

Friedrich Nerdel, Dieter Frank und Klaus Rehse<sup>1)</sup>

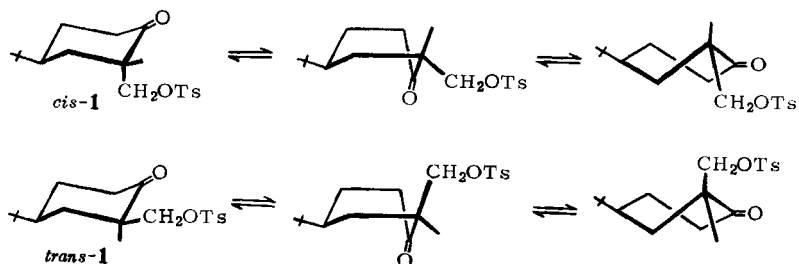
Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit  $\beta$ -ständigen elektro-negativen Substituenten, V<sup>2)</sup>

## Über den Einfluß der Konformation auf die Bildung von Bicyclo[3.1.1]- bzw. -[3.2.0]heptanon-(6) und Hepten-(6)-säuren aus *cis*- und *trans*-2-Methyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-4-*tert*-butyl-cyclohexanon

Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie (Eingegangen am 11. März 1967)

2*c*-Methyl-2*p*-toluolsulfonyloxymethyl-4*r*-*tert*-butyl- (*cis*-1) und 2*t*-Methyl-2*c*-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-4*r*-*tert*-butyl-cyclohexanon (*trans*-1) werden dargestellt. — Bei der Umsetzung mit wäßrig-methanolischer Natronlauge entstehen als Hauptprodukte aus *cis*-1: 1-Methyl-3-*tert*-butyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (11) und ein 1-Methyl-3-*tert*-butyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (10a), aus *trans*-1: ein mit 10a isomeres 1-Methyl-3-*tert*-butyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (10b). Als Nebenprodukt wird sowohl aus *cis*- als auch aus *trans*-1 die durch Fragmentierung entstehende 6-Methyl-4-*tert*-butyl-hepten-(6)-säure (12) isoliert.

Im Zusammenhang mit den in der IV. Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebenen Solvolysereaktionen interessierte uns die Frage, ob die Art und Menge der entstehenden Reaktionsprodukte Bicyclo[3.1.1]heptanon-(6), Bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) und Hepten-(6)-säuren von der Konformation der eingesetzten Cyclohexanon-Derivate abhängig ist. Daher stellten wir *cis*- und *trans*-1<sup>3)</sup> mit axialer bzw. äquatorialer *p*-Toluolsulfonyl-



<sup>1)</sup> Dissertat. K. Rehse, Techn. Univ. Berlin 1965.

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, Chem. Ber. 100, 720 (1967).

<sup>3)</sup> Die Bezeichnung *cis* und *trans* gibt die relative Stellung von Methyl- und *tert*-Butylgruppe in 1 und 4–7 an. Die korrekten Verbindungsamen wurden nach der Anleitung in Beilsteins Handbuch, 3. Erg.-Werk, Bd. V, 1. Teil, S. XXV, gebildet.

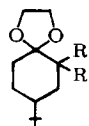
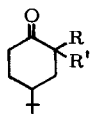
oxymethylgruppe dar, deren Konformation wegen der raumerfüllenden tert.-Butylgruppe und der Bevorzugung der Sesselform weitgehend festgelegt ist<sup>4)</sup>.

Bei Annahme der energetisch bevorzugten Sesselform scheint *cis*-1 für die Ringschlußreaktion zum Bicyclo[3.1.1]heptanon **10a** prädestiniert, während *trans*-1 über eine Neopentyl-Umlagerung das Bicyclo[3.2.0]heptanon **11** liefern sollte. Nach Allinger<sup>5)</sup> und Djerassi<sup>6)</sup> liegen Cyclohexanone, bei denen die Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  zwischen der Wannens- und Sesselform nur 3.9 kcal/Mol im Gegensatz zu 4.9 kcal/Mol beim Cyclohexan beträgt, zwar hauptsächlich in der Sesselform vor, jedoch müssen auch die Wannens- und Halbwannens- oder Twist-Form berücksichtigt werden, und zwar in weit stärkerem Maße als beim Cyclohexan.

Berücksichtigt man also auch die Wannensform, so sollte *trans*-1 das mit **10a** isomere Bicyclo[3.1.1]heptanon **10b** liefern, während *cis*-1 ebenfalls zum Bicyclo[3.2.0]heptanon **11** umlagern könnte. Die Fragmentierung zur 6-Methyl-4-tert.-butylhepten-(6)-säure (**12**) sollte bei *cis*- und *trans*-1 eintreten können.

## 1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

4-tert.-Butyl-phenol wurde nach Pines<sup>7)</sup> zum 4-tert.-Butyl-cyclohexanol hydriert, das dann nach Winstein<sup>4a)</sup> mit Chromsäure zum 4-tert.-Butyl-cyclohexanon (**2**) oxydiert wurde. Analog einer Vorschrift von Kötz<sup>8)</sup> wurde die Kondensation mit Oxalsäure-diäthylester und anschließende Decarboxylierung zum 4-tert.-Butyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (**3**) durchgeführt, dessen Methylierung (**4**), Reduktion als Acetal (**6**  $\rightarrow$  **7**), Spaltung zum Hydroxy-keton (**5**) und Tosylierung zum 2-Methyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-4-tert.-butyl-cyclohexanon (**1**) führt.



	R	R'
<b>1</b>	CH <sub>2</sub> OTs	CH <sub>3</sub>
<b>2</b>	H	H
<b>3</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>4</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>5</b>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>

	R	R'
<b>6</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>7</b>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>

4) 4a) S. Winstein und N. J. Holness, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5562 (1955); 4b) E. L. Eliel und C. A. Lukach, ebenda **79**, 5986 (1957); 4c) E. L. Eliel und R. S. Ro, ebenda **79**, 5992, 5995 (1957).

5) 5a) N. L. Allinger und H. M. Blatter, J. Amer. chem. Soc. **83**, 994 (1961); 5b) N. L. Allinger und F. M. Karkowski, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2171; 5c) N. L. Allinger, H. M. Blatter, L. A. Freiberg und F. M. Karkowski, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2999 (1966).

6) 6a) C. Djerassi, E. J. Warawa, J. M. Berdahl und E. J. Eisenbraun, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3335 (1961); 6b) C. Beard und C. Djerassi, ebenda **84**, 874 (1962).

7) H. Pines und V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2728 (1939).

