

Hans Musso, Klaus Naumann und Klaus Grychtol

Asterane, IV¹⁾

Synthesen des Norpinans (Bicyclo[3.1.1]heptan)

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg²⁾

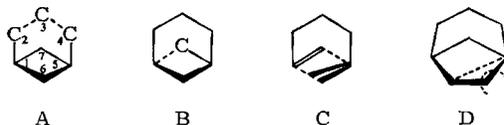
(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Norpinan (**1**) wird auf zwei unabhängigen Wegen ausgehend von Malonester und *p*-Hydroxybenzoesäureester über die Norpinanone-(3) und -(2) dargestellt.

Im Norpinan (Bicyclo[3.1.1]heptan, **1**) ist wie bei den Asteranen³⁾ ein Cyclohexanring in der Bootkonformation fixiert. Außerdem ist es bei **1** von Interesse, wie stark der Winkel α durch den Einbau der C-Atome 1 und 4 in einen Cyclobutanring verkleinert wird und ob das Umklappen **1a** \rightleftharpoons **1b** schneller oder langsamer erfolgt als beim Cyclohexan.



Obwohl Derivate von **1** wie die Pinene, Myrtenal, Myrtenol, Pinocarvon und Pinocarveol als Naturstoffe seit langem bekannt sind und Derivate dieses bicyclischen Ringsystems auch synthetisch erhalten werden konnten⁴⁻⁶⁾, blieben frühere Versuche zur Darstellung des unsubstituierten Grundkörpers **1** wenig erfolgreich⁷⁾. Folgende Möglichkeiten bieten sich zur Synthese von **1** an:



A: Einbau des Atoms C-3 in ein geeignetes *cis*-1.3-Cyclobutanderivat; B: 1–3-Ringschluß einer substituierten Methyl-cyclohexanvorstufe; C: Photochemische

1) III. Mitt.: U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, *Angew. Chem.* **79**, 125 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 176 (1967).

2) Derzeitige Anschrift: 355 Marburg (Lahn), Bahnhofstraße 7.

3) H. Musso und U. Biethan, *Chem. Ber.* **100**, 119 (1967); U. Biethan, U. v. Gizycki und H. Musso, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1477.

4) E. Wenkert und P. D. Strike, *J. org. Chemistry* **27**, 1883 (1962).

5) F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, *Angew. Chem.* **74**, 587 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 457 (1962); *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2525.

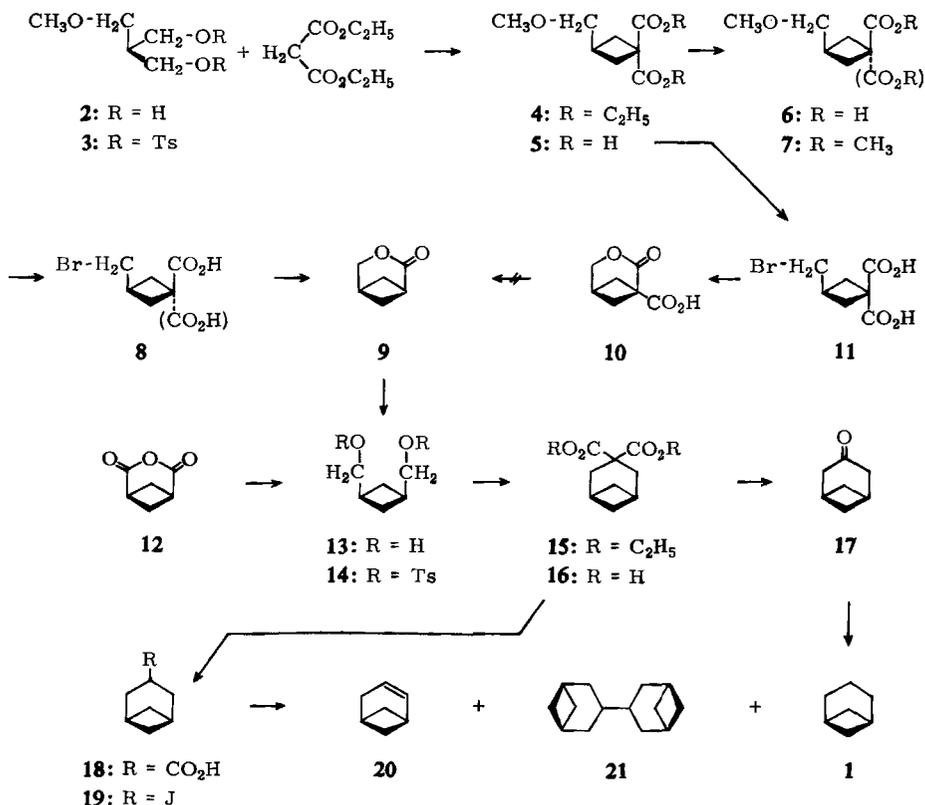
6) K. B. Wiberg und G. W. Klein, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1043.

7) S. Beckmann und O. S. Ling, *Chem. Ber.* **94**, 1899 (1961); **97**, 2407 (1964).

Cyclobutanbildung im Heptadien-(1,6), und D: Eliminierung eines C-Atoms aus dem Bicyclo[3.2.1]octan-System. In dieser Mitteilung wird über die Synthese von **1** auf den Wegen A und B berichtet.

Weg A ⁸⁾

Der aus Malonsäure-diäthylester und Chlordimethyläther leicht zugängliche Methoxymethyl-malonsäure-diäthylester⁹⁾ wird mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran zum 2-Methoxymethyl-propandiol-(1,3) (**2**) reduziert. Das aus **2** erhaltene Ditosylat **3** ergibt nach der Ringschlußmethode von *Buchta*¹⁰⁾ mit Malonsäure-diäthylester und Natrium 3-Methoxymethyl-cyclobutan-dicarbon-säure-(1,1)-diäthylester (**4**), der sich zur Dicarbon-säure **5** verseifen läßt. Die thermische Decarboxylierung von **5** bei 160° liefert ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-3-Methoxymethyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) (**6**), in dem nach dem Gaschromatogramm der Methylester **7** die schneller wandernde Komponente mit 55% überwiegt. Es wird angenommen, daß die *cis*-Säure die kleinere Retentionszeit im Gaschromatogramm besitzt.



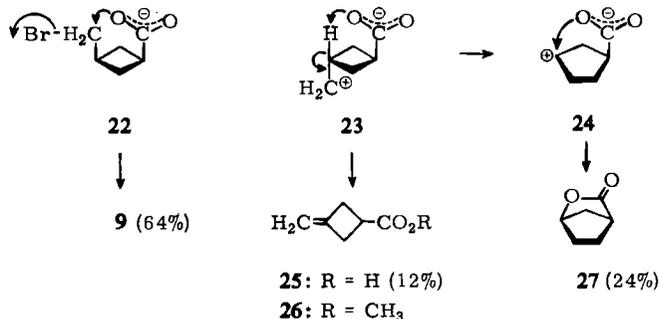
⁸⁾ Kurze Mittel.: *H. Musso und K. Naumann*, *Angew. Chem.* **78**, 116 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 127 (1966).

