

## 71. Über die thermische, katalytische und photochemische Stickstoff-Eliminierung des 1-Diazo-3-(1-methylcyclopenta-2,4-dienyl)-2-propanons

von Ulrich Burger\* und Dominique Zellweger<sup>1)</sup>

Département de Chimie Organique, Université de Genève, CH- 1211 Genève 4

(26.II.86)

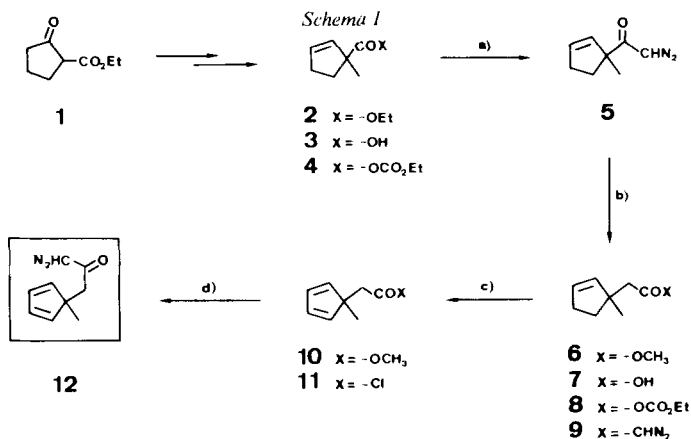
### The Thermal, Catalytic, and Photochemical Denitrogenation of 1-Diazo-3-(1-methylcyclopenta-2,4-dienyl)-2-propanone

The synthesis of the title compound **12** is described. This diazoketone, distinguished by its  $C_s$ -symmetry and by a built-in *cisoid* diene unit, gives 5-methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-6-ene-3-one (**13**) when subjected to thermal or catalytic denitrogenation with rhodium (II) acetate or copper (II) acetylacetonate. Direct irradiation of **12** at 350 nm causes *Wolff* rearrangement, whereas the benzophenone-sensitized photolysis gives again ketone **13**. A 1,4-carbene or carbenoid addition was never observed under the conditions described. The ketone **13** equilibrates thermally or under base catalysis with 1-methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-6-ene-3-one (**17**). The key step of this apparent  $CH_3$  migration is shown to be a *Cope* rearrangement of the corresponding enols (hydroxysemibullvalenes).

**Einleitung.** – Intramolekulare Additionen von Ketocarbenen bzw. deren Übergangsmetall-Carbenoiden werden seit einem Vierteljahrhundert mit Erfolg zum Aufbau komplexer polycyclischer Strukturen herangezogen [1]. Ganz überwiegend handelt es sich dabei um Additionen an einfache Doppelbindungen. Erst in jüngerer Zeit wurde das Synthesepotential der intramolekularen Addition von Ketocarbenoiden auf konjugierte Diene ausgedehnt und in grösserem Umfang in der Naturstoffsynthese genutzt [1] [2]. An offenkettigen und *s-trans*-1,3-Dienen erfolgt dabei ausnahmslos und notwendigerweise die klassische 1,2-Addition (Cyclopropanierung). Wir haben vor einiger Zeit am Beispiel des Ringschlusses eines Cyclopentadienylcarbens zum Benzvalenskelett demonstriert, dass intramolekulare 1,4-Additionen bei Alkylcarbenen grundsätzlich möglich sind [3]. Die vorliegende Studie befasst sich mit der Frage, wie sich Ketocarbenoide bezüglich dieser Alternative, d. h. 1,2- oder 1,4-Addition, verhalten, wenn stereochemisch optimale Voraussetzungen für die 1,4-Addition geschaffen werden. Zu diesem Zweck wurde die Titelverbindung **12** synthetisiert, in der sich ein *s-cis*-Dien dem zukünftigen Carben-Zentrum anbietet. Durch die ringständige  $CH_3$ -Gruppe wird das Molekül gegen 1,5-Verchiebungen [4] geschützt und in der  $C_s$ -Symmetrie verankert.

**Synthesen und Resultate.** – Zum Aufbau von **12** bedienten wir uns einer abwandlungsfähigen Methodik, die sich bereits früher bei der Synthese geminal disubstituierter Cyclopentadiene bewährt hatte [5] (*Schema 1*). Die ringständige  $CH_3$ -Gruppe und die erste Doppelbindung wurden nach bekanntem Vorbild in der Anfangsphase der Synthese

<sup>1)</sup> Von D.Z. anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 19. Oktober 1984 vorgetragen.

