

1974

Isocyclische Reihe

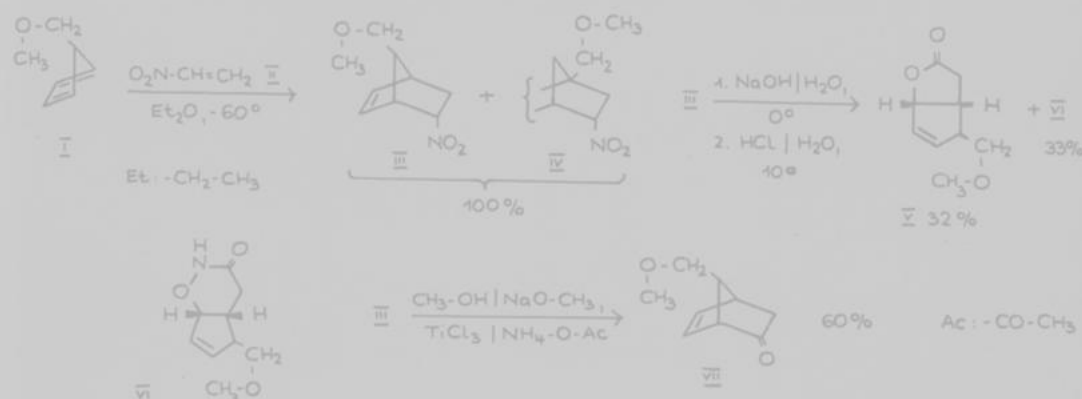
Q 0060

Q 0030

R 0060

R 0590

Eine neuartige, bequeme 1-Schritt-Synthese der A-Prostaglandin-Zwischenstufen (V) und (VII) wird beschrieben: Durch Umsetzung des Cyclopentadiens (I) (in situ aus Ti-cyclopentadienid und Chlormethyl-methyläther) mit Nitroäthylen (II) werden die Addukte (III) und (IV) im Verhältnis 9:1 erhalten. Das in situ dargestellte Na-Salz von (III) liefert mit wäßriger HCl das Lacton (V) und das Lactam (VI); letzteres läßt sich mit salpetriger Säure quantitativ in (V) überführen, so daß (V) aus (III) in ca. 60–70%iger Ausbeute gewonnen werden kann. Des weiteren läßt sich (III) zu (VII) umsetzen (unter Anwendung eines analogen Verfahrens zur Darstellung von Norbornen aus Nitronorbornen). — K. Bittmann



Brückenverbindungen

1974

42 – 234

Addition von Essigsäure an ungesättigte Derivate des Bicyclo[2.2.2]octans

(Kalinichenko, A. N.; Bobyleva, A. A.; Belikova, N. A.; Plate, A. F.; Pekhk, T. I. und Lippmaa, E. T.; Zh. Org. Khim. 10 (1974) 7, 1449–54; Mosk. gos. univ. im. Lomonosova; russ.)

Q 0060

O 0060

O 0140

Das Methylbicycloocten (I) reagiert in Gegenwart von p-Toluosulfonsäure mit Essigsäure bei 40° (Reaktionsdauer 30 Std.), wahrscheinlich unter Wagner-Meerwein-Umlagerung des primär entstehenden Carboniumions (II) in das Isomere (III), zum exo-Acetoxy-methylbicyclooctan (IV). Unter gleichen Bedingungen entstehen aus den Alkylidenbicyclooctanen (V) die exo-Acetoxy-addukte (VI) und aus dem Vinylbicyclooctan (VII) ein Gemisch des Adduktes (VIII) mit der Verbindung (VIb) (Ausbeute 7%). — W. Herfurt

