

Enolether, XV¹⁾

Synthese und Struktur von [n](2.4)Phloroglucinophanen

*Karl-Heinz Schönwälder²⁾, Petra Kollat, John J. Stezowski
und Franz Effenberger**

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 2. Dezember 1983

Enolether cyclischer Ketone **1** reagieren mit Malonyldichlorid (**2**) in Ether unter zweifacher Acylierung zu [n](2.4)Phloroglucinophanen bzw. deren Tautomeren oder Derivaten (Acetale, Ether); nach nichtwäßriger Aufarbeitung resultieren die Bicyclen **5**, **6**, nach wäßriger Aufarbeitung die Bicyclen **7**–**10**. Die unterschiedliche Produktbildung läßt sich mit den Kenntnissen der Struktur- und Bindungsverhältnisse in ungesättigten bicyclischen Systemen bzw. Metacyclophanen plausibel deuten. Aus der nachgewiesenen benzoiden Struktur der tautomeriefähigen Metacyclophane **9f** und **10g** ist zu folgern, daß auch noch [8]- bzw. [7]Metacyclophane relativ spannungsfrei sind. Mittels ¹⁸O-Markierung konnte für die Etherspaltung am Beispiel der Methylarylether **6d** und **6h** ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus nachgewiesen werden. Für die Verbindungen **7b**, **d** und **10h** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Enol Ethers, XV¹⁾

Synthesis and Structure of [n](2.4)Phloroglucinophanes

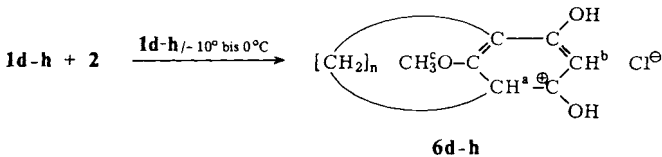
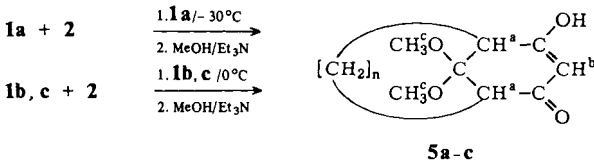
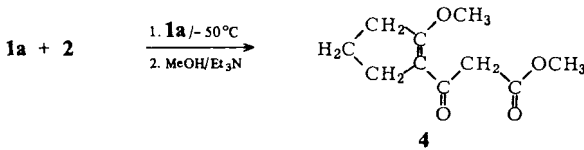
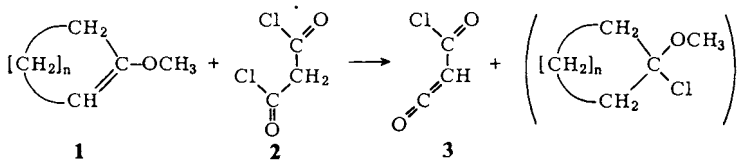
Enol ethers of cyclic ketones **1** react with malonyl dichloride (**2**) in ether by double acylation to yield [n](2.4)phloroglucinophanes, their tautomers or derivatives (acetals, ethers) resp.; after non aqueous workup the bicyclic compounds **5**, **6**, after workup in water the bicyclic compounds **7**–**10** resulted. The different product formation can be explained by the known relations of structure and binding for unsaturated bicyclic systems and metacyclophanes, resp. From the benzoic structures of the metacyclophanes **9f** and **10g** it can be concluded, that even [8]- and [7]metacyclophanes are relatively free of strain. For the cleavage of the methyl aryl ethers **6d** and **6h** an addition elimination mechanism could be established with H₂¹⁸O. Crystal structure determinations were carried out for **7b**, **d** and **10h**.

In der vorstehenden Arbeit^{1a)} haben wir eine neue Synthese von Phloroglucin bzw. Phloroglucinderivaten, ausgehend von Ketonenolethern durch Umsetzung mit Malonyldichlorid beschrieben. Diese cyclisierende Diacylierung läßt sich auch auf Enolether cyclischer Ketone anwenden, wobei [n](2.4)Phloroglucinophane bzw. deren Tautomere oder Derivate (Acetale, Ether) entstehen, worüber in der vorliegenden Arbeit berichtet wird. Aufgrund der Tautomeriemöglichkeiten sowie der Ringspannungen in den bicyclischen Phloroglucinophanen waren interessante Rückschlüsse auf Struktur und Reaktionsverhalten von Metacyclophanen in Abhängigkeit von der Ringgröße zu

erwarten, was durch die nachstehend angeführten Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Die Produktbildung bei der Acylierung der cyclischen Enolether **1** mit Malonyldichlorid (**2**) wird von den Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsmethoden sowie von den Spannungsverhältnissen in den entstehenden Metacyclophanen stark beeinflusst (Formelschema 1 und 2). So erhielten wir aus 1-Methoxycyclopenten (**1a**) und **2** bzw. dem durch HCl-Abspaltung primär entstehenden Ketencarbonylchlorid (**3**) (s. nachstehend) nach 18 h Reaktionsdauer bei -50°C in Diethylether nach Zugabe von Methanol und Neutralisieren mit Triethylamin das Monoacylierungsprodukt **4** (Ausb. 61%), während bei einer Erhöhung der Temperatur auf -30°C und analoger Aufarbeitung das bicyclische Dimethylacetal **5a** (Ausb. 15%) resultierte. Die Umsetzungen von 1-Methoxycyclohexen (**1b**) sowie 1-Methoxycyclohepten (**1c**) mit **2** in Diethylether führten bei 0°C und Aufarbeiten mit Methanol/Triethylamin zu den Dimethylacetalen **5b** (Ausb. 44%) und **5c** (Ausb. 48%). Umsetzungen der höhergliedrigen Ketonenolether **1d-h** mit **2** in Diethylether bei -10 bis 0°C ergaben die Metacyclophanether-Hydrochloride **6**.

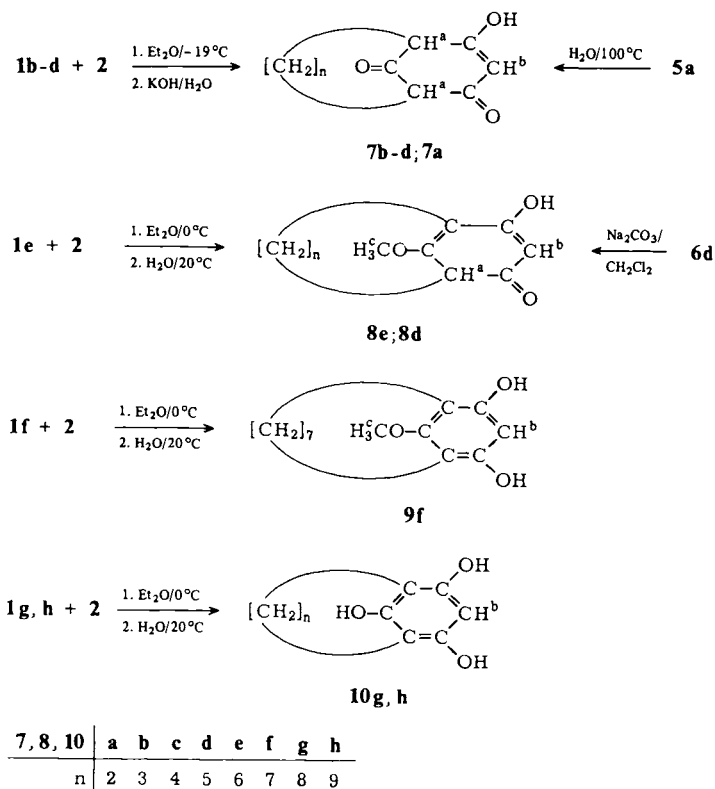
Formelschema 1



1, 5, 6	a	b	c	d	e	f	g	h
n	2	3	4	5	6	7	8	9

Neben der Aufarbeitung mit Methanol/Triethylamin bzw. der Isolierung der Reaktionsprodukte aus dem etherischen Reaktionsmedium als Hydrochloride haben wir auch wäßrig bzw. wäßrig-alkalisch aufgearbeitet. Ausgehend von den Enolethern **1b–d** wurden nach der Umsetzung mit **2** in Ether bei -19°C und Zugabe von wäßriger Kalilauge die Phloroglucinophane **7b–d** erhalten, die als tautomere Cyclohexendione vorliegen (s. Tabelle 1 und Formelschema 2). Die Umsetzung von **1a** unter vergleichbaren Bedingungen ergab ein nicht auftrennbares Produktgemisch, das jedoch kein **7a** enthält; letzteres wird aus dem Acetal **5a** durch Kochen mit Wasser in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. Umsetzungen der höhergliedrigeren Ketonenol-ether mit $n = 6-9$ ergaben nach wäßriger Aufarbeitung die Phloroglucinophane **8e**, **9f** und **10g, h**, während das Phloroglucinophan **8d** mit $n = 5$ nur aus dem Hydrochlorid **6d** durch Umsetzung mit wasserfreiem Natriumcarbonat in Dichlormethan ent-stand.

