

Kleine Ringe, 76<sup>[1]</sup>

## Zwischenstufen auf dem Wege zum Cyclopentadienontetracarbonsäure-tetramethylester

Günther Maier\* und Rolf Wilmes

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

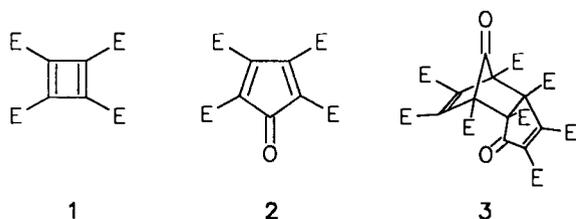
Eingegangen am 11. Februar 1993

**Key Words:** [1,5] Ester migration / Cyclopentadienone dimer**Small Rings, 76<sup>[1]</sup>. – Intermediates on the Way to Tetramethyl Cyclopentadienonetetracarboxylate**

„Potassium salt“ **6**, already described by Cookson, reacts with suitable electrophilic reagents to yield the enol esters **8–10**. A base-catalyzed acylation of the hydroxy group in **8–10** cannot be achieved because deprotonation is immediately fol-

lowed by a [1,5] ester migration. The same reaction occurs upon heating **8–10** to 80°C, leading to the 1,3-keto enols **11**, **12**, and **14**. Upon treatment of „alcohol“ **7** with acetyl chloride only the dimer **3** of cyclopentadienone **2** can be isolated.

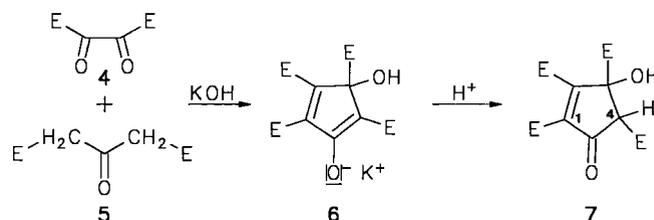
Bei der Bestrahlung von Cyclobutendicarbonsäureanhydriden entsteht im allgemeinen ein Gemisch der zugehörigen Cyclobutadiene und Cyclopentadienone. Diese können dimerisieren oder gegenseitig eine Cycloaddition eingehen<sup>[2]</sup>. Die dabei gebildeten Tricyclen stellen ihrerseits geeignete Edukte für polycyclische Käfigverbindungen dar. Von besonderem Interesse sind dabei solche, die möglichst viele funktionelle Gruppen tragen. Aus diesem Grunde hat es un- gereizt, ergiebige Wege für Cyclopentadienontetracarbonsäure-tetramethylester (**2**) (Inhalt dieser Arbeit) und Cyclobutadientetracarbonsäure-tetramethylester (**1**) (nachstehende Publikation<sup>[3]</sup>) zu erschließen. Als eines der attraktiven Zielmoleküle ist dabei z. B. Cubanoctacarbonsäureoctamethylester anzusehen. Wenn man sich klarmacht, wie schwer es ist, in Cuban nachträglich Substituenten einzuführen<sup>[4]</sup>, ist der Vorteil, die Substituenten bereits in den Bausteinen vorliegen zu haben, offenkundig.



Erste Versuche zur Synthese von **2** stammen von Cookson<sup>[5]</sup>. Dieser hat bei der Kondensation von Dioxobernsteinsäure-dimethylester mit Acetondicarbonsäure-dimethylester, gefolgt von einer azeotropen Wasserabspaltung in Benzol, das Dimere **3** erhalten. Genaue Angaben fehlen jedoch. Wir haben uns deshalb entschlossen, die Kondensation zwischen **4** und **5** erneut zu untersuchen. Die Hoffnung war, Bedingungen zu finden, unter welchen das monomere Cyclopentadienon **2** erzeugt und gezielt für Synthesen eingesetzt werden kann.