8) A. Kötz und A. Michels, Liebigs Ann. Chem. **350**, 213 (1906).

Sowohl die *cis-trans*-isomeren Ester **4** als auch die Hydroxy-ketone **5** konnten durch Chromatographie an Kieselgel getrennt werden. Am vorteilhaftesten war jedoch die präparative gaschromatographische Trennung von *cis*- und *trans*-**4**, wobei *trans*-**4** zum Teil bereits vorher durch Ausfrieren entfernt wurde. Eine säulenchromatographische Zerlegung der 1-, 6- und 7-Isomeren-Gemische ist wegen der geringen Unterschiede der  $R_F$ -Werte nicht empfehlenswert.

## 2. Zuordnung der Konfiguration

Die Methylierung von **3** zu **4** verläuft über das Enolat-Anion. Nach Untersuchungen von *Eliel*<sup>9)</sup> erfolgt aus stereo-elektronischen Gründen der Angriff auf das Enolat bevorzugt axial; das Hauptprodukt (70%) sollte also in unserem Fall *trans*-**4** sein.

Zu dieser Vorhersage kommen folgende Beobachtungen hinzu:

### IR-Spektren

Das aus dem Hauptprodukt gewonnene Hydroxy-keton **5** zeigt im IR-Spektrum eine konzentrationsunabhängige OH-Absorption bei 3540/cm. Es liegt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung<sup>10)</sup> vor. An Hand des Dreidring-Modells ist erkennbar, daß die Sesselform von **5** mit äquatorialer CH<sub>2</sub>OH-Gruppe dafür ideale Voraussetzungen bietet.

In Übereinstimmung mit der Vorhersage ist also *trans*-**5** entstanden. Der kleinste Abstand zwischen Carbonyl-Sauerstoff und Hydroxyl-Proton beträgt hier 1.2 Å (am Dreidring-Modell vermessen), während als mittlerer Abstand bei freier Rotation der Hydroxylgruppe 2.8 Å resultiert.



Um eine intramolekulare Wasserstoffbrücke auszubilden, muß der O—H . . . O-Abstand kleiner als 3.3 Å sein<sup>11)</sup>. Bei der Sesselform von *cis*-**5** mit axialer CH<sub>2</sub>OH-Gruppe beträgt der kleinste O—H . . . O-Abstand 2.5 Å, bei freier Rotation dagegen 3.9 Å. Eine intramolekulare H-Brücke ist also nur bei *einer* Vorzugslage der OH-Gruppe möglich. Damit stimmt das IR-Spektrum von *cis*-**5** überein, das die Banden einer freien (3640/cm) und einer assoziierten (intermolekulare H-Brückenbindung, Einzelbrückenkomplex) OH-Gruppe (3460/cm) aufweist, wovon erstere bei abnehmender Konzentration an Intensität gewinnt.

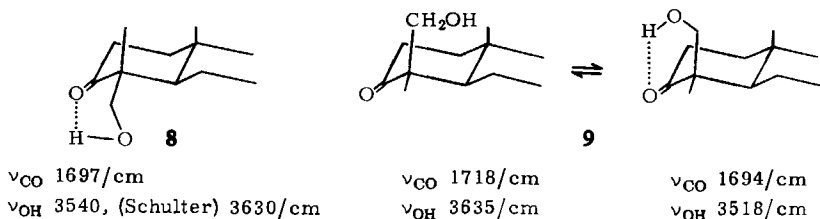
Die von *Bellamy*<sup>10)</sup> angegebene OH-Deformations- bzw. CO-Valenzschwingung primärer Alkohole bei 1050/cm soll bei Verbindungen ohne H-Brücken niedriger liegen. Wir beobachten bei *trans*-**5** eine starke Bande bei 1045/cm; bei *cis*-**5** tritt die

<sup>9)</sup> E. L. *Eliel*, Stereochemistry of Carbon Compounds, S. 242, McGraw-Hill Book Comp., New York 1962.

<sup>10)</sup> L. J. *Bellamy*, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 76 und 81, 2. Aufl., Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

<sup>11)</sup> H. A. *Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 690, 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

gleiche Bande bei 1030/cm auf. *trans*-5 zeigt neben der durch die H-Brücke erniedrigten Carbonylfrequenz bei 1693/cm eine etwa gleich starke bei 1702 sowie eine etwas schwächere bei 1708/cm, *cis*-5 nur eine Carbonyl-Absorption bei 1702/cm. Auf Grund der IR-Untersuchungen von Cole<sup>12)</sup> konnte z. B. auch die bereits von Barton<sup>13)</sup> angegebene Konfiguration des Ringes A der Triterpene Hederagonsäuremethylester (8) und Icterogenin-methylester (9) bewiesen werden.



Das Vorliegen der starken intramolekularen H-Brücke gibt sich auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften zu erkennen: *trans*-5 ist flüssig (*cis*-5: Schmp. 94°), hat den niedrigeren Siedepunkt, ist in unpolaren Lösungsmitteln besser löslich und wird daher bei der Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Petroläther/Äther als 1. Fraktion isoliert.

### NMR-Spektren

Die axiale Methylgruppe der *trans*-Verbindungen 1 und 4–7 zeigt im NMR-Spektrum jeweils den kleineren  $\tau$ -Wert (Tab. 1).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Methylprotonen von 1, 4–7 und 15 (TMS als innerer Standard)

	CH <sub>3</sub> -axial <i>trans</i> $\tau$	CH <sub>3</sub> -äquatorial <i>cis</i> $\tau$	MHz	Solvens
4	8.66 <sub>5</sub>	8.81 <sub>5</sub>	100	CCl <sub>4</sub>
5	8.88	9.00	100	CCl <sub>4</sub>
1	8.87	8.97	60	CCl <sub>4</sub>
6	8.73	8.90	60	CCl <sub>4</sub>
7	9.03	9.08	60	CDCl <sub>3</sub>
15	8.88 ( $J = 7.5$ )	9.03 ( $J = 7$ )	60	CCl <sub>4</sub>

Zu Vergleichszwecken nahmen wir auch das Verseifen und Decarboxylieren von 4 hergestellte 2-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexanon (15) auf; das Methyldeutlett befindet sich hier bei 9.03  $\tau$  (58 Hz,  $J = 7$  Hz, in CCl<sub>4</sub> bei 60 MHz). Für 15 gibt bei äquatorialer Stellung der CH<sub>3</sub>-Gruppe Conia<sup>14)</sup> einen  $\tau$ -Wert von 9.07 ( $J = 8$  Hz, in CCl<sub>4</sub> bei 60 MHz) und Johnson<sup>15)</sup> 61.1 Hz ( $J = 6.3$  Hz, in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz) an. Dagegen soll ebenfalls nach Johnson die axiale CH<sub>3</sub>-Gruppe einen Wert von 69.3 Hz ( $J = 7.2$  Hz) zeigen.