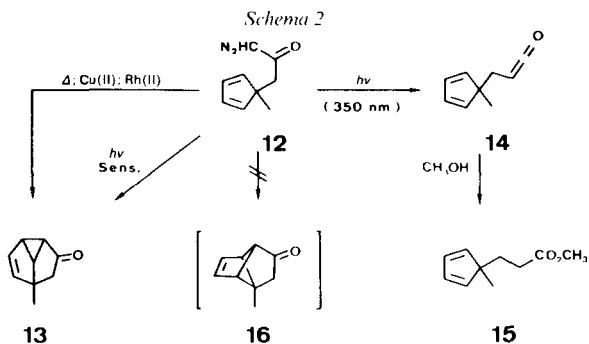


a) 4→5: CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; b) 5→6: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Ag, Et<sub>3</sub>N, MeOH; c) 6→10: NBS, CCl<sub>4</sub>; 2,4,6-Trimethylpyridin; d) 11→12: CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

eingeführt (1→2). Vom Ester 2 [5a] ausgehend wurde dann das C-Gerüst der funktionellen Seitenkette durch eine modifizierte *Arndt-Eistert*-Reaktion [6] *via* das Anhydrid 4 verlängert (3→4→5→6; analog 5 wurde 9 über 7 und 8 aus 6 hergestellt). *Smith III et al.* [7] hatten kürzlich gezeigt, dass das Diazoketon 5, das von diesen Autoren auf ähnlichem Wege erhalten worden war, bei der kupfersalz-katalysierten N<sub>2</sub>-Eliminierung einer vinylogenen *Wolff*-Umlagerung [7] anheimfällt. Durch Verwendung von Silberbenzoat als Katalysator und *in situ* Methanolyse gelang hier jedoch die normale *Wolff*-Umlagerung unter Bildung des Esters 6. Die zweite Doppelbindung führten wir über eine Allylbromierung so spät wie möglich, nämlich auf der Stufe dieses Esters 6 ein. Erst ganz zum Schluss wurde dann die Diazoketon-Gruppe durch Umsatz des aus 10 erhaltenen Acylchlorids 11 mit Diazomethan vervollständigt. Die Gesamtausbeute über alle Stufen betrug 16%.

Das Zielmolekül 12 ist erstaunlich stabil. Es neigt bei Raumtemperatur weder zur *Diels-Alder*-Dimerisierung noch zur 1,5-Verschiebung der Substituenten. Durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel [8] liess sich 12 für die nachfolgenden Untersuchungen in sehr reiner Form erhalten.

Erhitzte man 12 in säure-freiem CDCl<sub>3</sub> (Einschlussröhrchen), so liess sich NMR-spektroskopisch unterhalb 60° nach 1 h noch keine Veränderung beobachten. Erst ober-

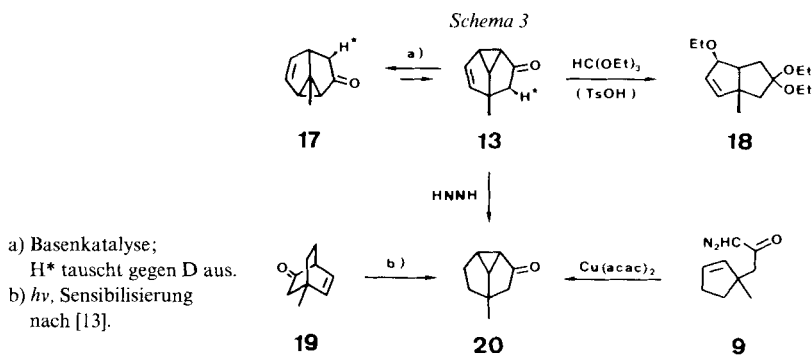


halb 100° erfolgte langsame N<sub>2</sub>-Entwicklung. Mit einer Halbwertszeit von ca. 2 h (100°) entstand in sauberer Reaktion das tricyclische Keton **13**. Die spektroskopisch ermittelte Ausbeute betrug 95%. Im präparativen Maßstab wurden 81% erreicht.

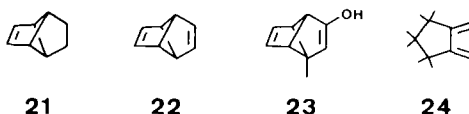
Bei der Reaktion von **12** mit katalytischen Mengen Kupfer(II)-acetylacetonat erfolgte die N<sub>2</sub>-Eliminierung bereits in siedendem Benzol. Einziges nachweisbares Produkt war wiederum das tricyclische Keton **13** (> 95%). Mit Rhodium(II)-acetat [9] in Benzol reagierte **12** sogar schon bei Raumtemperatur zu **13** (95%).

