

Hans Musso und Hans Klusacek

Asterane, VI<sup>1)</sup>

## Eine weitere Triasteransynthese

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 29. Mai 1970)



Aus Cyclohexen-(3)-carbonsäureester wird über die Diazoverbindung **19** und das tricyclische Keton **26** Triasteran (**4**) erhalten. Die Konkurrenz von Olefinbildung und C—H-Einschiebung zum Cyclopropanring bei der Zersetzung bi- und tricyclischer Diazo-nonanderivate wird aufgezeigt.

Asteranes, VI<sup>1)</sup>

### Another Triasterane Synthesis

Triasterane (**4**) is synthesized from methyl cyclohex-3-encarboxylate via the diazo compound **19** and the tricyclic ketone **26**. The ratio of olefin and cyclopropane formation in the decomposition of bi- and tricyclononane diazo derivatives is discussed.



Die Darstellung des Triasterans (**4**) erscheint auf verschiedenen Wegen möglich, wenn die Bildung der Dreiringe durch Carben-Additionen und Einschiebungsreaktionen erfolgen soll. Weg (A): Die Zersetzung einer Bisdiazoverbindung in Cyclohexadien-(1.4) (**1**) wird an beiden Enden nicht gleichzeitig erfolgen, und wenn es stufenweise geht, so werden sich die Zwischenprodukte **2** und **3** bilden. Aus sterischen Gründen wird die *exo*-Verbindung **2** bevorzugt sein, und gerade diese ist für die weitere Synthese unbrauchbar. Das *exo-endo*-Problem kann aber anders gelöst und Triasteran **4** auf diesem Wege dargestellt werden<sup>3)</sup>.

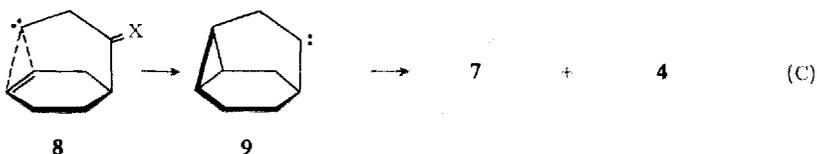
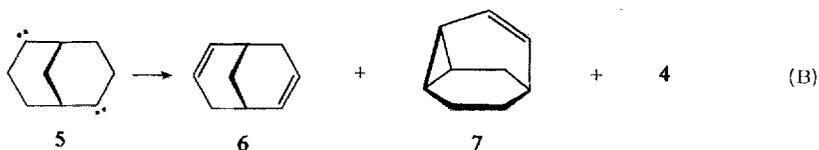
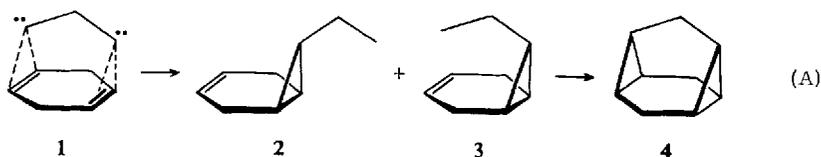
Weg (B): Geht man von einem Bicyclo[3.3.1]nonanderivat **5** aus, so muß die Einführung der gewünschten [0<sup>2.8</sup>]- und [0<sup>4.6</sup>]-Verknüpfungen mit der Olefinbildung und Einschiebungen zu [0<sup>2.4</sup>]-, [0<sup>6.8</sup>]-, [0<sup>2.9</sup>]- und [0<sup>8.9</sup>]-Bindungen konkurrieren. Der Versuch zeigt, daß die Olefinbildung zu **6** stark überwiegt und deshalb auch mehr **7** als **4** entsteht<sup>3)</sup>.

Weg (C): Das *exo-endo*-Problem kann umgangen werden, wenn man in einem geeigneten 3-[Cyclohexen-(3)-yl]-propylderivat **8** den ersten Dreiring intramolekular zu **9** schließt und dann das durch X substituierte C-Atom in ein zur Einschiebung befähigtes umwandelt. Im folgenden wird über Versuche berichtet, um diesen Weg zu realisieren.

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: H. Klusacek und H. Musso, Chem. Ber. 103, 3066 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 7500 Karlsruhe.

<sup>3)</sup> H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).