⁹⁾ *J. L. Simonsen*, *J. chem. Soc. [London]* **93**, 1777 (1908).

¹⁰⁾ *E. Buchta und K. Geibel*, *Liebigs Ann. Chem.* **648**, 36 (1961); *E. Buchta und W. Theuer*, *ebenda* **666**, 81 (1963); *E. Buchta und S. Billenstein*, *Naturwissenschaften* **51**, 383 (1964), und spätere Arbeiten.

Mit Bromwasserstoff in Eisessig werden die Methyläther **6** zum Gemisch der *cis*- und *trans*-3-Brommethyl-cyclobutan-carbonsäuren-(1) (**8**)¹¹ gespalten, von denen nur die *cis*-Säure das Lacton 3-Oxa-bicyclo[3.1.1]heptanon-(2) (**9**) zu bilden vermag. Mit Silberoxid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff entstehen aus **8** mehrere Verbindungen. Das Hauptprodukt läßt sich durch direkte Kristallisation der leicht flüchtigen Anteile mit 64proz. Ausbeute isolieren und an Hand der IR- und NMR-Spektren als **9** charakterisieren (Abbild. S. 3619).

Aus der Mutterlauge von **9** konnten nach Veresterung mit Diazomethan neben **9** zwei weitere Verbindungen gaschromatographisch abgetrennt werden. Die eine war ein intensiv riechender ungesättigter Methylester $C_7H_{10}O_2$ mit einer C=O-Bande im IR-Spektrum bei 1725/cm. Im NMR-Spektrum gaben sich eine $H_2C=$ -Gruppe bei 5.60 ppm, die Methylestergruppe bei 3.60 ppm und 5 weitere Wasserstoffatome als breites Multiplett von 2.0–3.2 ppm zu erkennen, womit die ursprünglich gebildete Säure und ihr Methylester als bereits bekannte Verbindungen **25**¹²) und **26**¹¹) charakterisiert sind. Die andere Verbindung erwies sich als ein zu **9** isomeres bicyclisches Lacton $C_6H_8O_2$ **27**¹³) mit einer Carbonylbande bei 1770/cm und folgenden NMR-Daten: Multiplett für 6 Protonen von 1.5–2.3 ppm und je ein verbreitertes Singulett bei 2.75 und 4.85 ppm für die Protonen an den Brückenköpfen.



Während die gewünschte Bildung von **9** aus der *cis*-Säure **8** als intramolekulare S_N2 -Substitution im Anion **22** verstanden werden kann, läßt sich die Herkunft der 3-Methylen-cyclobutancarbonsäure **25** aus der *trans*-Säure **8** und die von **27** über eine Wagner-Meerwein-Umlagerung **23** → **24** zwanglos deuten.

Erwähnt sei noch, daß es nicht gelang, aus dem Diester **4** oder der Dicarbonsäure **5** im Eintopfverfahren, z. B. durch Erhitzen in Pyridiniumchlorid, zum Lacton **9** zu gelangen. Wohl konnte aus **5** mit Bromwasserstoffsäure die Brommethyl-dicarbonsäure **11** und daraus mit Silberoxid die Lactonsäure **10** erhalten werden, doch widerstand **10** verständlicherweise allen Decarboxylierungsversuchen. Bei 200° wurde schließlich die erwartete Menge Kohlendioxid frei, der Rest war nicht mehr zu gebrauchen.

Für die weitere Synthese wird das Lacton **9** mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran zum Diol **13**¹⁴) reduziert, das auch analog aus *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-

¹¹) **8** und **26** wurden auch von K. B. Wiberg, D. S. Connor und G. M. Lampman, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 531, auf anderem Wege erhalten, aber nicht näher charakterisiert.

¹²) H. K. Cripps, J. K. Williams und W. H. Sharkey, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2723 (1959).

¹³) D. S. Noyce und J. S. Fessenden, J. org. Chemistry **24**, 715 (1959).

¹⁴) Inzwischen sind **13** und **14** auch von N. L. Allinger und L. A. Tushaus, J. org. Chemistry **30**, 1945 (1965), durch Reduktion des *cis*-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylesters erhalten worden.

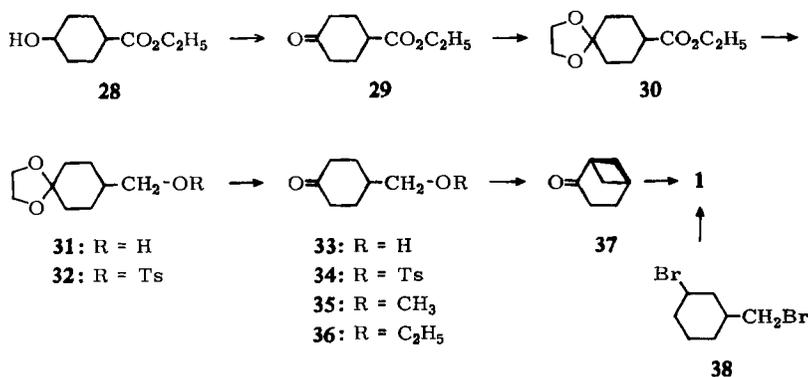
anhydrid (12)¹⁵) zugänglich ist. Als Ditosylat 14 läßt sich 13 wieder mit Natriummalonester glatt zum Norpinan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester (15) kondensieren, dessen Säure 16 auf zwei Wegen zu Norpinan (1) abgebaut werden kann. Einmal läßt sich die durch Decarboxylierung von 16 erhaltene Norpinan-carbonsäure-(3) (18) nach Barton und Serebryakov¹⁶) mit Bleitetraacetat, Jod und Licht in 3-Jod-norpinan (19) überführen, das reaktiv enthalogeniert wird. Zum anderen gelingt auch die oxydative Decarboxylierung der Dicarbonsäure 16 mit Bleitetraacetat nach Tufariello und Kissel¹⁷), wobei Norpinanon-(3) (17) isoliert und nach Wolff-Kishner zu Norpinan (1) reduziert wird.

Beim Versuch, das Jodid 19 mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran zu enthalogenieren, wurde die Hauptmenge des Ausgangsmaterials zurückgewonnen und neben Norpinan (1) eine im Gaschromatogramm etwas schneller als 1 wandernde Substanz, offenbar das Olefin 20, erhalten, das nach der katalytischen Hydrierung des Gemisches zu Gunsten von 1 nicht mehr nachweisbar war. Die katalytische Hydrierung von 19 mit Raney-Nickel führte unter vollständiger Entfernung des Halogens zu 1 und vergleichbaren Mengen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs, bei dem es sich nach den analytischen Daten und dem Massenspektrum um Binorpinyl-(3.3') (21) handelt. Am besten eignet sich zur Reduktion von 19 Lithium in Tetrahydrofuran mit tert.-Butylalkohol, wobei das Jod quantitativ abgespalten und neben 1 wieder etwas Norpinen (20) gebildet wird, das aber leicht durch anschließende Hydrierung des Gemisches in 1 überführbar ist.

