

Originalarbeiten • Full Papers

Pyryliumolate. III [1]

Synthese anellierter Benzotropolone

Carsten Plüg und Willy Friedrichsen

Kiel, Institut für Organische Chemie der Universität

Tony Debaerdemaeker

Ulm, Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität

Eingegangen am 29. Mai bzw. 18. Dezember 1996

Pyryliumolates. III.

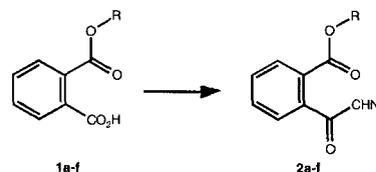
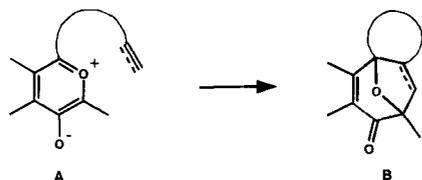
Synthesis of Annulated Benzotropolones

**Abstract.** Dirhodiumtetraacetate catalyzed nitrogen extrusion from diazocarbonyl compounds (**2a–f**, **19c**, **23d–f**, **25b**) yields benzopyryliumolates (**3**), which were trapped intramo-

lecularly *in situ* to give tetracyclic adducts (**4a**, **5a–d**, **20**, **24a–c**, **26**). Starting with **5a** and **5d** annulated benzotropolones (**12a**, **d**) are accessible.

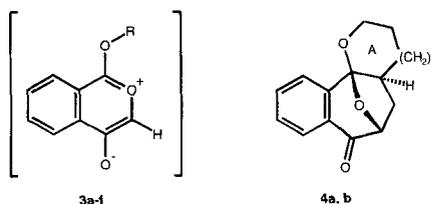
Pyryliumolate (**A**) stellen insofern eine interessante Stoffklasse dar, als sie als cyclische Carbonylylide in inter- und intramolekularen Cycloadditionen [2] einen einfachen Zugang zu polycyclischen Systemen eröffnen (Bsp. **A** → **B**). Es hat sich nun gezeigt, daß sowohl aus Diazoketonen des Typs **2** und **19c** und Diazoestern des Typs **23d–f** und **25b** überbrückte Systeme (**4a**, **5a–d**, **20**, **24a–c**, **26**) zugänglich sind [3, 5], die in gewissen Fällen als Vorstufe zur Synthese anellierter Benzotropolone (z.B. **12a**, **d**) dienen können.

quemen Zugang zu benzoanellierten Siebenringsystemen. Als Ausgangsmaterial dient Phthalsäureanhydrid, welches mit den entsprechenden ungesättigten Alkoholen nach einem im Prinzip bekannten Verfahren [9, 10] zu den Monoestern **1a–f** umgesetzt wurde; daraus sind dann – über die nicht isolierten Säurechloride [11] – nach dem Arndt–Eistert–Verfahren [13] die Diazoketone **2a–f** zugänglich. Die Verbindungen **2a–f** lassen sich durch Filtration über Kieselgel gut reinigen [14]. Aus **2a** wird mit Dirhodiumtetraacetat [16, 17] über **3a**



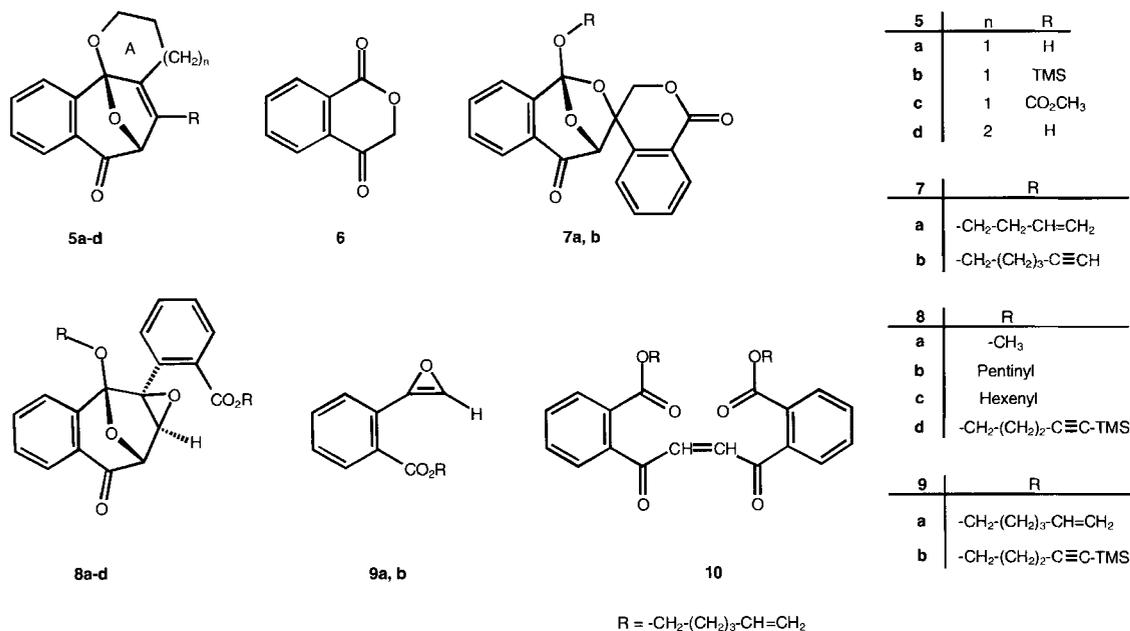
1-3	R
a	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
b	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
c	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C≡CH
d	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C≡CH
e	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C≡C-TMS
f	-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>

Für die Darstellung von Benzopyryliumolaten existiert eine Reihe von Möglichkeiten [6]. Wie Iyata *et al.* fanden, führt die N<sub>2</sub>-Eliminierung aus 2-Diazoacetylbenzoesäuremethylester zu einem Pyryliumolat, welches mit zahlreichen ungesättigten Systemen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition abgefangen werden konnte [7, 8]. Diese Synthesestrategie eröffnet nun einen be-



4	n
a	1
b	2

in 75% Ausbeute die Verbindung **4a** erhalten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Strukturzuordnung erwies sich aufgrund des komplizierten Multipletts im Alicyclenbereich als schwierig. Semiempirische Rechnungen (AM1, PM3) [19, 20] zeigen, daß der Ring A mindestens zwei Konformationen mit signifikant verschiedenen Torsionswinkeln einnehmen kann. Einen Hinweis auf die Struktur lieferte jedoch die katalytische Hydrierung des aus **2c** gebildeten Cycloaddukts **5a**, die aus sterischen Gründen bevorzugt zu **4a** führen sollte. Mit Pd/C wurde erwartungsgemäß **4a** erhalten (66%); mit  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  entstand neben 61% **4a** zudem 23% **11**. Der endgültige Strukturbeweis für **4a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse erbracht [21].



Der Erfolg der intramolekularen Cycloaddition ist – wie in vielen anderen Fällen auch [6, 22] – von Art und Länge der Seitenkette in **2** abhängig. Bei der katalytischen Zersetzung von **2b** wurde nicht das erwartete Cycloaddukt **4b**, sondern **8c** und daneben **10** erhalten. Eine Verbindung des ersten Typs (**8a**) wurde auch bereits von Ibata *et al.* isoliert [23]. Sie kann formal als ein Cycloaddukt eines bei einer Wolff-Umlagerung aus **2b** gebildeten Oxirens **9** [24] mit dem Benzopyryliumolat **3b** angesehen werden, wird jedoch auf diesem Wege sicherlich nicht gebildet, sondern entsteht möglicherweise durch Reaktion des Pyryliumolats **3b** mit dem aus **2b** und dem Katalysator hervorgehenden Carbenoid. Die Struktur des zweiten Dimers **10** geht aus den spektroskopischen Daten hervor; die Stereochemie (*E* bzw. *Z*) ist nicht mit Sicherheit bekannt.

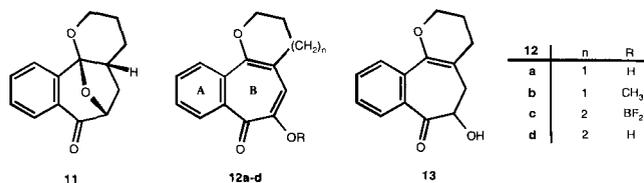
Auch bei der Umsetzung der Alkinylester **2c–f** erhält man Cycloaddukte **5a–d**; daneben werden wiederum Dimere **8b, 8d** isoliert. Bemerkenswerterweise entsteht aus **2d** im Gegensatz zu **2b** ein Cycloaddukt **5d**,

wenngleich auch nur in einer Ausbeute von 25%. Als Nebenprodukt wurde **7b** erhalten; es ist denkbar, daß durch Spuren von Wasser aus **2d** bzw. **3d** geringe Mengen des Lactons **6** gebildet werden, welches dann in prinzipiell bekannter Weise [29] mit **3d** zu **7b** reagiert. Ein analoges Produkt **7a** wurde auch bereits von Padwa *et al.* isoliert [4].

Mit den Verbindungen des Typs **5** eröffnet sich nun ein Weg zu anellierten Benzotropolonen. Wird **5a** bei Raumtemperatur mit starken Säuren behandelt (Bsp.  $\text{HBr/Eisessig}$ ), erhält man **12a** in 92% Ausbeute. Die Verbindung läßt sich zu **12b** verethern, allerdings nicht mit Diazomethan, sondern mit Methyljodid/Natriummethylat [30]. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **12a**

[31] geht hervor, daß das Ringsystem A–B (s. Tabelle 1) nicht völlig planar ist; zudem ist bemerkenswert, daß der Ring A signifikant von der  $D_6$ -Symmetrie abweicht. Die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung ist erwartungsgemäß länger als in gewöhnlichen Ketonen. Semiempirische Rechnungen (AM1) stehen mit den experimentell gefundenen Werten qualitativ in Einklang; allerdings erhält man für die beiden Ringe A–B eine wesentlich stärkere Verdrillung, als es experimentell gefunden wurde. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung findet man mit *ab-initio*-Rechnungen (RHF/6-31G\*, s. Tabelle 1); die Ergebnisse einer Dichtefunktionalrechnung (B3LYP/6-31G\*) sind – zumindest im Hinblick auf die Torsionswinkel – weniger zufriedenstellend. Allerdings ist die Potentialhyperfläche für diese Koordinaten in dem angegebenen Bereich sehr flach.