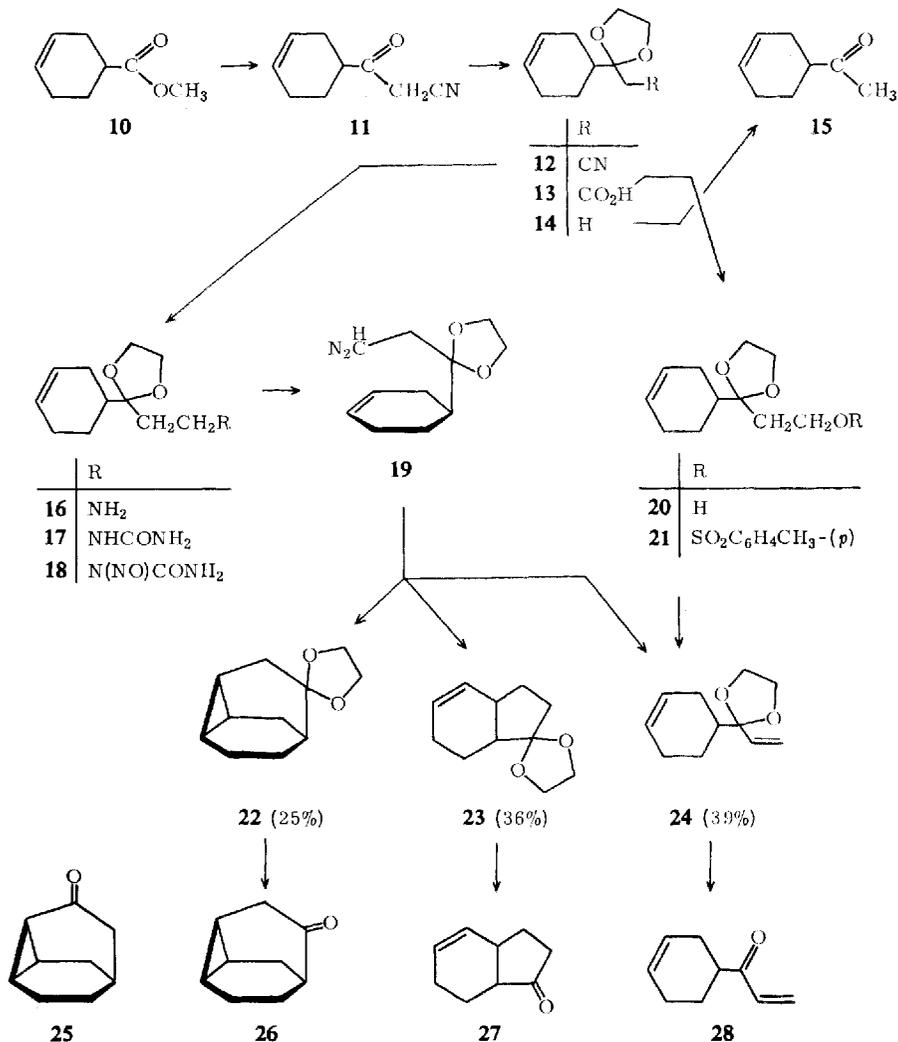
Der aus Butadien und Acrylsäureester leicht zugängliche Cyclohexen-(3)-carbon-säure-methylester (**10**) wird mit Acetonitril in flüssigem Ammoniak und Natriumamid zum  $\beta$ -Keto-propionitril **11** kondensiert, dessen Ketogruppe mit Äthylenglykol geschützt (**12**) und dessen Nitrilgruppe anschließend mit Lithiumalanat zum 3.3-Äthylen-dioxy-3-[cyclohexen-(3)-yl]-propylamin (**16**) reduziert wird. Umwandlung in den Harnstoff **17**, Nitrosieren und alkalische Spaltung des Nitrosoharnstoffs **18** führen glatt zur Diazoverbindung **19**, die als Rohprodukt in siedendem n-Hexan mit Kupferpulver zersetzt wird, wobei drei Verbindungen in etwa gleicher Menge entstehen. Sie lassen sich durch präparative Gaschromatographie trennen.

Die im Gemisch mit 39% enthaltene Komponente entsteht als einziges Produkt mit 89% Ausbeute, wenn man das Diazoketon **19** in Hexan bestrahlt, und muß nach Analyse und Spektren das Äthylenacetal **24** des Vinyl-cyclohexen-(3)-yl-ketons (**28**) sein. Folgende Synthese bestätigt diese Konstitution. Das Nitril **12** wird alkalisch zur Säure **13** verseift, die bei der Destillation überraschend leicht decarboxyliert. Das dabei gebildete Ketal **14** wurde zum bekannten Methyl-cyclohexen-(3)-yl-keton **15** hydrolysiert. Reduziert man die rohe Säure **13** mit Lithiumalanat zum Alkohol **20**, und erhitzt man dessen Tosylat **21** mit Kaliumhydroxid in Äthylenglykol auf 200°, so erhält man glatt das gleiche Ketal **24**, welches mit dem einen Zersetzungsprodukt von **19** übereinstimmt. Die Hydrolyse von **24** liefert das Vinylketon **28**, das selbst im Kühlschrank in wenigen Tagen polymerisiert.