Obwohl diese Synthese eindeutig und in den meisten Stufen mit guten Ausbeuten Norpinan (1) ergibt, erscheint es angebracht, nach einem einfacheren Weg zu suchen.

Weg B

4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (28) ist leicht aus 4-Hydroxybenzoesäureester zugänglich und kann mit Chromsäure zum Ketonester 29 oxydiert werden. Nach Blockierung der Ketogruppe in 29 reduziert man die Estergruppe im Äthylenacetal 30 mit Lithiumalanat zum Alkohol 31. Nun ist es vorteilhafter, 31



¹⁵) F. Buchmann und N. Deutsch, Techn. Rep. Calif. Inst. Techn. 1951, 120.

¹⁶) D. H. R. Barton und E. P. Serebryakov, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 309.

¹⁷) J. J. Tufariello und W. J. Kissel, Tetrahedron Letters [London] 1966, 6145.

zuerst mit *p*-Toluolsulfochlorid zu verestern und dann im Tosylat **32** die Schutzgruppe zum Keton-tosylat **34** zu spalten, als in umgekehrter Folge den freien Keton-alkohol **33** zu tosylieren, da **33** leicht polymerisiert.

Das Keton-tosylat **34** reagiert mit Natriumhydroxid oder -methylat in Methanol und mit Kaliumhydroxid in Äthanol lediglich unter Substitution zu den Äthern **35** und **36**. Den Ringschluß zum Norpinanon-(2) (**37**) erreicht man am besten in Di-n-butyläther mit Natriumhydrid, wenn man das gebildete Keton **37** mit dem siedenden Lösungsmittel abdestilliert und sich bei der Isolierung des Girard-Reagenzes P bedient. Den Konstitutionsbeweis für das Keton **37** liefern die Spektren und die Wolff-Kishner-Reduktion zum Norpinan (**1**). Trotz der geringen Ausbeute beim Ringschluß (15–20%) ist Weg B ergiebiger als Weg A.

Es wurde auch versucht, das Dibromid **38** unter verschiedenen Bedingungen mit Metallen wie Natrium, Kalium, Zink und Eisen umzusetzen. Dabei entstanden komplizierte Kohlenwasserstoffgemische, in denen sich, wenn überhaupt, nur geringe Mengen Norpinan (**1**) gaschromatographisch nachweisen ließen, so daß sich eine präparative Trennung nicht lohnte.

Inzwischen ist auch Weg C von Srinivasan¹⁸⁾ realisiert worden. Die Bestrahlung von Heptadien-(1.6) ergab 95% Polymere und 5% eines Gemisches aus 6 flüchtigen Kohlenwasserstoffen, unter denen er einem darin mit 11% enthaltenen nach IR- und Massenspektrum die Konstitution **1** zuschrieb. Auch die Bildung von β -Pinen verlief nach dieser Methode nicht einheitlich¹⁹⁾.

Nach Weg D konnten Wiberg und Hess²⁰⁾ ausgehend von Norbornadien über die Umlagerung von 7-Diazo-bicyclo[3.2.1]octanon-(6) kürzlich Norpinanderivate erhalten.

Die Strukturen der angeführten Verbindungen werden durch die Angabe der charakteristischen Daten aus den IR-, NMR- und Massenspektren im Versuchsteil belegt und bieten keine Besonderheiten. Die Zuordnung der NMR-Signale ergibt sich aus der Zusammenstellung der Spektren in der Abbild. beim Vergleich mit den bereits bekannten Verbindungen **39**²¹⁾, **40**²²⁾, **41**²³⁾. Es sei lediglich bemerkt, daß die Signale der CH₂-Wasserstoffatome in der [3]-Brücke bei Norpinan (**1**) und Norpinanon-(3) (**17**) zu einem schmalen Signal zusammenfallen. Die 4-Ring-Wasserstoffatome in *endo*-Stellung liefern stets das bei höchstem Feld liegende Signal. Bei den unsymmetrischen Verbindungen **18**, [3-²H]-**18** und **19** zeigt dieses Signal durch die Kopplung der hier verschiedenen *endo*-Wasserstoffatome untereinander eine stärkere Aufspaltung als bei **9**, **10**, **16**, **17**, **37** und **1**, wo diese Kopplung nicht zu erkennen ist, da diese beiden Wasserstoffatome bei Raumtemperatur äquivalent werden. Im IR-Spektrum ist neben den intensiven C–H-Valenzschwingungen die CH₂-Deformationsschwingung bei 1453/cm nur sehr schwach ausgeprägt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG danken wir für die Unterstützung, Herrn Dr. J. Malera, Varian AG, Zürich, für die Aufnahme des 100 MHz-NMR-Spektrums und Herrn Dr. U.-J. Zahorszky für die Massenspektren.

18) R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4988 (1965).

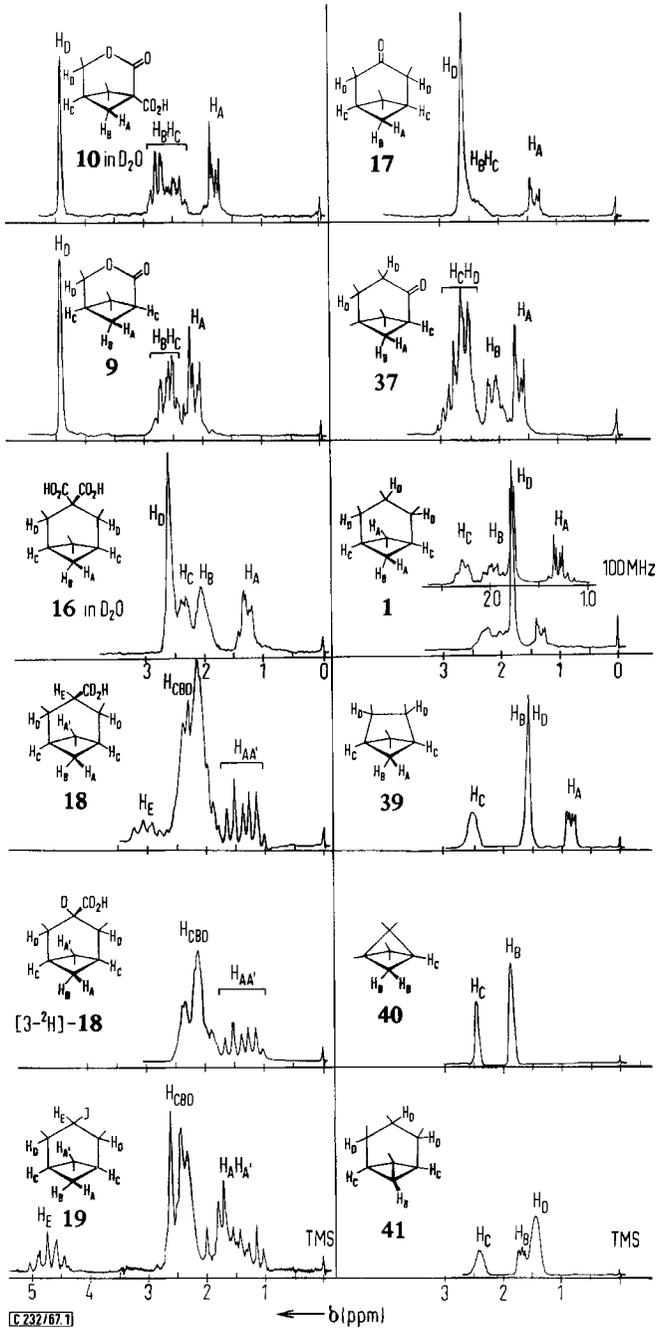
19) K. J. Crowley, Tetrahedron [London] **21**, 1001 (1965).