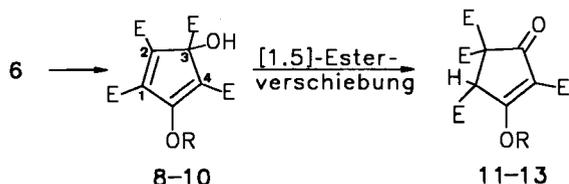
Nach unseren Befunden ist es ergiebiger, für diese Reaktion anstatt der wasserfreien Dioxo-Verbindung **4** direkt ihr Dihydrat (Methylester der Dihydroxyweinsäure<sup>[6]</sup>) einzusetzen. Unter dem Einfluß von Kalilauge<sup>[7]</sup> entsteht das „Kaliumsalz“ **6** in Form von orangeroten Kristallen. Die Verbindung stellt ein 1:1-Methanol-Addukt dar. Der Kristallalkohol kann bei Raumtemperatur im Hochvakuum nicht entfernt werden, wohl aber durch Erhitzen auf 120°C. Das methanolfreie „Kaliumsalz“ **6** ist schon äußerlich an der helleren Farbe (gelborange) erkennbar. Beide Salze werden mit starker Säure protoniert, und man erhält dabei den „Alkohol“ **7**, einen farblosen Feststoff, der als 1:1-Gemisch zweier *cis*, *trans*-Isomere vorliegt. Die für **6** und **7** angegebenen Strukturformeln basieren auf der Analyse der NMR-Spektren. Das sauerste Wasserstoffatom in **7** ist das Ringproton in Position 4. Dieses besitzt praktisch die Acidität von Essigsäure (abgeleitet aus einer Titrationskurve). Löst man **7** in wäßrigem Methanol, ist bereits die gelbe Farbe von Anion **6** erkennbar.

Bei der von Cookson<sup>[5]</sup> beschriebenen azeotropen Destillation von **7** mit Benzol ist eine kleine Menge des Dimeren **3** nachweisbar. Dessen Anteil kann gesteigert werden, indem man *p*-Toluolsulfonsäure hinzufügt (43 % Ausbeute an **3**).



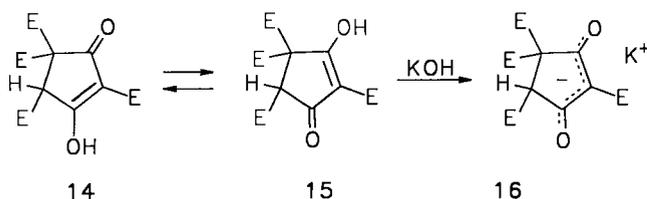
Die hohe Tendenz von **2** zur Dimerisierung ist verständlich. Das Cyclopentadienon-System ist durch einen geringen HOMO/LUMO-Abstand gekennzeichnet<sup>[8]</sup>. Will man monomeres **2** erhalten, muß demnach die Wasserabspaltung

unter sehr viel milderen Bedingungen erfolgen. Dabei bietet es sich an, die OH-Gruppe in **7** durch eine bessere Abgangsgruppe zu ersetzen. Eine derartige Funktionalisierung, die über das Anion **6** ablaufen müßte, macht es notwendig, zunächst die Enolatgruppe von **6** zu schützen, um dann die Hydroxy-Funktion in eine bessere Abgangsgruppe umzuwandeln. Aus diesem Grunde wurde **6** mit unterschiedlichen Elektrophilen zur Reaktion gebracht.



	8/11	9/12	10/13
R	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p-Me)	CO <sub>2</sub> Me	COMe

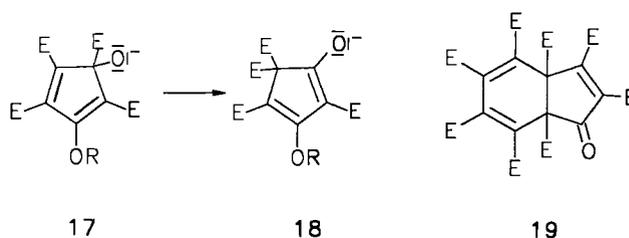
Umsetzung von methanolfreiem „Kaliumsalz“ **6** (wenn das Methanol nicht entfernt ist, treten Nebenreaktionen auf) mit Tosylchlorid in Gegenwart von Pyridin liefert das Tosylat **8**. Bei der Reaktion mit Chlorameisensäure-methylester entsteht in quantitativer Ausbeute der Kohlensäureester **9**. Mit Acetylchlorid wird das Acetat **10** gebildet. Beim Erhitzen in Benzol unter Rückfluß lagern die Derivate **8–10** nach Art einer [1,5]-Esterverschiebung um. So erhält man aus **8** und **9** die Umlagerungs-Produkte **11** und **12**. Das aus **10** zu erwartende Acetat **13** spaltet unter den Reaktionsbedingungen bereits Keten ab, und man isoliert das Hydroxycyclopentenon **14**, welches laut NMR-Spektrum als ein Tautomeren-Gemisch **14** ⇌ **15** aufzufassen ist. Bei Raumtemperatur ist die Gleichgewichtseinstellung so schnell, daß nur ein Mittelungsspektrum gemessen wird. Beim Abkühlen auf  $-80^{\circ}\text{C}$  sind die Signale der Ring-C-Atome soweit verbreitert, daß sie nicht mehr zu registrieren sind. Erstaunlich ist die Regioselektivität der [1,5]-Esterverschiebung in den Enol-Derivaten **8–10**. Die Estergruppe wandert aus der Position 3 selektiv an das C-Atom 2, nicht an C-4. Der Grund liegt vermutlich in der besseren Push-pull-Wechselwirkung der Substituenten im Übergangszustand der 3→2-Wandlung.