<sup>12)</sup> A. R. Cole und G. T. A. Müller, J. chem. Soc. [London] 1959, 1224.

<sup>13)</sup> D. H. R. Barton und P. de Mayo, J. chem. Soc. [London] 1954, 887.

<sup>14)</sup> J. M. Conia und P. Briet, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2797.

<sup>15)</sup> F. Johnson, N. A. Starkovskiy und W. D. Gurowitz, J. Amer. chem. Soc. 87, 3492 (1965).

Wir konnten in dem von uns dargestellten **15** ebenfalls ein weiteres sehr schwaches Dublett bei  $8.88 \tau$  ( $66.8 \text{ Hz}$ ,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ ) feststellen. Demnach erhielten wir als Hauptprodukt (90 bis 95%) das *cis*-2-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexanon (*cis*-**15**).

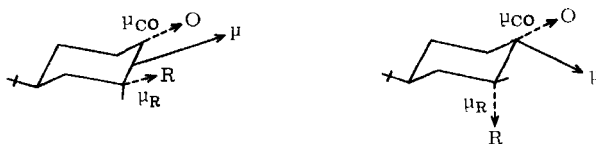
Johnson<sup>15)</sup> untersuchte eine Reihe von 2,4-dialkylsubstituierten Cyclohexanonen und beobachtete, daß sowohl in 2- als auch in 4-Stellung das Signal der axialen  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei niedrigerem Feld auftritt als das der äquatorialen. NMR-Untersuchungen über 2,2-disubstituierte Cyclohexanone liegen bisher nicht vor. Jedoch glauben wir, daß in Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen aus unseren IR-Untersuchungen auch bei den von uns dargestellten Verbindungen die äquatoriale  $\text{CH}_3$ -Gruppe der *cis*-Verbindungen jeweils den höheren  $\tau$ -Wert besitzt.

### Dipolmomente

Aus den bei  $20^\circ$  in  $\text{CCl}_4$  erhaltenen Meßwerten der Dielektrizitätskonstanten, des Brechungsindex und der Dichte haben wir nach dem *Le Fèvre*-Verfahren<sup>16)</sup> (DCM-Methode) die experimentellen Dipolmomente  $\mu_{\text{exp}}$  ermittelt. Aussagen über die jeweils vorliegende Konformation sollten sich eventuell aus dem Vergleich von  $\mu_{\text{exp}}$  mit den durch Vektoraddition abgeschätzten Dipolmomenten  $\mu_{\text{ber}}$  gewinnen lassen. Diese Abschätzung ist insofern erschwert, als

- a) nicht feststeht, wie hoch der jeweilige Anteil des betreffenden Isomeren ist, der in der Wannenform vorliegt und
- b) die gewinkelten Substituenten R evtl. nicht frei rotieren, sondern eine Vorzugs-lage einnehmen.

Nach dem Dreiding- und Kalotten-Modell kann man jedoch rein qualitativ sagen, daß in der mit Sicherheit überwiegend vorhandenen Sesselform das resultierende Dipolmoment  $\mu$  bei äquatorialer Stellung der Substituenten größer ist als bei axialer, da sein Partialmoment  $\mu_{\text{R}}$  dem Moment der Ketogruppe  $\mu_{\text{CO}}$  annähernd gleichgerichtet ist.



Unter der Annahme, daß

- 1) Cyclohexanon in der Sesselform vorliegt,
- 2) R frei drehbar ist,
- 3) sein Moment  $\mu_{\text{R}}$  in der  $\text{C}_2$ -R-Bindungsachse liegt,
- 4) der Winkel  $\alpha$  zwischen dem Substituenten R und der Ketogruppe im äquatorialen  $60^\circ$ , im axialen Fall  $120^\circ$  beträgt,

haben wir nach

$$\mu_{\text{ber}}^2 = \mu_{\text{R}}^2 + \mu_{\text{CO}}^2 + 2 \mu_{\text{R}} \mu_{\text{CO}} \cos \alpha$$

<sup>16)</sup> R. J. W. *Le Fèvre*, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 1 (1950), *C. A.* **44**, 5169 (1950); eine detaillierte Darstellung dieses Rechenverfahrens geben auch *K. B. Everard*, *R. A. W. Hill* und *L. E. Sutton*, ebenda **46**, 417 (1950), *C. A.* **44**, 9751 (1950).

die in Tab. 2 mit a gekennzeichneten Dipolmomente berechnet. Dabei haben wir folgende Partialmomente verwendet<sup>17,18)</sup>:

$$\mu_{\text{CO}} 2.75 \text{ D}, \quad \mu_{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} 1.8 \text{ D}, \quad \mu_{\text{CH}_2\text{OH}} 1.7 \text{ D}, \quad \mu_{\text{CH}_2\text{OTs}} 4.9 \text{ D}$$

Tab. 2. Berechnete und gemessene Dipolmomente der *cis*- und *trans*-Isomeren von 4, 5 und 1

	R äquatorial ( <i>trans</i> )			R axial ( <i>cis</i> )			Lösungs- mittel
	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{ber.}}$	$\Delta$	$\mu_{\text{exp.}}$	$\mu_{\text{ber.}}$	$\Delta$	
4	3.14	3.98 a	-0.84	2.71	2.42 a	+0.29	CCl <sub>4</sub>
	3.24		-0.74	2.67		+0.25	Dioxan
	3.43		-0.55	2.88		+0.46	Benzol
5	3.31	3.90 a	-0.59	3.09	2.40 a	+0.69	CCl <sub>4</sub>
		3.40 b	-0.09				
1	5.03	6.72 a	-1.69	4.66	4.26 a	+0.40	CCl <sub>4</sub>

Bei Berücksichtigung der intramolekularen H-Brücke in *trans*-5, Anwendung der von Smyth<sup>17)</sup> angegebenen Gleichung

$$\mu^2 = (\mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{C-O}})^2 + \mu_{\text{H-O}}^2 - (\mu_{\text{C-O}} + \mu_{\text{C-O}})\mu_{\text{OH}}$$

und der Partialmomente  $\mu_{\text{H-O}} 1.51 \text{ D}$ ,  $\mu_{\text{C-O}} 1.14 \text{ D}$  erhält man den mit dem Meßwert praktisch übereinstimmenden Wert b von 3.40 D. Wie vorhergesagt, besitzen die *trans*-Isomeren die höheren Dipolmomente.