20) K. B. Wiberg und B. A. Hess, J. org. Chemistry **31**, 2250 (1966).

21) K. B. Wiberg, B. R. Nist und B. R. Lowry, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1594 (1962).

22) K. B. Wiberg, D. S. Connor und G. M. Lampman, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 531.

23) W. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2019 (1961).



NMR-Spektren der Norpinanderivate und Modellverbindungen, wenn nicht anders angegeben in CCl₄

Beschreibung der Versuche

Schmp. wurden unter dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert, die der leicht flüchtigen Verbindungen in zugeschmolzenen Glaskapillaren im Wasserbad. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; NMR-Spektren: Varian S60A, Tetramethylsilan als innerer Standard; Massenspektren: Atlas CH4.

Gaschromatographie, analytisch: Perkin-Elmer F6/4HF, 50-m-Golay-Säule (1G1 Apiezonfett L), Stickstoff als Trägergas, Flammenionisationsdetektor. *Präparativ:* Wilkens Autoprep A-700, 6 m, 20% SE 30, bzw. 20% Carbowax auf Chromosorb W, Wasserstoff als Trägergas, Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Weg A

2-Methoxymethyl-propandiol-(1.3) (2): 245 g *Methoxymethyl-malonsäure-diäthylester*⁹⁾, verdünnt mit 250 ccm trockenem Tetrahydrofuran, wurden unter Rühren in eine Suspension von 50 g *Lithiumalanat* in 1 l Tetrahydrofuran so getropft, daß das Lösungsmittel gleichmäßig siedete. Man kochte noch 6 Stdn. unter Rückfluß, zersetzte dann den Hydridüberschuß mit Essigester und gab etwas mehr als die zur Hydrolyse des Alkoholates benötigte Menge Wasser zu. Die weiße Suspension wurde abgesaugt und der Hydroxidrückstand 12 Stdn. mit siedendem Tetrahydrofuran extrahiert. Die Destillation lieferte 85.5 g (59%) farbloses Öl mit Sdp._{0.2} 92°. Die Mittelfraktion einer erneuten fraktionierten Destillation wurde analysiert. n_D^{20} 1.4497. IR (Film): OH 3500–3100/cm, kein C=O.

$C_5H_{12}O_3$ (121.1) Ber. C 49.98 H 10.07 Gef. C 50.22 H 10.16

1.3-Bis-p-toluolsulfonyloxy-2-methoxymethyl-propan (3): In eine Lösung von 40 g **2** in 200 ccm trockenem *Pyridin* wurden unter Rühren bei –5 bis –0° 150 g *p-Toluolsulfochlorid* in kleinen Portionen eingetragen. Nach 2 Stdn. Stehenlassen bei 0° und 10 Stdn. bei 20° goß man den Ansatz auf eine Mischung aus 440 ccm konz. Salzsäure und 500 g Eis und ätherte aus. An der Phasengrenze schieden sich 7 g *1.3-Bis-p-toluolsulfonyloxy-2.2-bis-methoxymethyl-propan* vom Schmp. 166°²⁴⁾ ab (NMR in $CDCl_3$: s 2.47 ppm (6), s 3.18 (6), s 3.26 (4), s 4.00 (4)). Nach Waschen, Trocknen und Eindampfen der Ätherlösung hinterblieben 106 g (76%) eines hellgelben Öls, das im IR-Spektrum keine OH-Bande zeigte und ohne weitere Reinigung für die folgende Umsetzung verwendet wurde.

3-Methoxymethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (4): 117 g *Malonsäure-diäthylester* wurden in eine siedende und kräftig gerührte Suspension von 13.1 g fein verteiltem *Natrium* in 330 ccm *Xylol* getropft (15 Min.). Nach 20 Min. Kochen hatte sich alles Natrium gelöst. Dann tropfte man 100 g **3** in 110 ccm *Xylol* zu und kochte 55 Stdn. unter Rückfluß. Nach Aufarbeiten mit Wasser und Ausschütteln mit *Xylol* wurden die vereinigten *Xylol*-lösungen mit 2*n* HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Beim Verdünnen des Rückstandes mit dem gleichen Volumen Äthanol schieden sich bei –15° noch 1.3 g nicht umgesetztes *1.3-Bis-p-toluolsulfonyloxy-2.2-bis-methoxymethyl-propan* ab. Bei der Destillation des Filtrates gingen zunächst bei 0.7 Torr zwischen 46 und 65° 27 g Malonester über, dann folgten von 89 bis 100° 33.8 g eines farblosen wohlriechenden Öls, das bei nochmaliger Destillation 33.0 g (63%) **4** mit Sdp._{0.7} 97–99° und n_D^{20} 1.4400 ergab.

$C_{12}H_{20}O_5$ (244.3) Ber. C 59.00 H 8.25 Gef. C 58.96 H 8.30

3-Methoxymethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1) (5): 6.0 g **4** kochte man 4 Stdn. in 10 ccm Wasser und 26 ccm Äthanol mit 5 g *Kaliumhydroxid* und dampfte danach zur Trockne ab. Der Rückstand wurde in 12 ccm konz. Salzsäure aufgenommen und die Lösung ausgeäthert

²⁴⁾ Die Angabe dieses Schmp. für **3** in l. c.⁸⁾ beruht auf einem Versehen.

(6 × 200 ccm). 3.9 g (100%) farblose Kristalle mit Schmp. 123° (Aceton). IR (KBr): OH 3600–2400, C=O 1705/cm.

$C_8H_{12}O_5$ (188.1) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 51.25 H 6.42

cis- und *trans*-3-Methoxymethyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) (6): 12.0 g **5** wurden bei 1 Torr auf 160° erhitzt, wobei zwischen 110 und 120° 8.7 g (93%) farbloses, sauer und ranzig riechendes Öl übergingen. Zur Analyse wurde erneut destilliert, Sdp.₁₁ 140°, n_D^{20} 1.4522. IR (Film): OH 3600–2400, C=O 1734, 1710/cm.

