

Synthese mittlerer und großer Ringe, XXV¹⁾Synthese funktionalisierter *trans*-Hydrindane mit angularer α -KetoestergruppeWerner Tochtermann^{a,*}, Frank Sönnichsen^a, Christian Wolff^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^bInstitut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel 1Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 13. April 1989

Key Words: Methanohydroazulene derivatives / *trans*-Hydrindanes / Ruthenium tetroxide oxidation / *exo*-Trimethylenenorbornanone formation

Die Rutheniumtetroxid-Oxidation der tricyclischen Methanohydroazulene **1a** und **1d** liefert das *trans*-Hydrindanon **2b** mit angularer α -Ketoestergruppe, während die gleiche Reaktion mit dem Acetal **1c** zum *trans*-Hydrindan **2a** mit zwei α -Ketoestergruppen führt. **2b** kann zu **2c** und **2d** mit angularer Carboxy- oder Methoxycarbonylgruppe weiter oxidiert werden. Das Hydrindanon **2b** geht unter dem Einfluß von DABCO eine diastereoselektive intramolekulare Aldoladdition zum *exo*-Trimethylenorbornanon **4** ein. Die *trans*-Verknüpfung von **2–4** folgt aus der Röntgenstrukturanalyse von **4** und aus den ¹³C-NMR-Spektren aller Verbindungen.

Die photochemische Umlagerung von 3,6-Hexanooxepin-4,5-dicarbonsäureestern²⁾ eröffnet einen einfachen präparativen und stereoselektiven Weg zu tricyclischen Methanohydroazulen-carbaldehyden des Typs **1a**³⁾. Wir berichten hier an ersten Beispielen über die vielfältigen Abwandlungsmöglichkeiten der Tricyclen **1**⁴⁾.

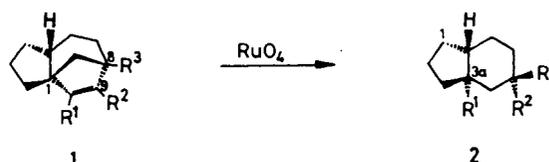
Ausgangspunkt für unsere Studie war die aus der Röntgenstrukturanalyse des Aldehyds **1** mit zwei Ethoxycarbonylgruppen (**1a**, C₂H₅ statt CH₃)³⁾ hervorgehende *trans*-Verknüpfung der dort vorliegenden Cyclopentan- und Cyclohexanringe. Die oxidative Spaltung der C=C-Bindung von **1a** sollte daher zwangsläufig zu einem bicyclischen *trans*-Hydrindan führen.

Stereoselektive Wege zu *cis*- und insbesondere zu *trans*-Hydrindanen sind wegen des Vorkommens dieser Ringgerüste als Partialstrukturen von Steroiden und Terpenen von großem Interesse. Häufig sind solche Bicyclen zentrale Zwischenprodukte bei Naturstoffsynthesen^{5,6)}. Aus diesem Grund befassen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Ausarbeitung neuer selektiver Wege zu funktionalisierten Hydrindanen^{5–7)}.

Zur Erweiterung des in **1a** vorliegenden Substitutionsmusters wurden zunächst das Carbinol **1b**, das Acetal **1c** und das Tosylhydrazon **1f** durch selektive Abwandlungen der Aldehydgruppe nach gängigen Verfahren hergestellt (Einzelheiten im Exp. Teil). Bemerkenswert verliefen die Versuche zur Esterverseifung von **1a** und **1b**, da hierbei unter

Synthesis of Medium and Large Rings, XXV¹⁾. — Synthesis of Functionalized *trans*-Hydrindanes with angular α -Ketoester Group

Ruthenium tetroxide oxidation of the tricyclic methanohydroazulenes **1a** and **1d** gives directly the *trans*-hydrindanone **2b** with an angular α -ketoester group. The same oxidation of the acetal **1c** affords the *trans*-hydrindane **2a** with two α -ketoester functions. **2b** can be further oxidized to the angular carboxy or methoxycarbonyl derivatives **2c** and **2d**. With DABCO as base the hydrindanone **2b** undergoes a diastereoselective intramolecular aldol addition giving the *exo*-trimethylenenorbornanone **4**. The *trans*-anellation of **2–4** was established by the X-ray structural analysis of **4** and by the ¹³C-NMR spectra of all compounds.



1	R ¹	R ²	R ³
a	COOCH ₃	COOCH ₃	CHO
b	COOCH ₃	COOCH ₃	CH ₂ OH
c	COOCH ₃	COOCH ₃	CH(OCH ₃) ₂
d	COOCH ₃	COOH	CH ₂ OH
e	COOCH ₃	COOH	CHO
f	COOCH ₃	COOCH ₃	CHN-NH-Ts

2	R ¹	R ²	R ³
a	COCOCH ₃	COCOCH ₃	CH(OCH ₃) ₂
b	COCOCH ₃	O	
c	COOH	O	
d	COOCH ₃	O	

milden Bedingungen (3stdg. Rühren mit verd. Natronlauge in Methanol bei Raumtemp.) regioselektiv nur die Estergruppe an C-9 zu den Monocarbonsäuren **1e** und **1d** (Ausb. jeweils 80%) verseift wurde. Die 9-Stellung der Carboxygruppe konnte durch die teilweise Bildung eines γ -Lactons

beim Erhitzen von **1d**, die unten beschriebene oxidative Abwandlung von **1d** zum Methylester **2b** sowie durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **1d** und **1e** gesichert werden.

Tab. 1. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Signale (CDCl_3) einiger Tricyclen **1**^{a)}

	1b	1d	1e
C-9	137.7	136.5	132.95
C-10	148.6	151.7	154.0
9-COOCH ₃	165.7 ^{b)}	—	—
9-COOH	—	168.0	167.5
10-COOCH ₃	167.0 ^{b)}	167.4	166.7

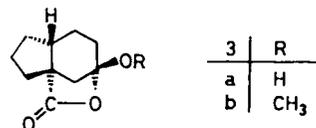
^{a)} Die Bezifferung erfolgt bei allen Spektren nach der Bicyclen-Nomenklatur. — ^{b)} Die Zuordnung kann vertauscht sein.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß in **1d** und **1e** die gleiche Estergruppe verseift wurde. Die Zuordnung für C-9 und C-10 basiert auf folgenden Argumenten: C-10 kann mit insgesamt fünf, C-9 mit vier Protonen des starren Tricyclus eine heteronukleare 3J -Kopplung eingehen. Dementsprechend ist das Signal für C-10 in **1e** bei $\delta = 154$ mit drei Kopplungen zwischen 5 und 7 Hz und zwei weiteren mit ca. 1 Hz deutlich stärker aufgespalten als das für C-9 bei $\delta = 132.95$. Dieses zeigt nur zwei größere Kopplungen von 5 und 7.5 Hz neben zwei weiteren von ca. 1 Hz⁸⁾. Die Signale der Esterkohlenstoffatome von **1d** und **1e** bei $\delta = 167.4$ und 166.7 können durch ihre Quartettaufspaltung von 4 Hz identifiziert werden. Aus der Tieffeldlage des Signals von C-10, der relativen Hochfeldlage desjenigen von C-9 und der deutlichen Hochfeldverschiebung des Carboxykohlenstoff-Signals im Vergleich zu den Signalen von gesättigten Systemen⁹⁾ folgt die Partialstruktur des konjugierten Systems C-10=C-9-COOH.