Bei der direkten Photolyse (350 nm) des Diazoketons **12** in Hexan trat *Wolff*-Umlagerung zum Keten **14** ein. Letzteres wurde durch <sup>1</sup>H-NMR und IR (2120 cm<sup>-1</sup>) nachgewiesen und durch nachträgliche Methanolyse in Form des Esters **15** abgefangen (Ausbeute 71%). Im Gegensatz dazu ergab die Photolyse (350 nm) bei Benzophenon-Sensibilisierung abermals das Keton **13** (60%). Um die direkte Photolyse zu **14** in diesem Experiment zu unterdrücken, bedurfte es allerdings einer sehr hohen Konzentration an Benzophenon (1 Äquiv. in 0,2M Lösung). Bei keiner der hier erwähnten N<sub>2</sub>-Eliminierungen fanden wir 5-Methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]oct-7-en-3-on (**16**), das hypothetische Produkt der 1,4-Addition.

Das tricyclische Keton **13** ist eine sehr empfindliche Verbindung, die sich unter Basenkatalyse mit 1-Methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-6-en-3-on (**17**) ins Gleichgewicht setzt (13/17 = 0,32). Diese Umlagerung erfolgt z. B. bereits beim Kontakt mit schwach basischem Aluminiumoxyd. In (D<sub>4</sub>)Methanol führte diese Äquilibrierung zu spezifischem D-Austausch in der zur CO-Gruppe α-ständigen 'exo'-Position (im *Schema 3* durch H\*



gekennzeichnet). Dieser Befund lässt keinen Zweifel, dass der Äquilibrierung eine *Cope*-Umlagerung der entsprechenden Enole (Hydroxysemibullvalene) zugrunde liegt. Ein ähnlicher Sachverhalt ist von anderen polycyclischen, ungesättigten Ketonen bekannt und wurde in *Wenders* Modhephen-Synthese [10] elegant ausgenutzt. Keton **13** ist nicht nur empfindlich gegen Basen, sondern geht als Cyclopropyl-keton auch leicht säurekatalysierte *Homo-Michael*-Additionen [11] ein. So erhielten wir beim Versuch, **13** mit Orthoameisensäureester zu acetalisieren, das Ethoxyketal **18**. Bei der Diimid-Reduktion [12] verhielt sich **13** normal; wir erhielten das gesättigte Keton **20**. Unser Produkt ist mit dem Produkt der Oxadi-π-methan-Umlagerung von **19** identisch, das kürzlich von *Schaffner* und Mitarbeitern [13] erhalten worden war. Das Keton **20** entstand erwartungsgemäss auch bei der Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierten N<sub>2</sub>-Eliminierung aus dem Diazoketon **9**.



**Diskussion.** – Ungesättigte Ketone des Typs **16** sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Tricyclo[3.3.0.0<sup>6</sup>]oct-3-en (**21**) dagegen ist als relativ stabiles Olefin bekannt [14]. Auch das Dien **22** lässt sich bei Raumtemperatur beobachten; allerdings neigt es zur homolytischen Umlagerung in Semibullvalen [15]. Ausser wenn sich **16** über sein Enol **23** unerwartet schnell zu **13** umlagern sollte<sup>2)</sup>, dürfen wir also *bona fide* annehmen, dass **16** unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen existenzfähig wäre. Da wir dieses Keton bei keiner der vorstehend beschriebenen N<sub>2</sub>-Eliminierungen beobachtet haben, müssen wir schliessen, dass die 1,4-Addition der von **12** abgeleiteten Ketocarbenoide nicht mit der 1,2-Addition konkurrieren kann. Die 1,4-Addition ist bislang nur für Halocarbene [16] [18], Alkoxy-carbene [17] und Alkyl-carbene [3] bekannt. *Mayr* und *Heigl* [18] haben kürzlich am Dien **24** demonstriert, dass man die 1,4-Addition von Carbenen zur dominierenden Reaktion machen kann, wenn man die 1,2-Addition sterisch benachteiligt. Man darf gespannt sein zu erfahren, wie sich Ketocarbenoide gegenüber dem Dien **24** verhalten.