Die im Gemisch mit 36% vorhandene Komponente muß die Konstitution **23** besitzen, denn sie läßt sich zum bekannten Keton **27**<sup>4)</sup> spalten und liefert dann nach der

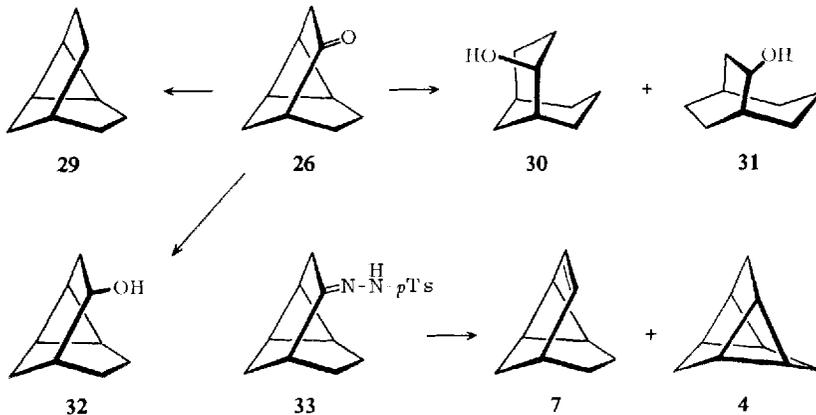
<sup>4)</sup> J. A. Berson und M. Jones, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5019 (1964). — Wir danken Prof. Berson, Yale University, für den Spektrenvergleich.

Hydrierung und Wolff-Kishner-Reduktion *cis*- und *trans*-Bicyclo[4.3.0]nonan, die mit authentischen Präparaten übereinstimmen. Hätte bei der Zersetzung von **19** eine Einschlebung in die andere Allylstellung von **19** stattgefunden, so müßte das Reduktionsprodukt Bicyclo[3.3.1]nonan sein, und dieses zeigt im Gaschromatogramm eine andere Retentionszeit.



Beim dritten Produkt (25%) aus der Zersetzung von **19** muß es sich um das tricyclische Ketal **22** handeln, denn es läßt sich zu einem tricyclischen Keton hydrolysieren, dessen Spektren die Konstitution **26** bestätigen. Das Cyclopropylprotonensignal liegt im NMR-Spektrum bei  $\delta = 1.07$  ppm und Olefinprotonen sind nicht vorhanden. Die Ketogruppe steht nicht neben dem Dreiring, denn die C=O-Bande im IR-Spektrum erscheint bei 1708/cm, während sie im isomeren Keton-(3) **25** durch

die Konjugation langwellig nach 1683/cm verschoben ist<sup>1)</sup>. Außerdem liefert **26** wie **25** bei der Wolff-Kishner-Reduktion Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonan (**29**)<sup>1)</sup>. Bei der Hydrierung mit Platin in Eisessig entstehen zwei isomere Alkohole im Verhältnis 3 : 1, die im Gaschromatogramm mit Bicyclo[3.2.2]nonanol-(6) (**31**) und Bicyclo[3.3.1]nonanol-(2) (**30**) in der in den Formeln angegebenen Konfiguration<sup>5)</sup> übereinstimmen. Lithiumalanat reduziert **26** zu einem gaschromatographisch einheitlichen tricyclischen Alkohol, **32**, in dem die OH-Gruppe dem 7-Ring zugewandt ist<sup>7)</sup>.



Für die weitere Synthese ist es ungünstig, wenn bereits auf der Stufe des Ketals **22** eine gaschromatographische Trennung notwendig ist. Deshalb wurde das Gemisch aus **22**, **23** und **24** zu den Ketonen **26**, **27** und **28** hydrolysiert. Im Wasserdampfdestillat dieses Gemisches wird **26** so stark angereichert (40–70%), daß man **26** als *p*-Toluolsulfonylhydrazone **33** leicht rein abscheiden kann.

Erhitzt man **33** mit Natriumglykolat in Äthylenglykol, so zersetzt es sich zwischen 120 und 150° unter Stickstoffentwicklung, und es entsteht ein Kohlenwasserstoffgemisch, in dem 54% Olefin **7**, 36% Triasteran **4** und 10% einer im Gaschromatogramm sehr nahe bei **4** wandernden unbekanntem Verbindung enthalten sind. Präparativ wird reines **4** mit 11% und reines **7** mit 12% Ausbeute isoliert und an Hand authentischer Proben<sup>1,3)</sup> identifiziert. Diese Triasteransynthese bietet also gegenüber der ersten<sup>3)</sup> keine Vorteile.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des Ketons **26** besteht in der alkalischen Zersetzung von **34**, dem Tosylhydrazone vom Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)-äthylenacetal. Unter den bei **33** angewandten Reaktionsbedingungen erhält man ein Gemisch aus vier Verbindungen: 76% **35**, 9% **37**, 7.5% **22** und 7.5% **36**, das durch Hydrolyse