Die Spaltung der Oxidbrücke in **5d** gelingt mit Bortrifluoridetherat, hingegen nicht mit  $\text{HBr/Eisessig}$ . Man erhält den Komplex **12c**, aus dem mit Natronlauge **12d** erhalten wird. Die UV-Daten von **12a** und **12d** sind sig-

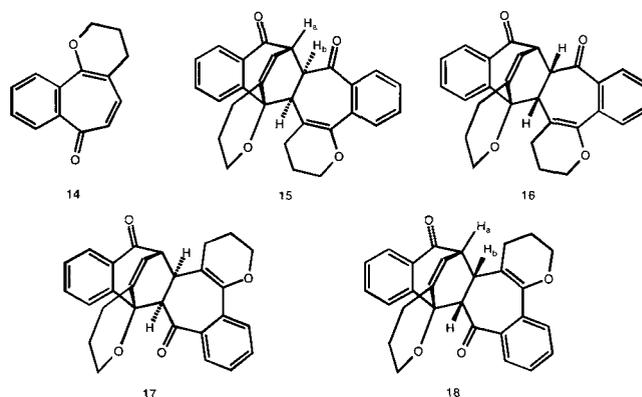


nifikant verschieden. Dies ist möglicherweise auf eine stärkere Verdrillung des Tropolonringes zurückzuführen [32].

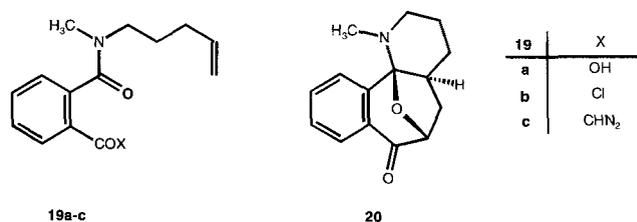
Die Spaltung von **4a** zum Dihydrotropolon **13** gelingt mit Aluminiumchlorid in Ether bei Raumtemperatur. Unter schärferen Bedingungen (HBr/Eisessig, Raumtemperatur) erhält man – möglicherweise über **14** – eine Verbindung, die als Diels–Alder-Addukt zwischen zwei Molekülen **14** aufzufassen ist. Insgesamt sind vier Isomere **15–18** denkbar. Da die Kopplungskonstante zwischen den Protonen H-a und H-b 4.2 Hz beträgt, liegt sicherlich ein Isomeres vom Typ **15** bzw. **18** vor; eine genaue Strukturbestimmung steht noch aus.

Die intramolekulare Cycloaddition eines Benzopyryliumolates ist nicht auf Ester des Typs **2** beschränkt, sondern gelingt auch mit Amidin (Bsp. **19c**). Man erhält aus Phthalsäureanhydrid mit *N*-Methyl-*N*-pent-4-enylamin zunächst in der üblichen Weise **19a**, daraus über **19b** das Diazoketon **19c**, welches bei der Übergangsmetallkatalysierten N<sub>2</sub>-Eliminierung zu **20** führt; der stereochemische Verlauf der intramolekularen Cycloaddition entspricht der Erwartung.

Die Synthese funktionalisierter Verbindungen des Typs **24** ist ebenfalls auf dem hier beschriebenen Weg

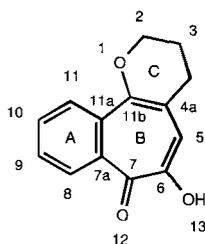


möglich. Die dazu benötigten  $\beta$ -Ketoester **23** ließen sich nach zwei Methoden darstellen. Durch Umsetzung des Säurechlorides **21** mit *tert*-Butylmethylmalonester/LDA erhält man die Triacylverbindung **22**; das Produkt liegt erwartungsgemäß als Tautomerengemisch vor. Die selektive Esterspaltung zu **23a** gelingt mit Trifluoressig-



säure in Dichlormethan. Die Verbindung **23b** wurde auf direktem Wege durch Umsetzung von **21** mit dem Enolat des Essigsäureethylesters [33] gewonnen; der

**Tab. 1** Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) der Verbindung **12a** (AM1, *ab initio*, DFT, exp.)



	AM1 <sup>a)</sup>	RHF/6-31G <sup>b)</sup>	DFT <sup>c)</sup>	exp.		AM1	RHF/6-31G	DFT	exp.
r <sub>1,11b</sub>	1.398	1.369	1.388	1.356	r <sub>8,9</sub>	1.388	1.369	1.369	1.366
r <sub>4a,5</sub>	1.440	1.448	1.424	1.414	r <sub>9,10</sub>	1.399	1.391	1.403	1.364
r <sub>4a,11b</sub>	1.360	1.341	1.379	1.370	r <sub>10,11</sub>	1.387	1.371	1.379	1.370
r <sub>5,6</sub>	1.351	1.333	1.366	1.349	r <sub>11,11a</sub>	1.410	1.410	1.425	1.416
r <sub>6,7</sub>	1.482	1.481	1.473	1.447	r <sub>11a,11b</sub>	1.426	1.473	1.457	1.465
r <sub>6,13</sub>	1.383	1.343	1.347	1.368	∠ <sub>(4α-5-6-7)</sub>	-0.97	-1.74	-2.14	2.04
r <sub>7,7a</sub>	1.473	1.483	1.471	1.475	∠ <sub>(5-6-7-7a)</sub>	-49.39	-13.69	-2.58	13.48
r <sub>7,12</sub>	1.239	1.210	1.250	1.239	∠ <sub>(6-7-7a-11a)</sub>	44.87	14.51	4.68	-16.75
r <sub>7a,8</sub>	1.408	1.406	1.418	1.412	∠ <sub>(7-7a-11a-11b)</sub>	8.04	1.34	-0.09	1.13
r <sub>7a,11a</sub>	1.403	1.409	1.434	1.402	∠ <sub>(7a-11a-11b-4a)</sub>	-39.81	-13.02	-5.65	13.77

<sup>a)</sup>  $\Delta H_f = -63.00$  kcal/mol; <sup>b)</sup>  $E = -800.73629$  a.u.; <sup>c)</sup>  $E$  (B3LYP/6-31G\*) =  $-805.67893$  a.u.

Die angegebenen Geometrien stellen Minima auf der Potentialhyperfläche dar.

(-)-Menthylester **23c** wurde analog hergestellt. Aus den  $\beta$ -Ketoestern **23a–c** sind nun in der üblichen Weise durch Diazogruppenübertragung nach Regitz [34] die Diazoester **23d–f** zugänglich. Die Verbindung **23e** konnte auch noch auf einem anderen Weg gewonnen werden. Wie von Moody und Mitarb. beschrieben wurde, reagiert Phthalsäureanhydrid mit dem Lithiumsalz des Diazoessigsäureethylesters – in allerdings nur mäßiger Ausbeute – zum korrespondierenden Diazohalbesten [35]. In Analogie dazu wurde bei der Umsetzung des Säurechlorids **21** mit Diazoessigester/LDA die Verbindung **23e** in 32% Ausbeute erhalten.

Bei der durch Dirhodiumtetraacetat katalysierten Zersetzung der Diazoester **23d–f** wurden nun die entsprechenden Cycloaddukte **24a–c** in teilweise fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Aus **24a** ist erwartungsgemäß die Carbonsäure **24d** durch alkalische Verseifung in hoher Ausbeute zugänglich. Bei der Cycloaddition des aus **23f** intermediär gebildeten Pyryliumolates tritt keine Differenzierung der diastereotopen Übergangszustände ein. Die beiden Diastereomeren entstehen im Verhältnis 1:1. Das gleiche Ergebnis findet man bei der übergangsmetallkatalysierten Zersetzung des Diazoesters **25b**, der auf dem üblichen Wege aus dem Halbesten **1c** über das entsprechende Säurechlorid und den  $\beta$ -Ketoester **25a** gewonnen wird. Auch in diesem Fall wurden die beiden Diastereomeren des Typs **26** im Verhältnis 1:1 gebildet.

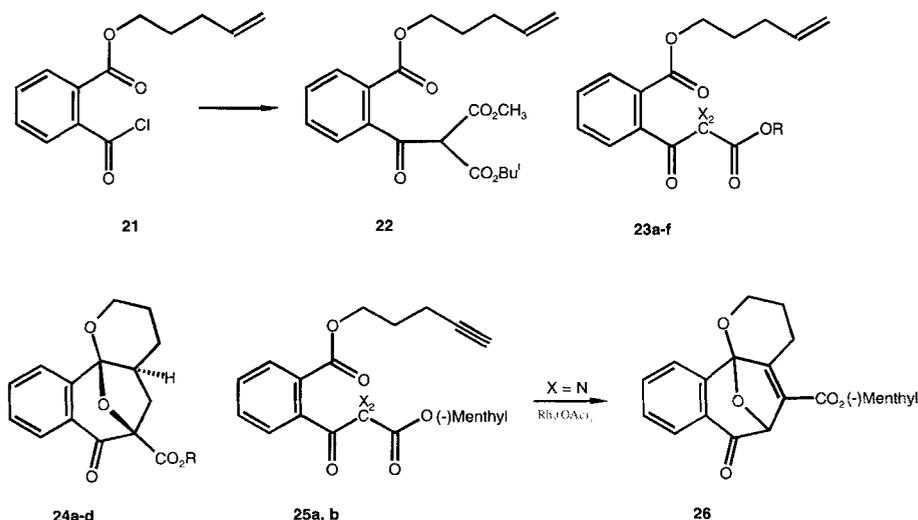
Die hier beschriebenen Cycloadditionen von Benzopyryliumolaten haben sich erwartungsgemäß auf heteroanellierte Pyryliumolate erweitern lassen [1].

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – für die Gewährung von Sachmitteln.