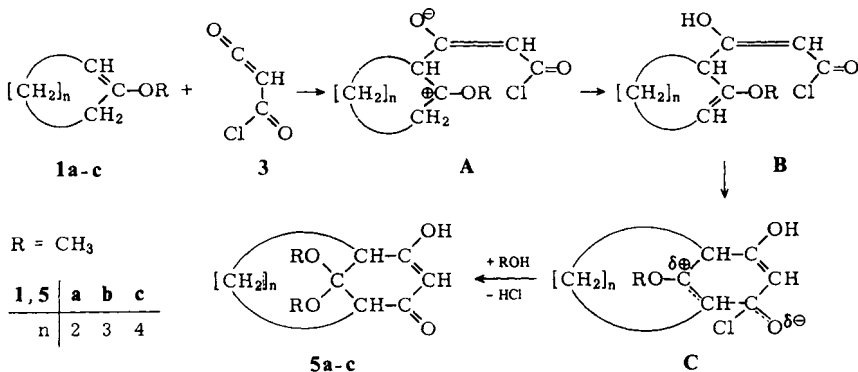
Formelschema 2



Der Reaktionsablauf der Acylierung von Enolethern cyclischer Ketone **1** mit Malonyldichlorid (**2**) zu bicyclischen Verbindungen kann wie in der vorstehenden Arbeit^{1a)} über eine primäre Chlorwasserstoffabspaltung aus **2** zum Ketencarbonylchlorid (**3**) gedeutet werden. Dieses kann dann – wie in Formelschema 3 am Beispiel

der Umsetzung von **1a-c** gezeigt – mit dem im Überschuß vorliegenden Ketonenolether **1** über einen elektrophilen Angriff zu einer dipolaren Zwischenstufe **A** weiterreagieren; nach Umprotonierung zu **B** erfolgt dann der acylierende Ringschluß zum Bicyclus.

Formelschema 3



Die beobachtete Produktbildung kann mit den Kenntnissen über die Struktur-, Bindungs- und Energieverhältnisse in ungesättigten bicyclischen Systemen einerseits und in Metacyclophanen andererseits plausibel gedeutet werden:

Wie bereits vorstehend erwähnt, werden bei den Umsetzungen der Ketonenolether **1a-h** mit **2** in Diethylether und nichtwäßriger Aufarbeitung in Abhängigkeit von der Ringgröße drei unterschiedliche Reaktionsprodukte, nämlich **4**, **5** und **6** erhalten (Formelschema 1). Die Bildung der Verbindungen **5** und **6** steht mit neueren Befunden über die Gültigkeit der Bredtschen Regel³⁻⁵⁾, die in ihrer ursprünglichen Form Doppelbindungen an Brückenkopf atomen verbot³⁾, in voller Übereinstimmung. Bei Anwendung des von *Fawcett* postulierten Stabilitätsparameters⁴⁾ sollte die Grenze einer isolierbaren Verbindung mit Doppelbindung am Brückenkopf atom in den von uns untersuchten Beispielen bei den Bicyclen mit $n \geq 5$ liegen. Diese Voraussage trifft, wie die Beispiele in Formelschema 1 zeigen, weitgehend zu. Aus den Ketonenolethern **1a-c** werden die Dimethylacetale **5a-c** ($n = 2-4$) erhalten, die keine Doppelbindung am Brückenkopf aufweisen, während die Enolether **1d-h** die Bicyclen **6d-h** ($n = 5-9$) mit einer Doppelbindung am Brückenkopf liefern. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den von *Wiseman*^{5a-c)} aufgestellten Stabilitätskriterien für Ringsysteme mit *trans*-Doppelbindung überein, wo als kleinster, isolierbarer Ring das *trans*-Cycloocten angegeben wird^{5a-c)}. Die Acetale **5a-c** sind bezüglich der Verknüpfung beider Ringe spannungsfrei, wie auch aus den Röntgenstrukturdaten des entsprechenden Cyclohexendions **7b** (s. nachstehend) hervorgeht. Es ist deshalb überraschend, daß **5a** im Vergleich zu **5b, c** – wenn überhaupt – nur in sehr schlechter Ausbeute entsteht. Da die Stabilitäten der Endprodukte **5a-c** nicht der Grund für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Edukte **1a-c** sein können, nehmen wir an, daß die Übergangszustände dafür entscheidend sind. Die in Formelschema 3 angeführten Teilschritte der zweifachen Acylierung der Ketonenolether **1** mit **3** zeigen, daß die Erstacylierung unabhängig von

der Ringgröße der Ketonenolether **1** erfolgen kann, daß aber bei Annahme eines frühen Übergangszustandes (**C** in Formelschema 3) für die Zweitacylierung partieller Doppelbindungscharakter im Enolether anzunehmen ist, was gleichbedeutend mit einer partiellen Doppelbindung am Brückenkopfatom im entstehenden Bicyclus ist. Für $n = 3$ bzw. $n = 4$ würde sich dabei eine *trans*-Cyclohexen- bzw. *trans*-Cyclohepten-Struktur ergeben, die als kurzlebige Zwischenstufen bzw. Übergangszustände – in Übereinstimmung mit den Literaturangaben^{4c,6)} – als nicht ungewöhnlich angenommen werden können. Bei $n = 2$ wird die Spannungsenergie jedoch offensichtlich zu groß, so daß die Zweitacylierung weitgehend unterbleibt und als Hauptprodukt die monoacylierte Verbindung **4** isoliert wird. Diese Abhängigkeit der Produktbildung von der Ringgliederzahl n sowie der Übergang zur benzoiden Struktur mit zunehmender Ringgröße wird auch bei den Umsetzungen von **1** mit **2** in Ether bei -19 bis 0°C und wäßriger bzw. wäßrig-alkalischer Aufarbeitung beobachtet (Formelschema 2).

Aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ und CD_3CN geht hervor, daß die Hydrochloride **6** unter diesen Bedingungen als σ -Komplexe vorliegen, die freien Verbindungen als Cyclohexendione **7b–d** und/oder als Cyclohexadienone **8d, e**, während die freien Phloroglucinophane **9f, 10g, h** die H-Protonensignale der benzoiden Struktur zeigen (Tab. 1 sowie Formelschema 1 und 2). Für **10h** wird die weitgehende Planarität im Aromatenteil außerdem durch Röntgenstrukturanalyse (siehe nachstehend) bewiesen.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der $[n](2,4)$ -Phloroglucinophane **5–10**

Verbindung ^{a)}	n	δ (ppm, TMS int. Standard) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$		
		H ^a	H ^b	H ^c
5a	2	3.2 (m, 2H)	5.54 (s, 1H)	3.07 (s, 3H) 3.11 (s, 3H)
5b	3	2.62 (t, 2H)	5.37 (s, 1H)	3.02 (s, 3H) 3.11 (s, 3H)
5c	4	2.80 (t, 2H)	5.30 (s, 1H)	3.03 (s, 3H) 3.20 (s, 3H)
6d	5	3.87 (s, 1H)	6.16 (s, 1H)	4.04 (s, 3H)
6e^{b)}	6	3.92 (s, 1H)	6.45 (s, 1H)	4.02 (s, 3H)
6f^{c)}	7	3.93 (s, 1H)	6.23 (s, 1H)	3.58 (s, 3H)
6g^{c)}	8	3.90 (s, 1H)	6.17 (s, 1H)	3.47 (s, 3H)
6h^{c)}	9	3.93 (s, 1H)	6.20 (s, 1H)	3.48 (s, 3H)
7a	2	3.0–3.15 (s, 2H)	5.45 (s, 1H)	–
7b	3	2.95 (t, 2H)	5.66 (s, 1H)	–
7c	4	3.14 (t, 2H)	5.53 (s, 1H)	–
7d	5	3.0 (t, 2H)	5.73 (s, 1H)	–
8d	5	3.54 (t, 1H)	5.43 (s, 1H)	3.81 (s, 3H)
8e	6	3.58 (t, 1H)	5.46 (s, 1H)	3.82 (s, 3H)
9f	7	–	6.19 (s, 1H)	3.58 (s, 3H)
10g	8	–	6.0 (s, 1H)	–
10h	9	–	6.0 (s, 1H)	–

a) Bezeichnung der Protonen H^a, H^b, H^c s. Formelschema 1 und 2. – b) 300-MHz-Spektrum in CD_3CN . – c) 80-MHz-Spektrum.

Neben der von der Ringgröße abhängigen Struktur der von uns dargestellten Bicyclen war auch die Stabilität und der Spaltungsmechanismus der erhaltenen Methylether von Interesse. Von den Methylethern der Verbindungstypen **6** lassen sich **6d**, **6g** und **6h** bereits mit Wasser leicht zu den Hydroxyverbindungen **7d**, **10g** und **10h** spalten, während in **6e** und **6f** eine Etherabspaltung auch unter drastischen Bedingungen (48 h Rühren mit konz. Bromwasserstoffsäure bei Raumtemperatur) nicht erfolgt. Am Beispiel von **6d** und **6h** konnten wir mit $H^{18}OH$ eindeutig nachweisen, daß – im Gegensatz zu der normalen Spaltung phenolischer Methylether, die unter *O*-Protonierung und anschließender S_N2 -Reaktion⁷⁾ abläuft – eine Protonierung am aromatischen Ring erfolgt mit anschließender Addition von $H^{18}OH$ an das C-Atom, das die Methoxygruppe trägt. Dieser Mechanismus der Methyletherspaltung wurde bereits früher für Phloroglucinmethylether vorgeschlagen, jedoch nicht nachgewiesen⁸⁾.