Die regioselektive Verseifung der 9-ständigen Methoxycarbonylgruppe von **1a** und **1b** läßt sich am einfachsten durch die Annahme einer anchimeren Beschleunigung unter Ausbildung einer γ -Lactonzwischenstufe durch die nachbarständige (hydratisierte) Aldehyd- bzw. Hydroxymethylgruppe deuten. Im Einklang damit tritt unter identischen Bedingungen mit dem Acetal **1c** keine Esterverseifung ein. Dort kann die Hydrolyse oder die Umesterung beider Estergruppen nur unter verschärften Bedingungen erreicht werden¹⁰⁾. Als Methode der Wahl zur Überführung der Tricyclen **1** in bicyclische Hydrindane bot sich die von uns schon mehrfach erfolgreich¹¹⁾ angewandte Rutheniumtetroxid-Oxidation der C=C-Bindung in der einfachen und preiswerten Variante von Sharpless und Mitarbeitern^{12,13)} an. Hierbei erwies sich auch der Einsatz der verschiedenen Methanohydroazulene **1a** und **1c** als wertvoll. Durch mehrstündiges Rühren des Acetals **1c** bei Raumtemp. in einem Zweiphasensystem bestehend aus Tetrachlormethan, Acetonitril und Wasser mit katalytischen Mengen Rutheniumtrichlorid-hydrat und in Gegenwart von überschüssigem Natriummetaperiodat¹²⁾ konnte das kristalline Hydrindan **2a** mit 80proz. Ausbeute gewonnen werden. Wurde dagegen der ungeschützte Aldehyd **1a** den gleichen Reaktionsbedin-

gungen unterworfen, trat eine durchgreifende Oxidation bis zum Hydrindanon **2b** ein, das gleichfalls mit 80proz. Ausbeute erhalten wurde. Der wahlweise Einsatz von **1a** oder **1c** eröffnet somit einen einfachen Weg zu verschiedenen Hydrindanen mit zwei oder drei festgelegten Chiralitätszentren in **2b** oder **2a**. Der Befund, daß sich auch aus der 10-Methoxycarbonyl-8-hydroxymethyl-9-monocarbonsäure **1d** das Hydrindanon **2b** mit angularer α -Ketomethylestergruppe bildete, stellt einen chemischen Konstitutionsbeweis für die 9-Stellung der freien Carboxygruppe in **1d** dar.

Die Entstehung des Hydrindanons **2b** aus **1a** und **1d** unter Verlust einer Glyoxylesterfunktion läßt sich am einfachsten über eine C=C-Bindungsspaltung, die damit einhergehende Oxidation des jeweiligen Substituenten an C-8 zur Carboxygruppe, eine Decarboxylierung der dann vorliegenden β -Ketosäure und die anschließende erneute Doppelbindungsspaltung nach Enolisierung formulieren⁴⁾. Mit dem Hydrindanon **2b** wurden bereits weitere Abwandlungen vorgenommen: So konnte die α -Ketoesterfunktion mit alkalischem Wasserstoffperoxid¹⁴⁾ in Methanol zur Carboxygruppe oxidiert werden. Die resultierende, nur schwer kristallisierbare Carbonsäure **2c** liegt bei Raumtemperatur in Lösung (z. B. in CDCl_3) in einem dynamischen Gleichgewicht mit dem „Hydroxylacton“ **3a** vor.



Aus dem Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , -55°C) ließen sich die getrennten Signale von **2c** und **3a** entnehmen. Für präparative Zwecke ist die oxidative Decarbonylierung mit Bleitetraacetat in Eisessig bei Gegenwart von Methanol nach dem Verfahren von Baer¹⁵⁾ günstiger. Hierbei fiel ein **2d/3b**-Gemisch an, das sich chromatographisch trennen ließ. Zur Gewinnung von reinem **2d** wurde dieses Gemisch zunächst sauer hydrolysiert und **2c** anschließend mit Diazomethan verestert, wobei der reine Methylester **2d** mit 73proz. Ausbeute anfiel (Einzelheiten im Exp. Teil).

Die reinen *trans*-Hydrindan(on)ester **2a**, **2b** und **2d** wurden unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben^{7,16–20)}.

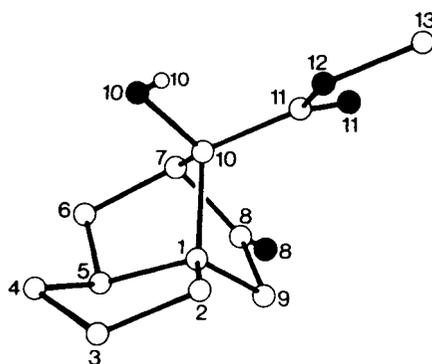
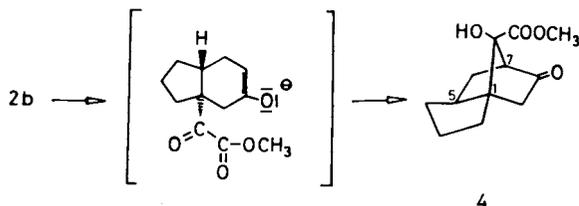


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls **4**

1985 publizierten Hart und Huang²¹⁾ einen Weg zum *trans*-Hydrindanlacton-System mit angularer Estergruppe.

Eine andere diastereoselektive Reaktion unter Beteiligung der angularen Ketoesterfunktion fanden wir durch Behandlung von **2b** mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) (3 Tage bei Raumtemp. in Acetonitril), die mit 53proz. Ausbeute ein kristallines Isomeres lieferte, bei dem es sich laut Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) um das Trimethylenbornanon **4** handelt.



Die Reaktion von **2b** mit DABCO war von uns ursprünglich in Acrylnitril als Solvens vorgenommen worden, um in Anlehnung an Basavaiah et al.²²⁾ eine C–C-Verknüpfung an der angularen Carbonylgruppe zu erzielen. Auch dabei entstand mit Ausbeuten bis 65% nur **4**⁴⁾.

