

Wolfgang Kirmse und Stefan Schneider

Eliminierungsreaktionen an 2-Tosyloxymethyl-cycloalkanon-acetalen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

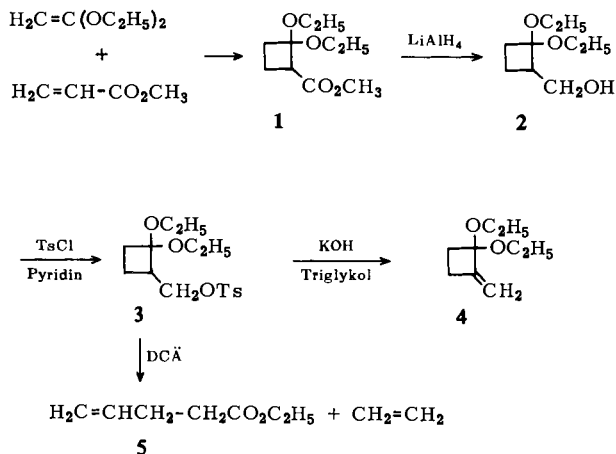
(Eingegangen am 24. Januar 1969)

2-Tosyloxymethyl-cycloalkanon-äthylenacetale lassen sich durch Basen in 2-Methylen-cycloalkanon-äthylenacetale umwandeln. Auf dieser Basis wurde eine neue, ergiebige Synthese des Spiro[2.3]hexanons-(4) (12) entwickelt. Die Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclobutanon-diäthylacetal (3) mit Dicyclohexyläthylamin verläuft unter Fragmentierung zu Allylessigsäure-äthylester (5). 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanon-diäthylacetal (19) zeigt unter den gleichen Bedingungen keine Fragmentierung, sondern Alkohol-Abspaltung zum Enol-äther.

Unser Interesse an den Umlagerungen von Spirocarbenen¹⁾ veranlaßte uns, die Synthese von Spiro[2.n]alkanonen über 2-Methylen-cycloalkanon-acetale zu bearbeiten. Insbesondere sollte ein einfacher Weg zu dem damals noch unbekanntem Spiro[2.3]hexanon-(4) (12) gefunden werden.

2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutanon-diäthylacetal (3)

3 bildete das Ausgangsprodukt unserer Untersuchungen, da die Cycloaddition von Keten-diäthylacetal an Acrylsäure-methylester zu 2-Methoxycarbonyl-cyclobutanon-

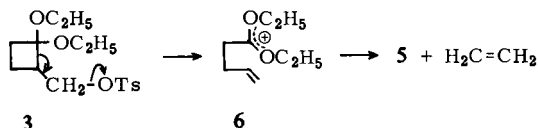


¹⁾ W. Kirmse und K. H. Pook, Angew. Chem. 78, 603 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 594 (1966).

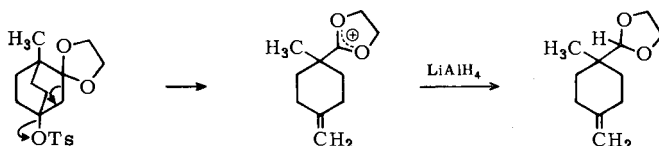
diäthylacetal (**1**) bekannt war²⁾. Durch Reduktion von **1** mit Lithiumalanat und Umsetzung des Carbinols **2** mit Tosylchlorid in Pyridin wurde das Tosylat **3** erhalten. Dieses ließ sich zwar kristallin, aber nicht lösungsmittelfrei darstellen. Versuche zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels bewirkten regelmäßig eine spontane Zersetzung.

Die Umsetzung von **3** mit Kaliumhydroxid in Triglykol lieferte 2-Methylen-cyclobutanon-diäthylacetal (**4**) mit nur 3proz. Ausbeute. Noch schlechter waren die Ergebnisse mit anderen Basen (Kalium-tert.-butylat, Natriumhydrid, Natriumamid, 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]nonen-(5)) und Lösungsmitteln (tert.-Butylalkohol, Diglyme, Dimethylformamid, Dekalin). Beweise für die semicyclische Doppelbindung in **4** liefert das IR-Spektrum (3095, 1682, 902/cm) und das NMR-Spektrum, in dem die beiden Vinylprotonen als Triplets ($J \sim 2$ Hz) bei τ 4.99 und 5.19 ppm erscheinen.