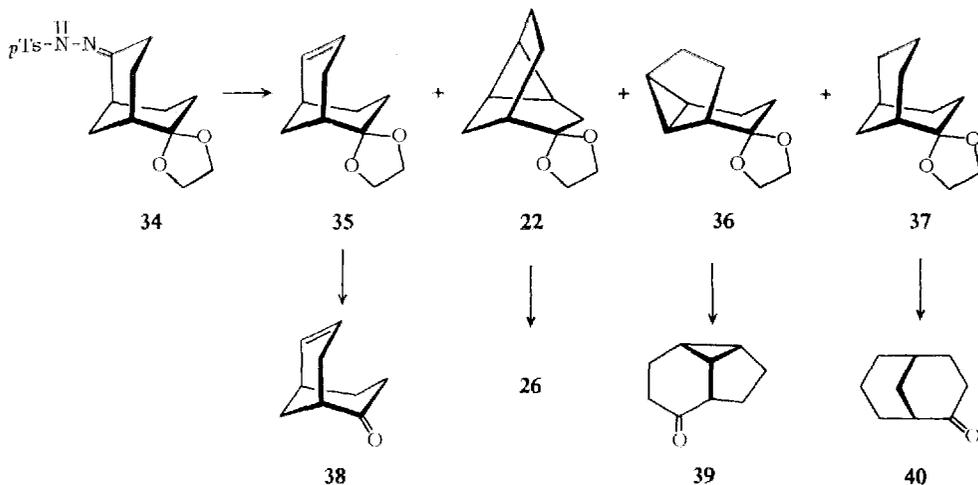
<sup>5)</sup> Die isomeren Bicyclo[3.3.1]nonanole-(2) sind bekannt und gaschromatographisch verschieden.

Die isomeren Bicyclo[3.2.2]nonanole-(6) sind gaschromatographisch nicht sicher zu unterscheiden, der Schmp. und das IR-Spektrum des *p*-Nitrobenzoats beweisen aber die Konfiguration<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> U. Biethan, U. Cuntze und H. Musso, noch unveröffentlichte Versuche.

<sup>7)</sup> Gaschromatographisch läßt sich **32** nicht vom Konfigurationsisomeren trennen, der Konfigurationsbeweis wurde aber inzwischen an Hand des anderen Isomeren erbracht<sup>6)</sup>.

zu den Ketonen **38**, **40**, **26** und **39** führt. Die Wolff-Kishner-Reduktion des Ketongemisches liefert die Kohlenwasserstoffe, welche an Hand von authentischen Proben identifiziert werden. Aus dem Ketonmisch wird ferner das Hauptprodukt gaschromatographisch mit 37% abgetrennt und als das bekannte Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)<sup>11)</sup> (**38**) identifiziert. Wegen der geringen Ausbeute an **22** ist dieser Weg zur Darstellung des Ketons **26** nicht geeignet. Es ist aber interessant, daß hier wie in der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> eine Einschlebung in die 9-Stellung zu **36** und auch eine Reduktion zu **37** beobachtet wird.



In den Synthesewegen (A)–(C) wurde die Bildung der Cyclopropanringe des Triasterans **4** durch Addition carbenoider Zwischenstufen an die C=C-Doppelbindungen in **1**, **3** und **8** sowie Einschlebung in die C–H-Bindungen in **5** und **9** konzipiert. Für die Photolyse oder kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen in protonenfreien Medien ist ein Carben bzw. Carbenoid wohl das zur C–C-Verknüpfung führende Zwischenprodukt<sup>8)</sup> (z. B. in **3** oder **19**).

Wenn jedoch ein Tosylhydrazon mit einem Alkoholat in das Salz übergeführt wird und dieses noch in einem Alkohol als Lösungsmittel geschieht, so kann die intermediär auftretende Diazoverbindung vor dem Zerfall zum Diazoniumsalz protoniert werden. Somit ist es ungewiß, ob in den hier erwähnten Fällen ein Carben oder Carboniumion oder beide nebeneinander reagieren. Versuche zur Klärung dieser Frage wurden nicht unternommen. Bei manchen in dieser und früheren Arbeiten<sup>1,3)</sup> beschriebenen Cyclopropanthesen wurden die Bedingungen variiert. Bei der Zersetzung von Tosylhydrazonen wie **33** und **34** war das Erhitzen mit Natriumglykolat in Äthylenglykol vielleicht aus Löslichkeitsgründen für die Dreiringbildung optimal. Ungachtet dessen informiert die Tabelle über die Konkurrenz zwischen Olefin- und Cyclopropanbildung bei den zur Triasteransynthese eingesetzten Bicyclo[3.3.1]- und Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]-nonan-Derivaten.

<sup>8)</sup> W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, S. 137, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

Aus dem Produktverhältnis bei der Zersetzung des Bis-tosylhydrazons in der letzten Zeile (Tab.) errechnet man für die erste Stufe das Verhältnis 4.0 und für die zweite 1.0, in recht guter Übereinstimmung mit den Werten für die entsprechenden einstufigen Reaktionen an den bi- und tricyclischen Systemen in Zeile 2 bis 5. Diese Zahlen sind ungenau, da sie z. T. die Mengen der unbekanntlichen Nebenprodukte nicht enthalten. Sie zeigen aber, daß beim Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst nach dem ersten Cyclopropanringschluß die geometrischen Voraussetzungen für den zweiten wie erwartet günstiger werden.