Auch **14/15** ist übrigens – analog zu **7** – eine relativ starke Säure. Das OH-Proton wird durch Basen leicht abgelöst, und man kann das stabile Salz **16** als ockergelbes Pulver gewinnen.

Die ursprüngliche Strategie war es, in den geschützten Ketoalkoholen, z. B. dem Methylcarbonat **9**, in einer zweiten

Stufe aus der OH-Gruppe eine bessere Abgangsgruppe herzustellen. Diese Funktionalisierung mußte wiederum unter Basen-Katalyse erfolgen. Deshalb war es wichtig, etwas über die Stabilität der Anionen vom Typ **17** zu wissen. Deprotoniert man **9** mit wäßriger Natriumcarbonat-Lösung, so findet man letztlich nicht den Ausgangsalkohol **7**, sondern das Umlagerungsprodukt **12**. Das heißt, die [1,5]-Esterverschiebung, die in der protonierten Form Temperaturen um  $80^{\circ}\text{C}$  erfordert, läuft im Anion **17** bereits bei Raumtemperatur ab. Der Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit der [1,5]-Esterverschiebung ist durch Arbeiten von Hoffmann<sup>[9]</sup> belegt. Im Falle von **17** bedingt die Ausbildung eines Enolats aus einem Alkoholat eine besondere Triebkraft der Reaktion **17** → **18**<sup>[10]</sup>. Dies bedeutet aber, daß es auf dem geplanten Weg nicht gelingt, eine möglichst milde Wasserabspaltung aus **7** zu erreichen.



Eine Variante besteht darin, den „Alkohol“ **7** unter Säure-Katalyse in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels zu dehydratisieren. Als geeignetstes Reagenz hat sich dabei Acetylchlorid erwiesen. Es gelingt zwar auch dann nicht, das Acetat von **7** (OH- durch eine O-COCH<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt) oder monomeres Cyclopentadienon **2** zu fassen, man isoliert aber in hoher Ausbeute (88 %) das Dimere **3**. Es ist davon auszugehen, daß unter diesen Bedingungen aus „Alkohol“ **7** das gewünschte Cyclopentadienon **2** entsteht, welches aber sofort zu **3** dimerisiert.

Beim Erhitzen von **3** wird, wie vom unsubstituierten Cyclopentadienon-Dimeren bekannt<sup>[11]</sup>, Kohlenmonoxid abgespalten, und man isoliert das Dihydroindenon-Derivat **19**.

## Experimenteller Teil

*Kalium-3-hydroxy-2,3,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)-1,4-cyclopentadienolat* („Kalium-Salz“ **6**): 22.61 g (100 mmol) Dinatriumdihydroxytartrat wurden in 200 ml Methanol suspendiert. Dann wurde unter Rühren und Kühlung auf  $-5$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  5 h in mäßigem Strom HCl-Gas eingeleitet und anschließend noch 1 d bei dieser Temp. gerührt. Nach Absaugen der Salze wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das erhaltene farblose Öl noch zweimal mit je 150 ml Methanol aufgenommen, das Lösungsmittel erneut im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand danach 2 d im Exsikkator über KOH im Hochvakuum von letzten Resten HCl befreit. Es wurden 21.78 g eines farblosen Öls erhalten. Der rohe Dihydroxyweinsäure-dimethylester wurde mit 17.42 g (100 mmol) Acetondicarbonsäure-dimethylester **5** und 80 ml Methanol versetzt. Dann tropfte man langsam bei  $-4$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 5.61 g KOH (100 mmol) in 100 ml Methanol zu. Nach einwöchigem Stehenlassen im Kühlschrank bei  $0^{\circ}\text{C}$  hatte sich ein roter Feststoff abgesetzt, der nach Abgießen der überstehenden Lösung zur Reinigung 1 h in 200 ml Methanol unter Rückfluß gerührt wurde. Nach Abkühlen wurde die Kristallmasse abgesaugt und getrocknet; Ausb. 30.94 g (77%)