Ein unerwartetes Resultat brachte die Umsetzung von **3** mit Dicyclohexyläthylamin („Hünig-Base“) (DCÄ). Das Hauptprodukt (Ausb. 50%) erwies sich durch Vergleich mit einer authentischen Probe als Allylessigsäure-äthylester (**5**). Äthylen konnte in etwa äquivalenter Menge (42%) in Form von 1,2-Dibrom-äthan nachgewiesen werden. Die Bildung von **5** erklären wir durch eine S_N1 -Reaktion von **3**, die unter Nachbargruppenbeteiligung ein mesomeriestabilisiertes Carboxonium-Ion **6** liefert. Hieraus entsteht durch Äthylen-Abspaltung **5**.



Die Umwandlung **3** \rightarrow **6** ist einer Fragmentierung analog, die kürzlich bei der Reduktion bicyclischer β -Acetal-tosylate mit Lithiumalanat beobachtet wurde³⁾. Die abschließende Stabilisierung des Carboxonium-Ions erfolgt dort allerdings durch Reduktion:



Auf Grund unserer Erfahrungen mit **3** versuchten wir, die Fragmentierung durch Einsatz des Äthylenacetals zu unterdrücken. Ferner prüften wir, ob eine analoge Fragmentierung auch bei spannungsfreien Ringen auftritt.

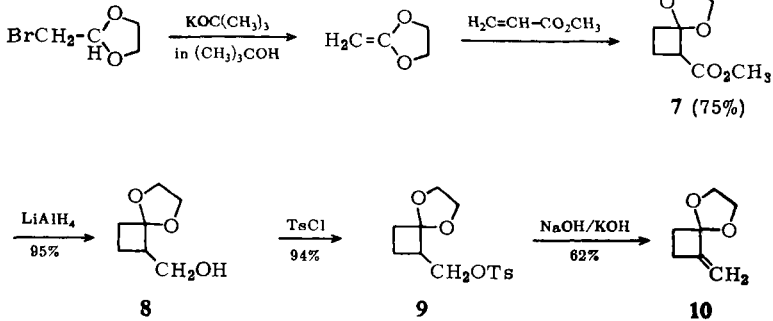
2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutanon-äthylenacetal (**9**)

Die Darstellung von 2-Methoxycarbonyl-cyclobutanon-äthylenacetal (**7**) gelang nach einigen Variationen des für **1** angegebenen Verfahrens. Man verzichtet auf die Isolierung des sehr empfindlichen Keten-äthylenacetals, sondern setzt dessen Lösung in tert.-Butylalkohol mit einem Überschuß Acrylester um. Die Ausbeute beträgt nach

²⁾ K. C. Brannock, R. D. Burpitt und J. G. Thweatt, J. org. Chemistry 29, 940 (1964).

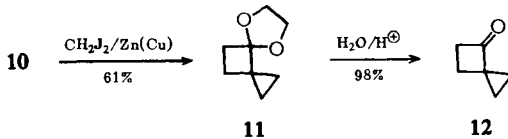
³⁾ W. Kraus und W. Rothenwöhrer, Tetrahedron Letters [London] 1968, 1013.

diesem Verfahren 75% (über zwei Stufen). Die Umwandlung von **7** in **9** verläuft glatt. Verwendet man zur Eliminierung wieder KOH/Triglykol, so sind die Ausbeuten an **10** ähnlich schlecht wie bei **3**. Im Gegensatz zu **3** gelingt jedoch bei **9** die Eliminierung mit einer KOH/NaOH-Schmelze bei 150–160° (Ausb. 62%).



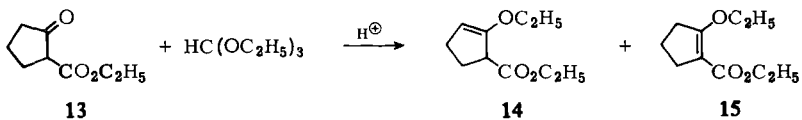
10 wurde kürzlich von *Mühlstädt* und *Meinhold*⁴⁾ aus Cyclobutanon durch Mannich-Reaktion, Acetalisierung, Quaternierung und Hofmann-Eliminierung dargestellt. Wegen der leichten Zugänglichkeit von **7** halten wir unser Verfahren für günstiger. Die physikalischen Daten der beiden Präparate stimmten überein.