Olefin- und Cyclopropan-Ausbeuten bei der Zersetzung von Diazoverbindungen und Tosylhydrazonen \*)

					% Olefin % Cyclopropan			
1.		$\xrightarrow[h\nu]{Cu}$	<b>24</b> (39) <sup>*)</sup> 89 <sup>*)</sup>	+	<b>22</b> (25)	+	<b>23</b> (36)	1.6
		$\xrightarrow{NaOR'}$						
2. D	X = H	$\longrightarrow$	29 (81)	+	3 (7.5)	+	4 (11.5)	4.3
3.	X = -OCH <sub>2</sub> -	$\longrightarrow$	36 (76)	+	(7.5)	+	(11.5)	5.1
4. D		$\longrightarrow$	13 (59)	+	2 (15)		—	3.9
5.		$\longrightarrow$	—		12 (54)	+	11 (36)	1.5
6. 3 <sup>o</sup>		$\longrightarrow$	7 (62)	+	3 (27)	+	1 (10)	1. St. 4.0 2. St. 1.0

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für die Unterstützung.

\*) Die Zahlen in Klammern geben die gaschromatographisch ermittelten Prozentgehalte im rohen Produktgemisch an, die einfachen Zahlen die Ausbeute an rein isolierter Substanz in %. Ergibt die Summe nicht 100%, so entstehen noch weitere nicht identifizierte Verbindungen.

R = NH-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>(-p)    R' = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH

## Beschreibung der Versuche

Schmp.-Bestimmung, Spektrometer und Bedingungen der Gaschromatographie vgl. loc. cit.<sup>1,3)</sup>. Lösungsmittel wurden i. Vak. am Rotationsverdampfer abgezogen.

**3-Oxo-3-[cyclohexen-(3)-yl]-propionsäurenitril (11):** Zunächst wurden unter Kühlung und Rühren etwas Natrium und Eisennitrat in 600 ccm flüssiges *Ammoniak* gegeben und dann 46 g *Natrium* eingetragen. Die Natriumamidsuspension versetzte man mit 78 g trockenem *Acetonitril* in 100 ccm Äther und nach 5 Min. unter kräftiger Kühlung so schnell wie möglich mit 140 g *Cyclohexen-(3)-carbonsäure-methylester* (10)<sup>9)</sup>. Der schmutzig-weiße Brei wurde mit 500 ccm Äther verdünnt und das *Ammoniak* abgetrieben, wobei nach Bedarf Äther nachgegeben wurde. Anschließend goß man in 1 l Eiswasser, wartete, bis sich alles gelöst hatte, verwarf die Ätherphase und säuerte mit 6 n HCl an. Das ausgeschiedene Öl wurde ausgeäthert (3 × 300 ccm) und nach Trocknen destilliert, wobei 128 g (86%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,05</sub> 98–99° übergangen, die direkt in die nächste Stufe eingesetzt wurden.

IR (Film): 2251 (C≡N), 1715/cm (C=O).

**3,3-Äthylendioxy-3-[cyclohexen-(3)-yl]-propionsäurenitril (12):** 149 g 11 wurden in 400 ccm Toluol mit 186 g *Äthylenglykol* und 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 24 Stdn. gekocht, wobei das rückfließende feuchte Toluol mit Molekularsieb A 5 (Merck) in einer Hülse im Heißextraktor getrocknet wurde. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser wurde getrocknet und destilliert: 181 g (94%) farbloses Öl mit Sdp.<sub>0,05</sub> 110–111°,  $n_D^{20}$  1.4939.

IR (Film): 2244/cm (C≡N), kein C=O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.12 H 7.91 N 7.14

**3,3-Äthylendioxy-3-[cyclohexen-(3)-yl]-propylamin (16):** Zu einer gerührten Suspension von 38 g *Lithiumalanat* in 1.5 l Äther tropfte man bei 0° 193 g 12 in 300 ccm Äther und rührte noch 1 Stde. Nach Zerstören des Hydridüberschusses mit Essigester wurden ca. 200 ccm Wasser zugegeben und der Niederschlag gut mit Äther ausgewaschen. Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Abdampfen der Ätherphase lieferte die fraktionierte Destillation des Rückstandes i. Vak. 106 g (54%) farbloses Öl vom Sdp.<sub>0,01</sub> 98–100° mit  $n_D^{20}$  1.5012.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (197.3) Ber. C 66.97 H 9.71 N 7.10 Gef. C 66.75 H 9.66 N 7.28

**[3,3-Äthylendioxy-3-(cyclohexen-(3)-yl)-propyl]-harnstoff (17):** Die gut gerührte Mischung aus 49.3 g 16 und 90 g Eis wurde rasch mit 50 ccm auf –40° gekühlter 5 n HCl und sofort danach mit 35 g *Kaliumcyanat* in 90 ccm Wasser versetzt. Dabei schied sich ein farbloser Niederschlag aus, der sich in ein farbloses Öl verwandelte. Beim Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde dieses wieder fest und ließ sich abtrennen: 49.5 g (86%) farblose Plättchen (Essigester) vom Schmp. 95–97°.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (240.3) Ber. C 59.98 H 8.39 N 11.66 Gef. C 59.92 H 8.49 N 11.78