## Beschreibung der Versuche <sup>1) 2)</sup>

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Flavel, Schweiz). – Dünnschichtchromatogramme: Kieselgel-Fertigplatten MN Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren. – UV-Spektren (in Ethanol): Spektralphotometer DMR 10 der Fa. Zeiss, Oberkochen. – NMR-Spektren: AM 300 der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe (<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 75 MHz); AC 200 der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe (<sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 50 MHz); EM 390 der Fa. Varian Ass., Palo Alto, USA (<sup>1</sup>H-NMR: 90 MHz); EM 360 der Fa. Varian Ass., Palo Alto, USA (<sup>1</sup>H-NMR: 60 MHz). Als interner Standard für die NMR-Messungen wurde, wenn nicht anders angegeben, Tetramethylsilan (TMS) verwendet. – Massenspektren: MAT 8230 der Fa. Finnigan, Bremen; Ionisierung: Elektronenstoß bei 70 eV oder chemische Ionisierung mit Isobutan (CI). – IR-Spektren: FTIR 1600 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen. – Drehwerte: Polarimeter 241 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen. – Die radialchromatographischen Trennungen wurden mit einem Chromatotron der Fa. Harrison Research, Palo Alto, USA vorgenommen; als stationäre Phase diente Silica-Gel PF<sub>254</sub> (gipshaltig) der Fa. Merck, Darmstadt. Lösungsmittel und Reagenzien: Essigsäureethylester (Essigester) wurde von Calciumchlorid/Kaliumcarbonat abdestilliert; *n*-Pentan, Dichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan und Cyclohexan wurden über Diphosphorpentoxid getrocknet und destilliert; Toluol, Dioxan und Diethylether wurden von Natrium abdestilliert; Tetrahydrofuran (THF) wurde mit Kalium/Benzophenon bis zur Blaufärbung gekocht und dann abdestilliert. – Etherische Diazomethanlösungen wurden aus *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff hergestellt; Butyllithium: 1,6 M Lösungen in *n*-Hexan der Fa. Merck, Darmstadt.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften gewonnen: Tetrahydrofurfurylchlorid [36]; Pent-4-inol [37]; Pent-4-enol [36]; 5-Brompenten [38]; Hex-5-enol [39]; *p*-Toluolsulfonsäurepent-4-enylester [40]; *N*-Methyl-*N*-pent-4-enylamin [41]; Phthalsäuremonomethylester [42];



23	X	R
a	H	CH <sub>3</sub>
b	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	H	(-)-Menthyl
d	N	CH <sub>3</sub>
e	N	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
f	N	(-)-Menthyl

24	R
a	CH <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	(-)-Menthyl
d	H

25	X
a	H
b	N

<sup>1)</sup> Weitere, hier im einzelnen nicht aufgeführte spektroskopische Daten finden sich bei C. Plüg, Diplomarbeit, Universität Kiel 1993 und C. Plüg, Dissertation, Universität Kiel 1995. <sup>2)</sup> Die Elementarzusammensetzung aller neu dargestellten Verbindungen wurde – soweit möglich – durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt.

2-(Pent-4-inyloxy)tetrahydro(2H)pyran [37]; 2-Chlormethyltetrahydro(2H)pyran [39]; 6-Bromhexen [43] (Ausb. 55 %) [44]; Essigsäure-*tert*-butylester [45] (Ausb. 66% ([45]: 55%); *Kp.* 98 °C ([45]: 96 °C); Malonsäuredichlorid [46]; Malonsäuredi-*tert*-butylester [46] (Ausb. 86% ([46]: 83–84%)); Malonsäure-*tert*-butylmethylester [47].

#### 5-Trimethylsilylpent-4-in-1-ol

a) Eine Lösung von 8,4 g (50 mmol) 2-(Pent-4-inyloxy)tetrahydro(2H)furan [37] in 100 ml THF wurde unter Eiskühlung mit 35 ml (56 mmol) einer 1,6M Butyl-lithium-Lösung versetzt, 10 min bei dieser Temperatur gerührt und dann tropfenweise mit einem Gemisch von 5,3 g (49 mmol) Trimethylsilylchlorid und 20 ml THF versetzt. Nach beendeter Zugabe ließ man die Reaktionsmischung noch 3 h bei Raumtemperatur rühren, versetzte mit 200 ml Wasser und engte auf ca. 250 ml ein. Die Lösung wurde mit 200 ml Ether extrahiert, der Etherextrakt eingedampft und der Rückstand mit 200 ml Methanol und ca. 2 g Lewatit 3333-Ionenaustauscherharz zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Destillation gereinigt. Ausb. 5,2 g (74%) farb- und geruchloses Öl, *Kp.* 105–110 °C/20 Torr [48].

b) 4,2 g (50 mmol) Pent-4-inol wurden in 50 ml Ether gelöst und bei –78 °C zunächst tropfenweise mit 70 ml (0,112 mol) einer 1,6M Butyllithium-Lösung, dann mit einem Gemisch aus 12,0 g (0,11 mol) Trimethylsilylchlorid und 100 ml Ether versetzt. Anschließend rührte man das Gemisch noch 30 min bei dieser Temperatur und ließ auf Raumtemperatur kommen. Dann wurde auf ca. 1 l Eiswasser gegeben, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch einmal mit Ether nachextrahiert. Die vereinten etherischen Auszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und durch Destillation gereinigt. Ausb. 7,1 g (91%). – IR (Film):  $\nu = 3356 \text{ cm}^{-1}$  (m, OH), 2956 (s), 2175 (s), 1249 (s), 842 (s), 760 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 0,17$  (s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>), 1,73 (qi, 2 H, H-3), 3,32 (t, 2 H, H-2), 3,48 (s, 1 H, OH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 3,70 (t, 2 H, H-1).

#### 6-Hydroxyhex-1-insäuremethylester

Eine Lösung von 3,0 g (14 mmol) 5-Tetrahydro(2H)pyran-2-oxohex-2-insäure [49] in 10 ml Ether wurde bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer 0,3M Diazomethanlösung versetzt, das überschüssige Diazomethan durch Zusatz von Kieselgel zerstört, nach dem Abtrennen des Kieselgels und dem Abdampfen der Lösungsmittel in 30 ml Methanol mit 1 g Lewatit 3333 3 h unter Rückfluß erhitzt, vom Ionenaustauscher abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 1,1 g (55%) farb. Öl, *Kp.* 152 °C/15 Torr, 82–85 °C/0,05 Torr. – IR (Film):  $n = 3410 \text{ cm}^{-1}$  (br, OH), 2955 (m), 2236 (s), 1714 (s), 1436 (m), 1261 (s), 753 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $d/\text{ppm} = 1,81$  (qi, 2 H, H-5), 2,23 (s, 1 H, OH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 2,47 (t, 2 H, H-4), 3,71 (t, 2 H, H-6), 3,74 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Monoester 1a–f

Eine Lösung von 0,1 mol des ungesättigten Carbinols und

14,8 g (0,1 mol) Phthalsäureanhydrid in 40 ml Pyridin wurde 3,5 h unter Rückfluß gehalten, nach dem Erkalten mit 100 ml Dichlormethan und 100 ml 5N Salzsäure versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch fünfmal mit je 80 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen, über eine Kieselgelsäule (5 × 20 cm) filtriert und der Ether i. Vak. entfernt.

#### 1,2-Benzoldicarbonsäuremonopent-4-enylester (1a)

Ausb. 15,2 g (65%) farb. Öl. – IR (Film):  $\nu = 3680\text{--}2360 \text{ cm}^{-1}$  (OH), 3070 (m), 1720 (s), 1700 (s).

#### 1,2-Benzoldicarbonsäuremonohex-5-enylester (1b)

Ausb. 6,20 g (85 %) farb., zähes Öl.

#### 1,2-Benzoldicarbonsäuremonopent-4-inylester (1c)

Ausb. 76% farb. Kristalle, *F.* 64 °C (Ether/Pentan).

#### 1,2-Benzoldicarbonsäuremonohex-5-inylester (1d)

Ausb. 13,2 g (50%) farb. Öl.

#### 1,2-Benzoldicarbonsäuremono(5-trimethylsilyl-pent-4-inyl)ester (1e)

Ausb. 4,4 g (84%) farb. Öl.

#### 1,2-Benzoldicarbonsäuremono-(5-methoxycarbonyl)pent-4-in-1-ylester (1f)

Ausb. 2,10 g (88 %) farb. Öl.

Die für die Darstellung der Diazoketone **2** benötigten Säurechloride wurden in der üblichen Weise aus den Monoestern **1** mit gereinigtem Thionylchlorid bzw. Oxalylchlorid gewonnen und ohne weitere Reinigung für die folgende Stufe eingesetzt.

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diazoketone **2**

10 mmol Säurechlorid wurden in 80 ml Ether gelöst, unter Eiskühlung und stetigem Rühren innerhalb von 0,5 h in 90 ml einer 0,3M Diazomethanlösung gegeben und noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zur Entfernung überschüssigen Diazomethans 1 g Kieselgel zugesetzt, noch 10 min gerührt, die Lösung über Kieselgel (5 × 20cm) filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand – sofern kristallin – zweimal aus Ether/Pentan umkristallisiert.

#### 2-Diazoacetylbenzoesäurepent-4-enylester (2a)

Ausb. 75% gelbes Öl. Die Substanz wurde bei ca. –16 °C fest. – IR (Film):  $\nu = 2105 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1718 (s), 1620 (s). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 210 nm (4,260), 230 (4,050), 285 (3,965), 400 (sh, 1,606).

#### 2-Diazoacetylbenzoesäurehex-5-enylester (2b)

Ausb. 90% leuchtend gelbes Öl.

#### 2-Diazoacetylbenzoesäurepent-4-inylester (2c)

Ausb. 70–78% gelbes Öl. Bei –16 °C wurde die Substanz kristallin.

#### 2-Diazoacetylbenzoesäurehex-5-inylester (2d)

Ausb. 85% gelbes Öl.

**2-Diazoacetylbenzoesäure(5-trimethylsilylpent-4-ynyl)ester (2e)**

Ausb. 76% gelbes Öl.

**2-Diazoacetylbenzoesäure(5-methylcarboxy)pent-4-inylester (2f)**

Ausb. 93% gelbes Öl.

**Allgemeine Vorschrift zur Zersetzung der Diazoketone 2**

Zu einer Lösung von 0,5–50 mg Dirhodiumtetraacetat in ca. 100–200 ml in der Siedehitze im Stickstoffstrom entgasten Toluols wurde in der Siedehitze eine Lösung des Diazoketons **2** in Toluol zugetropft, anschließend noch 1 h unter Rückfluß erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, über Natriumsulfat filtriert, der Ether abdestilliert und der Rückstand durch Radialchromatographie (Ether/Pentan = 9/1) aufgetrennt.