Durch Simmons-Smith-Reaktion und Entacetalisierung führten wir **10** in Spiro[2.3]hexanon-(4) (**12**) über. *Scherer*⁵⁾ erhielt **12** in einer relativ komplizierten Reaktionsfolge, die zwei Umlagerungen einschließt. Eine Bestätigung der Konstitution war daher wünschenswert. Das NMR-Spektrum unseres Präparats stimmte mit den Literaturangaben⁵⁾ überein. Inzwischen wurde auch vergeblich versucht, **12** durch Spirocarben-Umlagerung in $\Delta^{1(4)}$ -Bicyclo[2.2.0]hexen überzuführen⁶⁾.



2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclopentanon-äthylenacetal (**16**)

2-Methoxycarbonyl-cyclopentanon-diäthylacetal konnten wir nicht durch Umacetalisierung des Ketoesters **13** mit Orthoameisensäure-triäthylester darstellen. An Stelle des Acetals erhielten wir zwei isomere Enoläther, deren Struktur sich aus den Spektren ergibt. **15** zeigt im NMR-Spektrum kein Signal für Vinylprotonen; die C=O- und C=C-Frequenz im IR-Spektrum von **15** ist gegenüber **14** langwellig verschoben.

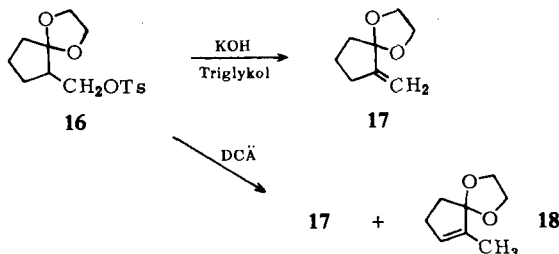


⁴⁾ *M. Mühlstädt* und *H. Meinhold*, J. prakt. Chem. **37**, 162 (1968).

⁵⁾ *K. V. Scherer, jr.* und *K. Katsumoto*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3079.

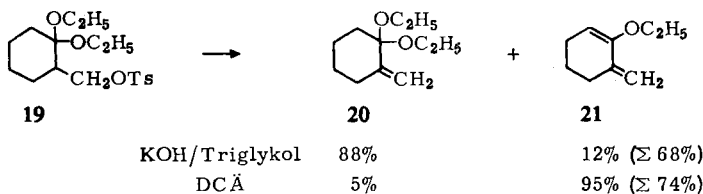
⁶⁾ *K. B. Wiberg, J. E. Hiatt* und *G. Burgmaier*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5855.

Die Acetalisierung von **13** mit Äthylenglykol verlief dagegen glatt, ebenso die weitere Umwandlung in das Tosylat **16**. Die Umsetzung von **16** mit KOH in Triglykol lieferte 2-Methylen-cyclopentanon-äthylenacetal (**17**) als einziges Reaktionsprodukt (Ausb. 43%). Mit Dicyclohexyläthylamin entstand außer **17** eine weitere Verbindung, deren Menge mit steigender Temperatur zunahm. Ihre Identifizierung als 2-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(1)-äthylenacetal (**18**) erfolgte spektroskopisch und durch Umwandlung in das bekannte Dinitrophenylhydrazon des 2-Methyl-cyclopenten-(2)-ons-(1).



2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-diäthylacetal (**19**)

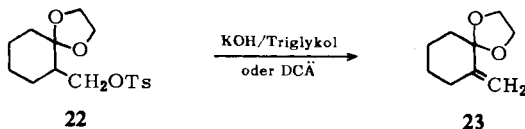
2-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon ließ sich im Gegensatz zu **13** mit Orthoameisensäure-triäthylester/Äthanol in ein Diäthylacetal überführen, aus dem durch Reduktion und Tosylierung **19** gewonnen wurde. Bei der Umsetzung mit KOH in Triglykol gab **19** überwiegend das erwartete 2-Methylen-cyclohexanon-diäthylacetal (**20**), daneben aber in kleinerer Menge eine zweite Verbindung, die auf Grund ihrer Spektren als 2-Äthoxy-1-methylen-cyclohexen-(2) (**21**) identifiziert wurde. Bei der Eliminierung mit Dicyclohexyläthylamin war **21** Hauptprodukt. Eine der Fragmentierung von **3** vergleichbare Reaktion trat nicht ein.



Die Nebenreaktionen, welche bei der Umsetzung von **16** und **19** mit Dicyclohexyläthylamin auftreten, lassen sich auf eine Säurekatalyse zurückführen. Anscheinend vermag das Amin bei höherer Temperatur die freigesetzte Toluolsulfonsäure nicht mehr vollständig zu binden.