Die Autoren bedanken sich bei Frl. *P. Millasson* (Synthesen), Frau *D. Clément* (MS), den Herren *J. P. Saulnier* und *A. Pinto* (beide NMR), und Herrn Dr. *H. J. Eder* (Elementaranalysen) für wertvolle technische Hilfe. Herr Prof. *K. Schaffner* und PD Dr. *M. Demuth* (MPI für Kohlenforschung, Mülheim, Ruhr) stellten freundlicherweise die spektralen Daten des Ketons **20** zur Verfügung. Die Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.033-0.83) finanziell unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Mitteldruckchromatographie (LC) nach [8] mit Kieselgel 40–63 μm. DC: Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). GC: *Carlo-Erba-Fractovap-2150* analytisch und semi-präparativ; Glassäulen. IR-Spektren (Angaben in cm<sup>-1</sup>): *Perkin-Elmer-681*-Spektrophotometer. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: *Varian-XL-100* (2,23 Tesla) sowie *Bruker-WM-360* (8,46 Tesla); chemische Verschiebungen sind in δ (ppm) bezogen auf internes Tetramethylsilan angegeben; Kopplungskonstanten (*J*) in Hz; Multiplizitäten für <sup>13</sup>C-NMR unter 'off-resonance'-Entkopplung. MS: *Finnigan-4023* und *VG-7070-E*, Elektronenimpakt (70 eV), *m/z* (rel. Intensität (%)).

*1-Methylcyclopent-2-en-1-carbonsäure-ethylester* (**2**) wurde nach *Müller et al.* [5a] unter Verwendung der Modifikation von *Barco et al.* [5b] aus **1** dargestellt.

*Ethyl-(1-methylcyclopent-2-en-1-carbonyl)carbonat* (**4**). Durch 2 h Kochen in 400 ml 1,0M KOH/EtOH und 20 ml H<sub>2</sub>O wurden 26,6 g (173 mmol) **2** verseift. Ansäuern mit 2M HCl, Extraktion mit Et<sub>2</sub>O und Trocknen über MgSO<sub>4</sub> ergaben nach Destillation i. V. die bekannte Carbonsäure **3** [6b] [19] in 86% Ausbeute als farbloses Öl vom Sdp. 108–110°/12 Torr ([19]: 110°/14 Torr). Davon wurden 8,7 g (69 mmol) in 200 ml abs. Et<sub>2</sub>O gelöst und mit 9,7 ml (69 mmol) Et<sub>3</sub>N versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren tropfte man 6,6 ml (69 mmol) Chlorameisensäure-ethylester zu und hielt für weitere 15 min bei 0°. Das gebildete Et<sub>3</sub>NHCl wurde abfiltriert. Einengen des Filtrates ergab **4** als farbloses Öl (97% Ausbeute), das für die nachfolgende Reaktion ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. IR (CCl<sub>4</sub>): 2980m, 2930m, 1810s, 1760s, 1200s, 1160s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,35 (*t*, *J* = 7,0, 3 H); 1,38 (*s*, 3 H); 1,77 (*m*, 1 H); 2,48 (*m*, 3 H); 4,31 (*q*, *J* = 7,0, 2 H); 5,67 (*m*, 1 H); 5,88 (*m*, 1 H). MS: kein *M*<sup>+</sup> bei 198, 154(1), 109 (5), 81 (100).

<sup>2)</sup> Ein Referent weist uns darauf hin, dass dann gleich das thermodynamisch stabilere **17** entstehen müsste. Wir bedanken uns für diesen Hinweis.

2-Diazo-1-(1-methylcyclopent-2-enyl)-1-ethanon (**5**). Vgl. die alternative Synthese in [6b]. Eine Lsg. von 13,2 g (67 mmol) **4** in 50 ml Et<sub>2</sub>O wurde langsam zu 1 l einer eiskalten 0,25M CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lsg. in Et<sub>2</sub>O getropft. Man rührte bei 25° über Nacht. Nach Abzug des überschüssigen CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> und des Lsgm. in eine mit Benzoesäure/Benzol beschickte Vorlage hinterblieb rohes **5** [6b], das durch LC gereinigt wurde (Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1). Ausbeute 82%. Die Identität von **5** wurde durch IR, <sup>1</sup>H-NMR und MS belegt.