**2,3,4,4a-Tetrahydro-(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7(5H,6H)-on (4a)**

Ausb. 75% farbl. Kristalle vom *F.* 71–72 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 1705 \text{ cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ([D]<sub>6</sub>DMSO):  $\delta/\text{ppm} = 1,43$  (dddd,  $J_1 = 11,8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2,6 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = J_4 = 1,8 \text{ Hz}$ , 1 H, H-3 $\alpha$ ), 1,60–1,72 (m, 2 H, H-3 $\beta$ , H-4 $\alpha$ ), 1,84 (ddd,  $J = 13,3 \text{ Hz}$ ,  $J = 7,9 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,3 \text{ Hz}$ , 1 H, H-5 $\alpha$ ), 1,94 (dddd,  $J_1 = 7,9 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = J_3 = 6,3 \text{ Hz}$ ,  $J_4 = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-4a), 1,99 (dddd,  $J = 13,0 \text{ Hz}$ ,  $J = 6,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 3,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,8 \text{ Hz}$ , 1H, H-4 $\beta$ ), 2,11 (ddd,  $J = 13,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 9,3 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-5 $\beta$ ), 3,86 (dddd,  $J_1 = 10,8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 4,5 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = J_4 = 3,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-2 $\alpha$ ), 3,96 (dddd,  $J = 10,8 \text{ Hz}$ ,  $J = 3,9 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,8 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,8 \text{ Hz}$ , 1 H, H-2 $\beta$ ), 4,72 (dd,  $J = 9,3 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,3 \text{ Hz}$ , 1 H, H-6), 7,53 (ddd,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 7,3 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-9), 7,57 (ddd,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,6 \text{ Hz}$ , 1 H, H-11), 7,71 (ddd,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ ,  $J = 7,3 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-10), 7,84 (ddd,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,6 \text{ Hz}$ , 1H, H-8). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 23,61$  (C-4), 29,54 (C-3), 32,95 (C-5), 36,53 (C-4a), 62,82 (C-2), 77,42 (C-6), 103,95 (C-11b), 123,89 (C-10), 126,36 (C-9), 128,35 (C-11a), 128,52 (C-11), 134,02 (C-8), 146,50 (C-7a), 195,04 (C-7). – C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 230,0943 Gef. 230,0940 (MS).

**2,3,4,6-Tetrahydro-6,11b-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7-on (5a), 2-[2,7,8,8a-Tetrahydro-2-(pent-4-inyloxy)-7-oxo-2,8-epoxy-1aH-benzo[4,5]cyclohept[1,2b]oxiren-1a-yl]benzoesäurepent-4-inylester (8b)**

Ausb. 68% **5a** in farbl. Kristallen, *F.* 69 °C (Ether/Pentan) und 14% eines gelblichen Öls (**8b**). – **5a**: IR (KBr):  $\nu = 1695 \text{ cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 1,74$ – $1,84$  (m, 1 H, H-3 $\alpha$ ), 2,06–2,29 (m, 2 H, H-3 $\beta$ , H-4 $\alpha$ ), 2,62–2,72 (m, 1 H, H-4 $\beta$ ), 4,05–4,09 (m, 2 H, H-2), 5,07 (dd,  $J = 2,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,3 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 6,09 (ddd,  $J_1 = J_2 = 2,6 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = 0,7 \text{ Hz}$ , 1H, H-5), 7,41–7,53 (m, 3 H, H-9, H-10, H-11), 7,89 (ddd,  $J = 7,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,9 \text{ Hz}$ , 1H, H-8). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 18,97$  (C-4), 22,23 (C-3)\* 62,54 (C-2), 85,73 (C-6), 108,20 (C-11b), 121,77 (C-11), 122,31 (C-9), 127,83 (C-8)\*, 128,14 (C-11a), 129,20 (C-5)\*, 132,83 (C-10), 143,45 (C-7a), 149,74 (C-4a), 191,05 (C-7). – C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 228,0786 Gef. 228,0785 (MS). **8b**: IR (Film):  $\nu = 2110 \text{ cm}^{-1}$  (CCH), 1720 (CO), 1710 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 252 nm (4,061), 287 (3,375), 298 (3,191), 400 (sh, 1,960). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)\*):  $\delta/\text{ppm} = 4,35$  (d,  $J =$

0,6 Hz, 1 H, H-8a), 4,86 (d,  $J = 0,6 \text{ Hz}$ , 1 H, H-8). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)\*):  $\delta/\text{ppm} = 59,42$  (C-8a), 80,27 (C-8). – C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>: Ber. 456,1573 Gef. 456,1571 (MS).

\*) Zuordnung nicht gesichert. \*\*) Ausgewählte Daten.

**5-Trimethylsilyl-2,3,4,6-tetrahydro(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7-on (5b), 2-[2,7,8,8a-Tetrahydro-2-(5-Trimethylsilylpent-4-inyloxy)-7-oxo-2,8-epoxy-1aH-benzo[4,5]cyclohept[1,2b]oxiren-1a-yl]benzoesäure-(5-trimethylsilylpent-4-ynyl)ester (8d)**Ausb. 49% farbl. Kristalle der Verbindung **5b** vom *F.* 76–78 °C (Ether/Pentan) und 31% farbl. Öl der Verbindung **8d**.**5b**: IR (KBr):  $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2885 (m), 1706 (s, CO), 1599 (m). – C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Si: Ber. 300,1182 Gef. 300,1179 (MS).**8d**: IR (KBr):  $\nu = 2959 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2175 (m), 1718 (s, CO). – C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>Si: Ber. 600,2363 Gef. 600,2358 (MS).**2,3,4,6-Tetrahydro(6,11b)-epoxy-(7,11bH)-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-5-carbonsäure-methylester (5c)**Ausb. 53% farbl. Kristalle, *F.* 118–120 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 2961 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2886 (w), 1714 (s, CO), 1599 (w). – C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>: Ber. 286,0941 Gef. 286,0840 (MS).**3,4,5,7-Tetrahydro-(7,12b)-epoxy-12bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]oxepin-8(2H)-on (5d), 1'-(Pent-4-inyloxy)-spiro[1H-2-benzopyran-4(3H),3'(1'H)-[1,4]epoxy[2]benzoxepin]-1,5'(4'H)-dion (7b)**Ausb. 25% farbl. Kristalle vom *F.* 158 °C (Ether/Pentan) der Verbindung **5d** und 15% farbl. Kristalle, *F.* 169 °C (Ether/Pentan) der Verbindung **7b**.**5d**: IR (KBr):  $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$  (CO). – C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 242,0943 Gef. 242,0944 (MS).**7b**: IR (KBr):  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$  (CO), 1705 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>4)</sup>:  $\delta/\text{ppm} = 4,51$ , 4,61 (AB-q,  $J = 10,7 \text{ Hz}$ , 2 H, H(3)), 5,18 (s, 1H, H-4').**2-[2,7,8,8a-Tetrahydro-2-(hex-5-inyloxy)-7-oxo-2,8-epoxy-1aH-benzo[4,5]cyclohept[1,2b]oxiren-1a-yl]benzoesäure hex-5-inylester (8c), 1,4-Di-(2-(hex-5-inyloxycarbonyl)phenyl)-but-2-en-dion (10)**Ausb. 43% farbl. Öl der Verbindung **8c** und 13% farbl. Öl der Verbindung **10**. – **8c**: IR (Film):  $\nu = 3073 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2937 (m), 1720 (s, CO), 1640 (w), 1601 (m). – C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>: Ber. 488,2199 Gef. 488,2198 (MS). – **10**: IR (Film):  $\nu = 2937 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1714 (s, CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 241 nm (sh, 4,290), 280 (sh, 3,757). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)\*):  $\delta/\text{ppm} = 6,73$  (s, 2 H, Olefin-H), 7,48–7,61 (m, 3 H, Aromaten-H), 7,80–7,86 (m, 1 H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)\*):  $\delta/\text{ppm} = 135,44$  (C-2, C-3), 167,00 (Ester-CO), 195,08 (Keton-CO). – C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>: Ber. 488,2199 Gef. 488,2198 (MS).

\*\*) Ausgewählte Daten.

**2,3,4,4a-Tetrahydro-(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7(5H,6H)-on (11)**Eine Lösung von 102 mg (0,45 mmol) des Alkens **5a** in 10 ml Essigester wurde mit 50 mg Platin(IV)oxid versetzt, kurz evakuiert und 20 min bei Raumtemperatur hydriert. Anschließend wurde das Gemisch über Natriumsulfat filtriert, vom Lösungsmittel befreit und durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) getrennt.

1. Fraktion: 63 mg (61%) farbl. Kristalle, die anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums als **4a** identifiziert wurden.

2. Fraktion: 24 mg (23%) farbl. Kristalle der Verbindung **11**, *F.* 73–74,5 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 2960\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$  (m, mehrere Banden, C-H), 1702 (s, CO), 1599 (m), 1463 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 1,02$  (dddd, *J* = 12,8 Hz, *J* = 14,6 Hz, *J* = 10,6 Hz, *J* = 3,0 Hz, 1 H, H-4ax), 1,36 (ddd, *J* = 12,7 Hz, *J* = 10,3 Hz, *J* = 3,3 Hz, 1 H, H-5eq), 1,86 (dddd, *J* = 13,3 Hz, *J* = 11,7 Hz, *J* = 3,4 Hz, *J* = 3,0 Hz, *J* = 1,4 Hz, 1 H, H-3eq), 2,06 (dddd, *J*<sub>1</sub> = 12,8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 11,7 Hz, *J*<sub>3</sub> = *J*<sub>4</sub> = 5,4 Hz, 1H, H-4eq), 2,21 (dddd, *J* = 13,3 Hz, *J* = 13,5 Hz, *J* = 10,6 Hz, *J* = 6,0 Hz, *J* = 5,4 Hz, 1H, H-3ax), 2,65 (ddd, *J* = 12,7 Hz, *J* = 9,3 Hz, *J* = 8,5 Hz, 1H, H-5ax), 2,78 (dddd, *J* = 14,6 Hz, *J* = 10,3 Hz, *J* = 9,3 Hz, *J* = 5,4 Hz, 1 H, H-4a), 4,26 (ddd, *J* = 11,5 Hz, *J* = 6,0 Hz, *J* = 1,4 Hz, 1H, H-2eq), 4,46 (ddd, *J* = 11,5 Hz, *J* = 13,5 Hz, *J* = 3,4 Hz, 1H, H-2ax), 4,78 (dd, *J* = 8,5 Hz, *J* = 3,3 Hz, 1H, H-6), 7,49 (ddd, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 7,4 Hz, *J*<sub>3</sub> = 1,4 Hz, 1 H, H-9), 7,63 (ddd, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 7,4 Hz, *J*<sub>3</sub> = 1,4 Hz, 1H, H-10), 7,71 (ddd, *J* = 7,4 Hz, *J* = 1,4 Hz, *J* = 0,6 Hz, 1H, H-11), 8,01 (ddd, *J* = 7,4 Hz, *J* = 1,4 Hz, *J* = 0,6 Hz, 1 H, H-8). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 19,50$  (C-4), 20,94 (C-3), 28,57 (C-5), 38,76 (C-4a), 64,26 (C-2), 79,04 (C-6), 106,13 (C-11b), 126,40 (C-9)\*, 126,68 (C-8)\*, 129,08 (C-11)\*, 130,09 (C-7a), 133,35 (C-10), 144,14 (C-11a), 194,70 (C-7). – C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 230,0943 Gef. 230,0940 (MS).