2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-äthylenacetal (**22**)

Darstellung und Umsetzung von **22** bereiteten keine Schwierigkeiten; sowohl mit KOH/Triglykol wie auch mit Dicyclohexyläthylamin entstand als einziges Eliminierungsprodukt 2-Methylen-cyclohexanon-äthylenacetal (**23**) (Ausb. 82 und 61%).

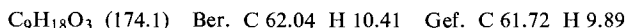


Unsere Versuche zeigen, daß die Fragmentierung von **3** durch die Ringspannung des Cyclobutans mitbedingt wird. Die Fragmentierung bleibt bei spannungsfreien Diäthylacetalen (**19**) ebenso aus wie bei Äthylenacetalen (**9**, **16**, **22**). Letztere eignen sich gut zur Umwandlung in 2-Methylen-cycloalkanon-acetale und Spiroalkanone.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2-Hydroxymethyl-cyclobutanon-diäthylacetal (2): Zu einer Suspension von 19 g (0.5 Mol) Lithiumalanat in 140 ccm Äther tropft man unter Rühren 100.5 g (0.5 Mol) 2-Methoxycarbonyl-cyclobutanon-diäthylacetal (**1**)²⁾, erhitzt anschließend noch 1 Stde. zum Sieden, zersetzt das überschüss. LiAlH₄ mit Essigester und tropft zu der siedenden Mischung langsam 37.8 ccm Wasser. Das feinkörnig anfallende Aluminiumhydroxid wird abgesaugt und 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 80 g (94%) **2**, Sdp._{0.8} 61°.



IR (Film): 3460 (OH), 3010–2880 (C–H), 1486, 1449, 1395, 1320, 1270–950 (C–O), 908, 852/cm.

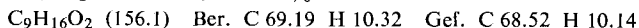
NMR⁷⁾: d τ 6.38 (2 H, –CH₂OH); q 6.50 (4 H, Acetal-CH₂), s (breit) 7.15 (1 H, –OH); m 7.44 (1 H, tert. Ringproton); m 7.7–8.7 (4 H, Ring-CH₂); t 8.83 und 8.85 (je 3 H, –CH₃).

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutanon-diäthylacetal (3): Zu 15.5 g (88 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid in 120 ccm Pyridin tropft man bei –10° 13.9 g (88 mMol) **2** in 20 ccm Pyridin, läßt während 12 Stdn. unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, versetzt mit wenig Eis und anschließend mit 250 ccm Wasser und schüttelt dreimal mit je 100 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden fünfmal mit je 250 ccm Wasser gewaschen und 3 Stdn. mit wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle gerührt. Man filtriert und zieht das Chloroform sowie restliches Pyridin im Rotationsverdampfer ab, zuletzt mit der Ölpumpe. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Äther, gibt *n*-Hexan bis zur beginnenden Trübung zu und läßt im Kühlschrank auskristallisieren. Ausb. 21.0 g (80%) **3**. Schon bei schwachem Erwärmen und beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator erfolgt Zersetzung zu einem schwarzen Teer. Elementaranalysen konnten daher nicht durchgeführt werden. Das NMR-Spektrum zeigte nur geringe Lösungsmittelreste.

NMR: d τ 2.21 und 2.65 (je 2 H, Aryl-H); t 5.93 (2 H, TsOCH₂–); q 6.63 (4 H, Acetal-CH₂); s 7.50 (3 H, Aryl-CH₃); m 7.8–8.5 (5 H, Cyclobutan-H); t 8.83 und 8.87 (je 3 H, Acetal-CH₃).

Umsetzung von 3 mit Kaliumhydroxid: 6.6 g (20 mMol) **3** und 5.6 g KOH in 40 ccm Triglykol erhitzt man bei 12 Torr unter Rühren langsam auf 180° (Badtemp.). Das überdestillierte Gemisch aus Wasser und organischer Substanz wird mit Äther ausgeschüttelt, der Auszug über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft; Rückstand 0.09 g (2.9%). Gaschromatographische Analyse (Beckman GC-2, 2-m-Säule mit 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 100°, 9 psi Wasserstoff): Äthanol (3%, Retentionszeit 1.95 Min.), **4** (85%, 6.30 Min.), unbekannte Substanz (12%, 8.30 Min.).

2-Methylen-cyclobutanon-diäthylacetal (4) wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt (Säule 3 × 200 cm, 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 90°, 0.5 atü Helium); (Mikro) Sdp. 148–149°, Ausb. 3%.