(1-Methylcyclopent-2-enyl)essigsäure-methylester (**6**; für eine alternative Synthese vgl. [20]). Zu einer Lsg. von 7,55 g (50 mmol) **5** in 75 ml MeOH fügte man tropfenweise eine Lsg. von 0,69 g (3 mmol) Silber-benzoat in 8,7 ml Et<sub>3</sub>N. Nach Abklingen der N<sub>2</sub>-Entwicklung wurde kurz bis zum Rückfluss erhitzt. Nach Zusatz von Aktivkohle wurde filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, gewaschen (ges. NaHCO<sub>3</sub>; ges. NaCl), getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. V. destilliert: 60% **6** als farbloses Öl vom Sdp. 61–62°/12 Torr. IR (CCl<sub>4</sub>): 3050w, 2945m, 1735s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,14 (s, 3 H); 1,68 (m, 1 H); 1,94 (m, 1 H); 2,37 (m, 4 H); 3,65 (s, 3 H); 5,65 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90,56 MHz): 26,3 (q); 31,4 (t); 37,0 (t); 45,5 (t); 47,3 (s); 51,1 (q); 129,4 (d); 139,0 (d); 172,6 (s). MS: 154 (13, M<sup>+</sup>), 139 (4), 122 (14), 94 (10), 81 (100), 79 (52). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154,21): C 70,10, H 9,15; gef.: C 69,95, H 9,27.

1-Diazo-3-(1-methylcyclopent-2-enyl)-2-propanon (**9**). Die Herstellung von **9** über **7** und **8** aus **6** erfolgt wie vorstehend für **2**→**3**→**4** beschrieben. Totalausbeute nach LC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1): 58% **9**, gelbe Flüssigkeit. IR (CCl<sub>4</sub>): 2100s, 1650s, 1360s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,17 (s, CH<sub>3</sub>); 1,68 (m, 1 H); 1,94 (m, 1 H); 2,37 (m, 4 H); 5,2 (br. s, CHN<sub>2</sub>); 5,67 (m, 2 H). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (164,21): C 65,83, H 7,37, N 17,06; gef.: C 65,68, H 7,55, N 17,27.

1-Methylcyclopenta-2,4-dien-1-essigsäure-methylester (**10**). Eine Lsg. von 3,9 g (25,3 mmol) **6** in 75 ml CCl<sub>4</sub> wurde mit 5,34 g (30 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) und einer Spatelspitze Dibenzoyl-peroxyd versetzt und 30 min unter Rückfluss gekocht. Man liess abkühlen, filtrierte das ausgeschiedene Succinimid ab und dampfte ein. Das resultierende Rohbromid wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt. Eine Lsg. von 8,3 g (36 mmol) Rohbromid (Diastereoisomerengemisch) in 20 ml 2,4,6-Trimethylpyridin wurde 2 h auf 120° erhitzt. Man liess abkühlen, nahm in 100 ml Et<sub>2</sub>O auf, wusch (3 × 50 ml 2M HCl, 1 × 50 ml sat. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg.), trocknete über MgSO<sub>4</sub> und dampfte ein: 5,32 g (98%) **10**. Für anal. Zwecke wurde eine Probe durch LC gereinigt (Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1): farblose Flüssigkeit. IR (CCl<sub>4</sub>): 3020w, 2950m, 1740s, 1215s, 1145s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,22 (s, 3 H); 2,53 (s, 2 H); 3,66 (s, 3 H); 6,24, 6,37 (A'A'BB', 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90,56 MHz): 19,3 (q); 40,3 (t); 51,3 (q); 53,6 (s); 128,8 (d); 144,6 (d); 172,1 (s). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152,20): C 71,03, H 7,95; gef.: C 70,88, H 7,90.

1-Diazo-3-(1-methylcyclopenta-2,4-dienyl)-2-propanon (**12**). Der Ester **10** wurde wie oben für **2**→**3** beschrieben versetzt und bei 25°/10<sup>-3</sup> Torr destilliert: 89% freie Carbonsäure. IR (CCl<sub>4</sub>): 3400–2700 (br.), 1710s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 1,25 (s, CH<sub>3</sub>); 2,38 (s, CH<sub>2</sub>); 6,30 (A'A'BB'); 11,3 (s, 1 H). MS: 138 (29, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 93 (100), 91 (48), 77 (56).

Eine Lsg. von 2,0 g (14,5 mmol) der freien Carbonsäure in 70 ml Hexan wurde langsam mit 3,8 ml (44 mmol) Oxalyl-chlorid versetzt und 30 min unter Rückfluss gekocht. Nach Abzug des Lsgm. und des überschüssigen Oxalyl-chlorids wurde das verbleibende 1-Methylcyclopenta-2,4-dien-1-carbonyl-chlorid (**11**) bei 25°/5 × 10<sup>-3</sup> Torr vorgereinigt (Ausbeute 93%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 1,39 (s, CH<sub>3</sub>); 3,10 (s, CH<sub>2</sub>); 6,41 (scheinbares s, 4 H).