$C_7H_{12}O_3$ (144.2) Ber. C 58.46 H 8.39 Gef. C 58.31 H 8.45

Eine Probe wurde mit einem Überschuß *Diazomethan* in Äther eine Stde. stehengelassen, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl **7** gaschromatographisch analysiert (Golay-Säule (1G1), 120°, 0.85 ccm N₂/Min., 1.5 atü), wobei zwei Komponenten erkennbar waren: Retentionszeit 5.6 Min. (54.5%) und 5.9 Min. (45.5%).

cis- und *trans*-3-Brommethyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) (8): 7.2 g **6** wurden in 18 ccm Eisessig und 18 ccm 63proz. Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Destillation ergab 5.8 g (65%) farbloses Öl mit Sdp._{0.8} 100° und n_D^{20} 1.5436. IR (Film): OH 3500–2500, C=O 1700/cm.

$C_6H_9BrO_2$ (193.0) Ber. C 37.33 H 4.69 Br 41.4 Gef. C 37.69 H 4.75 Br 39.8

3-Oxa-bicyclo[3.1.1]heptanon-(2) (9): 27.42 g des *cis-trans*-Gemisches **8** wurden in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu einer Suspension aus 22.7 g Silberoxid in 250 ccm siedendem Tetrachlorkohlenstoff getropft. Nach 45 Min. Kochen wurde vom Oxidniederschlag abfiltriert, dieser mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der erstarrende braune Rückstand im Säbelkolben destilliert. Bei 1 Torr gingen von 60 bis 70° 7.9 g farblos über und erstarrten größtenteils in der Vorlage. Das Destillat enthielt nach dem analytischen Gaschromatogramm (1G3-Säule, 160°) 72% **9** (6.8 Min.) und zusammen 28% **25** und **27** (5.7 Min.). Umkristallisieren aus n-Hexan und zweimalige Sublimation bei 50°/1 Torr ergaben 5.00 g **9** (64%, ber. auf den *cis*-Anteil in **8**) in leicht flüchtigen, schwach riechenden Nadeln vom Schmp. 75°. **9** ist gut löslich in Wasser, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_6H_8O_2$ (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.37 H 7.15

NMR (CCl₄): q 1.72–1.90 ppm (2); m 2.30–2.90 (4); s 4.42 (2).

IR (KBr): 3010, 2983, 2965, 2890, 1738, 1455, 1390, 1300, 1245, 1212, 1200, 1116, 1070, 1035, 978, 946, 890/cm.

3-Oxa-bicyclo[2.2.1]heptanon-(2) (27) und 3-Methylen-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methyl-ester (26): Die Mutterlaugenrückstände (14.5 g) aus der Umsetzung von 177 g **8** zu **9** wurden mit einem Überschuß *Diazomethan* in Äther verestert und 5.0 g des Abdampfrückstandes präparativ gaschromatographisch getrennt (SE30-Säule, 160°) und 3 reine Substanzen aufgefangen: 0.74 g **26** (7.5 Min.); 1.51 g **27** (13 Min.) und 0.82 g **9** (19 Min.).

27 wurde als bei Raumtemp. erstarrende hygroskopische Flüssigkeit mit Sdp._{0.8} 70–80° (Lit.¹³): Sdp._{0.3} bis 80°, Schmp. 53°) erhalten.

$C_6H_8O_2$ (112.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.60 H 7.30

NMR (CCl₄): m 1.50–2.30 ppm (6); s 2.75 (1); s 4.85 (1).

IR (Film): 3010, 2980, 2950, 2875, 1770 (C=O, Lit.¹³): 1779), 1440, 1325, 1290, 1170, 1130, 1075, 950, 918, 880, 886, 845, 805, 795, 740/cm.

26 bildet ein farbloses intensiv riechendes Öl mit Sdp._{0.760} 158°.

$C_7H_{10}O_2$ (126.1) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.35 H 8.05

NMR (CCl₄): m 2.0–3.2 ppm (5); s 3.60 (3); s 5.60 (2).

IR (Film): 3060, 2950, 2850, 1725 (C=O), 1430, 1345, 1325, 1280, 1260, 1195, 1160, 1030, 910/cm.

3-Brommethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1) (11): 1.40 g **5** wurden in 5 ccm Eisessig mit 5 ccm 63proz. Bromwasserstoffsäure 3 Stdn. auf 130° erhitzt und die Lösung i. Vak. eingengt. Aus Benzol erhielt man 1.48 g (84%) bald verwitternde Nadeln, aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff (1 : 1) farblose glänzende Schuppen vom Schmp. 130.5°.

C₇H₉BrO₄ (237.1) Ber. C 35.47 H 3.83 Br 33.7 Gef. C 35.60 H 3.94 Br 33.8

3-Oxa-bicyclo[3.1.1]heptanon-(2)-carbonsäure-(1) (10): Zu einer Suspension von 1.18 g Silberoxid in 60 ccm siedendem Benzol wurden 1.18 g **11** in 50 ccm heißem Benzol getropft und der Ansatz 3 Stdn. gekocht. Die Benzolphase ergab 0.44 g **10**, Aufarbeiten des Silber-salzniederschlags mit äther. Salzsäure weitere 0.20 g (zus. 84%); leicht sublimierende farblose Nadeln vom Schmp. 178° (Aceton). **10** löst sich schwer in Wasser, Aceton, Äther, Benzol, gut in Äthanol.

C₇H₈O₄ (156.1) Ber. C 53.84 H 5.16 Gef. C 53.64 H 5.21

NMR (Pyridin): q 2.08–2.22 ppm (2); m 2.25–2.75 (3); s 4.45 (2).

IR (KBr): 3600–2500, 1770, 1738, 1722, 1659, 1480, 1410, 1391, 1295, 1254, 1220, 1126, 1090, 1010, 977, 870, 830/cm.

cis-1.3-Bis-hydroxymethyl-cyclobutan (13)

a) 5.00 g **9** wurden in 30 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren zu 1.3 g Lithiumalanat in 75 ccm Tetrahydrofuran getropft und der Ansatz 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zersetzen mit 3.5 ccm Wasser und Heißextraktion des Hydroxidniederschlags mit Tetrahydrofuran ergab die Destillation 4.75 g (92%) eines zähen farblosen Öles, Sdp.₁ 92°, n_D²⁰ 1.4720.

b) Analog erhielt man aus 2.42 g **12**¹⁵) und 1.2 g Lithiumalanat ein Produkt, das im IR-Spektrum noch eine starke Carbonylbande zeigte. Nach erneuter Reduktion mit 1.0 g Lithiumalanat wurden 1.48 g (66%) **13** mit Sdp.₁ 92° und n_D²⁰ 1.4733 isoliert.

C₆H₁₂O₂ (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.06 H 10.31

NMR (Pyridin): m 1.60–2.70 ppm (6); d 3.76 (4); s 5.76 (2).