⁷⁾ Alle NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

IR (Film): 3095 (=CH₂), 3000–2890 (C–H), 1682 (C=C), 1280–1040 (C–O), 952, 902, 863/cm.

NMR: τ 4.99 und 5.19 (je 1 Vinyl-H); η 6.57 (4 H, –OCH₂–); η 7.45–8.20 (4 H, Ring-CH₂); τ 8.87 (6 H, –CH₃).

Umsetzung von 3 mit Dicyclohexyläthylamin: 3.3 g (10 mMol) **3** und 3.4 g (15 mMol) *Dicyclohexyläthylamin* wurden in einem langsamen Stickstoffstrom unter Rühren allmählich auf 190° erhitzt. 0.94 g Rohprodukt destillierten über. Die entweichenden Gase passierten eine Waschflasche mit 2 g (12.5 mMol) *Brom* in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Gaschromatographische Analyse (Beckman GC-2, 2-m-Säule mit 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 100°, 9 psi Wasserstoff) des Destillates: drei Banden nicht identifizierter Substanzen (Retentionszeit 0.75 Min., 4%; 1.35 Min., 9%; 5.55 Min., 6%) neben *Äthanol* (1.95 Min., 13%) und **5** (7.05 Min., 68%). Nach Aufarbeiten der Bromlösung wurde als einziges Produkt *1.2-Dibrom-äthan* (Retentionszeit 10.2 Min., Ausb. 42%) gefunden.

Allylessigsäure-äthylester (5) wurde durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **4**) abgetrennt. Sdp. 143–144°, Ausb. 50%.

IR (Film): 1738 (C=O), 1645/cm (C=C).

NMR: η 4.13, 4.82 und 5.06 (je 1 Vinyl-H); η 5.86 (2 H, –OCH₂–); η 7.64 (4 H, –CH₂CH₂–); τ 8.76 (3 H, –CH₃).

Ein Vergleichspräparat mit übereinstimmenden Spektren wurde durch Spaltung von Allylacetessigester mit Natriumalkoholat⁸⁾ erhalten.

2-Methoxycarbonyl-cyclobutanon-äthylenacetal (7): Eine *Kalium-tert.-butylat*-Lösung aus 60 g (1.53 g-Atom) Kalium und 1250 ccm *tert.-Butylalkohol* wird mit 166 g (1 Mol) *Bromacetaldehyd-äthylenacetal*⁹⁾ 3 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man destilliert vom ausgefallenen Kaliumbromid ab (zuletzt bei 100 Torr) und kocht das Destillat mit 200 ccm (2.2 Mol) *Acrylsäure-methylester* 5 Tage unter Rückfluß. *tert.-Butylalkohol* und überschüss. Acrylester werden im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp._{1.5} 76–78°, 129 g (75%).

C₈H₁₂O₄ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.33 H 6.79

NMR: η 6.12 (4 H, –OCH₂CH₂O–); η 6.37 (3 H, –OCH₃); τ 6.73 (1 H, *tert.*-Ringproton); η 7.42–8.35 (4 H, restliche Ringprotonen).

2-Hydroxymethyl-cyclobutanon-äthylenacetal (8) wurde durch Reduktion von **7** mit *Lithiumalanat* nach der Vorschrift für **2** dargestellt. Ausb. 95%, Sdp.₁ 71°.

C₇H₁₂O₃ (144.2) Ber. C 58.31 H 8.39 Gef. C 57.79 H 8.22

NMR: η 6.22 (4 H, –OCH₂CH₂O–); δ 6.55 (2 H, –CH₂OH); η (breit) 7.05 (1 H, –OH); η 7.48 (1 H) und η 7.70–8.98 (4 H, Ringprotonen).

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutanon-äthylenacetal (9): Man gibt 3.2 g (22.5 mMol) **8** in 5 ccm *Pyridin* zu 4.8 g (22.5 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* in 5 ccm *Pyridin* und arbeitet wie bei **3** auf. Ausb. 6.3 g (94%).

2-Methylen-cyclobutanon-äthylenacetal (10): Eine pulverisierte Mischung von 4.0 g *Natriumhydroxid*, 5.6 g *Kaliumhydroxid* und 5.3 g **9** erhitzt man unter Rühren im Ölpumpen-Vakuum auf 150°. **10** destilliert mit dem Reaktionswasser in die durch Trockeneis gekühlte Vorlage. Man äthert aus, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert über eine kurze Kolonne. Sdp.₁₃ 50–52°; 1.56 g (62%).