Eine Lsg. von 1,9 g (12,2 mmol) **11** in 20 ml Et<sub>2</sub>O wurde unter Eiskühlung zu 180 ml 0,25M CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O getropft. Aufarbeitung und LC wie oben für **5** beschrieben ergaben 1,3 g (66%) **12** als gelbe Flüssigkeit. IR (CCl<sub>4</sub>): 3120w, 2960w, 2100s, 1650m, 1355m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 1,20 (s, 3 H); 2,44 (s, 2 H); 5,16 (s, CHN<sub>2</sub>); 6,25 (schmales A'A'BB', 4 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50,6 MHz): 19,1 (q); 46,6 (t); 54,4 (s); 55,2 (br. d); 129,1 (d); 144,4 (d); 192,9 (s). MS: 134 (9, M<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>), 119 (9), 106 (10), 92 (100), 91 (94). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (162,19): C 66,65, H 6,21, N 17,27; gef.: C 66,53, H 6,22, N 17,40.

5-Methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-6-en-3-on (**13**) durch Thermolyse von **12**. Eine Lsg. von 0,85 g (5,25 mmol) **12** in 20 ml CHCl<sub>3</sub> wurde im Bombenrohr 45 min auf 120° erhitzt. Nach Abdampfen wurde das Rohprodukt durch LC gereinigt (Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1): 0,57 g (81%) **13**, blassgelbe Flüssigkeit. IR (CCl<sub>4</sub>): 2950m, 2860m, 1710s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,42 (s, CH<sub>3</sub>); 2,15 ('endo'), 2,63 ('exo') (AB, J = 16, CH<sub>2</sub>(4)); 2,27 (dd, J = 8,2, J = 5,1, H-C(2)); 2,47 (m, H-C(8)); 2,72 (t, J = 5,1, H-C(1)); 5,52 (br. d, J = 5,1, H-C(6)); 5,78 (dd, J = 5,1, 2,2, H-C(7)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90,56 MHz): 22,0 (q); 36,9 (d); 41,0 (d); 44,0 (d); 51,8 (s); 60,7 (t); 126,7 (d); 140,2 (d); 210,5 (s). MS: 134 (6, M<sup>+</sup>), 119 (8), 105 (11), 92 (100), 91 (93), 77 (11). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134,18): C 80,56, H 7,51; gef.: C 80,28, H 7,64.

Katalytische Zersetzung von **12**. Für 4 h wurden 23 mg (0,14 mmol) **12** in 0,8 ml [D<sub>6</sub>]Benzol mit 2,5 mg (0,01 mmol) Kupfer(II)acetylacetonat im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 80° erhitzt. NMR-Integration ((D<sub>3</sub>)Benzol als interner Standard) zeigte, dass **12** zu über 95% in **13** übergegangen war. Bei Verwendung von Rhodium(II)-acetat setzte die N<sub>2</sub>-Entwicklung bereits beim Mischen mit **12** in Benzol ein und war bei 25° nach ca. 10 min beendet. NMR-Analyse: nur **13** (> 95%).

**Benzophenon-sensibilisierte Photolyse von 12.** Eine Lsg. von 50 mg (0,3 mmol) **12** und 60 mg (0,3 mmol) Benzophenon in 15 ml Hexan wurde in einem Pyrex-Gefäss mit innerer Wasserkühlung durch Einblasen mit Ar gesättigt. Die Bestrahlung erfolgte in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor (Rayonet-RPR-100) mit RPR-Lampen 3500 Å (Kontrolle des Reaktionsverlaufs im IR bei 2100 cm<sup>-1</sup>). Nach 1,5 h wurde die farblose Lsg. von einem geringfügigen Niederschlag abfiltriert und eingedampft. Mittels DC (Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1) liess sich **13** (R<sub>f</sub> 0,15) vom Benzophenon (R<sub>f</sub> 0,34) trennen: 25 mg (60%) **13**.