Die massenspektroskopische Untersuchung des bei der Hydrolyse von **6d** mit $H^{18}OH$ frei werdenden Methanols ergab, daß ausschließlich $CH_3^{16}OH$ vorliegt, d. h. ein nucleophiler Angriff von $H^{18}OH$ an der Methoxygruppe von **6d** kann ausgeschlossen werden. Außerdem zeigte ein Kontrollversuch, daß die bei der Hydrolyse von **6d** entstehende Hydroxyverbindung **7d** mit $H^{18}OH$ unter den Bedingungen der Hydrolyse keine Austauschreaktion eingeht^{*)}.

Entscheidend für den Ablauf der Etherspaltung der Verbindungen **6** über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist die bevorzugte C-Protonierung unter Bildung von Wheland-Zwischenstufen, die leichter eine Addition zu Cyclohexadien-Derivaten eingehen als eine Entmethylierung nach einem S_N2 -Mechanismus. Im Falle der Verbindungen **6e** und **6f** ist der Additionsschritt offensichtlich sterisch gehindert.

Röntgenstrukturanalysen^{**)}

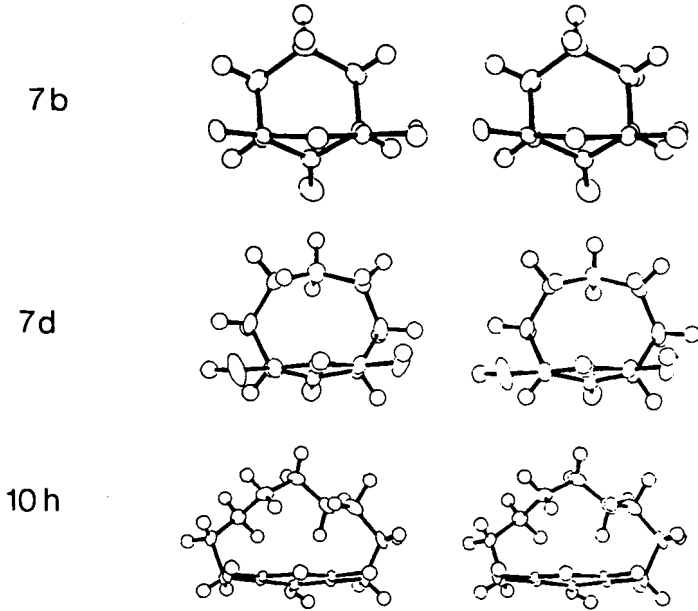
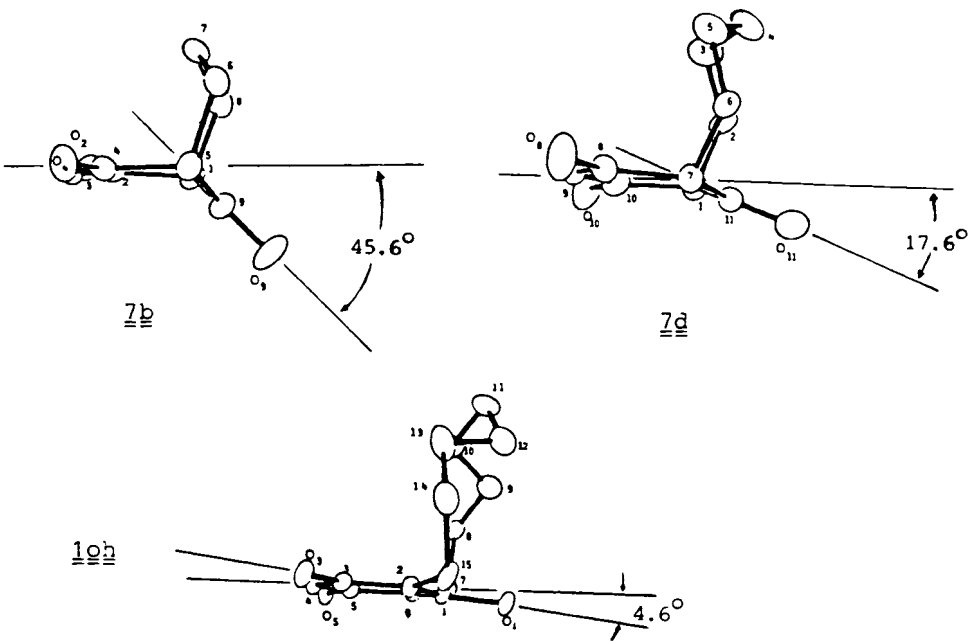
Die besonderen Eigenschaften der von uns hergestellten Bicyclen – wie z. B. ihre unterschiedliche Reaktionsfähigkeit in Abhängigkeit von der Brückenlänge – lassen sich mit ihrer Struktur erklären, so daß wir für einige Verbindungen (**7b**, **7d** und **10h**) die genauen Bindungsverhältnisse untersucht haben.

Die angeführten Verbindungen lassen sich dann als Metacyclophane betrachten, wenn intakte, d. h. planare aromatische Systeme vorliegen, was durch Röntgenstrukturanalysen entschieden werden kann. Die jeweilige Spannungsenergie der Verbindungen kann mit Hilfe von Bindungslängen und -winkeln abgeschätzt werden, wobei einmal die in erster Näherung als Cycloalkane auffaßbare Brücke berücksichtigt werden muß, zum anderen der 6-gliedrige Cyclus.

Für die untersuchten Verbindungen **7b**, **7d** und **10h** sind in Tab. 2 die Daten für die Charakterisierung der Kristallstrukturbestimmungen, in den Tabellen 3a, 4a und 5a die Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren für die C- und O-Atome, in den Tabellen 3b, 4b und 5b die Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome und in Tabelle 6 einige relevante, mit Hilfe der Methode der kleinsten Ab-

*) Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *Peter Bäuerle* für die Durchführung dieser Versuche.

***) Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50650, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1a. Stereoskopische Projektionen der Moleküle **7b**, **7d** und **10h**Abb. 1b. Seitenansichten der Moleküle **7b**, **7d** und **10h**

standsquadrate berechnete Ebenen zusammengestellt. Stereoskopische Projektionen der Moleküle **7b**, **7d** und **10h** sind in Abb. 1a, ihre Seitenansichten in Abb. 1b dargestellt.

Tab. 2. Kristallographische Daten für **7b**, **7d**, **10h**^{a,b)}

	7b ^{c)}	7d ^{d)}	10h ^{e)}
Kristallgröße	0.3 × 0.5 × 0.8 mm	0.2 × 0.4 × 0.7 mm	0.2 × 0.3 × 0.5 mm
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	8	8	8
<i>T</i>	ca. 120 K	ca. 120 K	ca. 120 K
<i>a</i>	666.69(5) pm	1333.34(11) pm	2890.1(4) pm
<i>b</i>	1174.93(12) pm	669.08(5) pm	730.6(1) pm
<i>c</i>	2045.43(13) pm	2236.20(24) pm	1372.3(2) pm
β	92.517(6)°	101.028(6)°	98.50(1)°
Anzahl der 2 Θ -Werte	87	39	44
Winkelbereich der 2 Θ -Werte	38.00 – 50.80	26.88 – 40.76	28.82 – 53.19
Formel pro asymm. Einheit	C ₁₈ H ₂₀ O ₆	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ × H ₂ O
Intensitätsdatensatz			
2 Θ_{\max}	70°	60°	60°
Scanbereich	0.75°	0.80°	0.85°
Scangeschwindigkeit	3.0 – 24.0°/min	2.0 – 24.0°/min	2.0 – 24.0°/min
Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	7031	2863	4110
Zahl der beobachteten Reflexe	5226	2179	3271
Verfeinerung			
Zahl der Variablen	297	187	268
Zahl der verwendeten Reflexe	6275	2863	3754
<i>R</i>	0.004	0.059	0.076
<i>R_w</i>	0.058	0.057	0.129
Sigma	0.86	0.89	1.09

^{a)} Alle kristallographischen Messungen wurden mit einem mit Tieftemperatureinrichtung (SYNTEX LT-1) ausgerüsteten computergesteuerten SYNTEX P 1-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung von monochromatisierter Mo-*K*_α-Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus den 2 Θ -Werten von automatisch zentrierten Reflexen mit Hilfe der kleinsten Fehlerquadrate⁹⁾ bestimmt. Die Daten wurden im ω -Scan-Modus gemessen und einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterworfen. – ^{b)} Zur Verfeinerung wurden zusätzlich zu den beobachteten Reflexen diejenigen unbeobachteten Reflexe benützt [Kriterium $I < 3.0\sigma(I)$], deren berechnete Intensität größer war als der Schwellenwert. – ^{c)} Umkristallisiert aus Ethylacetat/*m*-Xylol. – ^{d)} Umkristallisiert aus *m*-Xylol. – ^{e)} Umkristallisiert aus Acetonitril/Wasser.