Bei *trans*-4, *cis*-5 und besonders *trans*-1 sind die Abweichungen von den berechneten Werten zu hoch. Daß die Verbindungen teilweise als Enole vorliegen und dadurch z. B. die Momente für *trans*-4 und -1 verkleinert würden, bietet keine ausreichende Erklärung, besonders, da Cyclohexanon selbst nur zu 0.02% enolisiert ist (als Reinsubstanz). Wahrscheinlicher ist, daß in diesen beiden Fällen ein größerer Anteil des Isomeren in der Wannen- oder Twist-Form vorliegt. Da hier R quasiaxial steht, wird das Dipolmoment stark erniedrigt. *trans*-1 müßte demnach sogar überwiegend in der Wannenform existieren.

### 3. Umsetzung von *cis*- bzw. *trans*-1 mit wäßrig-methanolischer Natronlauge

Die Fragmentierung von *cis*- und *trans*-1 liefert jeweils die erwartete 6-Methyl-4-tert.-butyl-hepten-(6)-säure (12) als Nebenprodukt, dessen Ausbeute bei steigender Molzahl Lauge etwas ansteigt (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Umsetzung von je 3.25 g *trans*-1 mit NaOH in 40 ccm Methanol

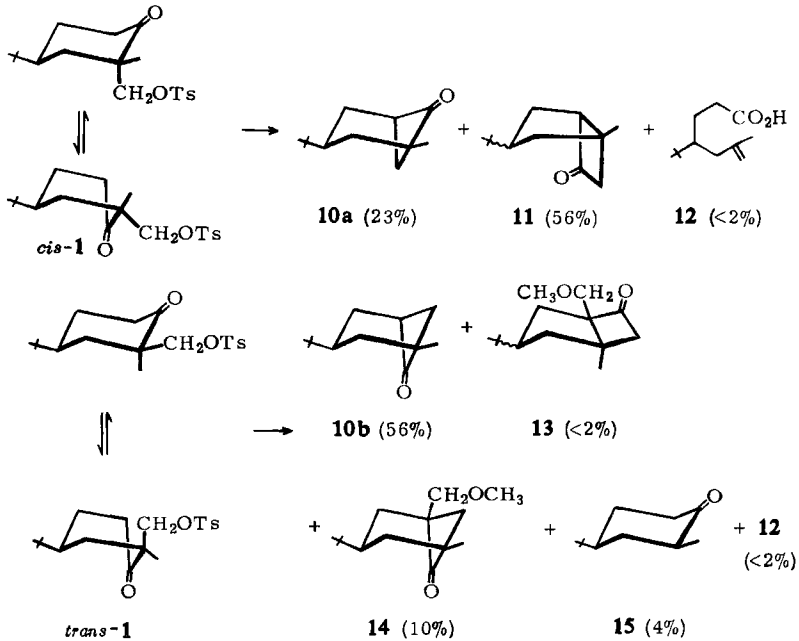
H <sub>2</sub> O (g)	NaOH (g)	Neutralanteil (g)	Fragmentierungsprodukt 12 (als Methylester)	
			(g)	%
0.5	0.5	1.15	0.013	0.7
5.0	0.5	1.30	0.030	1.5
5.0	5.0	1.15	0.043	2.2
45.0	5.0	1.10	0.095	4.9

Während das *cis*-Tosylat 1 lediglich zwei bicyclische Ketone (56% 11 und 23% 10a) liefert, entsteht aus der *trans*-Verbindung als Hauptprodukt (56%) das 10a ent-

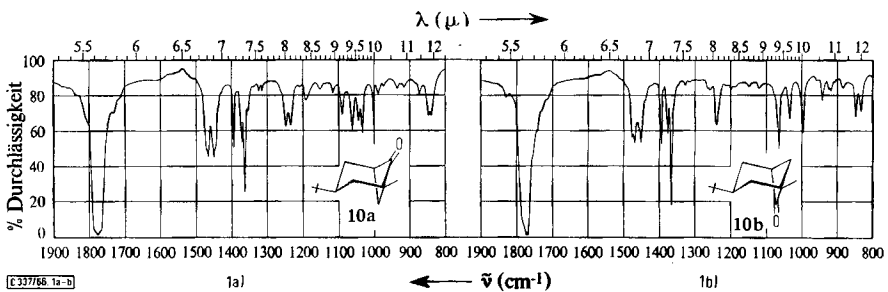
<sup>17)</sup> C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, Mc-Graw-Hill Book Comp., New York 1955.

<sup>18)</sup> Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 3. Teil, Atom- und Molekularphysik, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

sprechende 1-Methyl-3-tert.-butyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (**10b**) mit Wannenform des Cyclohexanonringes. Daneben wurden jedoch sieben weitere Neutralstoffe gefunden. Die Struktur von **15** (4%) wurde durch Vergleich des IR- und NMR-Spektrums mit authent. Material bewiesen. Auf Grund der Analysendaten, der IR- und NMR-Spektren erscheinen uns die Strukturen der um zwei C-Atome reicheren Ketone **14** (10%) und **13** (<2%) möglich.



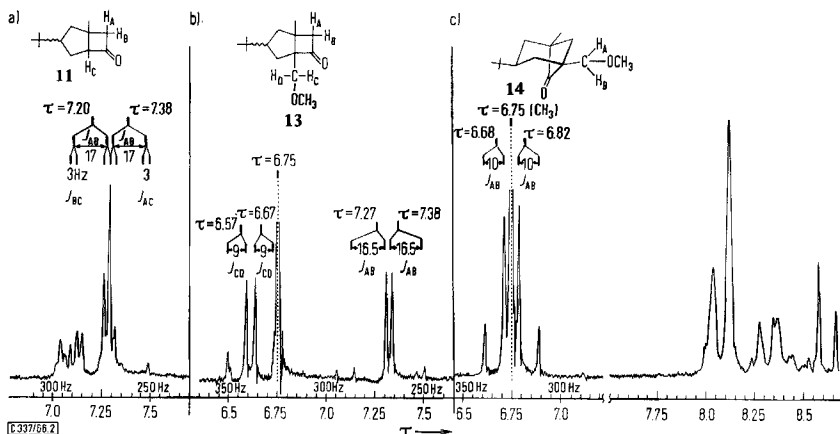
Im IR-Spektrum zeigen die Ketone **10a**, **10b**, **11**, **13** und **14** die typische Vierring-Carbonylabsorption bei 1770–1780/cm sowie die durch Resonanz aufgesplante Deformationsschwingung<sup>10)</sup> der tert.-Butylgruppe bei 1365–1370/cm und 1395 bis 1400/cm (mittel-schwach) (Abbild. 1).