**Direkte Photolyse von 12. 1-Methylcyclopenta-2,4-dien-1-propionsäure-methylester (15).** Eine mit Ar ges. Lsg. von 40 mg (0,25 mmol) **12** in 15 ml Hexan wurde wie im vorhergehenden Experiment 1,5 h mit Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt. IR-Kontrolle zeigte progressive Zunahme einer Bande bei 2120 cm<sup>-1</sup> (Keten **14**) dicht neben der abnehmenden Diazoketonbande von **12** (2100 cm<sup>-1</sup>). Unmittelbar nach der Photolyse wurden 15 ml MeOH zugesetzt. Nach Abzug der Lsgm. blieb ein schwach gelbes Öl, das durch LC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1) gereinigt wurde: 29 mg (71%) **15**, farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,19 (s, 3 H); 2,01, 2,07 (AA'BB', 4 H); 3,64 (s, 3 H); 6,14, 6,24 (AA'BB', 4 H). MS: 166 (17, M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>), 135 (8), 106 (34), 92 (100), 77 (22).

Für spektroskopische Zwecke wurde eine Lsg. von 25 mg (0,15 mmol) **12** in 3 ml (D<sub>12</sub>)Cyclohexan wie vorstehend beschrieben 1 h bei 350 nm bestrahlt. <sup>1</sup>H-NMR: neben 32% **12**, 68% **14**. [(1-Methylcyclopenta-2,4-dienyl)methyl]keten (**14**): <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>, 360 MHz): 1,16 (s, CH<sub>3</sub>); 2,15 (d, J = 8,5, CH<sub>2</sub>); 2,47 (t, J = 8,5, HC=C=O); 6,12, 6,17 (AA'BB'). Nachträglicher Zusatz von MeOH ergab wiederum **15**.

Das aus **9** auf analogem Wege erhaltene Keten zeigt für die Keten-Seitenkette im <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>) ein ABM-Spektrum: 1,99 (A, J = 9,3, 14); 2,01 (B, J = 7,7, 14); 2,47 (M, J = 9,3, 7,7).

**Äquilibrierung 13⇌17. 1-Methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct-6-en-3-on (17).** Eine Lsg. von 25 mg (0,19 mmol) reinem **13** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde über eine mit basischem Aluminiumoxyd gefüllte Pipette (Füllhöhe 3 cm) geschickt. Nach Abzug des Lsg. zeigte das <sup>1</sup>H-NMR **13** und **17** im Verhältnis 0,32. Wiederholung der Prozedur brachte keine Veränderung des Produktverhältnisses. Thermisch (Benzol, Bombenrohr) erfolgte die Äquilibrierung erst oberhalb 180° in 3–4 h. **17**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,48 (s, 3 H); 1,95 (br. d, J = 16, H<sub>endo</sub>-C(4)), überlappt mit 2,01 (d, J = 8, H-C(2)); 2,28 (br. d, J = 8, H-C(8)); 2,83 (dd, J = 16, 8, H<sub>exo</sub>-C(4)); 3,05 (dd, J = 8, 2, H-C(5)); 5,67 (dd, J = 5, 2, H-C(6)); 5,83 (dd, J = 5, 2, H-C(7)). Die Zuordnung ist in voller Übereinstimmung mit den Eu(fod)<sub>3</sub>-induzierten Verschiebungen.

**8-Ethoxy-5-methylbicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on-diethylacetal (18;** vgl. den ähnlichen Fall bei [21]). Eine Lsg. von 60 mg (0,45 mmol) **13**, 210 mg (1,42 mmol) Orthoameisensäure-triethylester und einer katalytischen Menge TsOH (ca. 5 mg) in 5 ml abs. EtOH wurde 10 min unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lsg. mit festem NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, filtriert, eingeeengt, in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch DC (Aluminiumoxyd neutral, Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1) gereinigt: 62 mg (54%) **18**, farbloses Öl. IR (CCl<sub>4</sub>): 2980s, 2940m, 2875m, 1120m, 1090m, 1060m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,13 (t, J = 7, 3 H); 1,20 (t, J = 7, 3 H); 1,21 (t, J = 7, 3 H); 1,25 (s, 3 H); 1,68 (ddd, J = 13, 7, 1, H<sub>endo</sub>-C(2)); 1,77 (dd, J = 13, 1,5, H<sub>exo</sub>-C(4)); 1,83 (dd, J = 13, 1, H<sub>endo</sub>-C(4)); 2,13 (ddd, J = 9, 7, 1,5, H-C(1)); 2,26 (ddd, J = 13, 9, 1,5, H<sub>exo</sub>-C(2)); 3,3–3,6 (m, 6 H); 4,20 (br. s, H-C(8)); 5,63 (dd, J = 5, 1, H-C(7)); 5,80 (d, J = 5, H-C(6)). MS: kein M<sup>+</sup> bei 254, 208 (78), 193 (63), 179 (100), 151 (54), 133 (54), 119 (69), 91 (75).