C₇H₁₀O₂ (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 65.98 H 8.02

⁸⁾ J. D. R. Thomas und H. B. Watson, J. chem. Soc. [London] 1956, 3958.

⁹⁾ H. Bredereck, R. Gompfer, R. Bangert und H. Herlinger, Chem. Ber. 97, 827 (1964).

IR (Film): 3088, 1670/cm (=CH₂).

NMR: t ($J \sim 2$ Hz) τ 4.86 und 5.04 (je 1 Vinyl-H); s 6.04 (4 H, —OCH₂CH₂O—); m 7.66 (4 H, Ringprotonen).

Spiro[2.3]hexanon-(4)-äthylacetat (11)

a) Zu 10 g eines mit Äther gerade bedeckten *Zink-Kupfer-Paars*¹⁰⁾ tropft man 28.6 g *Methylenjodid* und fügt nach Abklingen der Reaktion 2.52 g (20 mMol) **10** in 4 ccm Äther hinzu. Nach 2 Stdn. Kochen unter Rückfluß gibt man die Mischung langsam in 200 ccm gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die Ätherphase ab, äthert nochmals aus, wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit wenig Ammoniumchlorid-Lösung, trocknet über Kaliumcarbonat, destilliert den Äther über eine 50-cm-Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand über eine 10-cm-Kolonne. Sdp.₁₃ 63°; 1.71 g (61 %).

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.36 H 8.75

NMR: A₂B₂-Systeme (je 4 H) bei τ 6.25 (—OCH₂CH₂O—), 7.95 (Cyclobutan-Protonen) und 9.41 (Cyclopropan-Protonen).

b) In eine Mischung von 0.5 g **10**, 1 ccm Äther und 20 mg *Kupfer(I)-chlorid* leitet man unter Rühren mit einem Stickstoffstrom *Diazomethan* ein (aus 10.3 g = 0.1 Mol *N-Nitroso-N-methyl-harnstoff*, 100 g 40proz. Kalilauge und 150 ccm Dekalin). Nach ca. 20 Stdn. wird durch präparative Gaschromatographie (Varian-Aerograph, 2-m-Säule SE 30, 120°, 220 ccm Wasserstoff/Min.) aufgearbeitet. Retentionszeiten: **10** (65 %) 23 Min., **11** (35 %) 29 Min.

Spiro[2.3]hexanon-(4) (12): 1.4 g **11** in 3 ccm Äther werden mit 10 ccm 0.2*n* H₂SO₄ 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt die wäßr. Phase nochmals mit wenig Äther aus, trocknet die Ätherauszüge über Magnesiumsulfat und destilliert. Sdp.₁₂ 32°; 0.93 g (98 %).

NMR: A₂B₂-System bei τ 7.41 (annähernd 2 t bei 6.98 und 7.79) (Cyclobutan-Protonen); A₂B₂-System bei 8.85 (Cyclopropan-Protonen) in Übereinstimmung mit l. c.⁵⁾

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. (aus Äthanol) 181—182°.

Reaktion von 2-Äthoxycarbonyl-cyclopentanon-(2) (13) mit Orthoameisensäure-triäthylester/Äthanol: 15.6 g (0.1 Mol) **13**, 13.4 g (0.12 Mol) *Orthoameisensäure-triäthylester*, 35 ccm absol. Äthanol und 0.03 g *p-Toluolsulfonsäure* wurden 12 Stdn. bei 20° gerührt. Dann wurde mit 100 ccm Toluol versetzt, viermal mit je 10 ccm verd. NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. über eine 40-cm- Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 13.5 g mit Sdp.₁₃ 105—130°. Die gaschromatographische Analyse (Beckman GC-2, 2-m-Säule mit 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 160°, 10 psi Wasserstoff) zeigte zwei Substanzen (**14** und **15**), Retentionszeiten 7.95 Min. (31 %) und 18.15 Min. (69 %). Sie wurden durch präparative Gaschromatographie (Varian-Aerograph, Säule wie oben, 180°, 165 ccm Wasserstoff/Min.) getrennt.

2-Äthoxy-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (14): Sdp.₁₃ 110—112°.

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.74 Gef. C 64.70 H 8.73

IR (Film): 1745 (C=O), 1655/cm (C=C).

NMR: m τ 5.38 (1 H, Vinyl-H); q 5.90 und 6.20 (je 2 H, —OCH₂—); m 6.62 (1 H, tert. Ringproton), m 7.79 (4 H, restliche Ringprotonen); t 8.74 und 8.77 (je 3 H, —CH₃).