orangerotes „Kalium-Salz“ **6** (Komplex mit Methanol), Schmp. 180–190°C (Zers.). – IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 3510 cm<sup>-1</sup>/3455 (OH), 1749/1718/1708 (C=O), 1647/1612 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.97 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OH). – <sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 177.8 (C-1), 175.3/167.7/167.5/164.0 (CO<sub>2</sub>Me), 150.0 (C-4/5), 140.6 (C-5/4), 101.2 (C-2), 82.2 (C-3), 54.5/54.4/54.1/51.3 (CO<sub>2</sub>Me), 50.0 (CH<sub>3</sub>OH). – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>KO<sub>10</sub> · CH<sub>3</sub>OH (400.4); ber. C 41.99, H 4.27; gef. C 42.39, H 4.09.

Das „Kristallmethanol“ konnte durch einstündiges Erhitzen auf 120°C in einer rotierenden Kugelrohrapparatur (Hochvakuum) entfernt werden. Orangerote Kristalle, Schmp. 180–190°C (Zers.). – IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 3460 cm<sup>-1</sup> (OH), 1735/1720 (C=O), 1640/1592 (C=C). – Die NMR-Spektren waren mit denen des oben angegebenen identisch, nur die Signale des Methanols fehlten. – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>KO<sub>10</sub> (368.3); ber. C 42.39, H 3.56; gef. C 42.38, H 3.51.

*3-Hydroxy-5-oxo-1-cyclopenten-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* („Alkohol“ **7**): Eine Suspension von „Kalium-Salz“ **6** in der 20fachen Menge wasserfreiem Methanol wurde unter Rühren bei 0°C solange mit trockenem HCl-Gas versetzt, bis die orangefarbene Färbung verschwunden war. Nach 3stdg. Stehenlassen wurde das gebildete Kaliumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. So konnte **7** in fast quantitativer Ausb. als blaßgelbes Öl erhalten werden, das analysenrein war. Durch Lösen des Öls in der fünffachen Menge wasserfreiem Benzol und anschließendes mehrtägiges Stehenlassen bei Raumtemp. konnten glasklare Kristalle erhalten werden. Schmp. 89°C. – IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 3440 cm<sup>-1</sup> (OH), 1765–1720 (C=O), 1650 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 4.46 (br. s, 2H, OH), 3.85 (s, 1H, 4-H), 3.72 (s, 1H, 4-H), 3.40 (s, 6H), 3.39 (s, 3H), 3.29 (s, 6H), 3.25 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 3.20 (s, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 193.1/189.6 (C=O), 171.0/170.1 (C-2), 165.0 (2 C)/164.9 (2 C)/161.8/161.3/156.7/156.5 (CO<sub>2</sub>Me), 140.9/139.3 (C-1), 79.3/77.4 (C-3), 64.5/61.0 (C-4), 54.6/54.4/53.5/53.4/53.1 (2 C)/53.0 (2 C) (CO<sub>2</sub>Me). – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub> (330.2); ber. C 47.29, H 4.27; gef. C 46.97, H 4.10.

