>c,e)</sup> (s,2H)	—	1.63 <sup>d)</sup> 1.74 <sup>d,e)</sup>	0.31-0.44 <sup>k)</sup> 0.45-0.56 <sup>k)</sup>	—	—	3.27 (s,6H)
<b>10Da</b> =====	—	2.34 <sup>c,e)</sup> (s,2H)	1.62 <sup>c)</sup> (s,2H)	—	1.53 <sup>c,d)</sup> 1.70 <sup>c,d)</sup>	0.36-0.46 <sup>k)</sup> 0.58-0.68 <sup>k)</sup>	—	—	2.75, 2.38 (je 2H) <sup>e,l)</sup> 0.80 (s,3H), 1.15 (s,3H)
<b>16a</b> =====	2.62 (1H) <sup>m)</sup>	2.35-2.56 <sup>n)</sup> 1.80-2.03 <sup>e,m)</sup>	3.23 <sup>o)</sup> 0.96 <sup>o)</sup>	—	1.61 <sup>c,e)</sup> (s,6H)	0.68(1H) <sup>p)</sup> 0.86(1H) <sup>p)</sup>	0.95-1.52 (m,6H)	1.80-2.03 (m,2H) <sup>e)</sup>	3.42-3.83 (m,8H)
<b>16c</b> =====	2.60 (1H) <sup>m)</sup>	2.45 <sup>q)</sup> 2.06 <sup>q)</sup>	3.18 <sup>o)</sup> 0.98 <sup>o)</sup>	5.25-5.38 (m,1H)	1.65 <sup>d)</sup>	0.70(1H) <sup>n)</sup> 0.86(1H) <sup>n)</sup>	0.94-1.46 (m,6H)	1.76-2.18 (m,2H)	3.34-3.80 (m,8H)
<b>19a</b> =====	2.96 (1H) <sup>r)</sup>	3.26 <sup>s)</sup> 2.62 <sup>s)</sup>	2.80 <sup>t)</sup> 2.19 <sup>t)</sup>	—	2.04 <sup>d,u)</sup> 2.14 <sup>d,u)</sup>	0.74(1H) <sup>v)</sup> 0.89(1H) <sup>v)</sup>	1.00-1.68 (m,6H)	1.72-2.09 (m,2H)	3.18-3.99 (m,8H)
<b>20Aa</b> =====	—	3.67 (s,2H)	2.38 (s,2H)	—	2.03 <sup>d,u)</sup> 2.15 <sup>d,u)</sup>	0.90-1.09 (m,2H)	1.10-1.39 (m,2H)	1.39-1.70(m,4H) 1.70-1.91(m,2H)	1.85 (s,3H) 2.06 (s,3H)
<b>20Ca</b> =====	—	3.42 (s,2H)	2.52 (s,2H)	—	2.04 <sup>d,u)</sup> 2.14 <sup>d,u)</sup>	0.38-0.53 <sup>k)</sup> 0.68-0.83 <sup>k)</sup>	—	—	3.24 (s,6H)

a) Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; TMS; Meßtemp. 20°C; Signalzuordnung war teilweise erst durch Homoentkopplung möglich. — b) Methylgruppen in den Cyclohexen- bzw. Acetylonylteilen. — c) Verbreitertes Signal. — d) s, 3 H. — e) Signalüberlagerung. — f) AB-System, je 1 H,  $J_{AB} = 16$  Hz. — g) m, 1 H, C-1'. — h) m, 1 H, C-2'. — i) Kopplung  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz. — j) Kopplung  $^3J_{HH} = 4.8$  Hz. — k) AA'BB'-System, 2H. — l) AB-System;  $J_{AB} = 14$  Hz. — m) AXY-System<sup>p,n)</sup>; A-Teil, Signal mit Dublettstruktur. — n) AXY-System<sup>m)</sup>; XY-Teil, wegen Signalüberlagerung nicht aufgelöst. — o) AB-System, je 1 H,  $J_{AB} = 18$  Hz. — p) ABXY-System, je 1 H,  $J_{AX} = 2$ ,  $J_{BX} = 9$ ,  $J_{XY} = 9$  Hz. — q) AXY-System<sup>m)</sup>; XY-Teil, je 1 H,  $J_{XY} = 18$  Hz. — r) ABC-System<sup>s)</sup>; B-Teil,  $J_{AB} = 10.3$ ,  $J_{BC} = 2$  Hz. — s) ABC-System<sup>n)</sup>; AC-Teil,  $J_{AC} = 18.4$  Hz. — t) AB-System, je 1 H,  $J_{AB} = 17.9$  Hz. — u) Der höhere δ-Wert wird nach Literaturvergleich dem Acetylonylteil, der direkt am Dreiring sitzt, zugeordnet. — v) ABXY-System, je 1 H,  $J_{AX} = 4$  Hz (für δ = 0.74) bzw. 2.5 Hz (für δ = 0.89),  $J_{BX} = 9$ ,  $J_{XY} = 10$  Hz.

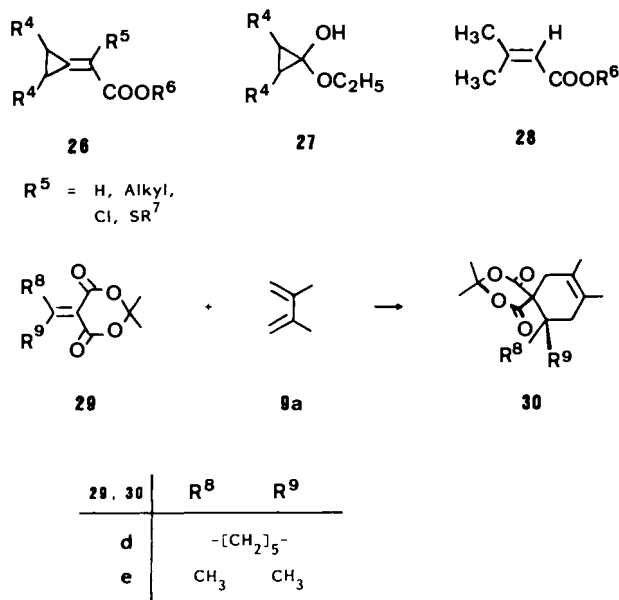
Zu **3** analoge 2-Alkyliden-1,3-cycloalkandione (5-Alkylidenmeldrumsäure<sup>25-29)</sup>, 2-Alkyliden-1,3-cyclopentandion<sup>30,31)</sup>) wurden als reaktive Dienophile beschrieben. Dabei wird auch über die Grenzen der Cycloaddition berichtet: So läßt sich nach Literaturangaben<sup>25)</sup> aus Cyclohexylden- bzw. Isopropylidenmeldrumsäure **29d** bzw. **29e** und dem Dien **9a** kein Diels-Alder-Produkt herstellen. Bei der Wiederholung dieser Umsetzungen unter den Bedingungen, wie sie für die Abfangexperimente von **3A** verwendet wurden, erhält man jedoch auch aus **29d** bzw. **29e** Diels-Alder-Produkte **30d** (37% Ausbeute) bzw. **30e** (63%). Trotzdem wird auch hier die Aktivierung des Alkens durch den Dreiring offenkundig: Während das nur in geringer Konzentration vorliegende **3A** bei 20°C praktisch sofort vollständig reagiert, ist für die analogen Cycloadditionen der in Substanz eingesetzten Alkylidenmeldrumsäuren **29d** bzw. **29e** mehrstündiges Erhit-

zen (18 bzw. 48 h) auf 70°C notwendig. Die Bildung von Cycloaddukten **30d,e** folgt eindeutig aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der isolierten Produkte (s. Exp. Teil).