Abbild. 1. a) IR-Spektrum von **10a** und b) von **10b** in  $\text{CCl}_4$  (Ausschnitte)

Im NMR-Spektrum zeigen **11** und **13** das typische AB-Spektrum der Methylengruppe im Cyclobutanonring. In Übereinstimmung mit den in der IV. Mitteil. beschrie-

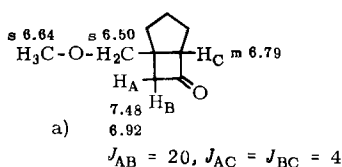
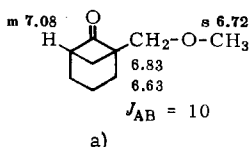
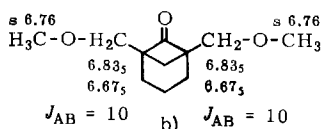
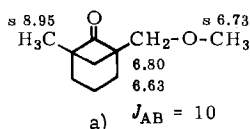
benen Bicycloheptanonon befindet sich das Signal der C-1-Methylgruppe von **11** bzw. **13** bei 8.59 bzw. 8.68  $\tau$ , dasjenige von **10a** bzw. **10b** bzw. **14** bei 8.99 bzw. 8.96 bzw. 8.95  $\tau$ .



Abbild. 2. a) NMR-Spektrum von **11**, b) von **13**, und c) von **14** in  $\text{CCl}_4$  bei 100 MHz (Ausschnitte)

Das in den an C-5 unsubstituierten bicyclischen Ketonen auftretende Multipllett bei  $\sim 7.0$   $\tau$  fehlt in den Verbindungen **14** und **13**, sie sind daher an C-5 substituiert, und zwar durch die Methoxymethylgruppe, deren Signale im NMR-Spektrum eindeutig erkennbar sind: die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe in beiden Verbindungen mit  $\tau = 6.75$ , die  $\text{OCH}_2$ -Gruppe als AB-Spektrum (**14**: 6.82, 6.68  $\tau$ ,  $J = 10$  Hz; **13**: 6.67, 6.57  $\tau$ ,  $J = 9$  Hz).

Zum Vergleich haben wir weiterhin folgende in unserem Arbeitskreis synthetisierte Verbindungen herangezogen: 1-Methyl-5-methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) aus 1-Methyl-1.3.3-tris-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(2)<sup>19a)</sup>, 1,5-Bis-



- a) Bei 60 MHz in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard  
b) Bei 100 MHz in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard

19) 19a) W. Metasch, Diplomarb., Techn. Univ. Berlin 1965; 19b) K. Gerner, Diplomarb., Techn. Univ. Berlin 1965; 19c) K. Gerner, Privatmitteilung. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollen in der folgenden Mitteil. beschrieben werden.



methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) aus 1.1.3.3-Tetrakis-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(2)<sup>19b)</sup> und 1-Methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) sowie 1-Methoxymethyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) aus 1-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-1-methoxymethyl-cyclohexanon-(2)<sup>19c)</sup>, jeweils dargestellt durch Umsetzung mit wäßrig-methanolischer Natronlauge.

Während die Bildung des um 1 C-Atom ärmeren **15** durch Verseifung des *trans*-Tosylats und anschließende Retroaldolspaltung leicht erklärt werden kann, ist bisher noch völlig unklar, wie die um 2 C-Atome reicheren Ketone **13** und **14** entstanden sind.

Wegen der Bildung aus *cis*-**1** (Sesselform) nehmen wir an, daß **10a** die *endo*-2.6-Methano-cyclohexanon-(1)-, **10b** und **14** dagegen wegen ihrer Entstehung aus der vermutlich überwiegend vorliegenden Wannenform von *trans*-**1** die *endo*-1.5-Oxo-methano-cyclohexan-Struktur besitzen.

Ob man auch an Hand des NMR-Spektrums (Lage der Protonen an C-2, C-3, C-4 und C-7) eine Zuordnung treffen kann, ist nicht sicher, da bisher derartige Isomere noch nicht untersucht worden sind.

Wir danken der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* und dem *Fonds der Chemie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert, sie wurden bis 70° im Schwefelsäurebad, sonst auf der Kofler-Bank bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Prismen-Spektrographen mit NaCl-Optik (L.) bzw. Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 (PE.) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden im Varian A-60 oder HA-100, TMS als innerer Standard, gemessen. Sofern nicht anders angegeben, wurde für alle Spektren CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel verwendet.

Die präparativen gaschromatographischen Trennungen wurden mit einem Wilkens Autoprep A 700 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, 20' × 3/8" Al-Säule mit 25% LAC auf Chromosorb W, 200 ccm H<sub>2</sub>/Min.) vorgenommen. Alle dargestellten Verbindungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 6-4 (50-m-Golaysäule IGI, Apiezonfett L-Belag, Flammenionisationsdetektor, Trägergas N<sub>2</sub>) auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht. Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten diente das Dipolmeter DM 01 der Firma WTW. Die Brechungsindices wurden mit dem Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss bestimmt. Aus den bei 20° in CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel erhaltenen Meßdaten wurden nach dem Le Fèvre-Verfahren<sup>16)</sup> die experimentellen Dipolmomente  $\mu_{\text{exp}}$  ermittelt.

Alle 2.4-Dinitro-phenylhydrazone wurden aus Äthanol umkristallisiert.

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

## Ausgangsverbindungen

*4-tert.-Butyl-cyclohexanol*: Nach Pines<sup>7)</sup> durch Hydrierung von *4-tert.-Butyl-phenol* in quantitat. Ausb., Sdp.<sub>3</sub> 95°, Schmp. 72–79° (Lit.<sup>7)</sup>; Schmp. 82°).

IR (L., KBr): 3310, 1060/cm.

NMR (A-60, CDCl<sub>3</sub>): s 9.17 (9), m 9.1–7.8 (10), m 6.1–5.8  $\tau$  (1).

*4-tert.-Butyl-cyclohexanon (2)*: Nach *Winstein*<sup>4a)</sup> durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation vorstehender Verbindung in 80-proz. Ausb., Sdp.<sub>3</sub> 87°, Sdp.<sub>18</sub> 107°, Schmp. 48° (Lit.<sup>4a)</sup>: Sdp.<sub>9</sub> 90–92°, Schmp. 47.5 bis 48.5°).