IR (Film): 3500–3100, 2967, 2944, 2866, 1465, 1429, 1370, 1310, 1240, 1121, 1076, 1051, 1002, 968/cm.

cis-1.3-Bis-p-toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutan (14): 8.0 g **13** wurden wie bei **3** in 110 ccm Pyridin mit 29.0 g *p*-Toluolsulfochlorid umgesetzt und das Produkt nach Gießen auf Eis und konz. Salzsäure mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt: 25.4 g (88%) bald erstarrendes Öl, Schmp. 79° (Äthanol), sehr gut löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

C₁₈H₂₀O₆S₂ (424.4) Ber. C 56.60 H 5.70 S 15.08 Gef. C 56.56 H 5.62 S 14.70

Bicyclo[3.1.1]heptan-dicarbonsäure-(3.3)-diäthylester (15): 3.1 g Natrium in 200 ccm Xylol, 27.8 g Malonsäure-diäthylester und 25.4 g **14** in 75 ccm Xylol wurden wie bei **4** umgesetzt. Die Destillation ergab 8.4 g (61%) einer angenehm riechenden farblosen Flüssigkeit vom Siedebereich 82–110°/1 Torr. Zur Analyse wurde die Mittelfraktion vom Sdp.₁ 98° und n_D²⁰ 1.4580 bei erneuter Fraktionierung verwendet.

C₁₃H₂₀O₄ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.30 H 8.20

NMR (CCl₄): t 1.25 ppm (6) (*J* = 7.0 Hz); q 1.20–1.40 (2); m 1.80–2.50 (4); s 2.50 (4); q 4.17 (4) (*J* = 7.0 Hz).

IR (Film): 2974, 2957, 2935, 2870, 1728, 1462, 1444, 1364, 1296, 1244, 1181, 1157, 1102, 1089, 1039, 875, 853, 784/cm.

Aus dem Destillationsrückstand ging bei $140^{\circ}/10^{-3}$ Torr noch etwas *cis*-1.3-Bis-(2.2-bis-äthoxycarbonyl-äthyl)-cyclobutan als gelbliches viskoses Öl mit n_D^{20} 1.4538 über.

$C_{20}H_{32}O_8$ (400.5) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 60.50 H 8.16

NMR (CCl_4): t 1.25 ppm (12) ($J = 7.0$ Hz), m 1.70–2.30 (10); m 3.00–3.30 (2); q 4.20 (8) ($J = 7.0$ Hz).

Bicyclo[3.1.1]heptan-dicarbonsäure-(3.3) (16): 5.0 g **15** wurden mit 5.0 g Kaliumhydroxid in 10 ccm Wasser und 30 ccm Äthanol 4 Stdn. gekocht. Nach Einengen zur Trockne und Aufnehmen des Salzkückstandes mit 9.0 ccm konz. Salzsäure bei 0° wurde erneut abgedampft, getrocknet und mit Aceton ausgekocht. Den Rückstand aus dem Acetonextrakt zog man im Heißextraktor 12 Stdn. lang mit Chloroform aus und erhielt 3.4 g (89%) farblose Nadeln, die ab 172° unter teilweiser Zers. sublimierten. **16** ist mäßig löslich in Wasser und Benzol, schwer in Chloroform, sehr leicht in Tetrahydrofuran.

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.62 H 6.44

NMR (Aceton- d_6): m 1.15–1.43 ppm (2); m 1.85–2.15 (2); m 2.22–2.45 (2); s 2.60 (4); s 10.10 (2).

IR (KBr): 3600–2300, 1695, 1462, 1445, 1405, 1390, 1275, 1230, 1208, 1160, 1110, 1088, 932, 920, 835, 812, 791, 730, 659/cm.

Bicyclo[3.1.1]heptan-carbonsäure-(3)-methylester: Die Mutterlaugenrückstände von **16** wurden auf 190° erhitzt und bei $138^{\circ}/11$ Torr destilliert. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Diazomethan in Äther verestert und der Abdampfückstand durch präparative Gaschromatographie (SE 30-Säule, 180°) rein isoliert. 1.4 g farbloses Öl, n_D^{25} 1.4655.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.21 H 9.18

NMR (CCl_4): m 0.95–1.64 ppm (2); m 1.70–2.50 (8); q 2.98 (1) ($J = 8.8$ Hz); s 3.56 (3).

Bicyclo[3.1.1]heptan-carbonsäure-(3) (18): 3.3 g **16** wurden 5 Min. auf 185° erhitzt. Die Sublimation bei $50^{\circ}/1$ Torr ergab 2.49 g (99%) farblose Kristalle vom Schmp. 48° , gut löslich in allen Lösungsmitteln.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.45 H 8.46

NMR (CCl_4): m 1.00–1.64 ppm (2); m 1.75–2.45 (8), q 2.95 (1) ($J = 8.8$ Hz); s 11.90 (1).

IR (CCl_4): 3540, 3085, 2945, 2870, 2674, 2580, 2532, 1745, 1600, 1450, 1438, 1325, 1275, 1225, 1194, 1155, 1123, 1092, 1057, 940, 672/cm.

[3- 2H]Bicyclo[3.1.1]heptan-carbonsäure-(3)([3- 2H]-**18**): 120 mg **16** wurden dreimal in 1 ccm Deuteriumoxid und 3 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst und abgedampft und dann wie bei **18** decarboxyliert: 77 mg (84%). NMR (CCl_4): wie **18**, jedoch ohne Quintuplett bei 3.0 ppm. IR (CCl_4): C–D bei 2145 und 2080/cm.

3-Jod-bicyclo[3.1.1]heptan (**19**): In die unter N_2 siedende Lösung von 2.40 g **18** und 8.10 g Bleitetraacetat in 250 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff tropfte man unter Rühren und Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe 4.30 g Jod in 220 ccm Tetrachlorkohlenstoff langsam zu, bis die Jodfarbe bestehen blieb. Man kochte noch 30 Min., wusch die Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Thiosulfatlösung und Wasser und isolierte durch Abdampfen 2.83 g (74%) eines gelblichen Öles, das sich am Licht langsam braun färbte. Das Rohprodukt (Ber. J 57.11 Gef. J 52.58) wurde direkt weiter verarbeitet.

NMR (CCl_4): m 1.00–2.00 ppm; m 2.10–2.70; q 4.72 (1) ($J = 9.0$ Hz).