**5-Methyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octan-3-on (20)** [13] aus **9**. Herstellung wie vorstehend für **12**→**13** (Cu(acac)<sub>2</sub>-Katalyse) beschrieben. Ausbeute 78%. Das Produkt ist laut <sup>1</sup>H-NMR mit dem in [13] erhaltenen Material identisch.

**20 aus 13.** Ein Gemisch aus 100 mg (0,7 mmol) **13** und 6 g (30 mmol) Kalium-azodicarboxylat in 50 ml Pentan wurde nach [12] bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 5 ml (87 mmol) AcOH versetzt und dann 10 min auf 40° erwärmt. Nach der Hydrolyse (ges. NaHCO<sub>3</sub>) und Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) blieb **20** als farbloses Öl. Ausbeute 84%. Für anal. Zwecke wurde **20** durch GC (Silikon SE-30, 100°) gereinigt. IR (CCl<sub>4</sub>): 3040w, 2980m, 2875m, 1725s, 1190m. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360 MHz): 1,36 (s, CH<sub>3</sub>); 1,52 (m, 1 H); 1,61 (m, 1 H); 1,86 (d, J = 17,5, 1 H); 1,89 (m, 1 H); 1,96 (m, 2 H); 2,05 (m, 1 H); 2,25 (dd, J = 17,5, 1 H); 2,30 (t, J = 5, 1 H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90,56 MHz): 24,9 (q); 25,4 (t); 31,1 (d); 40,3 (d); 40,8 (d); 45,7 (s); 48,3 (t); 54,1 (t); 215,2 (s). MS: 136 (12, M<sup>+</sup>, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O), 121 (6), 94 (100), 79 (97).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Übersicht: S. D. Burke, P. A. Grieco, *Org. React.* **1979**, *26*, 361.
- [2] T. Hudlicky, F. J. Koszyk, T. M. Kutchan, J. P. Sheth, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5020; T. Hudlicky, F. J. Koszyk, D. M. Dochwat, G. L. Cantrell, *ibid.* **1981**, *46*, 2911; P. Callant, H. de Wilde, M. Vandewalle, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2979; P. Callant, L. D'Haenens, M. Vandewalle, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 155; *ibid.* **1984**, *14*, 163.
- [3] U. Burger, G. Gandillon, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 844.
- [4] G. W. Spangler, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187.
- [5] a) H. Müller, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2772; b) A. Barco, S. Benetti, G. P. Pollini, *Synthesis* **1973**, 316; c) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4281.
- [6] a) G. Dupuis, B. Leclair, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 5231; b) A. B. Smith-III, B. H. Toder, S. J. Branca, R. K. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1996.
- [7] a) A. B. Smith-III, B. H. Toder, S. J. Branca, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3995; b) A. B. Smith-III, B. H. Toder, R. E. Richmond, S. J. Branca, *ibid.* **1984**, *106*, 4001.
- [8] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923; D. F. Taber, *ibid.* **1982**, *47*, 1351.
- [9] S. Bien, A. Gillon, S. Kohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 489; B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3000.
- [10] P. A. Wender, G. B. Dreyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5805.
- [11] S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 66.
- [12] S. Hünig, R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 368.
- [13] M. Demuth, P. R. Raghavan, C. Carter, K. Nakano, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2434.
- [14] J. Meinwald, B. E. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2611; R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, *ibid.* **1980**, *102*, 3951.
- [15] J. Meinwald, D. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5877; J. Meinwald, H. Tsuruta, *ibid.* **1969**, *91*, 5878; H. E. Zimmerman, J. D. Robbins, J. Schantl, *ibid.* **1969**, *91*, 5879; vgl. H. D. Martin, T. Urbanek, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5532.
- [16] Vgl. C. W. Jefford, J. Mareda, J. C. E. Gehret, T. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2585; P. M. Kwantes, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 707; L. W. Jenneskens, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 568; Übersicht: R. A. Moss, M. Jones, Jr., 'Reactive Intermediates', John Wiley, New York, 1978, Vol. 1, S. 92–95; *ibid.* 1981, Vol. 2, S. 83–86.
- [17] W. Lilienblum, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3405.
- [18] H. Mayr, U. W. Heigl, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 567.
- [19] W. S. Rapson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1533.
- [20] A. J. Pearson, Y. S. Chen, S. Y. Hsu, T. Ray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1235.
- [21] K. Kon, S. Isoe, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3399.