Da Cyclopropyliden-1,3-cycloalkandione **3** bisher nicht isoliert werden konnten, lassen sich für die verschiedenen Vertreter dieser Substanzklasse keine Reaktivitätsvergleiche bei Diels-Alder-Reaktionen anstellen. Deswegen haben wir versucht, das dienophile Verhalten von **3** in Abhängigkeit vom 1,3-Dioxosystem mit MNDO-Rechnungen<sup>32-34)</sup> abzuschätzen.

In Tab. 5 sind die Energien sowie die Orbitalkoeffizienten von C-1 und C-2 des LUMOs der (Diacylmethylen)cyclopropane **3C-3F** und **3I** aufgeführt. Die Orbitalkoeffizienten ( $p_z$ ) zeigen abhängig von den Acylsubstituenten nur geringfügige Unterschiede. Damit sind innerhalb dieser Verbindungsreihe keine Änderungen im Regioselektivitätsver-

Schema 6

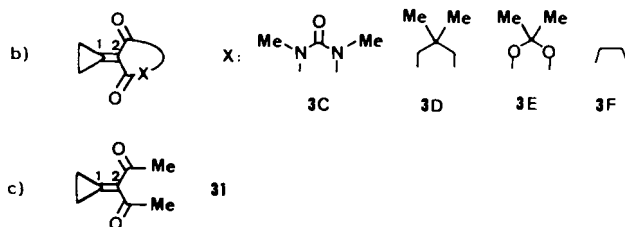


halten zu erwarten. Nach den berechneten Energiewerten der LUMOs sollten (Cyclopropyliden)barbitursäure (**3C**) und (Cyclopropyliden)meldrumsäure (**3E**) für eine Diels-Alder-Reaktion besser geeignet sein als die entsprechenden Diketon-Derivate **3D**, **3F** und **3I**.

Tab. 5. LUMO-Energien und -Orbitalkoeffizienten von (Diacylmethylen)cyclopropanen **3C**–**3F** und **3I** aus MNDO-Rechnungen<sup>a)</sup>

	<b>3C</b> <sup>b)</sup>	<b>3D</b> <sup>b)</sup>	<b>3E</b> <sup>b)</sup>	<b>3F</b> <sup>b)</sup>	<b>3I</b> <sup>c)</sup>
LUMO:					
Energie (eV)	-1.016	-0.452	-1.034	-0.698	-0.051
Orbital-Koeffizienten					
(p <sub>z</sub> )					
C-1	-0.671	-0.652	-0.694	-0.647	-0.625
C-2	+0.456	+0.457	+0.488	+0.428	+0.562

<sup>a)</sup> Sämtliche Angaben beziehen sich auf vollständig optimierte Strukturen (Precise-Option der MOPAC-Routine<sup>32–34</sup>).



Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der CONVEX Computer GmbH danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61, unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-397-Infrared-Spectrophotometer. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-

NMR-Spektren: Bruker WP 200; Tetramethylsilan als interner Standard. — Mikroanalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser.

**Diels-Alder-Reaktionen mit 1A und 1B. Allgemeine Vorschrift:** Zu einem Gemisch von 7 ml Dien **9**, 1 ml Dichlormethan und 2.0 mmol (Morpholinobicycloheptyl)-1,3-cycloalkandion **1** (**1A**: 0.65 g; **1B**: 0.67 g) tropft man unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 0.14 ml (2.0 mmol) Acetylchlorid (**7**) in 2 ml Dichlormethan. Anschließend läßt man ohne Kühlung 3 h rühren, gibt dann 30 ml Ether zu und filtriert. Die Etherlösung wird i. Vak. eingedampft; der Rückstand wird nach 2stdg. Trocknen i. Hochvak. bei 0°C nacheinander mit 5 ml 1,2-Diaminoethan und 50 ml Wasser versetzt. Der nach 2stdg. Rühren bei 20°C vorhandene Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die so erhaltene Meldrumsäurederivate **10Aa**, **10Ab** und **10Ac** sind analysenrein; das Barbitursäureprodukt **10Ba** wird durch Chromatographieren an einer Kieselgelsäule (3 cm × 15 cm) mit Chloroform als Elutionsmittel von mitentstandenen **15** abgetrennt.