Die diastereoselektive Bildung des Isomeren **4** mit der *anti*-Stellung der Hydroxygruppe zur Ketogruppe im Norbornanon-Teil läßt sich durch ein intramolekulare Aldoladdition des Enolats von **2b** an die angular Ketogruppe in einer Vorzugskonformation deuten, bei der nach Modellbetrachtungen die Methoxycarbonylgruppe von **2b** den größten Abstand zu den axialen Wasserstoffen des bicyclischen Systems besitzt. Mit der Reaktion **2b** → **4** liegt ein neuer Zugang zu einem funktionalisierten *exo*-Trimethylenbornanon oder *trans*-3a,6-Methanhydrindanon vor. Dieser Tricyclentyp ist sowohl im Zusammenhang mit der Adamantan-Umlagerung²³⁾ als auch mit Naturstoffsynthesen²⁴⁾ häufig beschrieben worden. Ein allgemeiner Weg zu diesem System besteht in der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion geeignet substituierter Cyclopentadiene.

Obwohl die *trans*-Verknüpfung des Fünf- und Sechsrings durch die eingangs erwähnte Röntgenstrukturanalyse des Aldehyds **1** (1a, C₂H₅ statt CH₃)³⁾ vorgegeben war, sollte die Stereochemie aller Produkte²⁵⁾ unabhängig gesichert werden. Da *cis*-Hydrindane häufig stabiler sind als die *trans*-Isomeren¹⁶⁾, muß grundsätzlich mit Epimerisierungen gerechnet werden²⁶⁾. Auch in diesem Zusammenhang war die Röntgenstrukturanalyse von **4** wertvoll, da hierdurch die axiale Stellung der (ehemaligen) α -Ketoestergruppe und damit das *trans*-Hydrindangerüst für **4** und **2b** gesichert wird.

Tab. 2. Ausgewählte ¹³C-NMR-Signale (CDCl₃) von **2**, **3** und **4**

	2a	2b	2c	2d	3a	3b ^{a)}	4 ^{a)}	Ber. ^{b)}
C-3a (s)	58.0	59.4	55.3	55.8	57.5	57.3	61.1	52.5
C-7a (d)	50.0	49.4	47.9	48.6	46.3	47.2	51.0	47.6

^{a)} Signale für C-1 (s) und C-5 (d). — ^{b)} Abschätzung nach Lit.²⁷⁾ unter Berücksichtigung einer Ketogruppe an C-5 und einem elektronegativen Substituenten an C-3a.

Ein weiteres zuverlässiges Indiz ist der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **2**–**4** unter Berücksichtigung von Inkrementen²⁷⁾, wobei insbesondere die Verschiebungen der Brückenkopfkohlenstoffe (C-3a und C-7a in **2** und **3**; C-1 und C-5 in **4**) diagnostischen Wert haben. In den Spektren der *trans*-verknüpften Bicyclen treten diese Absorptionen bei tieferem Feld als in denen der entsprechenden *cis*-Isomeren auf^{27,28)}. So erscheinen die Dubletts aller unsubstituierten Brückenkopfkohlenstoffe bei Werten oberhalb 45 ppm und liegen damit bei einem für *trans*-Verbindungen charakteristischen tiefen Feld (Tab. 2)²⁹⁾.

Zusammenfassend eröffnet die Oxidation von **1** einen selektiven Weg zu funktionalisierten *trans*-Hydrindanen und *trans*-Hydrindanon, deren Verwendung als C/D-Bausteine für Steroide mit angularer (Keto)carbonylgruppe³⁰⁾ von uns derzeit geprüft wird^{4,29)}. Der Wert des Verfahrens wird dadurch erhöht, daß tricyclische Aldehyde des Typs **1** inzwischen auch enantiomerenrein durch chirale Induktion unserer photochemischen Umlagerung³⁾ von 3,6-Alkanooxepin-4,5-dicarbonsäureestern präparativ zugänglich sind¹⁰⁾. Die Herstellung der optisch aktiven Verbindungen **2**–**4** ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 B. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um 300-MHz-Spektren. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AM 300; TMS als interner Standard. Die zuerst genannte Aussage zur Multiplizität von Signalen bezieht sich nur auf die ¹J_{C,H}-Kopplung. Mit * und ** gekennzeichnete Signale sind austauschbar. — Massenspektren: Finnigan-MAT 8230. Angegeben sind nur der Molekül- und der Basispeak. Weitere Einzelheiten s. Lit.⁴⁾. — Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel MN 60, Korngröße 0.06–0.20 mm der Fa. Macherey-Nagel und Kieselgel 60, Korngröße unter 0.06 mm der Fa. Merck. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Gerät nach Dr. Tottoli.

1) (*1R**,*5S**,*8S**)-(±)-8-(Hydroxymethyl)tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undec-9-en-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**1b**): Zu 2.00 g (6.84 mmol) Aldehyd **1a**³⁾ in 20 ml Methanol wurden portionsweise 125 mg (3.30 mmol) Natriumtetrahydroborat unter Eiskühlung gegeben. Nach 45min. Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 ml Wasser und durch vorsichtiges Neutralisieren mit 5 N Salzsäure abgebrochen und die Lösung zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit Ether und Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisierten aus Ether/Pentan 1.65 g (82%) **1b** vom Schmp. 60–60.5°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3332 cm⁻¹ (breit, OH), 1730 (C=O), 1627 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–1.4 (m, 3H, darin bei δ = 1.25 ein d, ²J = 10 Hz, 1H, *anti*-11-H), 1.47–1.8 (m, 6H), 1.9–2.13 (m, 2H), 2.33 (dd, ²J = 10 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, *syn*-11-H), 2.95 (s, breit, austauschbar, 1H, OH), 3.61, 3.69 (m, nach Austausch AB-System, ²J = 12.5 Hz, 2H, 8-CH₂OH), 3.77, 3.78 (2 s, 6H, 2 OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.47 (t, C-3), 25.54, 25.89

(2 t, C-4, C-6), 29.79, 30.29 (2 t, C-2, C-7), 46.05 (d, C-5), 51.92, 52.08 (2 q, 2 OCH₃), 52.23 (t, C-11), 52.74 (s, C-8), 58.18 (s, C-1), 66.36 (t, 8-CH₂), 137.72 (s, C-9), 148.64 (s, C-10), 165.68, 167.04 (2 s, 2 COOCH₃). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (16) [M⁺], 230 (100) [M - 2 CH₃OH].