4-Hydroxybicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (**7b**)

Die in Tab. 6 aufgeführten Daten zeigen, daß die Ebenen A (C¹, C², C³, C⁴, C⁵, O², O⁴) und B (C¹, C⁹, C⁵, O⁹) der Moleküle I und II Winkel von 135.4° und 134.4° einschließen.

Eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse und der Vergleich mit dem spannungsfreien Cyclohexan (C–C-Abstand = 152.8 pm, C–C-Winkel = 111.5°)¹⁰⁾ zeigt, daß der Cyclohexanon-Teil von **7b** aufgrund der Bindungslängen und -winkel in einer

Sessel-Konformation als spannungsfreies System vorliegt. Die von uns beobachteten Mittelwerte betragen für den C–C-Abstand 153.1 (Molekül I) und 153.4 pm (Molekül II), für die C–C–C-Winkel 110.1 (Molekül I) und 110.3° (Molekül II) (s. Abb. 2).

Der Cyclohexendion-Teil der Verbindung **7b** zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der Bindungslängen und -winkel mit einem cyclischen Diketon, wie z. B. dem Dimedon¹¹⁾ (s. Abb. 2). Nach diesen Befunden muß **7b** spannungsfrei und nicht aromatisch sein.

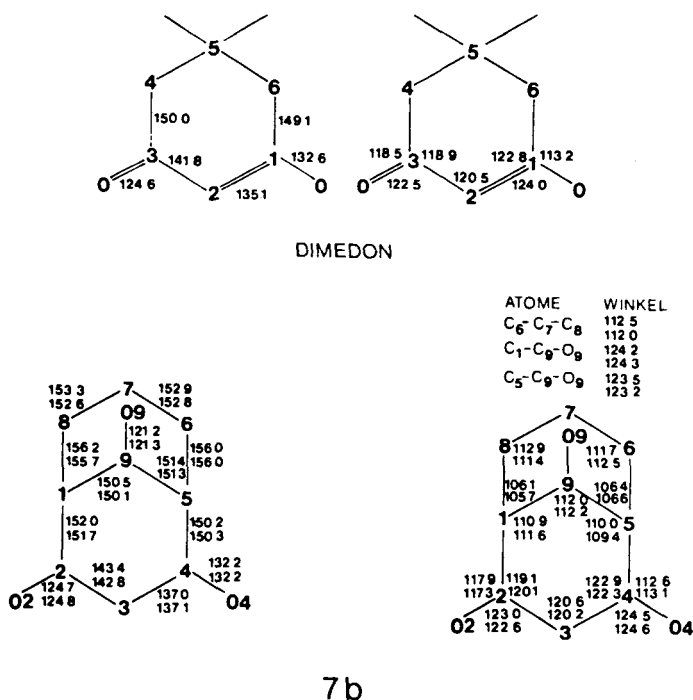


Abb. 2. Bindungslängen (pm, $\sigma < 0.3$ pm) und Bindungswinkel ($^\circ$, $\sigma < 0.2^\circ$) von Dimedon¹¹⁾ und 4-Hydroxybicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (**7b**)

10-Hydroxybicyclo[5.3.1]undec-9-en-8,11-dion (**7d**)

Der Cyclooctanon-Teil von **7d** nimmt nach der Röntgenstrukturanalyse annähernd die Sessel-Sessel-Konformation ein (s. Abb. 1b). Von den bekannten Konformationsmöglichkeiten des Cyclooctans unterscheidet sich die energieärmste Sessel-Boot-Konformation nur um ca. 2 kcal/mol von der Sessel-Sessel-Konformation¹²⁾. Ein Vergleich der von uns für **7d** bestimmten C–C-Bindungslängen und C–C–C-Bindungswinkel (s. Abb. 3) zeigt, daß – mit Ausnahme des Bereichs um das Brückenkopfatom – diese Werte mit den entsprechenden Daten der stabilsten Konformationen des Cyclooctans in etwa übereinstimmen. Der zweite Teil von **7d** ist analog dem von **7b**. Die jeweils gleichen Bindungsabstände von C⁸–C⁹ und C⁹–C¹⁰ (139.2 bzw. 138.9 pm) und die von

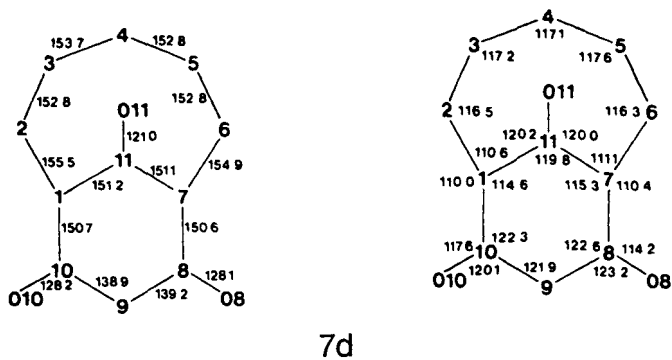
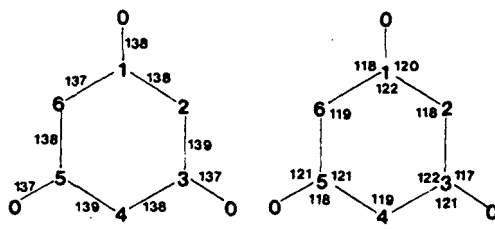


Abb. 3. Bindungslängen (pm, $\sigma < 0.2$ pm) und Bindungswinkel ($^\circ$, $\sigma < .01^\circ$) von 10-Hydroxy-bicyclo[5.3.1]undec-9-en-8,11-dion (7d)



PHLOROGLUCIN

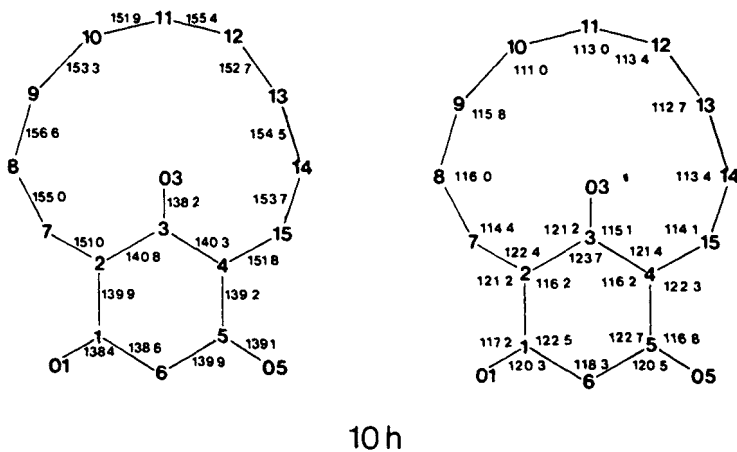


Abb. 4. Bindungslängen (pm, $\sigma < 0.3$ pm) und Bindungswinkel ($^\circ$, $\sigma < 0.2^\circ$) von Phloroglucin¹³⁾ und [9](2.4)Phloroglucinophan (10h)

Tab. 3a, 4a, 5a. Koordinaten in Bruchteilen der Zellkanten (mit geschätzten Standardabweichungen) und anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} für C- und O-Atome von **7b**, **7d** und **10h**.Die Parameter U_{ij} beziehen sich auf den Ansatz

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^* + U_{22}k^2b^* + U_{33}l^2c^* + U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