*3-Hydroxy-5-(tolylsulfonyloxy)-1,4-cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**8**): Zu einer Suspension von 0.37 g (1.00 mmol) „Kalium-Salz“ **6** und 0.19 g (1.00 mmol) Tosylchlorid in 20 ml wasserfreiem Dioxan gab man unter Rühren und Eiskühlung 0.16 g (2.00 mmol) Pyridin. Anschließend wurde ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt, dann die rötliche Lösung mit wenig 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, wobei die Rotfärbung verschwand, und durch Zugabe von 200 ml Wasser ein farblos Niederschlag gefällt, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknen im Hochvakuum erhielt man 0.24 g (50%) farblose Kristalle, Schmp. 138°C (Zers.). – IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 3465 cm<sup>-1</sup> (OH), 1758/1730 (C=O), 1650/1610/1598 (olef. und arom. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 7.78 (d, 2H, AA'BB', arom. H), 7.50 (d, 2H, AA'BB', arom. H), 3.86 (s, 3H), 3.76 (s, 6H), 3.43 (s, 3H), 2.50 (s, 3H, arom. Me). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 169.1/161.1/161.0/160.3 (CO<sub>2</sub>Me), 151.4 (C-5), 147.3 (arom. C), 142.5 (C-2/1), 140.2 (C-1/2), 132.0 (arom. C)/130.8 (C-4), 130.3/129.0 (arom. C), 82.5 (C-3), 54.7/53.1 (2 C)/52.3 (CO<sub>2</sub>Me), 21.9 (arom. Me). – C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>S (484.5); ber. C 49.58, H 4.16; gef. C 49.58, H 3.98.

*3-Hydroxy-5-(methoxycarbonyloxy)-1,4-cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**9**): 1.00 g (2.72 mmol) „Kalium-Salz“ **6** (methanolfrei) wurde mit 20 ml wasserfreiem THF und 0.26 ml (3.30 mmol) Chlorameisensäure-methylester versetzt. Es wurde 1 d gerührt, dann das Lösungsmittel verdampft (50°C/Wasserstrahlvakuum), der farblose, ölige Rückstand mit 20 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und dann im Kühlschrank bei –20°C (3 d) die Fällung von KCl bewirkt. Es wurde abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 20 ml wasserfreiem

Ether versetzt, die Mischung 15 min unter Rückfluß erhitzt und dann noch 1 d bei Raumtemp. gerührt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. 1.06 g (100%) farblose Kristalle, Schmp. 118°C. – IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 3420 cm<sup>-1</sup> (OH), 1790/1780/1768/1730/1712 (C=O), 1657/1612 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.20 (br. s, 1H, OH), 3.95 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.83 (s, 6H), 3.80 (s, 3H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.2/161.0 (2 C)/160.5 (CO<sub>2</sub>Me), 154.7 (C-5), 150.9 (OCO<sub>2</sub>Me), 142.6 (C-1/2), 138.6 (C-2/1), 124.5 (C-4), 82.2 (C-3), 56.5/54.4/53.0/52.9/52.3 (CO<sub>2</sub>Me, OCO<sub>2</sub>Me). – C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub> (388.3); ber. C 46.40, H 4.15; gef. C 45.33, H 3.95.

*5-Acetoxy-3-hydroxy-1,4-cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**10**): 0.92 g (2.50 mmol) „Kalium-Salz“ **6** (methanolfrei) wurden in 20 ml wasserfreiem THF unter Feuchtigkeitsausschluß mit 0.21 ml (3.00 mmol) Acetylchlorid versetzt. Dann wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die nun farblose Lösung wurde bei 40°C im Wasserstrahlvakuum eingengt, der Rückstand mit 20 ml wasserfreiem CHCl<sub>3</sub> versetzt und nach 1stdg. Absitzen und Filtrieren das Lösungsmittel entfernt. Der farblose, ölige Rückstand wurde 1 h im Hochvakuum getrocknet, wobei langsam Kristallisation einsetzte. Die erhaltenen 0.75 g (81%) Produkt bestanden laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus reinem Acetat **10**. Große, derbe Kristalle davon erhielt man durch mehrtägiges Rühren des oben erwähnten öligen Rückstandes mit der zehnfachen Menge wasserfreiem Ether. Schmp. 117°C. – IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 3465 cm<sup>-1</sup> (OH), 1790/1755–1720 (C=O), 1640/1603 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.13 (br. s, 1H, OH), 3.79 (s, 3H), 3.75 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 2.26 (s, 3H, COMe). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.4/166.6/161.3/161.1/160.6 (CO<sub>2</sub>Me und COMe), 155.5 (C-5), 142.3 (C-1/2), 139.1 (C-2/1), 124.8 (C-4), 82.2 (C-3), 54.3/52.9/52.8/52.1 (CO<sub>2</sub>Me), 20.5 (COMe). – C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub> (372.3); ber. C 48.39, H 4.33; gef. C 48.11, H 4.17.