\*) Zuordnung nicht gesichert.

### 3,4-Dihydro-6-hydroxybenzo[6,7]cyclohepta[1,2b](2H)pyran-7-on (**12a**)

Eine Lösung von 69 mg (0,3 mmol) **5a** in 10 ml Methanol wurde mit 0,5 ml einer 33proz. Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig versetzt, die Mischung nach 5 h mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 65 mg (92%) orangefarbene Kristalle, *F.* 120–121 °C. – IR(KBr):  $\nu = 3310\text{ cm}^{-1}$  (br, OH), 1630, 1600. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 241 nm (3,919), 259 (3,773), 265 (3,744), 285 (3,358), 350 (3,328), 412 (3,489). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta/\text{ppm} = 1,95$  (tt, *J* = 6,6 Hz, *J* = 5,5 Hz, 2 H, H-2), 2,74 (t, *J* = 6,6 Hz, 2 H, H-4), 4,23 (t, *J* = 5,2 Hz, 2 H, H-2), 6,85 (s, 1H, H-5), 7,70 (ddd, *J* = 8,1 Hz, *J* = 6,9 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1 H, H-9), 7,80 (ddd, *J* = 8,4 Hz, *J* = 6,9 Hz, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-10), 8,39 (dd, *J* = 8,4 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1H, H-11), 8,63 (dd, *J* = 8,1 Hz, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-8), 8,97 (s, 1 H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta/\text{ppm} = 21,64$  (C-4), 28,81 (C-3), 66,12 (C-2), 115,13 (C-4a), 118,96 (C-5), 126,47 (C-11)\*, 128,96 (C-9)\*, 130,45 (C-8), 132,11 (C-10), 132,44 (C-7a)\*, 132,78 (C-11a)\*, 149,79 (C-6)\*, 150,48 (C-11b)\*, 179,28 (C-7). – C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 228,0787 Gef. 228,0786 (MS).

\*) Zuordnung nicht gesichert.

### 3,4-Dihydro-6-methoxybenzo[6,7]cyclohepta[1,2b](2H)pyran-7-on (**12b**)

Eine Lösung von 107 mg (4,7 mgatom) Natrium in 15 ml Methanol wurde mit 200 mg (0,88 mmol) **12a** und 2 ml (12 mmol) Methyljodid versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde eine Lösung von 100 mg (4,1 mgatom) Natrium in 10 ml Methanol zugegeben, 10 min gerührt, 2 ml (12

mmol) Methyljodid zugesetzt, weitere 3 h unter Rückfluß erwärmt, nach dem Erkalten 10 ml 2N Kalilauge hinzugefügt, nach 10 min mit 2N Salzsäure neutralisiert und dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, abgedampft und der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert.

1. Fraktion: 52 mg (26%) **12a**.

2. Fraktion 141 mg (66%) dunkelorange-farbene Kristalle der Verbindung **12b**, *F.* 120 °C (Dichlormethan/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 1615\text{ cm}^{-1}$ . – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 nm (4,041), 237 (4,258), 257 (4,179), 329 (3,787), 397 (3,812). – C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 242,0943 Gef. 242,0943 (MS).

### 2,3,4,5-Tetrahydro-7-difluorboranoxybenzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]oxepin-8-on (**12c**)

Eine Lösung von 35 mg (0,14 mmol) **5d** in 2 ml Ether wurde unter Stickstoff mit 7 ml (50 mmol) Bortrifluoridetherat versetzt, nach 15 h 10 ml Wasser und 10 ml ges. Kaliumcarbonatlösung zugegeben, die Mischung fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand mit Ether gewaschen. Ausb. 28 mg (62%) gelbe Kristalle, *F.* 201–202 °C. – IR(KBr):  $\nu = 2940\text{ cm}^{-1}$ , 1600, 1550, 1390, 1095, 1080, 1040. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 203 nm (4,112), 229 (3,871), 263 (3,724), 273 (3,590), 353 (3,058), 398 (3,114). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO):  $\delta/\text{ppm} = 1,77\text{--}1,85$  (m, 2 H, H-3), 1,97–2,05 (m, 2 H, H-4), 3,21–3,24 (m, 2 H, H-5), 4,31 (dd, *J* = 5,7 Hz, *J* = 4,8 Hz, 2 H, H-2), 8,14 (ddd, *J* = 8,6 Hz, *J* = 6,7 Hz, *J* = 1,3 Hz, 1H, H-10), 8,24 (ddd, *J* = 8,6 Hz, *J* = 6,7 Hz, *J* = 1,5 Hz, 1H, H-11), 8,44 (s, 1H, H-6), 8,77 (ddd, *J* = 8,6 Hz, *J* = 1,3 Hz, *J* = 0,6 Hz, 1H, H-12), 8,85 (ddd, *J* = 8,6 Hz, *J* = 1,5 Hz, *J* = 0,6 Hz, 1H, H-9). – <sup>13</sup>BC<sub>15</sub>FH<sub>13</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 290,0926 Gef. 290,0927; <sup>10</sup>BC<sub>15</sub>FH<sub>13</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 289,0962 Gef. 289,0960.

### 2,3,4,5-Tetrahydro-7-hydroxybenzo[6,7]cyclohepta [1,2-b]oxepin-8-on (**12d**)

Eine Lösung von 28 mg (0,1 mmol) des Borkomplexes **12c** in 2 ml Methanol wurde mit 5 ml 33proz. Natronlauge versetzt, nach 3 h mit 5N Salzsäure neutralisiert, die Mischung dreimal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Ether/Ethanol/*n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 16 mg (68 %) gelbe Kristalle, *F.* 106 °C. – IR (KBr):  $\nu = 3280\text{ cm}^{-1}$ , 2930, 1630, 1580, 1540, 1460, 1230, 1040. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 210 nm (3,926), 228 (3,723), 260 (3,547), 288 (2,962), 353 (2,733), 393 (2,799), 443 (2,217). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 1,75\text{--}1,83$  (m, 2 H, H-4), 2,02–2,09 (m, 2 H, H-3), 2,99 (dd, *J* = 6,0 Hz, *J* = 2,5 Hz, 2 H, H-5), 4,11 (dd, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 5,2 Hz, 2 H, H-2), 7,26 (s, 1 H, H-6), 7,72 (ddd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 6,9 Hz, *J* = 1,4 Hz, 1H, H-10), 7,85 (ddd, *J* = 8,6 Hz, *J* = 6,9 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, H-11), 8,41 (br. s, 1H, OH), 8,48 (dd, *J* = 8,6 Hz, *J* = 1,4 Hz, 1H, H-12), 8,97 (dd, *J* = 8,1 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H, H-9). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 24,26$  (C-5), 31,04 (C-3), 38,64 (C-4), 73,56 (C-2), 118,13 (C-6), 122,41 (C-5a), 127, 61 (C-12)\*, 129,09 (d, C-10)\*, 131,38 (C-9), 132,06 (C-8a)\*, 132,80 (C-11), 133,42 (C-12a)\*, 153,48 (C-12b)\*, 156,30 (C-7)\*, 179,53 (C-8). – C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: Ber. 242,0943 Gef. 242,0941.

\*) Zuordnung nicht gesichert.

**2,3,4,5-Tetrahydro-6-hydroxybenzo[6,7]cyclohepta[1,2-*b*]pyran-7(6*H*)-on (13)**

Eine Lösung von 240 mg (1,04 mmol) des Ketons **4a** in 10 ml Ether wurde mit 100 mg (1,16 mmol) Aluminiumchlorid versetzt, 15 h unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, anschließend 20 ml Ether hinzugefügt, mit 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 210 mg (88%) farbl. Kristalle, *F.* 115–116 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 2947 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1712 (s, CO), 1601 (s). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 1,92\text{--}2,00$  (m, 2 H, H-3), 2,23–2,34 (m, 1H, H-4eq), 2,31 (dddd,  $J_1 = 15,4 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 2,8 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = J_4 = 0,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-5eq), 2,44 (dddd,  $J = 15,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 14,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,8 \text{ Hz}$ , 1H, H-4ax), 2,60 (dddd,  $J_1 = 15,4 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = J_4 = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H, H-5ax), 4,0–4,1 (br, 1 H, OH), 4,08 (dddd,  $J = 10,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 6,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 4,6 \text{ Hz}$ , 1 H, H-2ax), 4,19 (dddd,  $J_1 = 10,6 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = J_3 = 4,2 \text{ Hz}$ ,  $J_4 = 1,1 \text{ Hz}$ , 1H, H-2eq), 4,39 (ddd,  $J = 11,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,8 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7,39 (ddd,  $J_1 = J_2 = 7,5 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = 1,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-10), 7,59 (ddd,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ ,  $J = 7,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-9), 7,86 (ddd,  $J = 7,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-11), 8,14 (ddd,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 0,5 \text{ Hz}$ , 1H, H-8). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  als interner Standard):  $\delta/\text{ppm} = 22,97$  (C-4), 27,94 (C-3), 33,48 (C-5), 66,09 (C-2), 76,60 (C-6), 110,61 (C-4a), 126,99 (C-9)\*, 127,66 (C-11)\*, 129,70 (C-8), 130,86 (C-11a), 133,28 (C-10), 136,28 (C-7a), 146,83 (C-11b), 202,13 (C-7). –  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ : Ber. 230,0943 Gef. 230,0940 (MS).