7b	Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
	C(3A)	.5540 (1)	.40602 (7)	.18137 (4)	.0197 (4)	.0178 (3)	.0217 (4)	.0009 (3)	-.0002 (3)	-.0029 (3)
	C(2A)	.6978 (1)	.34048 (7)	.21897 (4)	.0205 (3)	.0147 (3)	.0203 (3)	-.0002 (3)	.0051 (3)	.0021 (3)
	O(2A)	.7875 (1)	.25756 (6)	.19577 (3)	.0322 (3)	.0173 (3)	.0251 (3)	.0064 (3)	.0075 (3)	.0019 (2)
	C(1A)	.7518 (1)	.32781 (8)	.28935 (4)	.0283 (4)	.0202 (4)	.0182 (3)	.0039 (3)	.0028 (3)	.0037 (3)
	C(9A)	.5948 (1)	.44789 (8)	.31726 (4)	.0289 (4)	.0233 (4)	.0192 (4)	.0006 (3)	.0074 (3)	.0007 (3)
	O(9A)	.5291 (2)	.43593 (8)	.37121 (4)	.0598 (6)	.0389 (4)	.0266 (4)	.0048 (4)	.0229 (4)	.0050 (3)
	C(5A)	.5424 (1)	.54812 (8)	.27327 (4)	.0251 (4)	.0204 (4)	.0189 (3)	.0047 (3)	.0029 (3)	-.0022 (3)
	C(4A)	.4813 (1)	.50559 (7)	.20598 (4)	.0175 (3)	.0199 (3)	.0211 (3)	.0025 (3)	.0007 (3)	-.0017 (3)
	O(4A)	.3573 (1)	.57529 (6)	.17349 (4)	.0261 (3)	.0266 (3)	.0252 (3)	.0101 (3)	-.0046 (3)	-.0040 (3)
	C(8A)	.9472 (2)	.4455 (1)	.29023 (5)	.0230 (4)	.0354 (5)	.0263 (4)	.0026 (4)	-.0051 (3)	-.0024 (4)
	C(7A)	.9176 (2)	.55411 (9)	.25000 (5)	.0257 (4)	.0293 (5)	.0264 (4)	-.0101 (4)	.0002 (3)	-.0028 (4)
	C(6A)	.7360 (2)	.62234 (8)	.27078 (5)	.0369 (5)	.0184 (4)	.0232 (4)	-.0037 (4)	-.0021 (4)	-.0023 (3)
	C(3B)	.0578 (1)	.15166 (7)	.57174 (4)	.0195 (3)	.0186 (3)	.0188 (3)	.0022 (3)	.0020 (3)	.0019 (3)
	C(2B)	.2013 (1)	.09067 (7)	.53505 (4)	.0188 (3)	.0155 (3)	.0171 (3)	.0008 (3)	-.0015 (3)	-.0010 (3)
	O(2B)	.2845 (1)	.00145 (6)	.55518 (3)	.0286 (3)	.0161 (3)	.0232 (3)	.0058 (2)	.0000 (2)	.0019 (2)
	C(1B)	.2616 (1)	.13811 (7)	.46967 (4)	.0236 (4)	.0168 (3)	.0159 (3)	.0032 (3)	.0009 (3)	-.0012 (3)
	C(9B)	.0948 (1)	.20824 (8)	.43829 (4)	.0237 (4)	.0212 (4)	.0172 (3)	.0011 (3)	-.0023 (3)	.0005 (3)
	O(9B)	.0333 (1)	.19780 (8)	.38197 (4)	.0462 (5)	.0365 (4)	.0191 (3)	.0069 (4)	-.0112 (3)	-.0026 (3)
	C(5B)	.0256 (1)	.30114 (7)	.48333 (4)	.0185 (3)	.0193 (3)	.0185 (3)	.0040 (3)	-.0014 (3)	.0027 (3)
	C(4B)	-.0241 (1)	.25131 (7)	.54827 (4)	.0144 (3)	.0191 (3)	.0197 (3)	.0014 (3)	.0002 (3)	.0001 (3)
	O(4B)	-.15011 (1)	.31546 (6)	.58013 (4)	.0207 (3)	.0241 (3)	.0256 (3)	.0069 (2)	.0058 (2)	.0020 (2)
	C(8B)	.4447 (1)	.22014 (8)	.47982 (5)	.0198 (4)	.0191 (3)	.0255 (4)	.0031 (3)	.0048 (3)	.0006 (3)
	C(7B)	.3952 (1)	.32709 (8)	.51891 (5)	.0187 (3)	.0177 (3)	.0272 (4)	.0008 (3)	.0008 (3)	-.0007 (3)
	C(6B)	.2043 (1)	.38624 (7)	.49227 (5)	.0210 (4)	.0161 (3)	.0257 (4)	.0028 (3)	.0030 (3)	.0024 (3)

7d	Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
	C(9)	.1563 (1)	.5797 (2)	.01733 (6)	.0268 (6)	.0296 (7)	.0215 (6)	-.0020 (6)	.0021 (5)	-.0009 (5)
	C(10)	.1083 (1)	.7567 (2)	.02818 (7)	.0243 (6)	.0240 (6)	.0317 (7)	.0011 (5)	-.0006 (5)	.0025 (6)
	O(10)	.0340 (1)	.8245 (2)	-.01166 (7)	.0591 (8)	.0296 (6)	.0464 (7)	.0135 (6)	-.0254 (6)	-.0020 (5)
	C(11)	.1380 (1)	.8716 (2)	.08687 (7)	.0236 (6)	.0212 (6)	.0296 (7)	.0037 (5)	.0018 (5)	.0003 (5)
	O(11)	.2410 (1)	.8157 (2)	.12437 (7)	.0219 (6)	.0251 (6)	.0256 (6)	.0011 (5)	.0050 (5)	-.0012 (5)
	O(11)	.28564 (9)	.9305 (2)	.16210 (6)	.0317 (6)	.0329 (6)	.0381 (6)	-.0010 (5)	.0006 (5)	-.0105 (5)
	C(7)	.2867 (1)	.6136 (2)	.11581 (6)	.0186 (6)	.0277 (7)	.0252 (6)	.0049 (5)	.0015 (5)	-.0044 (5)
	C(8)	.2411 (1)	.5071 (2)	.05763 (6)	.0210 (6)	.0264 (6)	.0247 (6)	.0041 (5)	.0056 (5)	-.0037 (5)
	O(8)	.28786 (9)	.3463 (2)	.04827 (7)	.0291 (6)	.0471 (7)	.0490 (7)	.0117 (5)	.0028 (5)	-.0241 (6)
	C(2)	.0531 (1)	.8515 (3)	.12545 (9)	.0252 (7)	.0341 (8)	.0458 (9)	.0120 (6)	.0096 (6)	.0036 (7)
	C(3)	.0284 (1)	.6399 (3)	.14382 (9)	.0230 (7)	.0408 (9)	.0465 (9)	.0038 (6)	.0098 (6)	.0073 (8)
	C(4)	.01041 (1)	.5416 (3)	.19598 (8)	.0409 (9)	.0435 (9)	.0295 (7)	.0096 (8)	.0148 (7)	.0071 (7)
	C(5)	.01811 (1)	.3946 (3)	.17828 (8)	.0432 (9)	.0307 (8)	.0365 (8)	.0105 (7)	.0124 (7)	.0087 (7)
	C(6)	.02853 (1)	.4766 (3)	.17149 (7)	.0330 (7)	.0346 (8)	.0259 (7)	.0142 (6)	-.0001 (6)	.0010 (6)

10h	Atom	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
	C(6)	.20378 (6)	.7077 (2)	.3711 (1)	.0187 (8)	.0131 (8)	.0138 (7)	.0007 (6)	.0037 (6)	-.0005 (6)
	C(5)	.18556 (6)	.8808 (2)	.3442 (1)	.0157 (7)	.0138 (8)	.0106 (7)	-.0017 (6)	.0022 (6)	.0007 (6)
	O(5)	.19223 (5)	.9588 (2)	.25484 (9)	.0253 (7)	.0148 (6)	.0125 (5)	.0044 (5)	.0076 (5)	.0033 (5)
	C(4)	.16149 (6)	.9854 (2)	.4051 (1)	.0146 (7)	.0115 (7)	.0128 (7)	-.0003 (6)	.0009 (6)	-.0004 (6)
	C(3)	.15869 (6)	.9122 (2)	.4985 (1)	.0163 (7)	.0133 (7)	.0120 (7)	-.0008 (6)	.0036 (6)	-.0028 (6)
	O(3)	.13767 (5)	1.0245 (2)	.5602 (1)	.0287 (7)	.0163 (6)	.0128 (6)	.0041 (5)	.0057 (5)	-.0037 (5)
	C(2)	.17395 (6)	.7350 (2)	.5279 (1)	.0206 (8)	.0126 (8)	.0109 (7)	-.0019 (7)	.0029 (6)	-.0008 (6)
	C(1)	.19690 (6)	.6372 (2)	.4616 (1)	.0174 (8)	.0099 (7)	.0138 (7)	-.0006 (6)	.0019 (6)	.0004 (6)
	O(1)	.21283 (5)	.4637 (2)	.4897 (1)	.0303 (7)	.0117 (6)	.0145 (6)	.0047 (5)	.0065 (5)	.0018 (5)
	C(15)	.13667 (7)	1.1620 (3)	.3705 (1)	.0228 (9)	.0178 (9)	.0147 (8)	.0067 (7)	.0049 (7)	.0023 (7)
	C(14)	.08827 (7)	1.1340 (4)	.3090 (2)	.022 (1)	.035 (1)	.025 (1)	.0016 (9)	.0018 (8)	.0126 (9)
	C(13)	.05334 (8)	1.0332 (4)	.3653 (2)	.024 (1)	.036 (1)	.036 (1)	.0028 (9)	.0055 (9)	.001 (1)
	C(12)	.05293 (9)	.8267 (4)	.3484 (2)	.025 (1)	.041 (1)	.037 (1)	-.003 (1)	-.0017 (9)	-.005 (1)
	C(11)	.02497 (8)	.7195 (4)	.4183 (2)	.022 (1)	.035 (1)	.043 (1)	-.0068 (9)	.0071 (9)	-.003 (1)
	C(10)	.05328 (9)	.6816 (4)	.5186 (2)	.033 (1)	.028 (1)	.044 (1)	-.005 (1)	.017 (1)	.000 (1)
	C(9)	.08640 (9)	.5190 (3)	.5139 (2)	.039 (1)	.027 (1)	.044 (1)	-.009 (1)	.021 (1)	-.009 (1)
	C(8)	.12540 (8)	.4945 (3)	.6052 (2)	.037 (1)	.0166 (9)	.034 (1)	.0012 (9)	.018 (1)	.0080 (8)
	C(7)	.16288 (8)	.6476 (3)	.6215 (1)	.043 (1)	.0134 (8)	.0130 (8)	.0009 (8)	.0109 (8)	.0012 (7)
	O(W)	.24576 (5)	.7519 (2)	.1488 (1)	.0241 (7)	.0143 (6)	.0149 (6)	-.0004 (6)	.0044 (5)	-.0019 (5)