C₁₆H₂₂O₅ (294.4) Ber. C 65.29 H 7.53 Gef. C 64.87 H 7.52

2) (1*R**,5*S**,8*S**)-(±)-8-(Dimethoxymethyl)tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]-undec-9-en-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**1c**): 548 mg (1.87 mmol) Aldehyd **1a**³⁾ wurden in 2 ml (18 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester mit 25 mg *p*-Toluolsulfonsäure 6 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde zu der noch heißen Lösung Natriumcarbonat gegeben, kräftig geschüttelt und filtriert. Nach Waschen mit Ether und Einengen der Lösung i. Vak. kristallisierte man aus Ether/Petrolether um; Ausb. 540 mg (85%) **1c** vom Schmp. 88°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720, 1700 cm⁻¹ (C=O), 1625 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 0.9–2.3 (m, 11H, 5CH₂ und 5-H, darin bei δ = 1.33 ein d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *anti*-11-H), 2.39 (d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *syn*-11-H), 3.40, 3.53 [2 s, 6H, CH(OCH₃)₂], 3.74 (2 s, 6H, 2 OCH₃), 4.54 (s, 1H, 8-CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.41 (t, C-3), 25.59, 25.82 (2 t, C-4, C-6), 29.89, 30.31 (2 t, C-2, C-7), 45.53 (d, C-5), 48.19 (t, C-11), 51.52, 51.83 (2 q, 2 OCH₃), 56.23 (s, C-8), 57.62 (q, d, ³*J* = 5 Hz, CH–OCH₃), 58.11 (s, C-1); 58.85 (q, d, ³*J* = 5 Hz, CH–OCH₃), 108.59 (d, 8-CH), 137.95 (s, C-9), 145.25 (s, C-10), 165.07, 166.96 (2 s, 2 COOCH₃). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 338 (0.5) [M⁺], 75 (100) [CH(OCH₃)₂]⁺.

C₁₈H₂₆O₆ (338.4) Ber. C 63.89 H 7.74 Gef. C 64.23 H 7.62

3) (1*R**,5*S**,8*S**)-(±)-8-(Hydroxymethyl)-10-(methoxycarbonyl)tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]-undec-9-en-9-carbonsäure (**1d**): Zur Lösung von 850 mg (2.9 mmol) Carbinol **1b** in 15 ml Methanol wurden langsam 20 ml 0.15 N Natronlauge gegeben. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung mit 5 N Schwefelsäure schwach angesäuert und das Lösungsmittel entfernt. Den Rückstand extrahierte man fünfmal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingengt; Ausb. 695 mg (86%) **1d** als farblose Kristalle vom Schmp. 156°C (aus Ether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500–2300 cm⁻¹ (breit, OH), 1732 (Ester-C=O), 1692 (Carboxy-C=O), 1614 (C=C). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): δ = 0.9–2.15 (m, 11H, 5CH₂ und 5-H, darin bei δ = 1.20 ein d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *anti*-11-H), 2.29 (d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *syn*-11-H), 3.39, 3.65 (AB-System, ²*J* = 10.8 Hz, 2H, 8-CH₂O), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 4.55 (s, breit, austauschbar, 2H, OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.42 (t, C-3), 25.53, 25.79 (2 t, C-4, C-6), 29.66, 30.27 (2 t, C-2, C-7), 46.21 (d, C-5), 52.28 (t, C-11), 52.32 (q, OCH₃), 52.35 (s, C-8), 58.45 (s, C-1), 66.34 (t, 8-CH₂O), 136.54 (s, C-9), 151.67 (s, C-10), 167.43 (s, 10-COOCH₃), 168.01 (s, 9-COOH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 280 (24) [M⁺], 230 (100) [M - H₂O - CH₃OH].

C₁₅H₂₀O₅ (280.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.14 H 7.13

Nachweis der Lactonisierung von **1d**: Eine Probe **1d** wurde im Kugelrohrfen bei 10⁻² Torr vorsichtig erhitzt, bis bei 155–157°C ein 2:1-Gemisch von **1d** und seines γ -Lactons destillierte, das alsbald kristallisierte. Dem γ -Lacton werden eine Lacton-CO-Bande bei 1768 cm⁻¹ im IR-Spektrum (KBr) und eine Estermethylen-gruppe an C-8 im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bei δ = 4.13 zugeordnet.

4) (1*R**,5*S**,8*S**)-(±)-8-Formyl-10-(methoxycarbonyl)tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]-undec-9-en-9-carbonsäure (**1e**): Analog zu 3) wurden aus 321 mg **1a** 247 mg (80%) **1e** als farblose Kristalle vom Zers.-P. 160–165°C erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3600–2300 cm⁻¹ (OH, breit), 1740 (Ester-C=O), 1720 (Aldehyd-C=O), 1692 (Carboxy-C=O), 1632 (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1–1.4 (m, 3H,

darin bei δ = 1.36 ein d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *anti*-11-H), 1.45–1.8 (m, 5H), 1.83 (m, 1H, 7-H), 2.04 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 2.58 (d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *syn*-11-H), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 9.67 (s, 1H, 8-CHO), 10.59 (s, breit, 1H, austauschbar, 9-COOH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.24 (t, C-3)*, 22.90 (t, C-6)*, 24.88 (t, C-4)*, 29.25, 30.03 (2 t, C-2, C-7), 45.66 (d, C-5), 50.53 (t, C-11), 52.56 (q, OCH₃), 59.95 (s, C-8), 60.46 (s, C-1), 132.95 (s, C-9), 154.02 (s, C-10), 166.67 (s, q, ³*J* = 4 Hz, 10-COOCH₃), 167.47 (s, 9-COOH), 200.92 (d, 8-CHO). — MS (CI): *m/z* (%) = 279 (100) [M⁺ + H].

C₁₅H₁₈O₅ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.56 H 6.62

5) Versuch zur Verseifung des Dimethylacetals **1c**: Analog zu 3) wurden 512 mg Acetal **1c** mit Natronlauge in Methanol umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab ausschließlich 450 mg (88%) nicht umgesetztes **1c**.