2-Äthoxy-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (15): Sdp.₁₃ 126—128°.

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.74 Gef. C 64.77 H 8.63

¹⁰⁾ E. LeGoff, J. org. Chemistry **29**, 2048 (1964).

IR (Film): 1708, 1680, 1629/cm (C=C—C=O).

NMR: $q \tau$ 5.94 (4 H, —OCH₂—); m 7.48 (4 H, allylständige Ringprotonen); m 8.19 (2 H, restliche Ringprotonen); t 8.72 und 8.79 (je 3 H, —CH₃).

2-Äthoxycarbonyl-cyclopentanon-äthylenacetal: 46.8 g (0.3 Mol) **13**, 22.3 g (0.36 Mol) *Äthylenglykol*, 150 ccm Toluol und 0.1 g *p-Toluolsulfonsäure* werden am Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Man schüttelt dreimal mit je 20 ccm verd. NaHCO₃-Lösung und einmal mit Wasser aus, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert. Sdp.₁₃ 126–128°; 45 g (75%).

C₁₀H₁₆O₄ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.43 H 7.81

NMR: $q \tau$ 5.89 (2 H, —CO₂CH₂—); t 6.06 und 6.12 (je 2 H, —OCH₂CH₂O—); m 7.24 (1 H, tert. Ringproton); m 7.82–8.42 (6 H, restliche Ringprotonen); t 8.73 (3 H, —CH₃).

2-Hydroxymethyl-cyclopentanon-äthylenacetal: Man gibt 26 g (13 mMol) *2-Äthoxycarbonyl-cyclopentanon-äthylenacetal* in 100 ccm Äther zu 7 g *Lithiumalanat* in 75 ccm Äther und arbeitet wie bei **2** auf. 18 g (88%), Sdp._{1,5} 88–89°.

C₈H₁₄O₃ (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 59.94 H 8.61

NMR: $s \tau$ 6.06 (4 H, —OCH₂CH₂O—); d 6.46 (2 H, —CH₂O—); s 7.27 (1 H, —OH); m 7.98 (1 H) und m 8.13–8.47 (6 H, Ringprotonen).

2-p-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclopentanon-äthylenacetal (16): Man gibt 16.5 g (10.5 mMol) *2-Hydroxymethyl-cyclopentanon-äthylenacetal* in 20 ccm *Pyridin* zu 23 g (12 mMol) *p-Toluolsulfochlorid* in 120 ccm *Pyridin* und arbeitet wie bei **3** auf. Ausb. 30.5 g (90%).

Umsetzung von 16 mit KOH/Triglykol: 7.25 g (20 mMol) **16** wurden nach der Vorschrift für **3** umgesetzt; Ausb. 1.2 g (43%) **17**. Das Gaschromatogramm (Fraktometer F7, 2-m-Säule mit 15% Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 545, 60/100; 120°, 80 ccm Wasserstoff/Min.) zeigte nur eine Substanz, Retentionszeit 20.6 Min.

2-Methylen-cyclopentanon-äthylenacetal (17):

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.64 H 8.57

IR (Film): 3100, 1674, 955, 915/cm (=CH₂).

NMR: $m \tau$ 4.98 und 5.10 (je 1 Vinyl-H); s (verbreitert) 6.08 (4 H, —OCH₂CH₂O—); m 7.60 (2 H, Allyl-CH₂); m 8.22 (4 H, restliche Ringprotonen).

Mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin/Phosphorsäure* gab **17** das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* des *2-Methylen-cyclopentanons*, Schmp. (aus Methanol/Dioxan) 152–153° (Lit.¹¹⁾: 153°).

Umsetzung von 16 mit Dicyclohexyläthylamin: 7.25 g (20 mMol) **16** wurden nach der Vorschrift für **3** umgesetzt; Ausb. 0.98 g (35%). Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie oben) zeigte eine nicht identifizierte Substanz U (11.2 Min.), **18** (15.5 Min.) und **17** (20.6 Min.). Zusammensetzung nach Eliminierung bei 190° (Badtemp.): U 14%, **18** 24%, **17** 62%; 230° (Badtemp.): U 23%, **18** 47%, **17** 30%. **17** und **18** wurden durch präparative Gaschromatographie (Varian Aerograph, 2-m-Säule mit 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 140°, 160 ccm Wasserstoff/Min.) getrennt.