IR (L., KBr): 1710/cm.

NMR (A-60,  $\text{CDCl}_3$ ): s 9.06 (9), m 8.8  $\tau$  (9).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 152°.

*4-tert.-Butyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (3)*: Analog einer Vorschrift von *Kötz*<sup>8)</sup> wurde ein Gemisch aus 97.4 g **2** und 93.0 g *Oxalsäure-diäthylester* unter Rühren zu einer Lösung von 14.8 g *Natrium* in 190 ccm *Äthanol* bei 30–40° getropft. Nach 12stdg. Stehenlassen wurde auf ein Gemisch aus 150 g Eis und 18 ccm konz. Schwefelsäure gegossen, auf 1.5 l verdünnt und viermal mit Benzol extrahiert. Die Auszüge wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, nach Abziehen des Benzols Glaspulver und eine Spatelspitze Fe-Pulver zugegeben und 12 Stdn. bei 180° erhitzt. Nach fraktionierter Destillation Ausb. 73.5 g (52%). Sdp.<sub>1</sub> 102–104°,  $n_D^{20}$  1.4793 (Lit.<sup>20)</sup>: Sdp.<sub>6.0</sub> 128.5–129°,  $n_D^{25}$  1.4780).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (226.3) Ber. C 68.82 H 9.78 Gef. C 68.62 H 9.73

IR (L., Film): 1730, 1710, 1655, 1620/cm.

NMR (A-60,  $\text{CDCl}_3$ ): s 9.08 (9), m 9.1–7.4 (8), t 8.7 (3) ( $J = 7$  Hz), q 5.75  $\tau$  (2) ( $J = 7$  Hz).

*2t-Methyl-2c-äthoxycarbonyl- (trans-4) und 2c-Methyl-2t-äthoxycarbonyl-4r-tert.-butyl-cyclohexanon (cis-4)*: Analog einem Verfahren von *Bachmann*<sup>21)</sup> wurde eine Lösung von 7.5 g (0.33 g-Atom) *Natrium* in 200 ccm *Äthanol* unter Rühren zu einem Gemisch aus 73.5 g (0.326 Mol) **3**, 51.1 g (0.357 Mol) *Methyljodid* und 50 ccm *Äthanol* getropft, wobei die Temperatur unterhalb 40° gehalten wurde. Nach 12stdg. Rühren wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt, das *Äthanol* abgezogen, mit Wasser versetzt, dreimal ausgeäthert, die äther. Phase zweimal mit 15-proz. Kalilauge, zweimal mit verd.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Abziehen des Äthers wurde i. Vak. destilliert, Ausb. 76.7 g.

Das laut Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Petroläther mit 15% Benzol) noch vorhandene **3** störte wegen seiner Neigung zur Verharzung die folgende gaschromatographische Trennung. **3** ließ sich jedoch leicht durch 3stdg. Erhitzen auf 285° unter Stickstoff entfernen. Anschließend wurde erneut destilliert. Ausb. 72.8 g (86%). Sdp.<sub>1.5</sub> 120–135° (Lit.<sup>20)</sup>: Sdp.<sub>1.3</sub> 105.5°,  $n_D^{25}$  1.4610. Gaschromatogramm (GC): 70 : 30 (*trans/cis*).

*trans-4* wurde aus dem **4**-Isomerenmischung zum Teil durch Ausfrieren bei –30° gewonnen und bei der Säulen- bzw. präparativen Gaschromatographie (vgl. *cis-4*) als 2. Fraktion aufgefangen. Schmp. 35° (aus Petroläther), Sdp.<sub>2.5</sub> 123°;  $n_D^{20}$  1.4613.

$\mu$  3.14 ( $\text{CCl}_4$ ), 3.24 (Dioxan), 3.43 D (Benzol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (240.3) Ber. C 69.85 H 10.07 Gef. C 70.61 H 10.10

IR (PE.,  $\text{CCl}_4$ ): 1730, 1715, 1395, 1370, 1255, 1230, 1110/cm.

NMR (HA-100,  $\text{CCl}_4$ ): s 9.07<sub>5</sub> (9), t 8.74 (3) ( $J = 7$  Hz), s 8.66<sub>5</sub> (3), m 7.55–8.55 (7), q 5.87<sub>5</sub>  $\tau$  (2) ( $J = 7$  Hz).

*cis-4*

a) Aus dem durch Ausfrieren von *trans-4* verbleibenden Gemisch (GC: 50% *cis-4*) durch präparative gaschromatographische Trennung (je 0.5 ccm bei 215° Ofentemp. und 200 ccm  $\text{H}_2$ /Min. als Trägergas) als 1. Fraktion.

<sup>20)</sup> Siehe die während der Korrektur erschienene Veröffentlichung I. c.<sup>5c</sup>.

<sup>21)</sup> *W. E. Bachmann* und *S. Kushner*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1964 (1943).

b) Bei der Chromatographie an Kieselgel (0.08—0.15 mm  $\varnothing$ , 1 : 50) mit Petroläther/20% Äther als 1. Fraktion. Sdp.<sub>4</sub> 120°;  $n_D^{20}$  1.4592.

$\mu$  2.71 (CCl<sub>4</sub>), 2.67 (Dioxan), 2.88 D (Benzol).

Gef. C 69.80 H 10.23

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 1735, 1720, 1395, 1370, 1230, 1215, 1145, 1115/cm.

NMR (HA-100, CCl<sub>4</sub>): s 9.08<sub>5</sub> (9), s 8.81<sub>5</sub> (3), t 8.74 (3) ( $J = 7$  Hz), m 7.45—8.95 (7), q 5.86  $\tau$  (2) ( $J = 7$  Hz).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 163°.

2t-Methyl-2c-äthoxycarbonyl- (trans-6) und 2c-Methyl-2t-äthoxycarbonyl-4r-tert.-butyl-cyclohexanon-äthylencetal (cis-6): 30.0 g trans-6 bzw. cis-6, 40.0 g Äthylenglykol, 0.08 g p-Toluolsulfonsäure und 150 ccm absol. Benzol wurden 48 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, Benzol abgezogen und destilliert. Ausb. 36.0 g (92%).

trans-6: Sdp.<sub>1.5</sub> 137°;  $n_D^{20}$  1.4711.

C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (284.4) Ber. C 67.49 H 9.92 Gef. C 67.33 H 9.87

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 1720/cm.

NMR (A-60, CCl<sub>4</sub>): s 9.10 (9), t 8.73 (3) ( $J = 7$  Hz), s 8.73 (3), s 6.14 (4), q 5.94 (2) ( $J = 7$  Hz), m 8.1—8.9  $\tau$  (7).

cis-6: Sdp.<sub>1.5</sub> 130°;  $n_D^{20}$  1.4702.