\*) Zuordnung nicht gesichert.

**Umsetzung von 4a mit Bromwasserstoff zu 2,3,9a,16a-Tetrahydro-16,16,10-(epoxy-4-penten-1,4,5-triyl)-16H-dibenzo[3,4:8,9]heptaleno[2,1-*b*]pyran-9,11(1H,10H)-dion (15) bzw. 2,3,9a,16a-Tetrahydro-10,10,16-(epoxy-4-penten-1,4,5-triyl)-10H-dibenzo[3,4:7,8]heptaleno[2,1-*b*]pyran-9,15(1H,16H)-dion (18)**

37 mg (0,16 mmol) des Cycloaddukts **4a** wurden in 0,5 ml Eisessig gelöst, unter Stickstoff mit 33proz. Bromwasserstoff/Eisessig-Lösung versetzt, 14 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 ml Wasser und 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, dreimal mit 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinten Extrakte mit 10 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether gewaschen, aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 20 mg (59%) gelbliche Kristalle vom *F.* 91 °C. – IR(KBr):  $\nu = 2970 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2940 (w), 2880 (w), 1690 (m), 1660 (m), 1600 (m), 1140 (m), 1070 (m), 1060 (m). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 208 nm (4,317), 230 (4,154), 274 (3,741), 287 (3,723), 400 (sh, 1,698). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 1,68\text{--}1,89$  (m, 3H), 2,06–2,16 (m, 1H), 2,25–2,40 (m, 1H), 2,42–2,50 (m, 1H), 2,77–2,94 (m, 2H), 3,44 (ddd,  $J = 10,1 \text{ Hz}$ ,  $J = 8,8 \text{ Hz}$ ,  $J = 4,1 \text{ Hz}$ , 1H), 3,63 (ddd,  $J = 11,9 \text{ Hz}$ ,  $J = 10,4 \text{ Hz}$ ,  $J = 6,6 \text{ Hz}$ , 1H), 3,95 (d,  $J = 2,1 \text{ Hz}$ , 1H), 3,97 (dtd,  $J = 10,1 \text{ Hz}$ ,  $J = 4,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,6 \text{ Hz}$ , 1H), 4,00 (dd,  $J = 4,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,7 \text{ Hz}$ , 1H), 4,14 (ddd,  $J = 11,9 \text{ Hz}$ ,  $J = 8,9 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,6 \text{ Hz}$ , 1H), 4,20 (dd,  $J = 4,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,1 \text{ Hz}$ , 1H), 6,12 (dd,  $J_1 = J_2 = 1,7 \text{ Hz}$ , 1H), 6,65 (dd,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H), 7,03 (ddd,  $J_1 = J_2 = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $J_3 = 1,4 \text{ Hz}$ ,

1H), 7,15 (ddd,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 6,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ , 1H), 7,21–7,30 (m, 3H), 7,55 (dd,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H), 7,76 (ddd,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,4 \text{ Hz}$ , 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 22,59$  (t), 24,35 (t), 30,23 (t), 31,19 (t), 61,84 (t), 63,02 (d), 65,40 (t), 67,95 (d), 69,81 (d), 87,43 (s), 107,52 (s), 126,18 (d), 127,27 (d), 127,34 (d), 127,42 (d), 128,21 (d), 128,41 (d), 129,89 (s), 130,14 (d), 131,44 (d), 131,80 (s), 133,06 (s), 140,36 (s), 147,07 (s), 162,57 (s), 194,94 (s), 203,49 (s). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_6$ : Ber. 424,1675 Gef. 424,1675 (MS).

**1,2-Benzoldicarbonsäuremono-*N*-methyl-*N*-pent-4-enylamid (19a)**

Ein Gemisch aus 1,00 g (10 mmol) *N*-Methyl-*N*-pent-4-enylamin, 1,48 g (10 mmol) Phthalsäureanhydrid, 5 ml Pyridin und 20 ml Dichlormethan wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt, danach mit 30 ml Dichlormethan verdünnt, zweimal mit je 20 ml 5*N* Salzsäure und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurde das nicht umgesetzte Phthalsäureanhydrid durch Zugabe von Ether kristallin abgetrennt. Die Mutterlauge wurde mit Ether auf 150 ml verdünnt, mit 1g Aktivkohle versetzt, 5 min lang gerührt, die Lösung filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausb. 2,02 g (82%) farbl. Öl. – IR (Film):  $\nu = 3500\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$  (br, mehrere Banden, COOH), 1722 (s, Säure-CO), 1597 (br, s, Amid).

**2-Diazoacetylbenzoesäure-*N*-methyl-*N*-pentenylamid (19c)**

1,15 g (4,65 mmol) der Säure **19a** wurden mit 2 ml Oxalylchlorid versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Oxalylchlorid i. Vak. entfernt, der ölig-feste Rückstand (**19b**) in 20 ml Essigester aufgenommen, die Lösung innerhalb 20 min zu 50 ml (15 mmol) einer 0,3*M* Diazomethanlösung gegeben, das Reaktionsgemisch noch 40 min bei Raumtemperatur gerührt, mit ca. 1 g Kieselgel versetzt, nach 5 min über Kieselgel filtriert und das Adsorbens mit 500 ml Essigester nacheluiert. Das Eluat wurde eingedampft und der Rückstand durch Radialchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester = 4/1) gereinigt. Das erhaltene Produkt enthielt nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhebliche Anteile an Verunreinigungen (Zersetzung des Produktes an Kieselgel) und wurde ohne weitere Reinigungsversuche für die nächste Umsetzung verwendet. Rohausb. 1,01 g gelbes Öl. – IR (Film):  $\nu = 3066 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2930 (w), 2105 (s), 1622 (s, CO), 1539 (s).

***N*-Methyl-2,3,4,4a,5,6,7,11b-octahydro(5,11b)epoxybenzo[6,7]cyclohepta[1,2-*b*]pyridin-7(1*H*)-on (20)**

Eine Lösung von 800 mg des als Rohprodukt isolierten Diazoketons **19c** in 120 ml wasserfreiem Toluol wurde innerhalb von 5 h zu einer siedenden Lösung von 20 mg Dirhodiumtetraacetat in 100 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wurde anschließend noch 1 h bei dieser Temperatur belassen, danach vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Ether aufgenommen, über wenig Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 3/1) aufgetrennt. Ausb. 265 mg (ca. 35–40%) farbl. Kristalle, *F.* 59–63 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 2947 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1712 (s, CO), 1601

(m). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 1,32\text{--}1,48$  (m, 1 H, H-4ax), 1,62–1,83 (m, 2 H, H-3ax, H-4eq), 1,85–2,07 (m, 4 H, H-3eq, H-4a, H-5), 2,30 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2,78–2,89 (m, 2 H, H-2), 4,69 (dd,  $J = 8,5$  Hz,  $J = 2,7$  Hz, 1 H, H-6), 7,40 (ddd,  $J = 7,8$  Hz,  $J = 7,2$  Hz,  $J = 1,6$  Hz, 1H, H-10), 7,58 (ddd,  $J = 7,6$  Hz,  $J = 7,2$  Hz,  $J = 1,4$  Hz, 1H, H-9), 7,67 (ddd,  $J = 7,8$  Hz,  $J = 1,4$  Hz,  $J = 0,5$  Hz, 1H, H-11), 7,96 (ddd,  $J = 7,6$  Hz,  $J = 1,6$  Hz,  $J = 0,5$  Hz, 1 H, H-8). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm} = 24,21$  (C-4), 30,81 (C-3), 33,58 (C-5), 39,79 ( $\text{CH}_3$ ), 39,86 (C-4a), 49,42 (C-2), 77,97 (C-6), 98,24 (C-11b), 125,51 (C-11)\*), 126,68 (C-9)\*), 127,90 (C-8), 130,03 (C-7a), 133,97 (C-10), 147,58 (C-10a), 195,54 (C-7). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ : Ber. 243,1259 Gef. 243,1258 (MS).

\*) Zuordnung nicht gesichert.

### 2-(Pent-4-enylcarboxy)benzoylmalonsäure-tert-butylmethylester (22)

Eine Mischung von 1,26 g (5,34 mmol) der Carbonsäure **1a** und 3 ml Oxalylchlorid wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend überschüssiges Oxalylchlorid abdestilliert und der Rückstand mit 50 ml wasserfreiem THF aufgenommen. Parallel dazu wurde eine LDA-Lösung hergestellt (aus 1,1 g (11,1 mmol) Isopropylamin und 6,5 ml 1,6M Butyllithium-Lösung in 100 ml THF), die tropfenweise bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 940 mg (5,4 mmol) Malonsäure-tert-butylmethylester in 10 ml THF versetzt wurde. Zu diesem Gemisch wurde dann tropfenweise bei  $-78^\circ\text{C}$  das oben bereitete Säurechlorid gegeben. Nach beendeter Zugabe ließ man das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und versetzte es mit 500 ml Wasser und 200 ml 2N Salzsäure. Die Mischung wurde dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) aufgetrennt. Ausb. 1,47 g (74%) farbl. Öl. – IR (Film):  $\nu = 2978$  (m), 1724 (s, C=O), 1643 (m), 1615 (m).