6) (1*R**,5*S**,8*S**)-(±)-8-(*p*-Tosylhydrazonomethyl)tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]-undec-9-en-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**1f**): 3.00 g (10.1 mmol) **1a** wurden in 15 ml Methanol mit 2.50 g (13.4 mmol) *p*-Tosylhydrazid gerührt, bis sich **1a** vollständig löste und ein neuer, feiner, farbloser Niederschlag entstand. Danach wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich der Niederschlag vollständig auflöste. Beim Abkühlen dieser Lösung kristallisierten 3.85 g (82%) **1f** vom Schmp. 149°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3240 cm⁻¹ (N–H), 1710, 1700 (C=O), 1640 (C=N), 1625 (C=C), 1595, 1495, 1460 (aromat. C=C), 1165 (SO₂–N), 670 cm⁻¹ (C–S). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton + [D₆]DMSO, 90 MHz): δ = 1.0–2.15 (m, 11H, 5CH₂ und 5-H, darin bei δ = 1.39 ein d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *anti*-11-H), 2.27 (d, ²*J* = 10 Hz, 1H, *syn*-11-H), 2.38 (s, 3H, 1'-CH₃), 2.90 (s, 1H, NH), 3.53, 3.71 (2 s, 6H, 2 OCH₃), 7.3–7.9 (m, 4H, aromat. H, darin bei δ = 7.44 ein s, 1H, 8-CHN). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.94 (q, 1'-CH₃), 21.85 (t, C-3), 24.93, 26.39 (2 t, C-4, C-6), 29.24, 29.50 (2 t, C-2, C-7), 44.06 (d, C-5), 51.51, 52.01 (2 q, 2 OCH₃), 52.34 (s, C-8), 52.54 (t, C-11), 58.10 (s, C-1), 127.03 (d, C-2', C-6'), 129.32 (d, C-3', C-5'), 136.20 (s, C-9), 136.32 (s, C-1'), 143.02 (s, C-4'), 146.66 (s, C-10), 152.16 (d, 8-CH=N), 163.30, 166.13 (2 s, 2 COOCH₃). — MS (CI): *m/z* (%) = 461 (15) [M⁺ + H], 245 (100) [M - NNHTs - OCH₃].

C₂₃H₂₈O₆N₂S (460.5) Ber. C 59.99 H 6.13
Gef. C 60.21 H 6.23

7) (3*aR**,5*R**,7*aS**)-(±)- oder (3*a*,5*a*,7*a*β)-5-(Dimethoxymethyl)hexahydroindan-3*a*,5-diglyoxylsäure-dimethylester (**2a**): Zu 9.0 g (42 mmol) Natriummetaperiodat und 50 mg (0.22 mmol) Rutheniumtrichlorid-hydrat in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, 20 ml Acetonitril und 30 ml Wasser wurden unter Rühren 3.4 g (10 mmol) Dimethylacetal **1c** gegeben. Der zunächst schwarze Ansatz entfärbte sich innerhalb von 2 h und wurde über Nacht gerührt. Nach Zufügen von 50 ml Dichlormethan und 50 ml Wasser und anschließendem Ansäuern mit 5 N Schwefelsäure wurden die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase extrahierte man dreimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt. Den Rückstand nahm man in wenig Dichlormethan auf, filtrierte mit Essigester über Kieselgel und kristallisierte aus Dichlormethan/Pentan; Ausb. 2.96 g (80%) **2a** vom Schmp. 164.5°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1738 cm⁻¹ (Ester-C=O), 1716 (Keton-C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3–1.9 (m, 9H, darin bei δ = 1.67 ein d, ²*J* = 12 Hz, 1H, 4β-H), 2.4–2.55 (m, 2H), 3.31 (dd, ²*J* = 12 Hz, ⁴*J* = 2 Hz, 1H, 4α-H), 3.44, 3.57 [2 s, 6H, CH(OCH₃)₂], 3.81, 3.88 (2 s, 6H, 2 OCH₃), 4.61 (s, 1H, 5-CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.91 (t, C-7)*, 22.23 (t, C-2)*, 25.97 (t, C-1)*, 29.80 (t, C-3)**, 34.74 (t, C-6)**, 37.73 (t, C-4)**, 50.04 (d, C-7*a*), 52.23, 52.26 (2 q, 2 OCH₃), 54.59 (s, C-5), 57.97 (s, C-3*a*), 58.02, 59.48 [2 q, CH(OCH₃)₂], 109.08 (d, 5-CH), 160.21 (s, COOCH₃),

162.56 (s, COOCH₃), 193.83 (s, 3a-CO), 197.10 (s, 5-CO). — MS (CI): *m/z* (%) = 339 (100) [M - OCH₃].

C₁₈H₂₆O₈ (370.4) Ber. C 58.37 H 7.08 Gef. C 58.44 H 7.00

8) (3aR*,7aS*)-(±)- oder (3αα,7αβ)-5-Oxo-hexahydroindan-3a-glyoxylsäure-methylester (**2b**): 2.92 g (10 mmol) **1a** wurden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und 20 ml Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 25 ml Wasser, 10.5 g (50 mmol) Natriummetaperiodat und 68 mg (0.3 mmol) Rutheniumtrichlorid zur Lösung gegeben. Der Ansatz wurde 4 h kräftig gerührt, in deren Verlauf sich die Farbe kontinuierlich von Schwarz bis nach Farblos aufhellte. Dann wurden 50 ml Wasser, 50 ml Dichlormethan und 5 ml 5 N Schwefelsäure hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die weitere Aufbereitung erfolgte analog zu 7). Der Rückstand wurde mit Ether über Kieselgel filtriert, wobei die ersten beiden Fraktionen mit **2b** aufgrund einer Braunfärbung verworfen wurden. Aus den folgenden Fraktionen isolierte man 1.8 g (80%) **2b** als farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1745–1695 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–1.75 (m, 3H), 1.8–2.2 (m, 5H), 2.24 (dd, ²J = 15.5 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, 1H, 4β-H), 2.28 (dddd, ²J = 16.5 Hz, ³J = 11.5, 7.5 Hz, ⁴J = 0.8, 0.4 Hz, 1H, 6β-H), 2.39 (m, 1H), 2.54 (dddd, ²J = 16.5 Hz, ³J = 5.7, 1.8 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, 6α-H), 2.97 (dd, ²J = 15.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 1H, 4α-H), 3.85 (s, 3H, OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.81 (t, C-2)*, 23.85 (t, C-1)*, 27.58 (t, C-7), 35.20 (t, C-3), 39.58 (t, C-6), 49.38 (d, C-7a), 50.36 (t, C-4), 52.51 (q, OCH₃), 59.41 (s, C-3a), 163.81 (s, COOCH₃), 200.83 (s, 3a-CO), 208.16 (s, C-5). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 224 (<1) [M⁺], 137 (100) [M - COOCH₃].

9) Oxidation von **1d**: Zum Gemisch von 2 ml Tetrachlorkohlenstoff, 2 ml Acetonitril und 3 ml Wasser wurden nacheinander 222 mg (0.79 mmol) **1d**, 975 mg (4.56 mmol) Natriummetaperiodat und 8 mg (0.035 mmol) Rutheniumtrichlorid-hydrat gegeben. Dann wurde 24 h kräftig gerührt und analog zu 7) und 8) aufgearbeitet. Der Rückstand der organischen Phase enthielt 90 mg (51%) **2b**.