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-Tetramethyldispiro[bicyclo[4.1.0]heptan-cyclohexen-[1,3]dioxan]-dion **10Aa**: **9a** als Dien; Ausb. 0.49 g (77%), Schmp. 128–130°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ , 1735 (C=O).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (318.4) Ber. C 71.67 H 8.23 Gef. C 71.8 H 8.25

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-Trimethyldispiro[bicyclo[4.1.0]heptan-cyclohexen-[1,3]dioxan]-dion **10Ab**: **9b** als Dien; Ausb. 0.26 g (43%), Schmp. 99–101°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ , 1735, 1640 (C=O, C=C).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.3 H 8.14

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-Trimethyldispiro[bicyclo[4.1.0]heptan-cyclohexen-[1,3]dioxan]-dion **10Ac**: **9c** als Dien; Ausb. 0.37 g (61%), Schmp. 107–109°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1778 \text{ cm}^{-1}$ , 1743, 1675 (C=O, C=C).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.9 H 7.92

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-Tetrahydro-tetramethyldispiro[bicyclo[4.1.0]heptan-cyclohexen-pyrimidin]-trion **10Ba** und 1,5,6,7,8,9-Hexahydro-1,3-dimethyl-2H-cyclohepta[4,5]furo[2,3-d]pyrimidin-2,4(3H)-dion (**15**): **9a** als Dien.

**10Ba**: Ausb. 0.49 g (74%), Schmp. 95–97°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform): 0.72. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ , 1680 (C=O).

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (330.4) Ber. C 69.06 H 7.93 N 8.48  
Gef. C 68.9 H 7.89 N 8.4

**15**: Ausb. 0.06 g (12%), Schmp. 141–142°C (Lit.<sup>13</sup>) 143°C, R<sub>f</sub> (Kieselgel, Chloroform): 0.37.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28  
Gef. C 63.2 H 6.55 N 11.1

**Diels-Alder-Reaktionen bzw. Substitutionsreaktion mit 2C und 2D**  
6,8,11,12-Tetramethyl-6,8-diazadispiro[2.0.5.4]tridec-11-en-5,7,9-trion (**10Ca**)<sup>35</sup>: Eine Lösung von 0.56 g (2.0 mmol) (Piperidinocyclopropyl)barbitursäure **2C** in 40 ml Dichlormethan wird mit 2.26 ml (20 mmol) **9a** und 0.21 ml (3.0 mmol) Acetylchlorid (**7**) versetzt und 20 h bei 50°C gerührt. Die entstandene klare Lösung wird i. Vak. vollständig eingedampft; den Rückstand trocknet man 2 h i. Hochvak. Nach Zugabe von 5 ml 1,2-Diaminoethan und 50 ml Wasser bei 0°C läßt man 1 h bei 20°C rühren. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit 2 × 20 ml Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.47 g (85%), Schmp. 111–113°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ , 1675 (C=O).

Der analoge Ansatz mit 0.23 ml (2.0 mmol) **9a** (= äquimolare Menge des Abfangreagens) ergibt 0.37 g (67%) **10Ca**, Schmp. 111–113°C.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (276.3) Ber. C 65.20 H 7.30 N 10.14  
Gef. C 65.3 H 7.26 N 10.2

7,7,11,12-Tetramethyldispiro[2.0.5.4]tridec-11-en-5,9-dion (**10Da**)<sup>35</sup>: 0.54 g (2.0 mmol) des Lithiumsalzes von **2D** (Herstellung s. Lit.<sup>10</sup>) werden in einem Gemisch aus 7 ml **9a** und 3 ml Dichlormethan mit 0.14 ml (2.0 mmol) Acetylchlorid (**7**) versetzt. Dann wird 20 h bei 60°C gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Ether filtriert man vom Unlöslichen ab und dampft die Etherlösung i. Vak. vollständig ein. Zu dem dabei erhaltenen, 2 h i. Hochvak. getrockneten Rückstand gibt man bei 0°C nacheinander 5 ml 1,2-Diaminoethan und 30 ml Wasser; Extraktion mit 2 × 30 ml Pentan und Eindampfen des Pentanextraktes i. Vak. gibt ein farbloses Öl, das nach Zumischen von wenig Pentan bei -18°C kristallisiert. Ausb. 0.38 g (73%), Schmp. 58–60°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ , 1680 (C=O).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.3 H 9.18