***N*-Nitroso-*N*-[3,3-äthylendioxy-3-(cyclohexen-(3)-yl)-propyl]-harnstoff (18):** Zu einer Lösung von 48.0 g 17 in 600 ccm trockenem Äther gab man 24.0 g wasserfreies Natriumacetat und tropfte bei –15 bis –10° unter kräftigem Rühren und Kühlen 23.0 g *Distickstofftetroxid* in 200 ccm Äther zu. Beim Rühren über Nacht löste sich der Bodensatz weitgehend. Nach Abtrennen des Rückstandes wusch man die Ätherlösung mit Hydrogencarbonatlösung und trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann zog man den Äther i. Vak. bei Raumtemp. bis zur beginnenden Kristallisation ab, die bei –40° vervollständigt wurde: 42.4 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 117°.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (269.3) Ber. C 53.52 H 7.11 N 15.60 Gef. C 53.49 H 7.11 N 15.48

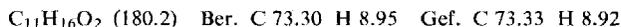
<sup>9)</sup> K. Alder und W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 564, 109 (1949).

**3.3-Äthylendioxy-1-diazo-3-[cyclohexen-(3)-yl]-propan (19):** Eine Mischung aus 250 ccm 20proz. *Natronlauge* und 200 ccm n-Hexan wurde bei 0° mit 26.9 g **18** versetzt und 2 Stdn. im Dunkeln geschüttelt, wonach nur 2.4 g **18** nicht gelöst waren. Die intensiv gelb gefärbte Hexanphase wusch man mit eiskaltem Wasser und trocknete über  $K_2CO_3$  und NaOH. Diese Lösung wurde direkt anschließend zersetzt. Eine Probe wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und zeigte als Film folgende IR-Banden: 3018, 2950, 2920, 2892, 2836, 2058 ( $CN_2$ ), 1710, 1650, 1434, 1305, 1218, 1197, 1144, 1083, 1063, 1038, 946, 926, 672/cm.

**Zersetzung des Diazoketons 19:** Eine wie oben bereitete Lösung von **19** tropfte man in 4 Stdn. zu einer siedenden Mischung von 1.5 l n-Hexan und 30 g *Kupferpulver* und kochte noch 3 Stdn. unter Rückfluß. Nachdem die Diazobande im IR-Spektrum einer abgedampften Probe verschwunden war, zeigte der Rückstand (15.8 g, 87%, bez. auf **18**) aus der filtrierten und i. Vak. abgedampften Lösung im Gaschromatogramm 3 Komponenten an: 39% **24**, 36% **23** und 25% **22**. Die präparative Gaschromatographie (180°) von 2.5 g ergab 301 mg (12%) **24** als zähe gelbliche Flüssigkeit, 418 mg (17%) **23** und 416 mg (16%) **22** als farblose Öle.

*Vinyl-cyclohexen-(3)-yl-ke-ton-äthyl-en-acetal (24)*

a) 50 ccm n-Hexanlösung von **19** obiger Konzentration wurden nach Verdünnen mit n-Hexan 2 Stdn. mit einer Hg-Lampe PQ 81 (Hanau) bestrahlt. Das durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Produkt zeigte im Gaschromatogramm nur eine Komponente an und lieferte bei der Destillation 2.67 g (89%, bez. auf **18**) vom Sdp.<sub>0.05</sub> 57–59° mit  $n_D^{20}$  1.4887, die mit dem Produkt aus der kupferkatalysierten Zersetzung übereinstimmten.



NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = m \ 1.00\text{--}2.30$  (Spitze bei 1.94 ppm) (7); s 3.74 (4); m 4.97–5.95 (5 Olefinprotonen).

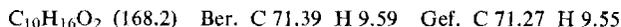
b) *Synthese aus dem Nitril 12:* 9.65 g **12** wurden in 100 ccm 25proz. *Natronlauge* unter Rückfluß gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich (ca. 12 Stdn.). Dann säuerte man bei 0° mit Schwefelsäure an und ätherte die abgeschiedene Säure **13** aus, von der nach Trocknen und Abdampfen 10.0 g (94%) als rohes hellbraunes Öl erhalten wurden. Bei der Destillation trat Zersetzung zu **14** ein.

10.0 g **13** wurden als Rohprodukt in Äther mit 1.9 g *Lithiumalanat* 3 Stdn. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung und Auskochen des Hydroxidrückstandes mit Äther erhielt man bei der Destillation i. Vak. 9.0 g (91%, bez. auf **12**) *Alkohol 20* als farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.01</sub> 91 bis 92°.

NMR ( $CCl_4$ ): m  $\delta = 1.50\text{--}2.20$  (Spitzen bei 1.72, 1.83 und 1.92 ppm); m 2.95 (1); t 3.58 (2) (C—CH<sub>2</sub>—OH),  $J = 6 \text{ Hz}$ ; s 3.93 (4) (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O); m 5.61 (2) (—CH=CH—).

5.0 g **20** wurden in 20 ccm Pyridin bei 0° mit 4.8 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und der Ansatz nach 12 Stdn. auf 50 g Eis und 30 g konz. Salzsäure gegeben. Ausäthern, Waschen, Trocknen und Abdampfen ergaben 8.7 g (100%) rohes Tosylat **21** als farbloses Öl, das im IR-Spektrum keine OH- und C=O-Banden zeigte. 8.7 g **21** wurden in 50 ccm Diäthylenglykol mit 2.8 g *Kaliumhydroxid* zuerst auf 100°, dann ca. 1 Stde. auf 200° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausäthern lieferte die Destillation 3.2 g (71%) **24** vom Sdp.<sub>0.05</sub> 57–60°, die in allen Eigenschaften mit dem nach a) erhaltenen Präparat übereinstimmten.