Gef. C 67.92 H 10.04

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 1735, 1720/cm.

NMR (A-60, CCl<sub>4</sub>): s 9.15 (9) s 8.90 (3), t 8.73 (3) ( $J = 7$  Hz), q 5.87 (2) ( $J = 7$  Hz), m 6.05—6.15 (4), m 7.6—9.0  $\tau$  (7).

2t-Methyl-2c-hydroxymethyl- (trans-7) und 2c-Methyl-2t-hydroxymethyl-4r-tert.-butyl-cyclohexanon-äthylencetal (cis-7): Eine Lösung von 28.0 g trans-6 bzw. cis-6 in 100 ccm absol. Äther wurde unter Eiskühlung und Rühren zu 5.0 g LiAlH<sub>4</sub> in 100 ccm absol. Äther getropft. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 30 ccm Wasser vorsichtig zersetzt, der Hydroxid-Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Die vereinigten äther. Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Äthers und Destillieren Ausb. 22.0 g (92%).

trans-7: Sdp.<sub>2.5</sub> 140°, Schmp. 60°.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (242.4) Ber. C 69.33 H 10.82 Gef. C 69.24 H 10.71

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 3630, 3540/cm.

NMR (A-60, CCl<sub>4</sub>): s 9.15 (9), s 9.03 (3), s 6.04 (4), m 9.5—6.4  $\tau$  (10).

p-Tosylat: Schmp. 117° (aus Benzol).

cis-7: Sdp.<sub>0.4</sub> 115°;  $n_D^{20}$  1.4852.

Gef. C 68.93 H 10.88

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 3640, 3540/cm.

NMR (A-60, CCl<sub>4</sub>): s 9.15 (9), s 9.08 (3), s 6.14 (4), m 5.9—9.0  $\tau$  (10).

p-Tosylat: Schmp. 75° (aus Benzol).

2t-Methyl-2c-hydroxymethyl- (trans-5) und 2c-Methyl-2t-hydroxymethyl-4r-tert.-butyl-cyclohexanon (cis-5): 20.0 g trans-7 bzw. cis-7 wurden mit 50 ccm Methanol, 25 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Methanols wurde

mit Äther aufgenommen, die äther. Lösung dreimal mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie dreimal mit Wasser gewaschen und nach Trocknen und Abziehen des Äthers i. Vak. destilliert. Ausb. 14.5 g (88 %).

*trans-5*: Aus einem auf der 4-Stufe nicht getrennten, aber wie bei den einzelnen Isomeren beschrieben weiterverarbeiteten Gemisch durch Chromatographie an Kieselgel (0.08 bis 0.15 mm  $\varnothing$ , 1 : 30) mit Petroläther/50% Äther als 1. Fraktion eluiert. Sdp.<sub>2.5</sub> 110°;  $n_D^{20}$  1.4758.  $\mu$  (CCl<sub>4</sub>) 3.31 D.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.77 H 11.12

IR (PE., CHCl<sub>3</sub>): 3540, 1708, 1702, 1693, 1397, 1358, 1045/cm.

NMR (HA-100, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  9.08 (9),  $\delta$  8.88 (3), 6.68 (2) ( $J_{AB}$  = 11 Hz),  $m$  7.45–8.6  $\tau$  (8).

*cis-5*: Bei der Chromatographie als 2. Fraktion. Sdp.<sub>0.2</sub> 120°, Schmp. 94°;  $\mu$  (CCl<sub>4</sub>) 3.09 D.

Gef. C 72.84 H 11.28

IR (PE., CHCl<sub>3</sub>): 3640, 3460, 1702, 1395, 1367, 1030/cm.

NMR (HA-100, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  9.10 (9),  $\delta$  9.00 (3), 6.58 und 6.24 (2) ( $J_{AB}$  = 10.5 Hz),  $m$  7.45 bis 8.9  $\tau$  (8).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 115°.

2t-Methyl-2c-p-toluolsulfonyloxymethyl-(*trans-1*) und 2c-Methyl-2t-p-toluolsulfonyloxymethyl-4r-tert-butyl-cyclohexanon (*cis-1*): Zu 12.0 g p-Toluolsulfochlorid in 20 ccm absol. Pyridin wurden unter Eiskühlung 10.0 g *trans-5* bzw. *cis-5* gegeben. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde erst mit 10, dann mit weiteren 50 ccm Wasser versetzt, dreimal mit Methylenchlorid extrahiert, die Auszüge zweimal mit 10-proz. und zweimal mit 5-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein zäher Rückstand, der nach Anspritzen mit Äther/Petroläther (1 : 1) kristallisierte. Ausb. 12.5 g (70 %).

*trans-1*: Schmp. 120° (aus Äther/Petroläther);  $\mu$  (CCl<sub>4</sub>) 5.03 D.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S (352.5) Ber. C 64.76 H 8.01 S 9.08 Gef. C 64.98 H 8.09 S 9.27

IR (PE., KBr): 1700, 1600, 1360, 1170, 960/cm.

NMR (A-60, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9.13 (9),  $\delta$  8.87 (3),  $\delta$  7.56 (3), dublettartiges Signal bei 6.00 (2) ( $J$  = 1 Hz),  $m$  7.5–8.8 (7),  $m$  2.65 (2),  $m$  2.20  $\tau$  (2).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 128°.

*cis-1*: Schmp. 92° (aus Äther/Petroläther);  $\mu$  (CCl<sub>4</sub>) 4.66 D.

Gef. C 64.70 H 8.03 S 9.12

IR (PE., KBr): 1715, 1600, 1360, 1175, 975/cm.

NMR (A-60, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9.13 (9),  $\delta$  8.97 (3),  $\delta$  7.56 (3), dublettartiges Signal bei 5.90 (2) ( $J$  = 2 Hz),  $m$  7.5–8.9 (7),  $m$  2.68 (2),  $m$  2.25  $\tau$  (2).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 216°.

### Umsetzung mit wäbr.-methanolischer Natronlauge

*trans-1*: 3.25 g (9 mMol) *trans-1* wurden mit 40 ccm Methanol und 5 g 10-proz. Natronlauge (12.5 mMol NaOH) 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Methanol wurde über eine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und viermal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Phasen wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Äther abgezogen und destilliert (Kugelrohr). Ausb. 1.30 g Neutralstoffe, Siedebereich 50–160°/0.2 Torr.