5-[1-(2-Furanyl)cyclopropyl]-1,3-dimethyl-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintrion (**13**): Eine Lösung von 0.56 g (2.0 mmol) Piperidino-cyclopropylbarbitursäure **2C** in 40 ml Dichlormethan wird mit 1.43 ml (20 mmol) Furan und 0.21 ml (3.0 mmol) Acetylchlorid (**7**) versetzt und 20 h bei 45°C gerührt. Anschließend entfernt man das Solvens i. Vak., gibt 20 ml Ether zu und läßt 1 h rühren. Nach Absaugen löst man den Niederschlag in 15 ml Ether/Acetonitril (1:1), filtriert, engt auf 3 ml ein und läßt **13** bei -18°C auskristallisieren. Ausb. 0.24 g (45%), Schmp. 169–171°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.23$  (H<sub>A</sub>), 6.23 (H<sub>X</sub>), 6.02 (H<sub>Y</sub>) (AXY-System;  $J_{AX} = 1.9$ ,  $J_{AY} = 0.9$ ,  $J_{XY} = 3.4$  Hz; zus. 3H), 3.20 (s, 6H), 2.80 (s, 1H), 1.55–1.31 (m, 2H), 1.23–0.98 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 167.8$  (s), 153.8 (s), 151.4 (s), 142.4 (d), 110.2 (d), 107.6 (d), 56.1 (d), 28.2 (q), 24.5 (s), 12.8 (t).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  (262.3) Ber. C 59.54 H 5.38 N 10.68  
Gef. C 59.3 H 5.51 N 10.7

Diels-Alder-Reaktionen ohne Acetylchloridzusatz: Lösungen von 0.65 g (2.0 mmol) (Morpholinobicycloheptyl)-1,3-cycloalkandion **1A** in 2,3-Dimethylbutadien-Dichlormethan-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung werden erhitzt; die Aufarbeitung erfolgt nach der für **10Aa** angegebenen Vorschrift.

8 ml **9a**, 0 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geben in 50 h bei 50°C 0.41 g (64%) **10Aa**, Schmp. 128–130°C.

7 ml **9a**, 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geben in 72 h bei 50°C 0.36 g (56%) **10Aa**, Schmp. 128–130°C. 2.26 ml (20 mmol) **9a**, 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geben in 17 h bei 40°C kein **10Aa**; das isolierte Produkt besteht aus 5,6,7,8-Tetrahydro-3-(morpholinocarbonyl)cyclohepta[b]furan-2(4H)-on (**11**): Ausb. 0.41 g (77%), Schmp. 106–107°C (Lit.<sup>9</sup>) 106–108°C).

Die hierbei erhaltenen Verbindungen stimmen in ihren IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem oben isolierten Derivat **10Aa** bzw. dem in Lit.<sup>9</sup> beschriebenen **11** überein.

Herstellung von Morpholiden **16a** und **16c** durch Meldrumsäureabbau<sup>36</sup>. Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 2.0 mmol Spiroderivat **10A** (**10Aa**: 0.64 g; **10Ac**: 0.61 g) in 40 ml Morpholin wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Morpholins i. Vak. gibt man zum Rückstand 30 ml Ether, extrahiert zweimal mit 10 ml, 1 M wäßriger NaHSO<sub>4</sub>-Lösung, wäscht mit 10 ml Wasser, trocknet und entfernt den Ether i. Vak. Die erhaltenen kristallinen Produkte werden aus 5 ml Ether umkristallisiert.