Tab. 3b, 4b, 5b. Koordinaten in Bruchteilen der Zellkanten (mit geschätzten Standardabweichungen) und isotrope Temperaturfaktoren U für die H-Atome von **7b**, **7d** und **10h**. Die Parameter U beziehen sich auf den Ansatz $\exp[-8\pi^2 U (\sin \Theta/\lambda)^2]$

7b					7d					
Atom	X	Y	Z	U	Atom	X	Y	Z	U	PP
H(3A)	.516(2)	.381(1)	.1368(7)	.026(3)	H(9)	.130(1)	.504(3)	-.0201(8)	.029(5)	
H(1A)	.769(2)	.304(1)	.3142(7)	.033(4)	H(010)	.004(4)	.945(5)	.004(2)	.03(1)	.5000
H(5A)	.432(2)	.593(1)	.2901(7)	.030(3)	H(11)	.143(1)	1.014(3)	.0761(9)	.031(5)	
H(04A)	.323(3)	.545(2)	.1337(9)	.057(5)	H(7)	.363(2)	.640(3)	.1137(9)	.033(5)	
H(81A)	.990(2)	.466(1)	.3381(8)	.041(4)	H(08)	.253(3)	.267(6)	.018(1)	.024(9)	.5000
H(82A)	1.060(2)	.394(1)	.2725(7)	.038(4)	H(21)	-.010(2)	.907(3)	.099(1)	.044(6)	
H(71A)	.898(2)	.531(1)	.2026(7)	.035(4)	H(22)	.076(2)	.935(3)	.163(1)	.041(6)	
H(72A)	1.036(2)	.601(1)	.2559(8)	.041(4)	H(31)	-.040(2)	.646(4)	.159(1)	.052(7)	
H(61A)	.708(2)	.684(1)	.2397(7)	.035(4)	H(32)	.016(2)	.541(3)	.106(1)	.042(6)	
H(62A)	.760(2)	.655(1)	.3149(8)	.04(4)	H(41)	.141(2)	.652(4)	.223(1)	.047(6)	
H(3B)	.025(2)	.123(1)	.6133(7)	.030(3)	H(42)	.063(2)	.468(4)	.223(1)	.048(6)	
H(1B)	.295(2)	.074(1)	.4411(6)	.025(3)	H(51)	.196(2)	.289(3)	.211(1)	.041(6)	
H(5B)	-.094(2)	.338(1)	.4642(7)	.028(3)	H(52)	.148(2)	.320(3)	.138(1)	.040(6)	
H(04B)	-.175(3)	.284(2)	.6194(9)	.052(5)	H(61)	.317(2)	.552(3)	.208(1)	.037(5)	
H(81B)	.488(2)	.242(1)	.4345(8)	.040(4)	H(62)	.335(2)	.358(3)	.169(1)	.040(6)	
H(82B)	.556(2)	.177(1)	.5011(7)	.024(3)						
H(71B)	.377(2)	.306(1)	.5656(7)	.026(3)						
H(72B)	.513(2)	.381(1)	.5163(7)	.030(3)						
H(61B)	.228(2)	.420(1)	.4494(7)	.033(3)						
H(62B)	.161(2)	.448(1)	.5228(7)	.035(4)						

10h				
Atom	X	Y	Z	U
H(6)	.2247(8)	.632(3)	.324(2)	.017(5)
H(05)	.203(2)	.878(8)	.220(3)	.12(2)
H(03)	.146(1)	1.000(4)	.617(2)	.035(8)
H(01)	.229(1)	.418(5)	.456(2)	.06(1)
H(151)	.156(1)	1.236(4)	.329(2)	.035(7)
H(152)	.132(1)	1.235(4)	.424(2)	.031(7)
H(141)	.0888(9)	1.072(4)	.244(2)	.026(6)
H(142)	.076(1)	1.264(4)	.294(2)	.034(7)
H(131)	.064(2)	1.047(6)	.451(3)	.08(1)
H(132)	.019(1)	1.074(4)	.340(2)	.036(7)
H(121)	.085(1)	.774(4)	.349(2)	.030(7)
H(122)	.043(1)	.817(5)	.271(2)	.048(8)
H(111)	.000(1)	.801(6)	.437(3)	.08(1)
H(112)	.013(1)	.606(6)	.369(3)	.08(1)
H(101)	.078(1)	.793(5)	.551(2)	.06(1)
H(102)	.035(1)	.640(5)	.573(3)	.07(1)
H(91)	.094(1)	.544(5)	.445(3)	.06(1)
H(92)	.064(1)	.390(4)	.506(2)	.034(7)
H(81)	.138(1)	.378(5)	.597(2)	.036(8)
H(82)	.1098(9)	.469(4)	.667(2)	.038(8)
H(71)	.151(1)	.732(4)	.660(2)	.045(9)
H(72)	.1946(9)	.598(4)	.660(2)	.026(6)
H(W1)	.231(1)	.693(5)	.102(2)	.046(9)
H(W2)	.264(1)	.697(4)	.177(2)	.033(8)

$C^8 - O^8$ und $C^{10} - O^{10}$ (128.1 bzw. 128.2 pm) (s. Abb. 3) reflektieren eine Unordnung in der Kristallpackung, so daß es sich bei den von uns gemessenen Werten um Mittelwerte handeln muß. Dies zeigt auch der Vergleich mit den errechneten Mittelwerten für Dimedon ($C-C$ -Abstand = 138.5 pm und $C-O$ -Abstand = 128.5 pm) (s. Abb. 2).

Zusammenfassend kann man festhalten, daß in **7d** im Vergleich zu **7b** die Spannungsenergie des Cyclooctans steckt, zusätzlich eines konformativen Anteils der nur minimal sein kann.

Die Ebenen A (C¹, C¹⁰, C⁹, C⁸, C⁷, O⁸, O¹⁰) und B (C¹, C¹¹, C⁷, O¹¹) der Verbindung **7d** schließen einen Winkel von 162.4° ein (s. Tab. 6), d. h. die Verbindung **7d** ist nicht aromatisch, jedoch schon stärker eingeebnet als **7b**.

[9](2.4)Phloroglucinophan (10h)

Der Vergleich der Bindungsverhältnisse des 6-gliedrigen Cyclus von **10h** mit denen von Phloroglucin¹³⁾ zeigt, daß der Sechsring von **10h** als 1,3,5-Trihydroxy-Aromat vorliegt. Der von den beiden Ebenen A (C², C¹, C⁶, C⁵, C⁴, O¹, O⁵) und B (C², C³, C⁴, O³) eingeschlossene Winkel von 175.4° (s. Tab. 6.) ergibt eine nur geringe Abweichung (4.6°) von der Planarität eines Aromaten. Aus der Ebene D (C¹, C², C³, C⁴, C⁵, C⁶, O¹, O³, O⁵) ragen die Atome C³ und C⁵ um 0.3 pm bzw. -1.7 pm heraus.

Der andere Teil der Verbindung **10h**, der Cyclododecenring, zeigt keine großen Abweichungen seiner Bindungsverhältnisse von denen des 2,12-Dibromcyclododecanons¹⁴⁾; seine Konformation weicht stark von der fast spannungsfreien Quadratform ab, man könnte sie als verzerrte|2343|Konformation auffassen. Nachdem für die|2343|Konformation von Cyclododecan eine Spannungsenergie von 4.4 kcal berechnet und bestimmt

Tab. 6. Gemittelte Ebenen für die angegebenen Atome der Verbindungen **7b**, **7d**, **10h**