Nach Ansäuern des alkalisch-wäßr. Teils und viermaligem Ausäthern wurden die vereinigten äther. Phasen dreimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und die erhaltene *6-Methyl-4-tert.-butyl-hepten-(6)-säure* (**12**) sofort mit *Diazomethan* verestert und im Kugelrohr destilliert. Ausb. 30 mg (1.5%) *6-Methyl-4-tert.-butyl-hepten-(6)-säure-methylester*. Sdp.<sub>0.2</sub> 90° (Kugelrohr).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (212.3) Ber. C 73.45 H 11.41 Gef. C 73.38 H 11.12

IR (PE.,  $\text{CCl}_4$ ): 3085, 1740, 1650, 880/cm.

NMR (HA-100,  $\text{CCl}_4$ ): s 9.08 (9), s 8.26 (3), s 6.44 (3), s 5.26 (2), m 9.0–7.4  $\tau$  (7).

Das *Neutralstoff*-Gemisch bestand nach dem analytischen Gaschromatogramm (Wilkins Autoprep) aus 8 Komponenten (Zusammensetzung: 1, 4, 5 (**15**), 70 (**10b**), 1, 2 (**13**), 16 (**14**) und 1%).

Durch präparative Gaschromatographie (120–155°, je 50  $\mu\text{l}$ ) wurden daraus folgende gaschromatographisch reinen Verbindungen abgetrennt:

*1-Methyl-3-tert.-butyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6)* (*1-Methyl-3-tert.-butyl-1.5-endo-oxo-methano-cyclohexan*) (**10b**): Sdp.<sub>0.2</sub> 50° (Kugelrohr);  $n_D^{20}$  1.4663, zu 70% im Gemisch enthalten, entspr. 56% Ausb.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  (180.3) Ber. C 79.83 H 11.18 Gef. C 79.80 H 11.27

IR (PE.,  $\text{CCl}_4$ ): 1774.7, 1769.8, 1398, 1370/cm.

NMR (HA-100,  $\text{CCl}_4$ ): s 9.13 (9), s 8.96 (3), t 7.08 (1) ( $J = 6$  Hz), m 7.6–8.75  $\tau$  (7).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 214°.

*1-Methyl-5-methoxymethyl-3-tert.-butyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6)* (**14**): Sdp.<sub>0.2</sub> 60° (Kugelrohr),  $n_D^{20}$  1.4668, zu 16% im Gemisch enthalten, entspr. 10% Ausb.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (224.3) Ber. C 74.85 H 10.78 Gef. C 75.06 H 11.11

IR (PE.,  $\text{CCl}_4$ ): 1770.9, 1395, 1365, 1110/cm.

NMR (HA-100,  $\text{CCl}_4$ ): s 9.13 (9), s 8.95 (3), s 6.75 (3), AB-Spektrum 6.82, 6.68 (2) ( $J_{\text{AB}} = 10$  Hz), m 7.95–8.68  $\tau$  (7).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 160°.

*1-Methyl-5-methoxymethyl-3-tert.-butyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6)* (**13**): Zu 2% im Gemisch enthalten, entspr. 1.3% Ausb.

IR (PE.,  $\text{CCl}_4$ ): 1777.6, 1370, 1110/cm.

NMR (HA-100,  $\text{CCl}_4$ ): s 9.17 (9), s 8.68 (3), s 6.75 (3), AB-Spektren 7.38, 7.27 (2) ( $J_{\text{AB}} = 16.5$  Hz), 6.67, 6.57 (2) ( $J_{\text{CD}} = 9$  Hz), m 7.9–8.9  $\tau$  (5).

*cis-2-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexanon* (**15**): Zu 5% im Gemisch enthalten, entspr. 4% Ausb. Identifiziert durch IR-, NMR- und GC-Vergleich mit authent. Material, das durch alkalische Verseifung von **4** und anschließende Decarboxylierung gewonnen wurde.

IR (PE.,  $\text{CCl}_4$ ): 1717.5, 1395, 1365/cm.

NMR (A-60,  $\text{CCl}_4$ ): s 9.07 (9), d 9.03 (3) ( $J = 7$  Hz,  $\delta = 58$  Hz), m 7.55–7.85 (3), m 7.9 bis 8.80  $\tau$  (5) [Lit.: d 9.07 ( $J = 8$  Hz)<sup>14</sup>];  $\delta = 61.1$  Hz ( $J = 6.3$  Hz, in  $\text{CDCl}_3$ <sup>15</sup>)]. Ein schwaches Dublett bei 8.88  $\tau$  ( $J = 7.5$  Hz,  $\delta = 66.8$  Hz) deutet auf etwa 5–10% *trans-15* hin [Lit.<sup>15</sup>]:  $\delta = 69.3$  Hz ( $J = 7.2$  Hz, in  $\text{CDCl}_3$ )].

Umsetzung von *cis-1*: Aus einem *trans-1* entspr. Ansatz wurden isoliert:

a) **12** als *Methylester*: Ausb. 1.5%.

b) 1.3 g *Neutralstoffe* (GC 70 : 30 **11/10a**) entspr. 79% Ausb. Die Trennung erfolgte durch präparative Gaschromatographie (127°, je 80  $\mu$ l).

*1-Methyl-3-tert.-butyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6)* (**11**): Sdp.<sub>0.2</sub> 50° (Kugelrohr), zu 70% im Gemisch enthalten, entspr. 56% Ausb.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180.3) Ber. C 79.83 H 11.18 Gef. C 79.82 H 11.03

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 1778, 1398, 1370, 1090/cm.

NMR (HA-100, CCl<sub>4</sub>): s 9.13 (9), s 8.59 (3), AB-Spektrum 7.38, 7.20 (2) ( $J_{AB} = 17$  Hz,  $J_{AC}$ ,  $J_{BC} = 3$  Hz), m 7.08 (1), m 8.0–8.85  $\tau$  (5).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 162°.

*1-Methyl-3-tert.-butyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6)* (*2-Methyl-4-tert.-butyl-2.6-endo-methanocyclohexanon*) (**10a**): Sdp.<sub>0.2</sub> 50° (Kugelrohr), zu 30% im Gemisch enthalten, entspr. 23% Ausb.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180.3) Ber. C 79.83 H 11.18 Gef. C 79.23 H 11.09

IR (PE., CCl<sub>4</sub>): 1779, 1400, 1370/cm.

NMR (HA-100, CCl<sub>4</sub>): s 9.16 (9), 8.99 (3), t 7.15 (1) ( $J = 6$  Hz), m 7.65–8.75  $\tau$  (7).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 168°.

[337/67]