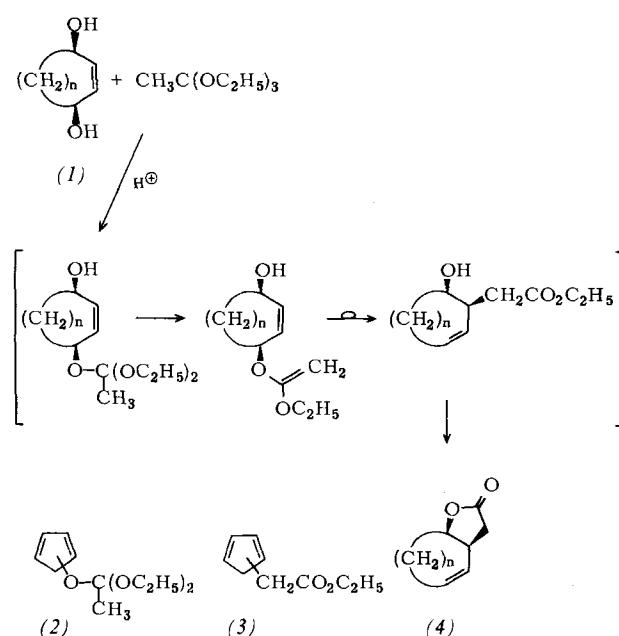


Synthese bicyclischer γ -Lactone aus 2-Cycloalken-1,4-dienen

Von Kiyosi Kondo, Masakatsu Matsumoto und Fumio Mori^[*]

Wir haben vor kurzem berichtet, daß die Kondensation von *trans*-2-Alken-1,4-dienen mit Orthocarbonsäureestern direkt zu γ -Lactonen mit β -Vinylsubstituenten führt^[1]. Die Reaktion wurde jetzt auf cyclische Alkendiole (1) übertragen und erwies sich als einfache und bequeme Methode zur Darstellung von bicyclischen γ -Lactonen. Eines der Produkte, (4a), ist der bekannte Vorläufer für die Synthese von Prostaglandinen und Jasmonen^[2]. Die 2-Cycloalken-1,4-diole (1) lassen sich leicht durch photosensibilisierte Oxygenierung von cyclischen 1,3-Dienen und anschließende Reduktion der erhaltenen 1,4-Endoperoxide mit Thioharnstoff oder LiAlH₄ gewinnen.

Die durch thermische Kondensation der Diole (1a)–(1d) mit Triäthylorthoacetat in Gegenwart einer katalytischen Menge einer schwachen Säure wie Hydrochinon oder Phenol dargestellten Lactone (4a)–(4d) konnten direkt abdestilliert werden (siehe Tabelle 1). Destilliertes (4a) war nach dem NMR-Spektrum zu urteilen zwar im wesentlichen rein, doch



(a), n = 1; (b), n = 2; (c), n = 3; (d), n = 4

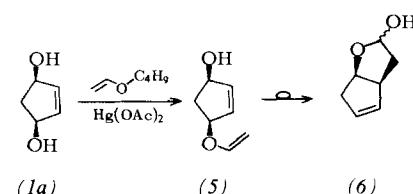
Tabelle 1. Bicyclische γ -Lactone (4) aus Diolen (1). Als Katalysator diente Hydrochinon.

	Reaktionsbedingungen	Ausb.	IR (Film)	Kp
	t [h]	T [°C]	[%]	[cm ⁻¹] [°C/Torr]
(4a)	6	140–150	85	1780 74/0.3
(4b)	6	140–150	85	1775 78/0.16
(4c)	8	140–150	83	1775 95/0.28
(4d)	18	150–160	43	1780 103/0.22

[*] Dr. K. Kondo und Dr. M. Matsumoto
Sagami Chemical Research Center, Nishi-Ohnuma 4-4-1,
Sagamihara, Kanagawa, 229 (Japan)
Dr. F. Mori
Central Research Laboratory, Kuraray Co. Ltd.,
Sakazu, Kurashiki, Okayama, 710 (Japan)

ließen sich bei sorgfältiger GC-MS-Analyse die Cyclopentadiene (2) und (3) nachweisen.

Die analogen Claisen-Umlagerung mit anschließender Cyclisierung kann auch mit dem Vinyläther (5) durchgeführt werden^[3]. Beim Erhitzen von (5) in Xylool unter Argon erhielten wir nach 4 h das bicyclische γ -Lactol 2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-ol (6) direkt in 63 % Ausbeute; Kp = 49 °C/0.15 Torr (44–45 °C/0.01 Torr^[2c]).



2-Oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en-3-on (4a)

3.0 g (30 mmol) *cis*-2-Cyclopenten-1,4-diol (1a), 11.3 g (70 mmol) Triäthylorthoacetat und 0.33 g (3 mmol) Hydrochinon wurden (unter kontinuierlicher Entfernung des entstehenden Alkohols) 6 h auf 140–150 °C erhitzt. Bei der fraktionierenden Destillation unter verminderter Druck ging zuerst unumgesetzter Orthoester, danach bicyclisches γ -Lacton (4a) über (3.08 g, 85 %); Kp = 74 °C/0.3 Torr (70–71 °C/0.2 Torr^[2c]).

Eingegangen am 23. September 1974 [Z 122]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 29783-26-4 / (1b): 53762-85-9 / (1c): 53762-86-0 /
(1d): 37996-40-0 / (4a): 26054-46-6 / (4b): 34896-02-1 /
(4c): 53762-87-1 / (4d): 53783-45-2 / (5): 53762-88-2 /
(6): 34636-26-1 / Triäthylorthoacetat: 78-39-7.

[1] K. Kondo u. F. Mori, Chem. Lett. 1974, 741.

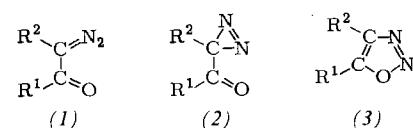
[2] a) E. J. Corey u. R. Noyori, Tetrahedron Lett. 1970, 311; b) E. J. Corey u. T. Ravindranathan, ibid. 1971, 4753; c) P. A. Grieco, J. Org. Chem. 37, 2363 (1972); d) E. J. Corey u. J. Mann, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6832 (1973); e) J. J. Partridge, N. K. Chadha u. M. R. Uskokovic, ibid. 95, 7171 (1973); f) E. J. Corey u. B. B. Snider, Tetrahedron Lett. 1973, 3091.

[3] 2 h Erhitzen von (1a) in *n*-Butyl-vinyl-äther in Gegenwart katalytischer Mengen Quecksilber(II)-acetat ergab den Monovinyläther (5) (91 %) und den Divinyläther (9 %), Gesamtausbeute 80 %. (5) konnte leicht durch Säulenchromatographie an neutralem Al₂O₃ (Woelm, Aktivitätsstufe IV) abgetrennt werden.

Diazirine als photochrome Valenzisomere von α -Diazocarbonylverbindungen^[]**

Von Erika Voigt und Herbert Meier^[*]

Zu den α -Diazocarbonylverbindungen (1) gehören als cyclische Valenzisomere die Diazirine (2) und die 1,2,3-Oxadiazole



(3). Während Heterocyclen vom Typ (3) bisher unbekannt sind, existieren viele alkyl- oder arylsubstituierte Diazirine^[1].

[*] Univ.-Doz. Dr. H. Meier und E. Voigt
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.