*Darstellung der Umlagerungsprodukte 11, 12 und 14*: Jeweils 100–150 mg **8**, **9** bzw. **10** wurden mit der 20fachen Menge wasserfreiem Benzol 4 h unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum wurden die gewünschten Produkte in fast quantitativer Ausb. als gelbliche Öle erhalten. Es gelang nicht, diese Öle zur Kristallisation zu bringen. Deshalb können auch keine korrekten Elementaranalysen angegeben werden.

*5-Oxo-3-(tolylsulfonyloxy)-3-cyclopenten-1,1,2,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**11**): IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1645 (konj. C=O), 1612/1598 (Enol- sowie arom. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.87 (d, 2H, AA'BB', arom. H), 7.37 (d, 2H, AA'BB', arom. H), 5.02 (s, 1H, Ring-H), 3.85 (s, 3H), 3.75 (s, 6H), 3.72 (s, 3H), 2.53 (s, 3H, arom. Me). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 186.0 (C-5), 175.5 (C-3), 166.7/164.7/164.4/159.4 (CO<sub>2</sub>Me), 148.1/131.8/128.8 (arom. C), 121.5 (C-4), 69.7 (C-1), 54.8/54.0/53.8 (CO<sub>2</sub>Me), 53.3 (C-2), 52.6 (CO<sub>2</sub>Me), 21.9 (arom. Me).

*3-(Methoxycarbonyloxy)-5-oxo-3-cyclopenten-1,1,2,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**12**): IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1790 cm<sup>-1</sup>/1740 (C=O), 1638 (konj. C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.10 (s, 1H, Ring-H), 3.97 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.75 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 185.9 (C-5), 177.4 (C-3), 166.5/164.6/164.4/160.0 (CO<sub>2</sub>Me), 149.5 (OCO<sub>2</sub>Me), 117.9 (C-4), 68.9 (C-1), 57.0/54.5/53.8/53.4/52.5 (CO<sub>2</sub>Me, OCO<sub>2</sub>Me), 52.1 (C-2).

*3-Hydroxy-5-oxo-3-cyclopenten-1,1,2,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**14**) / *5-Hydroxy-3-oxo-4-cyclopenten-1,1,2,4-tetracarbonsäure-tetramethylester* (**15**): IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3600–2400 cm<sup>-1</sup> (br., Enol-OH), 1735 (C=O), 1660 (konj. C=O), 1605 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10.20 (br. s, 1H, OH), 4.63 (s, 1H, Ring-H), 3.87 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.71 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Mittelungsspektrum; Kennzeichnung auf der Basis von Struktur **14**):  $\delta$  = 192.1

(C-5), 186.2 (C-3), 167.6/167.1/165.6/165.4 (CO<sub>2</sub>Me), 106.7 (C-4), 67.4 (C-1), 54.6 (CO<sub>2</sub>Me), 54.4 (C-2), 53.8/53.6/53.0 (CO<sub>2</sub>Me).

**Kalium-3-oxo-2,4,4,5-tetrakis(methoxycarbonyl)-1-cyclopenten-1-olat (16):** 1.35 g (4.09 mmol) aus Acetat **10** erhaltenes Hydroxycyclopentenon **14** wurden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Lösung wurde mit 20 ml Wasser überschichtet, dann mit wäßriger KOH-Lösung bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde bei Raumtemp. das Wasser i. Vak. entfernt und der Rückstand im Exsikkator getrocknet. Die erhaltene braungelbe, zähe Masse gab bei Umkristallisation aus siedendem Ethanol ein ockergelbes, kristallines Produkt. Dieses mußte 3 h bei 70 °C in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur unter Hochvakuum von noch anhaftendem Ethanol befreit werden. Ausb. 1.07 g (71%) Kalium-Enolat **16**. — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1735 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1660 (konj. C=O), 1590 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 4.37 (s, 1 H, Ring-H), 3.85 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 192.5 (C-1/3), 188.6 (C-3/1), 171.2/169.7/168.6/166.4 (CO<sub>2</sub>Me), 100.6 (C-2), 68.4 (C-5), 59.2 (C-4), 54.6/53.7/53.4/50.8 (CO<sub>2</sub>Me). — C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>KO<sub>10</sub> (368.3): ber. C 42.39, H 3.56; gef. C 42.56, H 3.62.