2-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(1)-äthylenacetal (18):

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.18 H 8.61

NMR: $m \tau$ 4.42 (1 Vinyl-H); s (verbreitert) 6.14 (4 H, —OCH₂CH₂O—); m 7.56–7.90 (2 H, Allyl-CH₂); m 8.0–8.3 (2 H, Ring-CH₂); m (annähernd q , $J = 1.5$ Hz) 8.40 (3 H, —CH₃).

¹¹⁾ H. J. Roth, C. Schwenke und G. Dvorak, Arch. Pharmaz. **298**, 326 (1965).

18 gab mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin/Phosphorsäure das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 2-Methyl-cyclopenten-(2)-ons-(1)¹², Schmp. (aus Äthanol) 218°; Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat ohne Depression.

2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-diäthylacetal (**19**): 2-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon wurde, wie für **13** beschrieben, mit Orthoameisensäure-triäthylester/Äthanol umgesetzt; Ausb. an Acetal (Sdp.₁₃ 122–124°) 68%. Durch Reduktion mit Lithiumalanat (analog wie bei **2**) erhielten wir 2-Hydroxymethyl-cyclohexanon-diäthylacetal, Ausb. 91%, Sdp._{1.5} 101–102.5°.

C₁₁H₂₂O₃ (202.3) Ber. C 65.31 H 10.96 Gef. C 65.16 H 10.53

Die Tosylierung nach der Vorschrift für **3** ergab **19**, Ausb. 78%.

NMR: m τ 2.14 und 2.78 (4 H, Aryl-Protonen); t 5.97 (2 H, –CH₂OSO₂–); q 6.65 (4 H, –CH₂O–); s 7.53 (3 H, *p*-CH₃); t 8.85 und 8.94 (je 3 H, –CH₃).

Eliminierungsreaktionen mit **19**: Umsetzungen von **19** mit KOH/Triglykol (Ausb. 68%) und Dicyclohexyläthylamin (Ausb. 74%) wurden nach den Angaben für **3** ausgeführt. Die gaschromatographische Analyse (Beckman GC-2, 2-m-Säule mit 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 130°, 10 psi Wasserstoff) zeigte **20** (Retentionszeit 4.35 Min.) und **21** (6.15 Min.) im Verhältnis 88 : 12 (KOH) bzw. 5 : 95 (DCÄ). Präparative Trennung: Varian Aerograph, Säule wie oben, 150°, 140 ccm/Min. Wasserstoff.

2-Methylen-cyclohexanon-diäthylacetal (**20**): Sdp.₁₂ 77–78°.

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.78 H 11.27

NMR: m τ 4.80 und 5.10 (je 1 Vinyl-H); q 6.62 (4 H, –CH₂O–); m 7.83 (2 H, Allyl-CH₂); m 8.34 (6 H, Ring-CH₂); t 8.85 (6 H, –CH₃).

2-Äthoxy-1-methylen-cyclohexen-(2) (**21**): Sdp.₁₅ 89–90°.

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 77.86 H 10.07

NMR: m τ 4.76 (1 H) und 5.27 (2 H, Vinyl-H); q 6.32 (2 H, –CH₂O–); m 7.5–8.0 (4 H, Allyl-CH₂); m 8.2–8.5 (2 H, Ring-CH₂); t 8.71 (3 H, –CH₃).

UV (Äthanol): λ_{max} 245 nm.

2-*p*-Toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon-äthylacetal (**22**): Die Reduktion von 2-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon-äthylacetal¹³ mit Lithiumalanat (analog **2**) führte zu 2-Hydroxymethyl-cyclohexanon-äthylacetal, Sdp.₁₂ 130–131°, Ausb. 85%.

C₉H₁₆O₃ (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.74 H 9.25

Die Tosylierung nach der Vorschrift für **3** ergab **22**, Ausb. 87%.

2-Methylen-cyclohexanon-äthylacetal (**23**): Die Umsetzung von **22** mit KOH/Triglykol oder Dicyclohexyläthylamin gab ein gaschromatographisch einheitliches Produkt (Bedingungen wie bei **19**, Retentionszeit 10.2 Min.); Ausb. 82% (KOH) und 61% (DCÄ); Sdp. 176–178°.

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.14 H 9.54

IR (Film): 3108, 1658, 898/cm (=CH₂).

NMR: m τ 5.02 und 5.27 (je 1 Vinyl-H); s 6.12 (4 H, –OCH₂CH₂O–); m 7.74 (2 H, Allyl-CH₂); m 8.0–9.1 (6 H, Ring-CH₂).

¹² I. J. Rinkes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 176 (1938).

¹³ H. Marshall, Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1964.