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-Dimethylspiro[bicyclo[4.1.0]heptan-cyclohexen]-carbonsäure-morpholid **16a**: Ausb. 0.40 g (66%), Schmp. 134 bis 136°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1642 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_2$  (303.5) Ber. C 75.21 H 9.63 N 4.62  
Gef. C 74.8 H 9.47 N 4.6

(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-Methylspiro[bicyclo[4.1.0]heptan-cyclohexen]-carbonsäure-morpholid **16c**: Ausb. 0.36 g (62%), Schmp. 112 bis 114°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1632 \text{ cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (289.4) Ber. C 74.70 H 9.40 N 4.84  
Gef. C 74.2 H 9.27 N 4.7

Oxidative Öffnung des Cyclohexenrings in **10** bzw. **16**<sup>35</sup>. Allgemeine Vorschrift: 2.0 mmol Spiroverbindung **10** (**10Aa**: 0.64 g; **10Ca**: 0.55 g) bzw. **16** (**16a**: 0.61 g) werden in 50 ml Wasser/tert-Butylalkohol (2:3) gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 0.04 g KMnO<sub>4</sub> und 2.1 g NaIO<sub>4</sub> in 100 ml Wasser und stellt anschließend den pH-Wert durch Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf ca. 7.5 ein. Nach 6stdg. Rühren bei 20°C extrahiert man dreimal mit 50 ml Dichlormethan und dampft den Extrakt i. Vak. zur Trockene ein.

4-Oxo-2-[(1 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\beta$ )-7-(2-oxopropyl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]valeriansäure-morpholid (**19a**): Der erhaltene Rückstand wird mit 30 ml eisgekühltem Pentan kurz verrieben, getrocknet und aus Ether/Pentan (1:1) bei -18°C kristallisiert. Ausb. 0.38 g (57%), Schmp. 79–80°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ , 1630 (C=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_4$  (335.4) Ber. C 68.03 H 8.71 N 4.18  
Gef. C 68.1 H 8.63 N 4.2

2,2-Dimethyl-5-(2-oxopropyl)-5-[1-(2-oxopropyl)bicyclo[4.1.0]hept-7-yl]-1,3-dioxan-4,6-dion (**20Aa**): Der erhaltene kristalline Rückstand wird aus 10 ml Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.41 g (58%), Schmp. 171–173°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ , 1720 (C=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$  (350.4) Ber. C 65.13 H 7.48 Gef. C 65.0 H 7.35

1,3-Dimethyl-5-(2-oxopropyl)-5-[1-(2-oxopropyl)cyclopropyl]-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidintrion (**20Ca**): Der erhaltene Rückstand wird zunächst mit 30 ml Pentan verrieben und anschließend aus Ether/Pentan bei -18°C umgefällt. Ausb. 0.38 g (62%), Schmp. 125–127°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ , 1720, 1665 (C=O).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$  (308.3) Ber. C 58.43 H 6.54 N 9.09  
Gef. C 58.2 H 6.55 N 9.0

Diels-Alder-Reaktionen von 2-(Cyclohexylyden)meldrumsäure (**29d**) bzw. 2-(Isopropyliden)meldrumsäure (**29e**) mit **9a**. Allgemeine Vorschrift: Ein Gemisch von 2.0 mmol **29d** (0.45 g) bzw. **29e** (0.37 g), 3 ml Dichlormethan und 10 ml **9a** erhitzt man 18 h (**29d**) bzw. 48 h (**29e**) auf 70°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels sowie des überschüssigen Diens i. Vak. wird das Diels-Alder-Produkt aus dem Rückstand durch Kristallisation (**30e**) bzw. Chromatographie (**30d**) isoliert.