*Methyl-cyclohexen-(3)-yl-ke-ton-äthyl-en-acetal (14):* Die aus 9.65 g **12** erhaltene rohe Säure **13** wurde i. Hochvak. destilliert, wobei 4.6 g (55%) vom Sdp.<sub>0.05</sub> 39–41° übergingen.



NMR ( $CCl_4$ ): s  $\delta = 1.18$  (3); m 1.50–2.43 (7) (Spitze bei 1.95); s 3.83 (4); m 5.60 ppm (2 Olefinprotonen).

1.68 g **14** wurden in 3 ccm Aceton mit 2 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 Stdn. gerührt. Ausschütteln mit *n*-Hexan lieferte 1.02 g (73%) *Methyl-cyclohexen-(3)-yl-ke-ton* (**15**) vom Sdp. 194° (Lit.<sup>10</sup>): Sdp.<sub>20</sub> 78°; IR (Film): 1708/cm (C=O).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 15*: 124 mg **15** ergaben (nach der üblichen Arbeitsweise) 141 mg (46%) orangerote Kristalle vom Schmp. 144° (Äthanol) (Lit.<sup>10</sup>): 141—142°).

*Hydrolyse des Ketalgemisches*: 15.8 g rohes Gemisch der Ketale **22**, **23** und **24** aus der Zersetzung von **19** wurden in 10 ccm Aceton mit 5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und ausgeäthert. Die mit wenig Wasser gewaschene Ätherphase wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Ausäthern des Destillates und Destillation des Rückstandes aus der Ätherphase ergab bei 0.05 Torr zwischen 57 und 72° 8.3 g (61%, bez. auf **19**) eines farblosen Öls, das nach dem Gaschromatogramm 28% **28**, 29% **27** und 43% **26** enthielt. Die präparative Gaschromatographie von 3.5 g Gemisch ergab bei 160°: 480 mg (14%) *Vinyl-cyclohexen-(3)-yl-ke-ton* (**28**) als gelbliches, leicht polymerisierendes Öl.

IR (Film): 3022, 2922, 2836, 1694, 1674, 1611/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $m \delta = 1.30-2.30$  (Spitzen bei 1.82, 2.04 und 2.19) (6);  $m$  um 2.80 (1);  $m$  5.55-6.70 ppm (3 Olefinprotonen).

963 mg (27%) *Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)* (**27**) als farbloses, zähes Öl, 1.28 g (37%) *Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonanon-(4)* (**26**) kristallin.

Je 100 mg der gaschromatographisch rein abgetrennten Ketale **22**, **23** und **24** wurden analog hydrolysiert und die Produkte gaschromatographisch und spektroskopisch mit **26**, **27** und **28** aus der Trennung der Ketone als identisch befunden.

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonanon-(4)* (**26**): Farblose, weiche Kristalle vom Schmp. 110—111°.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 79.29 H 8.72 Mol.-Gew. 136 (massenspektrometr.)

IR (CCl<sub>4</sub>): 3017 (Cyclopropan-C-H), 2934, 2852, 1708/cm (C=O).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $m \delta = 1.07$  (3);  $m$  1.40—2.90 ppm (Spitzen bei 1.49, 2.03, 2.22 und 2.54).

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonanon-(4)-p-toluolsulfonylhydrazon* (**33**): 6.50 g des Ketongemisches aus der Wasserdampfdestillation (ca. 43% **26**) wurden in 50 ccm Äthanol mit 9.30 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin und einem Tropfen 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Hydrazongemisch abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 5.23 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 174—175°. Aus 136 mg gaschromatographisch reinem Keton **26** erhielt man 280 mg (93%) der gleichen Substanz vom Schmp. 175°.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (304.3) Ber. C 63.14 H 6.62 N 9.21 Gef. C 63.41 H 6.56 N 9.25

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonan* (**29**): 204 mg **26** wurden in 5 ccm Diäthylenglykol mit 1 ccm 80proz. Hydrazinhydrat und 0.5 g gepulvertem Kaliumhydroxid 2 Stdn. auf 130° und dann 3 Stdn. auf 210—230° im N<sub>2</sub>-Strom erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte nur ein Produkt, das nach Sublimation i. Vak. gaschromatographisch und im Misch-Schmp. 128—129° mit einer authent. Probe<sup>1)</sup> übereinstimmte.

*Hydrierung*: 109 mg **26** nahmen bei der Hydrierung über 30 mg PtO<sub>2</sub> in 80proz. Essigsäure 35 ccm H<sub>2</sub> auf. Die gaschromatographische Analyse des mit *n*-Pentan extrahierten Produktes zeigte an Hand authent. Prohen<sup>5,6</sup> 24% *Bicyclo[3.3.1]nonanol-(2)* (**30**) und 76% *Bicyclo[3.2.2]nonanol-(6)* (**31**) an.