4-Hydroxybicyclo- [3.3.1]non-3-en-2,9- dion (7b)			10-Hydroxy- bicyclo[5.3.1]- undec-9-en-8,11- dion (7d)		[9](2.4)Phloroglucinophan (10h)							
Ebene	$\Delta^a)$		Ebene	$\Delta^a)$	Ebene	$\Delta^a)$	Ebene	$\Delta^a)$				
	Mol I	Mol II										
A	C ¹	6.2	2.0	A	C ¹	6.0	A	C ²	2.5	C	C ²	-21.3
	C ²	2.4	-1.3		C ¹⁰	-0.2		C ¹	0.6		C ⁴	-36.3
	C ³	8.0	-2.8		C ⁹	3.4		C ⁶	1.1		C ⁷	51.7
	C ⁴	1.6	-1.4		C ⁸	0.5		C ⁵	-1.3		C ⁸	-0.6
	C ⁵	-6.9	-1.5		C ⁷	-6.1		C ⁴	-2.2		C ⁹	-56.4
	O ²	-9.4	1.5		O ⁸	1.4		O ¹	-2.0		C ¹⁰	46.3
	O ⁴	-1.9	3.4		O ¹⁰	-5.0		O ⁵	1.4		C ¹¹	-22.4
$\sigma^b)$	6.5	2.3	$\sigma^b)$	4.3	$\sigma^b)$	1.8	C ¹³	31.4				
B	C ¹	0.9	0.9	B	C ¹	0.3	B	C ¹⁴	-15.3	D	C ¹⁵	23.0
	C ⁹	-3.2	-2.9		C ¹¹	-0.9		$\sigma^b)$	36.5			
	C ⁵	0.9	0.8		C ⁷	0.3		C ¹	0.2			
	O ⁹	1.3	1.2		O ¹¹	0.3			C ²		-2.3	
	$\sigma^b)$	2.1	1.9		$\sigma^b)$	0.6			C ³		0.3	
	$\chi^c)$	44.6	45.6		$\chi^c)$	17.6			C ⁴		-7.1	
									O ³		-1.7	
					$\sigma^b)$	2.9						
					$\chi^d)$	4.6	C ⁶	2.9				
							O ¹	0.2				
							O ³	4.7				
							O ⁵	3.0				
							$\sigma^b)$	3.5				
							$\chi^d)$	73.1				

a) Atomabstand in pm von der mit den aufgelisteten Atomen berechneten Ebene. — b) Standardabweichung von der Planarität. — c) χ zwischen den Ebenen A und B. — d) χ zwischen den Ebenen C und D.

wurde¹⁵⁾, kann man unter Berücksichtigung der gefundenen Bindungsverhältnisse in **10h** zu dem Schluß kommen, daß die Spannungsenergie von **10h** den Wert von 4 kcal nicht überschreitet.

Der von uns ermittelte Befund, daß die mittlere Ebene C aus C², C⁴ und C⁷ – C¹⁵ und die Ebene D (C¹ – C⁶ und O¹, O³, O⁵) einen Winkel von 73.1° einschließen (s. Tab. 6) bedeutet, daß auch im 2,6-Nonamethylen-4-nitrophenol – entgegen der früher geäußerten Vermutung, die Methylenbrücke könnte koplanar liegen¹⁶⁾ – die Methylenbrücke nahezu senkrecht zum Aromaten stehen muß.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil*)

¹H-NMR-Spektren: Geräte EM 360 und T 60 der Firma Varian sowie WP 80 und HX 90 der Firma Bruker. δ (ppm), bezogen auf TMS als int. Standard. – Röntgenstrukturanalysen: Autodiffractometer Syntex P $\bar{1}$. EI-Massenspektren: Massenspektrometer MAT 711 der Firma Varian (70 eV).

Umsetzung von 1-Methoxy-1-cyclopenten (1a) mit Malonyldichlorid (2): a) Man läßt zu der Lösung von 19.63 g (200 mmol) **1a** in 40 ml absol. Ether die Lösung von 7.05 g (50 mmol) **2** in 40 ml absol. Ether unter Rühren bei –50°C zutropfen, läßt nach 18 h Rühren 30 ml Methanol und anschließend die Lösung von 10.2 g (100 mmol) Triethylamin in 40 ml absol. Ether zutropfen, läßt auf Raumtemp. erwärmen, saugt vom ausgefallenen Triethylaminhydrochlorid ab, destilliert den Ether am Rotationsverdampfer ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Ausb. 6.0 g (61%) 3-(2-Methoxy-1-cyclopenten-1-yl)-3-oxopropansäure-methylester (**4**), Sdp. 104–106°C/2 · 10⁻³ Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7–3 (m, 6H, –[CH₂]₃–), 3.60–3.71 (5H, COCH₂CO und CO₂CH₃) und 3.89 (s, 3H, =C–OCH₃).

C₁₀H₁₄O₄ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.79 H 7.41

b) Wie vorstehend aus 3.92 g (40.0 mmol) **1a** in 10 ml absol. Ether, 2.84 g (20 mmol) **2** in 10 ml absol. Ether, 20 ml Methanol und 4.05 g (40 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Ether, jedoch nach 3 h Rühren bei –30°C. Nach Aufarbeiten wie unter a) und Abdestillieren des Ethers wird der Rückstand 8 h i. Vak. bei 0.1 Torr belassen. Der hierbei entstehende Feststoff wird mit Ether, dann mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 0.6 g (15%) 4-Hydroxy-8,8-dimethoxybicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on (**5a**), Schmp. 169°C.

C₁₀H₁₄O₄ (198.2) Gef. C 60.47 H 7.20

Umsetzung von Ketonenolethern 1 mit 2 unter verschiedenen Bedingungen

Methode A: Man läßt zu der Lösung von 40 mmol **1** in 10 ml absol. Ether die Lösung von 2.84 g (20 mmol) **2** in 10 ml absol. Ether unter Rühren bei 0°C langsam zutropfen, rührt 2 h, läßt 20 ml absol. Methanol, anschließend die Lösung von 4.05 g (40 mmol) Triethylamin in 20 ml absol. Ether zutropfen und arbeitet wie vorstehend unter b) beschrieben auf.

Methode B: Man läßt zu der Lösung von 40 mmol **1** in 10 ml absol. Ether die Lösung von 1.42 g (10 mmol) **2** in 10 ml absol. Ether unter Rühren bei –19°C langsam zutropfen, rührt 2 h, läßt die Lösung von 2.24 g (40 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser sowie 0.1 g Benzyltriethylammoniumchlorid (als Phasentransferkatalysator) in 10 ml Wasser zutropfen, läßt unter hefti-

*) Wir danken Frau cand. chem. *Ana Luque* für präparative Mitarbeit.

Tab. 7. Umsetzungen von Ketonenolethern 1 mit Malonyldichlorid (2) zu Phloroglucinophanen

Ketonenolether g	Methode	Produkt	Ausb. g (%)	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	C	H	Cl
1-Methoxy-1-cyclohexen (1b) 4.49	A	4-Hydroxy-9,9-dimethoxybicyclo[3.3.1]non-3-en-2-on (5b)	1.87 (44)	153 – 155	C ₁₁ H ₁₆ O ₄ (212.2)	62.25	7.60	
1-Methoxy-1-cyclohepten (1c) 5.05	A	9-Hydroxy-10,10-dimethoxybicyclo[4.3.1]dec-8-en-7-on (5e)	2.14 (48)	141 – 143	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ (226.3)	63.70	8.02	
1-Methoxy-1-cycloocten (1d) 14.1 (100 mmol)	C ^{a)}	10-Hydroxy-11-methoxybicyclo[5.3.1]undeca-1(11),9-dien-8-on-Hydrochlorid (6d)	10.5 (86)	152 – 153	C ₁₂ H ₁₇ ClO ₃ (244.7)	58.90	7.00	14.48
1-Methoxy-1-cyclononen (1e) 6.17	C	11-Hydroxy-12-methoxybicyclo[6.3.1]dodeca-1(12),10-dien-9-on-Hydrochlorid (6e)	1.68 (31)	168	C ₁₃ H ₁₉ ClO ₃ (258.7)	60.35	7.40	13.70
1-Methoxy-1-cyclodecen (1f) 20.04 (119 mmol)	C ^{b)}	[7](2,4)-Phloroglucinophan-3-methylether-Hydrochlorid (6f)	7.2 (45)	164	C ₁₄ H ₂₁ ClO ₃ (272.8)	61.65	7.76	13.01
1-Methoxy-1-cycloundecen (1g) 7.3	C	[8](2,4)-Phloroglucinophan-3-methylether-Hydrochlorid (6g)	3.17 (55)	154	C ₁₅ H ₂₃ ClO ₃ (286.8)	62.81	8.08	12.83
1-Methoxy-1-cyclododecen (1h) 3.9 (20 mmol)	C ^{c)}	[9](2,4)-Phloroglucinophan-3-methylether-Hydrochlorid (6h)	1.9 (63)	142 – 144	C ₁₆ H ₂₅ ClO ₃ (300.8)	63.89	8.32	11.78
1b 4.49	B	4-Hydroxybicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (7b)	1.40 (84)	158 – 160	C ₉ H ₁₀ O ₃ (166.2)	65.05	6.07	11.72
1c 5.05	B	9-Hydroxybicyclo[4.3.1]dec-8-en-7,10-dion (7e)	1.58 (88)	173 – 174	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ (180.2)	66.65	6.71	
1d 5.61	B	10-Hydroxybicyclo[5.3.1]undec-9-en-8,11-dion (7d)	1.77 (91)	174 – 175	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ (194.2)	68.02	7.27	
1e 6.17	D	11-Hydroxy-12-methoxybicyclo[6.3.1]dodeca-1(12),10-dien-9-on (8e)	1.4 (31)	168	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ (222.3)	70.24	8.16	
1f 6.74	D	[7](2,4)-Phloroglucinophan-3-methylether (9f)	0.85 (18)	185 – 186 (Benzol)	C ₁₄ H ₂₀ O ₃ (236.3)	71.16	8.53	
1g 7.30	C	[8](2,4)-Phloroglucinophan (10g)	2.60 (55)	146 – 148 (Benzol)	C ₁₄ H ₂₀ O ₃	71.28	8.68	
1h 7.85	D	[9](2,4)-Phloroglucinophan (10h)	1.40 (28)	149	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (250.3)	71.97	8.86	

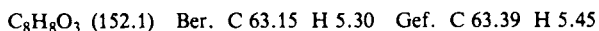
a) Mit 7.05 g (50.0 mmol) 2 in 25 ml absol. Ether. – b) Mit 8.46 g (60.0 mmol) 2 in 30 ml absol. Ether bei –10°C. – c) Mit 1.41 g (10.0 mmol) 2 in 5 ml absol. Ether bei –10°C.

gem Rühren auf Raumtemp. erwärmen und rührt dann noch 4 h. Nach Abtrennen der Etherphase wird die wäßrige Lösung mit Ether extrahiert und dann mit Salzsäure angesäuert. Ein evtl. ausfallender Niederschlag wird abgetrennt, die wäßrige Phase wird 5mal mit Ether extrahiert. Aus den vereinigten Etherextrakten wird der Ether abdestilliert, der Rückstand mit dem evtl. ausgefallenen Niederschlag vereinigt, im Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet und aus Benzol, Toluol oder Xylol umkristallisiert.