Tetramethyldispiro[cyclohexan-cyclohexen[1,3]dioxan]-dion **30d**: Chromatographie an Kieselgel (0.063–0.2), 55 × 2 cm-Säule, Laufmittel Ether/Petrolether (30–70°C) 2:1. Das als zweite Fraktion erhaltene **30d** wird aus 2 ml Pentan bei -18°C kristallisiert. Ausb. 0.20 g (37%), Schmp. 96°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ , 1730 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.04$ –1.20 (m, 1H), 1.36–1.58 (m, 7H), 1.58–1.81 (m), 1.65 (s), 1.68 (s) und 1.71 (s) (zus. 14H), 2.14 (s, 2H), 2.46 (s, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.3$  (s), 123.3 (s), 121.2 (s), 104.3 (s), 59.4 (s), 35.4 (t), 34.9 (t), 32.1 (t), 31.3 (q), 27.3 (q), 27.2 (t), 25.5 (t), 19.5 (q), 18.1 (q).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.4 H 8.41

Hexamethylspiro[cyclohexen-dioxan]-dion **30e**: Farblose Kristalle aus 2 ml Pentan bei -18°C, Ausb. 0.38 g (63%), Schmp. 91°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ , 1730 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.04$  (s, 6H), 1.66 (s, 9H), 1.72 (s, 3H), 1.95 (s, 2H), 2.50 (s, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 169.3$  (s), 123.8 (s), 120.7 (s), 104.2 (s), 57.4 (s), 44.8 (t), 35.1 (t), 31.0 (q), 27.2 (q), 26.1 (q), 19.1 (q), 18.0 (q).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (266.3) Ber. C 67.65 H 8.33 Gef. C 67.8 H 8.24

Kristallstrukturanalyse von **10Ac**

Kristalldaten: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 9.486(3)$ ,  $b = 10.909(5)$ ,  $c = 9.427(2)$  Å,  $\alpha = 106.99(3)$ ,  $\beta = 117.58(2)$ ,  $\gamma = 72.94(3)^\circ$ ,  $V_{\text{EL}} = 812.3 \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 6.7 \text{ cm}^{-1}$ .

**Datensammlung:** Kristallmaße 0.60 × 0.50 × 0.50 mm; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; monochromatische Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, 2551 unabhängige Reflexe wurden im Bereich 2.00° ≤ Θ ≤ 62.00° gemessen, Scanweite (0.85 + 0.14 tan Θ)°, ω/2Θ-Scan.

**Strukturlösung und -verfeinerung**<sup>37)</sup>: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 82 gelöst, zur Verfeinerung wurde ein Full-matrix-Least-squares-Programm verwendet. Die volle Matrix-Verfeinerung mit 2518 Reflexen [ $I > 2\sigma(I)$ ] konvergierte bei  $R = 0.050$ ,  $R_w = (\sum \Delta^2 F / \sum F_o^2)^{1/2} = 0.064$ . Das größte Shift/Fehler-Verhältnis an diesem Punkt war 0.32. Tabellen mit den Lageparametern, den Temperaturfaktoren, den vollständigen Atomabständen und den Bindungswinkeln sowie eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren wurden hinterlegt<sup>38)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1A:** 93098-94-3 / **1B:** 120295-92-3 / **2C:** 120295-93-4 / **2D:** 120295-94-5 / **9a:** 513-81-5 / **9b:** 2004-70-8 / **9c:** 78-79-5 / **10Aa:** 120295-77-4 / **10Ab:** 120295-78-5 / **10Ac:** 120295-79-6 / **10Ba:** 120295-80-9 / **10Ca:** 120295-82-1 / **10Da:** 120295-83-2 / **11:** 93098-99-8 / **13:** 120295-84-3 / **15:** 120295-81-0 / **16a:** 120295-85-4 / **16c:** 120295-86-5 / **19a:** 120295-87-6 / **20Aa:** 120295-88-7 / **20Ca:** 120295-89-8 / **29d:** 3709-25-9 / **29e:** 2231-66-5 / **30d:** 120295-90-1 / **30e:** 120295-91-2 / Furan: 110-00-9 / Methylencyclopropan: 6142-73-0