10) (3aR*,7aS*)-(±)- oder (3αα,7αβ)-5-Oxo-hexahydroindan-3a-carbonsäure (**2c**): Zu 454 mg (2.02 mmol) **2b** in 25 ml Methanol wurden 5 ml Wasser und 1 ml (9 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid gegeben. Danach fügte man portionsweise innerhalb der nächsten 30 min 88 mg (2.2 mmol) Natriumhydroxid hinzu. Nach Rühren über Nacht wurde die Lösung weitgehend eingeeengt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 5 N Salzsäure angesäuert, mit Natriumchlorid gesättigt und viermal mit Dichlormethan extrahiert. Man wusch die vereinigten Dichlormethanphasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel; Ausb. 204 mg (55%) **2c** als farblose Kristalle vom Schmp. 82°C (aus Ether/Pentan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3325 cm⁻¹ (OH), 1730 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): dynamisches System, δ = 1.2–2.8 (m), 7.8 (breit, austauschbar, COOH). — ¹³C-NMR (CDCl₃, -55°C): doppelte Anzahl an Signalen durch gleichzeitiges Vorliegen der Säureform **2c** und der Hydroxylacton-Form **3a** im Verhältnis 1:2. **2c**: δ = 22.93 (t, C-2)*, 24.32 (t, C-1)*, 27.53 (t, C-7)*, 34.19 (t, C-3), 39.14 (t, C-6), 47.94 (d, C-7a), 50.18 (t, C-4), 55.31 (s, C-3a), 181.83 (s, 3a-COOH), 212.48 (s, C=O); **3a**: δ = 23.07 (t, C-2)*, 25.05 (t, C-7)*, 27.30 (t, C-1)*, 29.21 (t, C-6)**, 32.69 (t, C-3)**, 46.28 (d, C-7a), 46.83 (t, C-4), 57.49 (s, C-3a), 107.48 (s, C-5, OCOH), 179.31 (s, 3a-CO). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 182 (9) [M⁺], 95 (100) [M - COOH - CH₂CO].

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 66.10 H 7.70

11) Darstellung des Oxohydrindanesters **2d** und des Methoxylactons **3b**: Zu einer Lösung von 236 mg (1.05 mmol) **2b** in 10 ml Methanol und 1.5 ml Wasser wurden innerhalb 1 h portionsweise

46 mg (1.15 mmol) Natriumhydroxid unter Rühren gegeben. Anschließend wurde die Lösung noch 1 h gerührt, mit 0.5 ml Eisessig angesäuert und das Solvens i. Vak. entfernt. Nach Zugabe von 5 ml Methanol wurde erneut zur Trockne eingeeengt. Den gelben, öligen Rückstand nahm man mit 2 ml Methanol und 10 ml Eisessig auf und fügte 940 mg (2.12 mmol) Bleitetraacetat hinzu. Nach dem Rühren unter Feuchtigkeitsausschluss über Nacht wurde der Ansatz mit 10 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser, mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zum Ende der Kohlendioxid-Entwicklung und wiederum mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 165 mg eines 1:1- bis 1:2-Gemisches **2d/3b** als farbloses Öl erhalten, das direkt weiterverarbeitet wurde.

a) Isolierung von (3aR*,7aS*)-(±)- oder (3αα,7αβ)-5-Oxo-hexahydroindan-3a-carbonsäure-methylester (**2d**): 165 mg (0.84 mmol) des voranstehend beschriebenen **2d/3b**-Gemisches wurden in 3 ml Methanol gelöst, mit 5 ml 2 N Salzsäure versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt. Anschließend gab man etwas Ether und unter Rühren etherische Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu. Überschüssiges Diazomethan zerstörte man durch Zugabe von Kieselgel, filtrierte und entfernte das Solvens i. Vak.; Ausb. 150 mg (73%) **2d** als farbloses Öl, welches nach einem Tag im Kühlschrank kristallisierte (Schmp. 59°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1720 cm⁻¹ (C=O), 1710 (sh, C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35–1.7 (m, 3H), 1.8–1.98 (m, 2H), 1.98–2.05 (m, 3H), 2.10 (dd, ²J = 15.4 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1H, 4β-H), 2.15–2.3 (m, 2H), 2.54 (dddd, ²J = 16.9 Hz, ³J = 5.6 und 1.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, 6α-H), 2.85 (dd, ²J = 15.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, 4α-H), 3.66 (s, 3H, OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.14 (t, C-2)*, 24.76 (t, C-1)*, 28.01 (t, C-7)*, 35.28 (t, C-3), 39.34 (t, C-6), 48.57 (d, C-7a), 50.80 (t, C-4), 51.65 (q, OCH₃), 55.76 (s, C-3a), 175.27 (s, COOCH₃), 208.59 (s, C-5). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 196 (4) [M⁺], 108 (100) [M - CO - HCOOCH₃].

C₁₁H₁₆O₃ (196.25) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 66.97 H 7.97

b) Isolierung des Methoxylactons **3b**: Das unter 11) erhaltene Rohprodukt wurde nicht weiter verarbeitet, sondern mit Pentan/Ether (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt neben 60 mg (27%) **2d** 100 mg (45%) **3b** als farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm⁻¹ (Lacton-C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25–1.4 (m, 2H), 1.52–1.88 (m, 4H, darin bei δ = 1.70 ein d, ²J = 11 Hz, 1H, anti-11-H), 1.94–2.20 (m, 4H), 2.60 (dd, ²J = 11 Hz, ⁴J = 3 Hz, 1H, syn-11-H), 3.46 (s, 3H, OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.25 (t, C-2)*, 25.14 (t, C-7)*, 28.00 (t, C-1)*, 29.24 (t, C-6)**, 31.38 (t, C-3)**, 43.50 (t, C-4), 47.15 (d, C-7a), 50.78 (q, OCH₃), 57.28 (s, C-3a), 108.88 (s, OCOCH₃), 177.07 (s, CO). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 196 (1.4) [M⁺], 123 (100) [M - CH₂COOCH₃].

C₁₁H₁₆O₃ (196.3) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.43 H 8.10

12) (1R*,5S*,7S*,10R*)-(±)-10-Hydroxy-8-oxotricyclo[5.2.1.0^{1,5}]decan-10-carbonsäure-methylester (**4**): 1.81 g (8.1 mmol) Hydrindanonester **2b** wurden mit 392 mg (2.6 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) in 2 ml Acetonitril 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde zweimal mit 2 N Salzsäure, dreimal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert; Ausb. 950 mg (53%) **4** vom Schmp. 79°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442 cm⁻¹ (OH), 1747 (Keton-C=O), 1728 (Ester-C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ =

1.51–1.63 (m, 2H), 1.72–2.05 (m, 5H, darin bei $\delta = 1.83$ ein ddd, $^2J = 11.9$ Hz, $^3J = 8.2, 0.9$ Hz, 1H, 6-endo-H, und bei $\delta = 2.05$ ein AB-System, $^2J = 17.8$ Hz, 1H, 1H an C-9), 2.14 (dddd, $^2J = 11.9$ Hz, $^3J = 5.6, 4.1$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, 6-exo-H), 2.50 (dd, $^2J = 17.8$ Hz, $^4J \approx 0.8$ Hz, 1H, 1H an C-9), 2.80 (ddd, $^3J = 4.1, 0.5$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz, 1H, 7-H), 3.22 (s, 1H, austauschbar, OH), 3.79 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.89$ (t, C-3), 28.27, 29.12 (2 t,

C-4, C-6), 32.51 (t, C-2), 49.35 (t, C-9), 51.04 (d, C-5), 52.71 (q, OCH₃), 60.90 (d, C-7), 61.07 (s, C-1), 85.71 (s, C-10), 173.57 (s, COOCH₃), 212.78 (s, C-8).