**3a,4,7,7a-Tetrahydro-1,8-dioxo-4,7-methanoinden-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octacarbonsäure-octamethylester (3):** Eine Lösung von 1.23 g (3.73 mmol) „Alkohol“ **7** in 5 ml CDCl<sub>3</sub> wurde mit 1.42 ml (20.0 mmol) Acetylchlorid sowie wenigen mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. wurde im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur 6 h bei 80 °C und dann noch 2 h bei 100 °C im Hochvakuum erhitzt. Ausb. 1.02 g (88%) eines farblosen glasartigen Feststoffes, der aus analysenreinem **3** bestand. Schmp. 168 °C (Zers.). — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1841 cm<sup>-1</sup> (Brückenkopf-C=O), 1750/1735 (Ester-C=O), 1635/1610 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol): 3.47 (s, 3 H), 3.43 (s, 6 H), 3.38 (s, 3 H), 3.32 (s, 3 H), 3.30 (s, 3 H), 3.25 (s, 3 H), 3.22 (s, 3 H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 189.1 (C=O), 179.5 (C=O), 165.7/165.6/163.5/162.9/162.0/161.2/160.4/159.6 (CO<sub>2</sub>Me), 156.5/144.6/139.4/134.6 (C=C), 68.5/65.9/65.0/64.0 (quart. Ring-C), 53.9 (2 C)/53.5/53.4/53.2 (2 C)/53.1 (2 C) (CO<sub>2</sub>Me). — C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>18</sub> (624.5): ber. C 50.01, H 3.87; gef. C 49.68, H 3.76.

**3a,7a-Dihydro-1-oxoinden-2,3,3a,4,5,6,7,7a-octacarbonsäure-octamethylester (19):** Das Dimere **3** wurde 1 h in Substanz unter Argon auf 200 °C erhitzt, das erhaltene dunkelbraune Produkt in CHCl<sub>3</sub> gelöst und die Lösung mit wenig Aktivkohle versetzt. Nach 3stdg. Stehenlassen wurde die jetzt gelbe Lösung von der Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde in fast quantitat. Ausb. das Dihydroindenon **19** als gelbes Öl erhalten, dessen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren keine Verunreinigungen anzeigten. Kurzwegdestillation dieses Öls (200 °C/10<sup>-2</sup> Torr) lieferte einen farblosen Feststoff, Schmp. 78 °C. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1755 cm<sup>-1</sup>/1735 (Keton- und Ester C=O), 1642/1593 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.85 (s, 6 H), 3.80 (s, 3 H), 3.77 (s, 6 H), 3.75 (s, 6 H), 3.72 (s, 3 H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 189.9 (C=O), 166.9/165.2 (2 C)/164.9/164.4/163.9/163.2/162.6/160.1 (CO<sub>2</sub>Me, C-3), 135.8/134.0/131.8/130.8/128.7 (C-2, -4, -5, -6, -7), 67.2 (C-3a/7a), 60.5 (C-7a/3a), 54.1/54.0/53.3 (2 C)/53.2 (4 C) (CO<sub>2</sub>Me). — C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>17</sub> (596.5): ber. C 50.34, H 4.06; gef. C 50.32, H 3.91.

- [1] 75. Mitteilung: G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Lanz, R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 119–121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 74–76.  
 [2] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425–438.  
 [3] G. Maier, R. Wilmes, H. Fuchs, M. Leinweber, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1827–1833, nachstehend.  
 [4] P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447–1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.  
 [5] R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec, B. Whitear; *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1986–1993.  
 [6] [6a] R. Anschütz, E. Parlato, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 1975–1980. — [6b] H. H. Fox, *J. Org. Chem.*, **1947**, *12*, 535–539.  
 [7] Unter anderen Bedingungen entsteht aus **4** und **5** nach Art einer Weiss-Reaktion der 3,7-Dioxobicyclo[3.3.0]octanhexacarbonsäure-hexamethylester: P. Camps, M. Figueredo, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1184–1193.  
 [8] G. Maier, L. H. Franz, H.-G. Hartan, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3196–3204.  
 [9] R. W. Hoffmann, J. Backes, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1928–1941.  
 [10] G. Maier, S. Pfriem, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 551–552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 519–520.  
 [11] E. Baggiolini, E. G. Herzog, S. Iwasaki, R. Schorta, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 297–306.

[49/93]