Bicyclo[3.1.1]heptanon-(3), *Norpinanon-(3)* (**17**): Die Lösung von 736 mg *Norpinan-dicarbonsäure-(3.3)* (**16**) in 30 ccm trockenem Benzol wurde mit 1.8 ccm Pyridin und 10 g

Bleitetraacetat versetzt und unter Rühren langsam erwärmt. Bei 70° setzte starke Gasentwicklung ein, nach deren Abklingen noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde. Nach Kühlen versetzte man mit 40 ccm Äther, dekantierte und zog den Salzzückstand mehrfach mit Äther aus. Die vereinigten äther. Lösungen wusch man mit *n* HCl und Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete (MgSO₄) und verdampfte das Lösungsmittel. Das zurückbleibende, stechend riechende Öl rührte man 20 Stdn. mit 10 ccm 50proz. Methanol und 2.2 g Kaliumhydroxid. Danach setzte man 50 ccm Äther zu und sättigte die wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat. Man ätherte mehrmals aus und erhielt aus dem Abdampfrückstand der getrockneten (MgSO₄) Ätherlösung durch präparative Gaschromatographie (SE 30-Säule, 130°, 200 ccm H₂/Min.) 69 mg (16%) **17** in farblosen, leicht flüchtigen, langen Nadeln vom Schmp. 59°. IR (Gas, 50°): C=O 1739, (CCl₄): C=O 1721/cm.

C₇H₁₀O (110.2) Ber. C 76.32 H 9.15

Gef. C 76.55 H 9.25 Mol.-Gew. 110 (massenspektrometr.)

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Ausb. 40%, Schmp. 179–180° (Äthanol).

Bicyclo[3.1.1]heptan, Norpinan (1)

a) 2.83 g **19** wurden unter N₂ und Rühren in 50 ccm Tetrahydrofuran mit 1.70 g *tert*-Butylalkohol und 0.30 g Lithium-Schnitzeln 5 Stdn. gekocht. Am nächsten Morgen verdünnte man mit 50 ccm Pentan, dekantierte und destillierte nach Waschen mit Wasser und 50proz. Schwefelsäure die Hauptmenge des Pentans über eine Vigreux-Kolonnen ab. Den Rückstand hydrierte man in 50 ccm Äther und 10 Tropfen Triäthylamin mit Raney-Nickel, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit 50 ccm Pentan verdünnt und ebenso gewaschen und eingeeengt.

Präparative Gaschromatographie (SE 30-Säule, 100°, Block 165°) der eingeeengten Lösung ergab 540 mg (45%) farblose, wachsartige, sehr leicht flüchtige Kristalle vom Schmp. 53.6° (Kapillare). Retentionszeiten: *n*-Pentan 2.8 Min., **20** 11.9 Min., **1** 13.8 Min.

C₇H₁₂ (96.2) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.46 H 12.53

Mol.-Gew.: Gef. 96 (massenspektrometr.); Hauptbruchstücke: 29 (22), 39 (35), 41 (23), 54 (100), 55 (73), 67 (85), 68 (53), 81 (100), 96 (10).

NMR (CCl₄): q 1.25–1.45 ppm (2); s 1.70 (6); m 2.00 (2); m 2.30 (2).

IR (Gas, 90°): νC–H 2948, 2874, 2868 und δC–H 1453/cm.

b) Die aus 33.6 g Keton-tosylat **34** gewonnene Lösung des *Norpinanons*-(2) (**37**) in Äther wurde eingeeengt und mit 20 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat*, 30 ccm Diäthylenglykol und 7 g gepulvertem Kaliumhydroxid eine Stde. auf 150° erhitzt, wobei Wasser und Hydrazin abdestillierten. Danach wurde 3 Stdn. auf 210–230° Badtemp. gehalten, wobei bei 180° N₂-Entwicklung einsetzte und trockner N₂ durch die Lösung geleitet wurde. Das gebildete Norpinan wurde dadurch in eine mit *n*-Pentan gefüllte gekühlte Vorlage getrieben. Nach beendeter Reaktion wurde der Destillationsaufsatz mit *n*-Pentan gespült und die vereinigten Pentanlösungen mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und vorsichtig über eine Vigreux-Kolonnen auf 6 ccm eingeeengt. Präparative Gaschromatographie (Carbowax-Säule, 88°, 205 ccm H₂/Min.) lieferte 746 mg **1** (7.2%, ber. auf **34**) vom Schmp. 55.5–56°, das im IR-Spektrum, analytischen Gaschromatogramm (IG 1-Säule, 90°, Retentionszeiten: **1** 6.5 Min.; Norbornan 5.9 Min.) und Misch-Schmp. mit dem obigen Präparat übereinstimmte.

c) Analoge Wolff-Kishner-Reduktion des *Norpinanons*-(3) (**17**) ergab ebenfalls **1** zu ca. 60%, das nur gaschromatographisch identifiziert wurde.

Binorpinyl-(3.3') (**21**): Der Abdampfrückstand einer Hydrierung von 0.90 g **19** mit Raney-Nickel in Äther wurde bei 15°/15 Torr fraktioniert sublimiert. Die leichtflüchtigen Anteile

lieferten nach präparativer Gaschromatographie 31 mg (8%) **1**. Der Rückstand sublimierte bei 100°/12 Torr zu 34 mg (9%) farblosen Plättchen vom Schmp. 139°.

$C_{14}H_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.19 H 11.72

Mol.-Gew.: Gef. 190 (massenspektrometr.); Hauptbruchstücke: 91 (79), 55 (31), 67 (100), 79 (67), 80 (55), 81 (70), 95 (64), 94 (51), 95 (85), 96 (52), 107 (35), 121 (13), 149 (29), 162 (14), 190 (6).

IR (Gas, 120°): $\nu C-H$ 2939, 2856 und $\delta C-H$ 1454/cm.

Weg B

1-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(4) (**29**): Aus *p*-Hydroxy-benzoesäure-äthylester erhielt man durch Hydrieren in Äthanol mit Raney-Nickel bei 160° und 110 at 78% *4-Hydroxy-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester* (**28**) mit Sdp._{0.01} 87–90°, n_D^{20} 1.4656 (Lit.²⁵); Sdp.₁₅ 142 bis 145°, n_D^{18} 1.4673. IR (CCl₄): OH 3618, C=O 1727/cm.

Zu einer Lösung von 172 g **28** in 1.2 l Äther wurde nach l. c.²⁶) unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 100 g Natriumdichromat in 500 ccm Wasser und 75 ccm konz. Schwefelsäure innerhalb von 3 Stdn. getropft. Innentemp. nicht über 5°. Nach 5 Stdn. Rühren bei Raumtemp. trennte man die Phasen, ätherte die wäßr. Lösung aus und erhielt aus den vereinigten Ätherlösungen nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen (Na₂SO₄) 140 g (85%) **29** vom Sdp._{0.15} 94–96° (Lit.²⁷); Sdp.₄₀ 158°, n_D^{20} 1.4596. IR (CCl₄): Kein OH, Ester 1730, Keton 1721/cm.

1-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(4)-äthylenacetal (**30**): 170 g **29**, 65 g Äthylenglykol und 500 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 350 ccm Benzol gekocht, bis sich (3–5 Stdn.) kein Wasser mehr abschied. Nach Waschen der Benzollösung mit 2*n* NaOH und Wasser sowie Trocknen (Na₂SO₄) lieferte die Destillation 190 g (90%) **30** als farblose Flüssigkeit mit Sdp._{0.01} 92–94°, n_D^{20} 1.4644. IR (CCl₄): Kein OH, Ester-C=O 1729/cm.