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.26 H 7.17

13) Röntgenstrukturanalyse von 4³¹⁾: Vermessen wurde ein farblos, transparenter Einkristall der in Tab. 3 angegebenen Größe, der durch langsames Kristallisieren aus Ether/Pentan 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 ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3 Grad \cdot min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\Theta_{\max} = 55^\circ$ wurde die in Tab. 3 angegebene Anzahl beobachteter Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurde. Auswertung: Rechenanlage Eclipse S/250. Die Strukturen wurden 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. 3 angegebenen R-Wert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die Auswertung erfolgte mit dem SHELXTL-Programm.

Tab. 3. Kristallstrukturdaten von 4

Kristallgröße [mm]	0.85 x 1.1 x 0.55
gemessene Intensitäten	5636
beobachtete Reflexe $F > 3\sigma(F)$	3700
R(anisotrop)	0.061
Formel	C ₁₂ H ₁₆ O ₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [pm]	1327.8(3)
b [pm]	1311.2(2)
c [pm]	1301.4(3)
β [°]	90.92(2)
Moleküle/Elementarzelle	8
d(ber) [g \cdot cm ⁻³]	1.315

Tab. 4. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 4 (Standardabweichungen). Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei identische Moleküle „A“ und „B“. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U wurden aus den anisotropen U_{ij} berechnet (U als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

Atom	x	y	z	U
Molekül A				
C(1)	2458(1)	1342(1)	3726(1)	40(1)
C(2)	2368(2)	228(2)	4050(2)	52(1)
C(3)	3414(2)	-100(2)	4402(2)	76(1)
C(4)	4141(2)	758(2)	4210(2)	61(1)
C(5)	3489(2)	1712(2)	4150(2)	49(1)
C(6)	3782(2)	2589(2)	3412(2)	56(1)
C(7)	2832(2)	2705(2)	2719(2)	46(1)
C(8)	2005(2)	3062(2)	3431(2)	46(1)
O(8)	1707(1)	3925(1)	3538(1)	63(1)
C(9)	1670(2)	2131(2)	4037(2)	46(1)
C(10)	2546(2)	1579(1)	2550(2)	41(1)
O(10)	3322(1)	1054(1)	2038(1)	53(1)
C(11)	1560(2)	1385(2)	1961(2)	46(1)
O(11)	1288(1)	552(1)	1701(1)	71(1)
O(12)	1048(1)	2239(1)	1779(1)	55(1)
C(13)	60(2)	2127(2)	1311(2)	69(1)
Molekül B				
C(1)	7500(2)	4134(2)	3763(2)	46(1)
C(2)	7169(2)	3053(2)	4029(2)	63(1)
C(3)	8087(3)	2544(2)	4527(2)	81(1)
C(4)	8991(2)	3133(2)	4173(2)	72(1)
C(5)	8607(2)	4231(2)	4143(2)	56(1)
C(6)	9079(2)	5023(2)	3422(2)	65(1)
C(7)	8147(2)	5418(2)	2802(2)	51(1)
C(8)	7467(2)	5924(2)	3578(2)	52(1)
O(8)	7378(1)	6826(1)	3733(1)	68(1)
C(9)	6949(2)	5075(2)	4167(2)	53(1)
C(10)	7583(2)	4424(1)	2594(2)	44(1)
O(10)	8162(1)	3750(1)	2000(1)	53(1)
C(11)	6570(2)	4610(2)	2067(2)	50(1)
O(11)	6192(1)	5433(1)	1935(1)	76(1)
O(12)	6137(1)	3741(1)	1780(1)	65(1)
C(13)	5159(2)	3824(2)	1295(2)	82(1)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] in 4 (Standardabweichungen). Aufgeführt sind Mittelwerte aus Molekül A und B

C(1) – C(2)	152.5(2)	C(9) – C(1) – C(5)	106.8(2)
C(1) – C(10)	157.0(2)	C(10) – C(1) – C(2)	117.9(1)
C(2) – C(3)	152.1(2)	C(6) – C(5) – C(4)	120.3(2)
C(3) – C(4)	150.5(2)	C(9) – C(8) – C(7)	106.9(1)
C(8) – O(8)	120.7(2)	C(9) – C(8) – O(8)	126.1(1)
		C(7) – C(10) – C(1)	94.3(1)

CAS-Registry-Nummern

1a: 121010-24-0 / 1b: 120966-92-9 / 1c: 120966-93-0 / 1d: 120966-94-1 / 1e: 120989-88-0 / 1f: 120966-95-2 / 1g: 120966-96-3 / 2a: 120989-89-1 / 2b: 120966-97-4 / 2d: 120966-98-5 / 3b: 120966-99-6 / 4: 120967-00-2

¹⁾ XXIV. Mitteilung: W. Tochtermann, K. Luttmann, Ch. Wolff, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1653.

²⁾ W. Tochtermann, P. Rösner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3725; J. Liebe, Ch. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4144.

³⁾ A. Sczostak, F. Sönnichsen, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5677; W. Tochtermann, G. Olsson, A. Sczostak, F. Sönnichsen, H. Frauenrath, J. Runsink, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **122** (1989) 199.

⁴⁾ F. Sönnichsen, *Dissertation*, Univ. Kiel 1988; dort weitere Einzelheiten.

⁵⁾ Übersichten und neuere Beispiele aus dem Bereich der Steroidsynthese: R. T. Blickenstaff, A. C. Gosh, G. C. Wolf, *Total Synthesis of Steroids*, Academic Press, New York 1974; D. Taub, *The Total Synthesis of Natural Products* (J. ApSimon, Ed.), Bd. 2 und 6, J. Wiley and Sons, New York 1973 und 1984; G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* **95** (1983) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 637; B. B. Snider, Th. C. Kirk, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2364; S. E. Denmark, J. P. Germanas, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1231; G. Stork, G. Clark, Th. Weller, *ebenda* **25** (1984) 5367; J. H. Hutchinson, T. Money, *ebenda* **26** (1985) 1819; K. Takahashi, K. Mikami, T. Nakai, *ebenda* **29** (1988) 5277 und die in diesen Arbeiten zitierte Literatur.