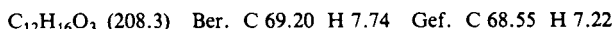
Methode C: Man läßt die Lösung von 2.82 g (20 mmol) **2** in 10 ml absol. Ether zu 40 mmol **1** unter Rühren bei 0°C (bzw. -10°C) zutropfen, rührt 5 h, läßt auf Raumtemp. erwärmen, saugt das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit Ether.

Methode D: Wie unter C), jedoch wird das ausgefallene Hydrochlorid nach Waschen mit Ether sofort in 10 ml Wasser suspendiert. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wird der Feststoff abgesaugt und im Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet.

4-Hydroxybicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,8-dion (7a): 0.3 g (1.5 mmol) **5a** werden mit 10 ml Wasser bis zur vollständigen Lösung zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Wassers und Trocknen des Rückstandes über Phosphorpentoxid Ausb. 0.228 g (100%) **7a**, Schmp. 147.5 - 148°C (Benzol). - ¹H-NMR-spektroskopische Daten, s. Tab. 1.



10-Hydroxy-11-methoxybicyclo[5.3.1]undeca-1(11),9-dien-8-on (8d): Man gibt zu der Suspension von 0.5 g (2 mmol) **6d** in 20 ml absol. Dichlormethan 0.25 g (2 mmol) wasserfreies Natriumcarbonat, rührt 2 - 3 h bei Raumtemp., filtriert vom Feststoff ab, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und wäscht den Rückstand mit Ether. Ausb. 0.25 g (60%), Schmp. 163°C. - ¹H-NMR-spektroskopische Daten, s. Tab. 1. - MS (70 eV, EI): M[⊕] 208.



Etherspaltung

A) von 10-Hydroxy-11-methoxybicyclo[5.3.1]undeca-1(11),9-dien-8-on-Hydrochlorid (6d): a) 5.0 g (20 mmol) **6d** werden in 40 ml Wasser 4 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff wird abfiltriert, i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet (Ausb. 3.52 g, Schmp. 172°C) und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 3.32 g (90%). 10-Hydroxybicyclo[5.3.1]undec-9-en-8,11-dion (**7d**), Schmp. 174 - 175°C, ¹H-NMR-spektroskopisch übereinstimmend mit **7d** aus **1d** nach B (s. Tab. 7).

b) 0.056 g **6d** und 0.4 g H₂¹⁸O (Isotopenmarkierung: 53.41 Atom-% ¹⁸O, 8.26 Atom-% ¹⁷O und 0.04 Atom-% Deuterium) werden 4 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff wird abgesaugt und i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 30.0 mg C₁₁H₁₄O₃; C₁₁: 87.9% ¹²C und 12.1% ¹³C.

MS (70 eV): Masse		ber. (%)	gef. (%)
194	¹² C ¹⁶ O	33.7	38.0
195	¹² C ¹⁷ O + ¹³ C ¹⁶ O	11.9	12.2
196	¹² C ¹⁸ O + ¹³ C ¹⁷ O	47.9	44.5
197	¹³ C ¹⁸ O	6.5	5.3

Das Filtrat wird zur Entfernung von Schwebeteilchen mehrfach filtriert und im Massenspektrographen bei 215 K Direkteinlaß (20 eV) und bei 205 K Direkteinlaß (70 eV) untersucht. Das primär abdampfende Methanol zeigt ausschließlich CH₃¹⁶OH mit der Masse 32. Das Fragmentierungsmuster stimmt mit dem von reinem CH₃OH überein.

B) von [9](2.4)-Phloroglucinophan-3-methylether-Hydrochlorid (6h): a) 1.9 g (6.3 mmol) **6h** werden in 5 ml mit Argon begastem Wasser 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren wird

das Produkt bei 50 °C i. Hochvak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausb. 1.3 g [9](2.4)-Phloroglucinophan (**10h**), Schmp. 148 °C, ¹H-NMR-spektroskopisch übereinstimmend mit **10h** aus **1h** nach D (s. Tab. 7).

b) 0.15 g (6.0 mmol) **6h** und 0.5 g H₂¹⁸O (Isotopenmarkierung s. vorstehend) werden wie vorstehend unter b) beschrieben behandelt. Ausb. 130 mg C₁₅H₂₂O₃: 83.5% ¹²C und 16.5% ¹³C.

MS (70 eV): Masse		ber. (%)	gef. (%)
250	¹² C ¹⁶ O	31.98	34.9
251	¹² C ¹⁷ O + ¹³ C ¹⁶ O	13.2	13.2
252	¹² C ¹⁸ O + ¹³ C ¹⁷ O	45.9	43.5
253	¹³ C ¹⁸ O	8.8	8.4

Kontrollversuch: 44.62 mg (0.12 mmol) 10-Hydroxybicyclo[5.3.1]undec-9-en-8,11-dion (**7d**) werden mit 0.2 ml H₂¹⁸O (Isotopenmarkierung s. vorstehend) und 10 µl konz. Salzsäure (= 0.12 mmol) 4 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff wird abgesaugt und i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Die massenspektroskopische Untersuchung bei 20 eV und 70 eV ergibt eindeutig die Masse 194 von **7d**.

- 1) ^{1a)} XIV. Mittel.: F. Effenberger und K.-H. Schönwälder, Chem. Ber. **117**, 3270 (1984), vorstehend. — ^{1b)} F. Effenberger, K. H. Schönwälder und J. J. Stezowski, Angew. Chem. **94**, 863 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 871 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1833–1884.
- 2) K.-H. Schönwälder, Dissertation, Univ. Stuttgart, 1982.
- 3) J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. **437**, 1 (1924).
- 4) ^{4a)} F. S. Fawcett, Chem. Rev. **47**, 219 (1950). — ^{4b)} G. L. Buchanan, Chem. Soc. Rev. **3**, 41 (1974). — ^{4c)} A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York, San Francisco, London 1978, S. 117.
- 5) ^{5a)} J. R. Wiseman und W. A. Pletcher, J. Am. Chem. Soc. **92**, 956 (1970). — ^{5b)} J. R. Wiseman, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5966 (1967). — ^{5c)} J. R. Wiseman und J. A. Chong, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7775 (1969). — ^{5d)} K. J. Shea, Tetrahedron **36**, 1683 (1980).
- 6) ^{6a)} R. Keese, Angew. Chem. **87**, 568 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 528 (1975). — ^{6b)} H. Jendralla, Angew. Chem. **92**, 1068 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1032 (1980). — ^{6c)} W. F. Maier und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1891 (1981).
- 7) J. Sauer und R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 294, insbes. 302 (1960).
- 8) W. M. Schubert und R. H. Quacchia, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1284 (1963).
- 9) J. M. Stewart, P. A. Machin, C. S. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und F. Flack. The X-Ray System Version of 1976, Techn. Rep., TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, 1976.
- 10) M. I. Davis und O. Hassel, Acta Chem. Scand. **18**, 813 (1964).
- 11) S. Semmingsen, Acta Chem. Scand. **28B**, 169 (1974).
- 12) ^{12a)} J. B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4854 (1964) und **89**, 7036 (1967). — ^{12b)} N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, I. J. Tyminski und F. A. Van-Catledge, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1199 (1968).
- 13) K. Maartmann-Moe, Acta Cryst. **19**, 155 (1965).
- 14) J. Dehli und P. Groth, Acta Chem. Scand. **23**, 587 (1969).
- 15) ^{15a)} J. Dale, Acta Chem. Scand. **27**, 1115 (1973). — ^{15b)} F. A. L. Anet und T. N. Rawdah, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7166 (1978).
- 16) ^{16a)} V. Prelog und K. Wiesner, Helv. Chim. Acta **30**, 1465 (1947). — ^{16b)} V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold und O. Häfliger, Helv. Chim. Acta **31**, 1325 (1948).

[389/83]