$C_{11}H_{18}O_4$ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.56 H 8.51

1-Hydroxymethyl-cyclohexanon-(4)-äthylenacetal (**31**): Zu einer Suspension von 20 g Lithiumalanat in 800 ccm Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 115 g **30** in 200 ccm Äther so getropft, daß die Lösung gelinde siedete. Nach 10 Stdn. Kochen unter Rückfluß zerstörte man den Hydridüberschuß (Essigester, Methanol) und tropfte in die siedende Lösung innerhalb von 1.5 Stdn. 38 g Wasser. Der Niederschlag wurde abgetrennt und einen Tag mit siedendem Äther extrahiert. Die Destillation der vereinigten Ätherlösungen ergab 85 g (93%) **31** als farbloses Öl (Sdp._{0.01} 107–110°), das beim Kühlen erstarrte, Schmp. 31°. Analyse einer Mittelfraktion vom Sdp._{0.01} 108°. IR (CCl₄): OH 3637/cm.

$C_9H_{16}O_3$ (172.2) Ber. C 62.76 H 9.36 Gef. C 62.87 H 9.19

1-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(4)-äthylenacetal (**32**): 172 g **31** wurden in 600 ccm trockenem Pyridin bei –10° unter Rühren in 2 Stdn. portionsweise mit 195 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Es wurde noch 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann auf 1.2 l konz. Salzsäure und 1.5 kg Eis gegossen. Nach Ausäthern (6 × 500 ccm) und Waschen der Ätherauszüge mit verd. Säure und Natriumhydrogencarbonatlösung sowie Trocknen (Na₂SO₄) und Abziehen des Äthers erhielt man 327 g (100%) rohes **32** als Öl, das im IR-Spektrum keine OH- und C=O-Absorption zeigt und direkt weiterverarbeitet wurde.

1-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-(4) (**34**): 327 g **32** wurden in 1 l Aceton mit 350 ccm 2*n* H₂SO₄ versetzt und die Lösung nach 10stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. mit

²⁵) L. N. Owen und P. A. Robins, J. chem. Soc. [London] 1949, 326.

²⁶) H. C. Brown und C. P. Garg, J. Amer. chem. Soc. 83, 2952 (1961).

²⁷) W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] 85, 416 (1904).

Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach Abziehen des Acetons ätherte man aus (6×500 ccm) und isolierte nach Trocknen und Abdampfen ein im Kühlschrank erstarrendes Öl, das aus Äther/n-Hexan 210 g (74%) **34** mit Schmp. $63-64^\circ$ lieferte. Zur Analyse wurde noch zweimal umkristallisiert, Schmp. $64-65^\circ$. IR (KBr): $C=O$ 1712/cm.

$C_{14}H_{18}O_4S$ (282.4) Ber. C 59.53 H 6.43 S 11.36 Gef. C 59.78 H 6.42 S 11.32

1-Methoxymethyl-cyclohexanon-(4) (**35**): 2.80 g **34** kochte man in 60 ccm 50proz. Methanol mit 2.0 g Natriumhydroxid 10 Stdn. unter Rückfluß. Durch Ansäuern und Ausäthern isolierte man 708 mg (50%) farbloses Öl vom Sdp.₁₈ $104-106^\circ$, n_D^{20} 1.4561. IR (Film): $C=O$ 1717/cm.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 66.85 H 10.00

NMR (CDCl₃): m 1.83–2.53 ppm (9 Ringprotonen); m 3.10–3.40 (–CH₂–O); s 3.33 ppm (O–CH₃).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Nadelchen, Schmp. $133-134^\circ$ (Äthanol).

1-Äthoxymethyl-cyclohexanon-(4) (**36**): Analog erhielt man aus 2.80 g **34** in absol. Äthanol mit 1.4 g gepulvertem Kaliumhydroxid nach 7 Stdn. 420 mg (27%) farbloses Öl, Sdp.₂₀ 118° , n_D^{20} 1.4550. IR (Film): $C=O$ 1717/cm.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 68.87 H 10.39

NMR (CDCl₃). t 1.17 ppm ($J = 7$ Hz, Äthyl-CH₃); m 1.50–2.50 (9 Ringprotonen); m 3.16–3.64 (–CH₂–O–CH₂–).

Bicyclo[3.1.1]heptanon-(2), *Norpinanon-(2)* (**37**): 16.8 g **34** wurden in 100 ccm absol. Di-n-butyläther mit 1.5 g Natriumhydrid (50proz. Suspension in Paraffin) unter kräftigem Rühren in Stickstoffatmosphäre im Verlauf von 15 Min. auf 170° erhitzt, wobei 90 ccm des Äthers mit dem gebildeten Keton in die eisgekühlte Vorlage destillierten. Aus dem Rückstand ließen sich 11.0 g (95%) Natrium-*p*-toluolsulfonat isolieren. Das Destillat wurde mit 12.0 g Girard-Reagenz P²⁸) und 20 g Eisessig in 120 ccm Methanol 50 Min. unter Rückfluß gekocht und anschließend in 300 ccm Eiswasser gegossen. Man neutralisierte die Lösung zu 90% mit 15 g Natriumcarbonat und schüttelte sie 4mal mit 100 ccm Äther aus. Dann wurde die wäbr. Lösung vorsichtig mit 7.0 g konz. Schwefelsäure versetzt und nach einer Stde. ausgeäthert (5×50 ccm). Dieser Ätherextrakt lieferte nach Waschen mit Natriumcarbonatlösung, Trocknen (MgSO₄), Einengen und präparativer Gaschromatographie (SE30-Säule, 130° , 200 ccm H₂/Min.) der Hälfte 340 mg (insgesamt 10%) farblose Kristalle vom Schmp. 45° . Destillation der anderen Hälfte lieferte ein farbloses Öl, Sdp. $170-180^\circ$, das nach dem Gaschromatogramm (IG1-Säule, 150°) noch etwas Äther enthielt und nicht erstarrte. IR (Gas, 50°): $C=O$ 1740, (CCl₄): 1718/cm.

$C_7H_{10}O$ (110.2) Ber. C 76.32 H 9.15

Gef. C 76.20 H 9.17 Mol.-Gew. 110 (massenspektrometr.)

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Ausb. 50%, Schmp. $189-190^\circ$ (Äthanol).

$C_{13}H_{14}N_4O_4$ (290.3) Ber. C 53.79 H 4.86 N 19.30 Gef. C 53.79 H 4.85 N 19.21

p-Toluolsulfonylhydrazon: Die eingeengte äther. Lösung von **37** wurde mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in Eisessig versetzt. Nach 10 Stdn. wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Wasser verrieben (Ausb. ca. 80%); Schmp. $206-208^\circ$ (dreimal aus Äthanol).

$C_{14}H_{18}N_2O_2S$ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 S 11.50

Gef. C 60.36 H 6.62 N 10.15 S 11.72

²⁸) A. Girard und G. Sandulesco, Helv. chim. Acta **19**, 1095 (1936).