- ⁶⁾ Neueste Übersichten: P. Kocovsky, F. Turecek, J. Hájicek, *Synthesis of Natural Products: Problems of Stereoselectivity*, Bd. I und II, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 1986; T.-L. Ho, *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1988.
- ⁷⁾ Ausgewählte neuere Beispiele: T. Takahashi, H. Yamada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 233; G. Stork, K. S. Atwal, *ebenda* **23** (1982) 2073; **24** (1983) 3819; W. R. Roush, H. R. Gillis, A. I. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2269; W. Oppolzer, R. Pitteloud, *ebenda* **104** (1982) 6478; W. Oppolzer, R. Pitteloud, G. Bernardinelli, K. Baettig, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4975; R. K. Boeckman, Jr., J. J. Napier, E. W. Thomas, R. I. Sato, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 4152; F. E. Ziegler, J. Mencil, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1859; E. J. Corey, T. A. Engler, *ebenda* **25** (1984) 149; K. Yamamoto, M. Iijima, J. Ogimura, J. Tsuji, *ebenda* **25** (1984) 2813; K. Fukuzaki, E. Nakamura, I. Kuwajima, *ebenda* **25** (1984) 3591; J. H. Hutchinson, T. Money, S. E. Piper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 455; M. J. Kurth, D. H. Burns, M. J. O'Brien, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 731; S. K. Attah-Poku, F. C. V. K. Yadav, A. G. Fallis, *ebenda* **50** (1985) 3418; H. Nemoto, H. Kurobe, K. Fukumoto, T. Kametani, *ebenda* **51** (1986) 5311; G. Stork, M. J. Sofia, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6826; D. G. Cleary, L. A. Paquette, *Synth. Commun.* **17** (1987) 497; L. A. Paquette, J. L. Romine, H. S. Lin, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 31; J. Wright, G. J. Drtina, R. A. Roberts, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5806; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417; A. Heumann, Ch. Moberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1517; W. Oppolzer, J.-M. Gaudin, T. N. Birkinshaw, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4705; D. Craig, D. A. Fischer, Ö. Kemal, Th. Plessner, *ebenda* **29** (1988) 6369; D. Schinzer, G. Dettmer, M. Ruppelt, S. Solyom, J. Steffen, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3823; M. Sworin, W. L. Neumann, *ebenda* **53** (1988) 4894; A. J. Daniewski, J. Kiegiel, *ebenda* **53** (1988) 5534; G. Stork, M. E. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6911; G. C. Hurst, P. V. Howard, L. E. Overman, *ebenda* **111** (1989) 1514.
- ⁸⁾ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., S. 142, Thieme, Stuttgart 1987.
- ⁹⁾ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1981.
- ¹⁰⁾ U. Schlösser, *Dissertation*, Univ. Kiel 1988.
- ¹¹⁾ W. Tochtermann, K. Luttmann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2521; W. Tochtermann, M. Haase, R. Dibbern, *ebenda* **29** (1988) 189; W. Tochtermann, A. Pahl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 493.
- ¹²⁾ P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharless, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3936.
- ¹³⁾ Die Rutheniumtetroxid-Oxidation erwies sich hier auch der Ozonolyse überlegen, da sich aus **1c** und Ozon nur ein relativ stabiles Molozonid bildete⁴⁾.
- ¹⁴⁾ A. J. L. Cooper, J. Z. Ginos, A. Meister, *Chem. Rev.* **83** (1983) 321; R. W. Hanson, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) 591.
- ¹⁵⁾ E. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1597.
- ¹⁶⁾ L. Fieser, M. Fieser, *Steroide*, S. 230ff., Verlag Chemie, Weinheim 1961; E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 330ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ¹⁷⁾ H. O. House, S. G. Boots, V. K. Jones, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2519.
- ¹⁸⁾ P. C. Mukharji, A. N. Ganguly, M. C. Das, *Ind. J. Chem.* **8** (1970) 221.
- ¹⁹⁾ A. L. J. Beckwith, D. H. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5893, und dort zitierte Literatur.
- ²⁰⁾ R. J. Pariza, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4252.
- ²¹⁾ D. J. Hart, H. C. Huang, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3749.
- ²²⁾ D. Basavaiah, T. K. Bharati, V. V. L. Gowriswari, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4351.
- ²³⁾ E. M. Engler, M. Farcasiu, A. Sevin, J. M. Cense, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5769; M. Farcasiu, E. W. Hagaman, E. Wenkert, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1501; A. M. Klester, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 734; K. Avasthi, R. G. Salomon, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2556; G. A. Olah, O. Farooq, *ebenda* **51** (1986) 5410; L. A. Paquette, C. J. Lau, A. R. Browne, M. E. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8111; L. A. Paquette, C. J. Lau, R. D. Rogers, *ebenda* **110** (1988) 2592; K. L. Ghatak, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 124.
- ²⁴⁾ E. J. Corey, R. S. Glass, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2600; G. A. Antoniadis, M. T. M. Clements, S. Peiris, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 1557, und dort zitierte frühere Literatur.
- ²⁵⁾ Alle neuen Verbindungen dieser Arbeit sind racemisch, wobei willkürlich nur ein Enantiomeres gezeichnet ist.
- ²⁶⁾ Diese Vorsicht war angebracht, da bei Versuchen zur Einführung einer C-6–C-7-Doppelbindung in **2d** auf dem klassischen Bromierungs-, Dehydrobromierungs-Weg tatsächlich die Bildung des bekannten epimeren *cis*-Hydrindenonesters beobachtet wurde^{4,20)}.
- ²⁷⁾ J. K. Whitesell, A. Minton, *Stereochemical Analysis of Alicyclic Compounds by ¹³C-NMR Spectroscopy*, Chapman and Hall, London 1987.
- ²⁸⁾ P. Metzger, E. Casadevall, M. J. Pouet, *Org. Magn. Reson.* **19** (1982) 229.
- ²⁹⁾ Inzwischen ist auch die Einführung einer Doppelbindung in den Sechsring von **2d** gelungen⁴⁾. Dieses *trans*-Hydrindenon (**2d**, CH=CH statt CH₂–CH₂ an C-6–C-7) zeigt die erwarteten NMR-spektroskopischen Unterschiede zum bekannten *cis*-Isomeren [δ (*cis*-C-7a) = 44.1 ppm²⁰⁾, δ (*trans*-C-7a) = 48.15 ppm]. Hierüber werden wir nach Optimierung des Verfahrens gesondert berichten.
- ³⁰⁾ Über ein natürlich vorkommendes Steroid mit 14-ständiger Carboxygruppe berichteten kürzlich J. Cheng, J. Kobayashi, H. Nakamura, Y. Ohizumi, Y. Kirata, T. Sasaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1988**, 2403.
- ³¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53436, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.