### 3-Oxo-3-(pent-4-enylcarboxy)phenylpropansäuremethylester (23a)

a) Eine Lösung von 975 mg (2,64 mmol) der Tricarbonylverbindung **22** in 20 ml Dichlormethan wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einem Gemisch aus 2 ml Trifluoressigsäure und 10 ml Dichlormethan versetzt, die Mischung noch 10 min unter Kühlung und 20 min bei Raumtemperatur gerührt, mit 20 ml Dichlormethan verdünnt, mit je 50 ml Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 669 mg (80%) farbl. Öl. – IR (Film):  $\nu = 2954$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1745 (s, C=O), 1714 (s, C=O), 1438 (w), 1282 (s).

b) 1,00 g (4,3 mmol) **1a** wurde mit 3 ml Oxalylchlorid versetzt, nach einer Stunde überschüssiges Oxalylchlorid abgedampft und der Rückstand ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Eine Lösung von LDA (hergestellt aus einer Mischung von 1,1 ml (10 mmol) Diisopropylamin und 6,5 ml (10,4 mmol) einer 1,6M Lösung von Butyllithium (*n*-Hexan) in 100ml THF) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 0,50 g (6,8 mmol) Essigsäureethylester in 20 ml THF versetzt. Anschließend gab man innerhalb von 30 min eine Lösung des

oben hergestellten Säurechlorids in 50 ml THF bei  $-78^\circ\text{C}$  hinzu. Das Gemisch wurde noch 30 h bei dieser Temperatur belassen, auf  $0^\circ\text{C}$  gebracht, mit 50 ml 2N Salzsäure versetzt, nach Zusatz von 500 ml Wasser dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand durch Radialchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Ether (9/1) gereinigt. Ausb. 860 mg (69%) farbl. Öl.

### 3-Oxo-3-(pent-4-enylcarboxy)phenylpropansäureethylester (23b)

Die Verbindung wurde analog zu **23a** aus 1,0 g (4,3 mmol) des Monoesters **1a** und 550 mg (6,3 mmol) Essigsäureethylester gewonnen. Ausb. 860 mg (66%) farbl. Öl. – IR (KBr):  $\nu = 2980$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 1714–1736 (s, mehrere Banden, C=O), 1641 (m). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5$ : Ber. 304,1311 Gef. 304,1310 (MS).

### 3-Oxo-3-(pent-4-enylcarboxy)phenylpropansäure(-)menthylester (23c)

Eine Mischung aus 3,00 g (12,8 mmol) des Monoesters **1a** und 5 ml Oxalylchlorid wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend vom überschüssigen Oxalylchlorid befreit und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Eine Lösung von LDA (hergestellt aus 3,9 ml (28 mmol) Diisopropylamin und 16 ml (25,6 mmol) einer 1,6M Butyllithium-Lösung) in 200 ml wasserfreiem THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 2,54 g (12,8 mmol) Essigsäure(-)menthylester in 20 ml THF versetzt. Anschließend gab man bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb 30 min eine Lösung des oben hergestellten Säurechlorids in 100 ml THF zum Reaktionsgemisch. Das Gemisch wurde noch 3 h bei dieser Temperatur belassen, mit 100 ml 2N Salzsäure versetzt, über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, 1 l Wasser zugesetzt und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Extrakte wurden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 3,44 g (65%) farbl. Öl. – IR (Film):  $\nu = 2956$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 1732 (s, C=O), 1642 (m).

### 2-Diazo-3-oxo-3-(pent-4-enylcarboxy)phenylpropansäuremethylester (23d)

Eine Lösung von 270 mg (1mmol) des  $\beta$ -Ketoesters **23a** in 10 ml abs. Ethanol wurde bei  $-10^\circ\text{C}$  mit 1,5 ml Triethylamin und einer Lösung von 300 mg (1,5 mmol) Tosylazid in 5 ml Ethanol versetzt, das Gemisch 2 h bei  $-10^\circ\text{C}$  und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 50 ml Ether verdünnt, über Kieselgel filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) aufgetrennt. Ausb. 243 mg (82%) gelbes Öl. – IR (Film):  $\nu = 2956$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 2132 (s), 1724 (s, Ester-CO), 1642 (m, Keton-CO).

### 2-Diazo-3-oxo-3-(pent-4-enylcarboxy)phenylpropansäureethylester (23e)

a) 1,0 g (4,3 mmol) des Halbesters **1a** wurde mit 2 ml Oxalylchlorid versetzt, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, danach überschüssiges Oxalylchlorid abgetrennt, der Rückstand mit 50 ml THF aufgenommen, mit 510 mg (5 mmol) Diazoessigsäureethylester versetzt, diese Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfen-

weise unter Stickstoff mit einer LDA-Lösung (aus 500 mg (5 mmol) Isopropylamin in 20 ml THF und 3 ml (4,8 mmol) einer 1,6M Butyllithium-Lösung bereit) versetzt, nach beendeter Zugabe noch 1 h bei dieser Temperatur belassen und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde anschließend mit 300 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 455 mg (32%) gelbes Öl.

b) Die Substanz **23e** wurde nach der allgemeinen Vorschrift zur Einführung einer Diazogruppe aus 608 mg (2 mmol) der Verbindung **23b** gewonnen. Ausb. 444 mg (67%) gelbes Öl. – IR (Film):  $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2142 (s), 1723 (s, Ester-CO), 1641 (m, Keton-CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 213 nm (4,399), 262 (3,948).

**2-Diazo-3-oxo-3-(pent-4-enylcarboxy)phenylpropansäure (-)menthylester (23f)**

Die Verbindung wurde in Analogie zu **23d** durch Umsetzung von 729 mg (1,76 mmol) **23c** mit 500 mg (2,46 mmol) Tosylazid erhalten. Ausb. 704 mg (91%) gelbes Öl. – IR (Film):  $\nu = 2957 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2144 (s), 1722 (s, Ester-CO), 1692 (m, Keton-CO), 1643 (m). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 214 nm (2,687), 264 (2,293).

**2,3,4,4a,5,6-Hexahydro(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7-on-5-carbonsäuremethylester (24a)**

Die Diazoverbindung **23d** wurde nach der allgemeinen Vorschrift zersetzt. Ausb. 95% farbl. Kristalle, *F.* 136–138 °C (Pentan/Ether). – IR (KBr):  $\nu = 1757 \text{ cm}^{-1}$  (s, Ester-CO), 1702 (s, Keton-CO), 1600 (w).

**2,3,4,4a,5,6-Hexahydro(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7-on-5-carbonsäureethylester (24b)**

Eine Lösung des Diazoesters **23e** in 100 ml Ether wurde unter Stickstoff mit 20 mg Dirhodiumtetraacetat versetzt, die Mischung 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend i. Vak. auf ein Volumen von 10 ml eingeeengt, über Natriumsulfat filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 381 mg (97%) farblose Kristalle, *F.* 132–132,5 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 2942 \text{ cm}^{-1}$  (m), 1742 (s, Ester-CO), 1708 (s, Keton-CO), 1602 (m). –  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ; Ber. 302,1154 Gef. 302,1155 (MS).

**2,3,4,4a,5,6-Hexahydro(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7-on-5-carbonsäure(-)menthylester (24c, Diastereomerengemisch)**

Eine Lösung von 880 mg (2 mmol) der Diazoverbindung **23f** in 50 ml THF wurde bei –78 °C mit 10 mg Dirhodiumtetraacetat versetzt, 24 h bei dieser Temperatur belassen, danach auf Raumtemperatur erwärmt, vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Ether aufgenommen, über wenig Kieselgel filtriert, eingedampft und durch Radialchromatographie (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 619 mg (75%) farbl. Kristalle, *F.* 51–55 °C (Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1741 (s, Ester-CO), 1709 (s, Keton-CO). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$ ; Ber. 412,2250 Gef. 412,2247 (MS).

**2,3,4,4a,5,6-Hexahydro(6,11b)-epoxy-11bH-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-7-on-5-carbonsäure (24d)**

154 mg (0,53 mmol) des Methylesters **24a** wurden mit 40 ml 2N Kalilauge 3 h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 2N Schwefelsäure angesäuert und mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch Umkristallisieren aus Pentan/Ether gereinigt. Ausb. 136 mg (93%) farbl. Kristalle, *F.* 169–173 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 3411 \text{ cm}^{-1}$  (br, s, OH), 2300–3500 (br, mehrere Banden, COOH), 1726 (s, Säure-CO), 1705 (s, Keton-CO). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ; Ber. 274,0841 Gef. 274,0841 (MS).

**3-Oxo-3-(2-pent-4-ynylcarboxy)phenylpropansäure(-)menthylester (25a)**

1,00 g (4,4 mmol) des Monoesters **1c** wurde mit 5 ml Oxalylchlorid versetzt, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, vom überschüssigen Oxalylchlorid befreit und ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Eine Lösung von LDA (hergestellt aus 1,25 ml (9 mmol) Diisopropylamin und 5,5 ml (8,8 mmol) einer 1,6M Butyllithiumlösung in 50 ml THF) wurde bei –78 °C tropfenweise mit einer Lösung von 890 mg (4,45 mmol) Essigsäure(-)menthylester in 20 ml THF versetzt, anschließend bei –78 °C innerhalb 30 min die Lösung des Säurechlorids in 20 ml THF zugegeben, das Gemisch 5 h bei dieser Temperatur belassen, mit 50 ml 2N Salzsäure versetzt, auf Raumtemperatur gebracht und nach Zusatz von 300 ml Wasser dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wurde mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 1,14 g (63%) farbl. Öl,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -59,2^\circ$  (c = 1,1). – IR (Film):  $\nu = 3288 \text{ cm}^{-1}$  (br, OH), 2956 (s), 1731 (s). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$ ; Ber. 412,2250 Gef. 412,2251 (MS).

**2-Diazo-3-oxo-3-(pent-4-ynylcarboxy)phenylpropansäure (-)menthylester (25b)**

Die Verbindung wurde nach der allgemeinen Vorschrift zur Einführung einer Diazogruppe aus 713 mg (1,74 mmol) **25a** mit 450 mg (2,25 mmol) Tosylazid gewonnen. Ausb. 609 mg (83%) gelbes Öl.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -64,4^\circ$  (c = 1,1). – IR (Film):  $\nu = 3283 \text{ cm}^{-1}$  (w), 2957 (s), 2144 (s), 1721 (s, Ester-CO), 1692 (m, Keton-CO), 1643 (m).

**2,3,4,6-Tetrahydro(6,11b)-epoxy-(7,11bH)-benzo[6,7]cyclohepta[1,2-b]pyran-5-carbonsäure(-)menthylester (26, Diastereomerengemisch)**

Eine Lösung von 182 mg (0,41 mmol) der Diazoverbindung **25b** in 100 ml THF wurde unter Stickstoff bei –78 °C zu einer Lösung von 10 mg Dirhodiumtetraacetat in 10 ml THF getropft, 24 h bei dieser Temperatur belassen, danach auf Raumtemperatur gebracht, vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Ether aufgenommen und durch Radialchromatographie an Kieselgel (Pentan/Ether = 9/1) gereinigt. Ausb. 47 mg (28%) farblose Kristalle vom *F.* 69–75 °C (Ether/Pentan), die aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als ein 1:1-Gemisch der diastereomeren Verbindungen **26** identifiziert wur-

den. – IR (KBr):  $\nu = 2956$  (m), 1742 (s, Ester-CO), 1706 (s, Keton-CO), 1600 (w). –  $C_{25}H_{30}O_5$ : Ber. 410,2093 Gef. 410,2090 (MS).