- <sup>1)</sup> T. Stamm, E. Vilsmaier, G. Maas, E. Anders, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1487.  
<sup>2)</sup> E. Vilsmaier, T. Stamm, G. Michels, *Synthesis* **1988**, 858.  
<sup>3)</sup> E. Vilsmaier, K. Joerg, G. Maas, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2947.  
<sup>4)</sup> E. Vilsmaier, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 521.  
<sup>5)</sup> J. Weidner, E. Vilsmaier, R. Fries, *Monatsh. Chem.* **118** (1987) 1039.  
<sup>6)</sup> J. Weidner, E. Vilsmaier, *Monatsh. Chem.* **118** (1987) 1057.  
<sup>7)</sup> J. Weidner, E. Vilsmaier, C. Henn, *Monatsh. Chem.* **118** (1987) 1147.  
<sup>8)</sup> J. Maischein, E. Vilsmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 355.  
<sup>9)</sup> E. Vilsmaier, K. Joerg, R. Nauert, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2928.  
<sup>10)</sup> E. Vilsmaier, S. Weber, J. Weidner, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4921.  
<sup>11)</sup> E. Vilsmaier, R. Baumheier, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1285, nachstehend.  
<sup>12)</sup> M. Benzing, E. Vilsmaier, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1873.  
<sup>13)</sup> J. Weidner, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1987.

- <sup>14)</sup> A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 85.  
<sup>15)</sup> T. Suga, E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3682; E. von Rudloff, *ibid.* **43** (1965) 2660.  
<sup>16)</sup> C. E. Pfluger, P. D. Boyle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1547.  
<sup>17)</sup> H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, S. 123, G. Thieme, Stuttgart 1984.  
<sup>18)</sup> T. Stamm, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1988.  
<sup>19)</sup> T. Ishihara, T. Ando, T. Muranaka, K. Saito, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 666.  
<sup>20)</sup> W. Kirmse, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1857.  
<sup>21)</sup> J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779, und hier zitierte Arbeiten.  
<sup>22)</sup> D. Spitzner, H. Swoboda, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1281.  
<sup>23)</sup> F. Seyed-Mahdavi, S. Teichmann, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 6185.  
<sup>24)</sup> D. Spitzner, A. Engler, P. Wagner, A. de Meijere, G. Bengtson, A. Simon, K. Peters, E. M. Peters, *Tetrahedron* **43** (1987) 3213.  
<sup>25)</sup> F. J. Kunz, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **100** (1969) 920.  
<sup>26)</sup> R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **30** (1977) 179.  
<sup>27)</sup> J. F. Buzinkai, D. M. Hrubowchak, F. X. Smith, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3195.  
<sup>28)</sup> G. A. Mock, A. B. Holmes, R. A. Raphael, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4539.  
<sup>29)</sup> W. G. Dauben, A. P. Kozikowski, W. T. Zimmerman, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 515.  
<sup>30)</sup> P. E. Eaton, W. H. Bunnelle, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 23.  
<sup>31)</sup> W. H. Bunnelle, W. R. Shangraw, *Tetrahedron* **43**, 2005 (1987).  
<sup>32)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.  
<sup>33)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907.  
<sup>34)</sup> Es wurde das MOPAC-Programmpaket (J. P. Stewart, QCPE-Programm 455) in der vektorisierten Version (T. Clark, Universität Erlangen-Nürnberg) für CONVEX C1-XP-Computer benutzt.  
<sup>35)</sup> Unter Mitarbeit von G. Käfer (*Forschungsarbeit*, Univ. Kaiserslautern, 1987).  
<sup>36)</sup> Unter Mitarbeit von A. T. Herrmann (*Forschungsarbeit*, Univ. Kaiserslautern, 1987).  
<sup>37)</sup> Alle Rechnungen wurden mit Programmen des Structure Determination Package der Firma Enraf-Nonius (Delft/Holland) auf einem Kleinrechner PdP 11/23-plus durchgeführt.  
<sup>38)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[356/88]