## Literatur

- [1] 2. Mitt.: C. Plüg, W. Friedrichsen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1996**, 1035
- [2] a) J. B. Hendrickson, J. S. Farina, J. Org. Chem. **45** (1980) 3359; b) J. B. Hendrickson, J. S. Farina, J. Org. Chem. **45** (1980) 3363; c) P. G. Sammes, L. J. Street, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1983**, 1261; d) P. G. Sammes, R. J. Whitby, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1987**, 195
- [3] Über eine intramolekulare Cycloaddition eines Benzopyryliumolates vom Typ **3** wurde bereits von A. Padwa *et al.* berichtet [4]
- [4] a) A. Padwa, S. P. Carter, H. J. Nimmesgern, J. Org. Chem. **51** (1986) 1157; b) A. Padwa, S. P. Carter, H. J. Nimmesgern, P. D. Stull, J. Am. Chem. Soc. **110** (1988) 2894
- [5] Vorläufige Mitteilung: C. Plüg, W. Friedrichsen, Tetrahedron Lett. **33** (1992) 7509
- [6] Übersichten: a) A. Padwa, A. M. Schoffstall, in Advances in Cycloaddition (Ed. D. P. Curran), Vol. 2, JAI Press, Greenwich, Connecticut 1990, S. 1; b) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, Chem. Rev. **91** (1991) 263
- [7] K. Ueda, T. Ibata, M. Takebayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45** (1972) 2779
- [8] Weitere Arbeiten über Pyryliumolate: a) K. S. Feldman, Tetrahedron Lett. **29** (1983) 5585; b) S. M. Bromidge, P. G. Sammes, L. J. Street, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I **1985**, 1725; c) A. Lupi, M. Patomia, F. Arcamone, Gazz. Chim. Ital. **120** (1990) 277; d) B. J. McBride, M. E. Garst, Tetrahedron **49** (1993) 2839; e) P. A. Wender, H. Y. Lee, R. S. Wilhelm, P. D. Williams, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 8954; f) P. A. Wender, H. Kogen, H. Y. Lee, J. D. Munger jr., R. S. Wilhelm, P. D. Williams, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 8957; g) P. A. Wender, F. E. McDonald, Tetrahedron Lett. **31** (1990) 3691; h) P. A. Wender, F. E. McDonald, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 4956; i) P. A. Wender, J. L. Mascarenas, J. Org. Chem. **56** (1991) 6267; j) T. Ibata, H. Nakamo, H. Tamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **65** (1992) 1362; W. Bauta, J. Booth, M. E. Bos, M. DeLuca, L. Diorazio, T. Donohoe, N. Magnus, P. Magnus, J. Mendoza, P. Pye, J. Tarrant, S. Thom, F. Ujjainwalla, Tetrahedron Lett. **36** (1995) 5327
- [9] a) F. C. McGrewund, A. Adams, J. Am. Chem. Soc. **59** (1937) 1497; b) E. L. Eliel, A. W. Burgstahler, J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 2251
- [10] Der Monoester **1f** konnte in befriedigender Ausbeute nur in Chloroform als Lösungsmittel erhalten werden.
- [11] Wie bereits von Zelinsky beobachtet [12], zerfallen Phthalestermonochloride bei längerem Erhitzen in Phthalsäureanhydrid und Alkylchlorid; orientierende Vorversuche zeigten, daß man bei der Umsetzung von **1** zu dem Säurechlorid bei einer Reaktionszeit von 1 h optimale Ausbeuten erhält.
- [12] N. Zelinsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20** (1887) 1010
- [13] a) B. Eistert, Neue Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 399; b) M. Regitz, Synthesis **1972**, 351
- [14] Bei der Filtration der etherischen Lösung von **2c** über Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe IV wurde in 83% Ausbeute 2-Diazoindan-1,3-dion [15] erhalten; möglicherweise ist dieses Verfahren verallgemeinerungsfähig.
- [15] M. Regitz, G. Heck, Chem. Ber. **97** (1964) 1482
- [16] P. Legzdins, R. W. Mitchell, G. L. Rempel, J. D. Rudzick, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., A **1970**, 3322
- [17] Andere Übergangsmetallkatalysatoren (Palladium(II) acetylacetonat, Kupfer(II)[(1*S*,9*S*)-5-cyano-1,9-bis-(methoxycarbonyl)semicorrin]) [18] haben sich weniger bewährt.
- [18] a) H. Fritsch, U. Leutegger, A. Pfaltz, Helv. Chim. Acta **71** (1988) 1541; b) H. Fritsch, U. Leutegger, A. Pfaltz, Helv. Chim. Acta **71** (1988) 1553; c) A. Pfaltz, Bull. Chim. Soc. Belg. **99** (1990) 729
- [19] a) J. J. P. Stewart, in Reviews in Computational Chemistry (Ed.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publ. New York, 1990, S. 45; b) M. C. Zerner, in Reviews in Computational Chemistry (Ed.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Vol. 2, VCH Publ. New York 1990, S. 313
- [20] Es wurde das Programmsystem MOPAC, Version 6.0 verwendet: QCMP 113, QCPE Bulletin **12** (1992) 72
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405090 angefordert werden
- [22] W. R. Roush, in Advances in Cycloaddition (Ed. D. P. Curran) Vol. 2, JAI Press, Greenwich, Connecticut 1990, S. 91
- [23] T. Ibata, J. Tayoda, M. Sawada, Y. Takai, T. Tonaka, Tetrahedron Lett. **29** (1988) 317
- [24] Der Grundkörper, das Oxiren, scheint nach RHF-Rechnungen ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darzustellen [25, 26]
- [25] a) J. E. Fowler, J. M. Galbraith, G. Vacek, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 9311; b) A. P. Scott, R. H. Nobes, H. F. Schaefer III, L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 10159; c) E. J. P. Malar, Tetrahedron **52** (1996) 4709
- [26] Diese Ergebnisse stimmen bemerkenswerterweise auch mit MP2- und Dichtefunktionalrechnungen [27, 28] überein. Man findet (MP2/6-311G<sup>\*\*</sup>):  $r(\text{C-C}) = 1.277 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C-O}) = 1.504 \text{ \AA}$ ,  $\omega(\text{C-C-O}) = 64.89^\circ$ ,  $E = -152.09517 \text{ a.u.}$  und (B3LYP/6-311G<sup>\*\*</sup>):  $r(\text{C-C}) = 1.262 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C-O}) = 1.503 \text{ \AA}$ ,  $\omega(\text{C-C-O}) = 65.17^\circ$  und  $E = -152.51180 \text{ a.u.}$  Allerdings handelt es sich bei diesen Geometrien in beiden Fällen – im Gegensatz zu den RHF/6-311G<sup>\*\*</sup>-Optimierungen – nicht um Minima, sondern um Übergangszustände (NIMAG = 1)
- [27] a) J. M. Seminario, P. Politzer, Modern Density Functional Theory, Elsevier, Amsterdam **1995**; b) R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford 1989
- [28] Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem

- GAUSSIAN 94 durchgeführt: GAUSSIAN 94 (Revision D.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA 1995
- [29] a) E. F. Ullman, J. E. Milks, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 1315; b) E. F. Ullman, W. A. Henderson, J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 5050
- [30] Dies steht im Einklang mit Beobachtungen an Benzotropolonen: J. W. Cook, A. R. M. Gibb, R. A. Raphael, A. R. Sommerwille, J. Chem. Soc. **1952**, 603
- [31] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405091 angefordert werden.
- [32] UV-Spektren von Benzotropolonen: G. L. Buchanan, J. Chem. Soc. **1954**, 1060
- [33] Siehe dazu: a) M. W. Rathke, J. Deitch, Tetrahedron Lett. **1971**, 2953; b) M. W. Louge, J. Org. Chem. **39** (1974) 3455; c) D. F. Taber, P. B. Decker, M. D. Goul, J. Am. Chem. Soc. **107** (1987) 7488
- [34] a) M. Regitz, J. Hocker, A. Liedhegener, Org. Synth. **48** (1968) 36; b) M. Regitz, Angew. Chem. **79** (1967) 786, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6** (1967) 733; b) M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert, G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690** (1965) 125
- [35] C. J. Moody, R. J. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1989**, 721
- [36] L. A. Brooks, H. R. Snyder, Org. Synth., Coll. Vol. **3** (1955) 698
- [37] G. Eglinton, E. H. R. Jones, M.C. Whiting, J. Chem. Soc. **1952**, 2873
- [38] F. B. LaForge, N. Green, W. A. Gersdorff, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 3707
- [39] L. Crombie, J. Gold, S. H. Harper, J. Stokes, J. Chem. Soc. **1956**, 126
- [40] J. N. Ashby, R. F. Collins, M. Davies, N. E. Sirett, J. Chem. Soc. **1959**, 897
- [41] A. Schöning, Dissertation Universität Kiel 1989
- [42] a) H. Meyer, Monatsh. Chem. **22** (1901) 577; b) W. Ried, K. H. Bönninghausen, Liebigs Ann. Chem. **639** (1961) 56
- [43] G. B. Butler, G. D. Price, J. Org. Chem. **24** (1959) 1092
- [44] In [43] wird eine Ausbeute von 37,5% angegeben.
- [45] Autorenkollektiv, Organikum, 17. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1988
- [46] C. Raha, Org. Synth. **33** (1953) 20
- [47] a) H. J. Backer, J. D. H. Homan, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **58** (1939) 1048; b) C. R. Hauser, R. Levine, R. F. Kibler, J. Am. Chem. Soc. **68** (1946) 26
- [48] D. Pflieger, B. Muckensturm, Tetrahedron **43** (1989) 2031
- [49] E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1954**, 3208

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. W. Friedrichsen  
Institut für Organische Chemie  
Universität Kiel  
D-24098 Kiel