<sup>10)</sup> R. Jacquier, M. Mousseron und S. Boyer, Bull. Soc. chim. France 1956, 1653.

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonanol-(4)* (**32**): 340 mg **26** wurden in 10 ccm Äther unter Rühren bei 0° zu einer Suspension von 50 mg *Lithiumalanat* in 10 ccm Äther getropft. Nach Zersetzen des Hydridüberschusses mit Essigester und Hydrolyse sowie Extraktion des Hydroxidniederschlages mit Äther erhielt man nach Sublimation 283 mg (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 171–172° (Hexan).

$C_9H_{14}O$  (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.40 H 10.32

IR (CCl<sub>4</sub>): 3620 (OH), 3014 (Cyclopropan-C–H), 2926, 2907, 2853/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): s  $\delta$  = 0.78 (3); m 1.10–2.67 (9) (Spitzen bei 1.22, 1.37, 1.46, 1.60, 1.73); s 3.48, verschwindet beim Deuterieren (1 OH); dt 3.35–3.82 ppm (1).

*Bicyclo[4.3.0]nonen-(2)-on-(7)* (**27**): Das aus dem Ketongemisch abgetrennte Präparat war ca. 95% rein und fiel als farbloses Öl mit  $n_D^{20}$  1.5063 an.

$C_9H_{12}O$  (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.69 H 8.73

IR (CCl<sub>4</sub>): 3056, 3017, 2949, 2925, 2875 (C–H); 1744/cm (C=O); (Film): 1737/cm (Lit.<sup>4)</sup>: 1740/cm).

NMR (CCl<sub>4</sub>): m  $\delta$  = 1.40–2.40 (9); m 2.82 (1) und m um 5.64 ppm (2 Olefinprotonen). Das Präparat stimmte im IR- und NMR-Spektrum mit einer authent. Probe überein<sup>4</sup>.

*Hydrierung*: 300 mg **27** nahmen über 50 mg PtO<sub>2</sub> in 3 ccm Pentan 51 ccm H<sub>2</sub> auf. Das analytische Gaschromatogramm zeigte 90% *Bicyclo[4.3.0]nonanon-(7)* und 10% einer unbekannt Verbindung an.

*Wolff-Kishner-Reduktion*: Das Rohprodukt aus der Hydrierung von **27** wurde wie bei **29** reduziert und ergab nach dem Gaschromatogramm ein Gemisch aus 55% *cis*- und 37% *trans*-*Bicyclo[4.3.0]nonan* sowie 8% einer unbekannt Verbindung. Die Identifizierung erfolgte an Hand authentischer Proben.

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonen-(3)* (**7**) und *Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]nonan* (*Triasteran*, **4**): 3.04 g *Tosylhydrazon* **33** wurden in die Lösung von 250 mg *Natrium* in 10 ccm *Äthylenglykol* gegeben und unter N<sub>2</sub> langsam auf 150° erhitzt, wobei von 120–150° die Gasentwicklung erfolgte. Nach 3stdg. Erhitzen auf 200° spülte man die in den Kühler sublimierten Kohlenwasserstoffe mit Pentan in die mit Pentan beschickte Vorlage und wusch die Pentanlösung mit Wasser. Die getrocknete Lösung (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) enthielt nach dem Gaschromatogramm folgende Produkte: 54% **7**, 36% **4** und 10% einer unbekannt Verbindung. Die präparative Trennung ergab 127 mg (11%) *Triasteran* **4** vom Schmp. 109–110° und 143 mg (12%) *Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonen-(3)* (**7**) vom Schmp. 78–79°. Beide Präparate stimmten chromatographisch, im Schmp. und allen Spektren mit authent. Proben aus der Wolff-Kishner-Reduktion des *Triasteranon*s<sup>3</sup> überein, Schmp. Lit.<sup>3</sup>: 109–110° und 77–78°.

*Zersetzung des Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2,6)-äthylenacetal-p-toluolsulfonylhydrazons* (**34**)<sup>1)</sup>: 17.0 g **34** wurden in einer Lösung von 1.2 g *Natrium* in 100 ccm *Äthylenglykol* unter Rühren auf 150° erhitzt. Nach Abklingen der N<sub>2</sub>-Entwicklung heizte man noch 1 Stde. auf 200–210°. Nach Verdünnen mit 400 ccm Wasser wurde mit Pentan ausgeschüttelt und der hellbraune ölige Rückstand (8.0 g, 94%) gaschromatographisch untersucht:

76% *Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)-äthylenacetal* (**35**),

9% *Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)-äthylenacetal* (**37**)<sup>1)</sup>,

7.5% *Tricyclo[4.3.0.0<sup>2,9</sup>]nonanon-(5)-äthylenacetal* (**36**),

7.5% *Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonanon-(4)-äthylenacetal* (**22**).

*Hydrolyse*: 8.0 g rohes Ketalgemisch wurden in 10 ccm Aceton und 5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und die Produkte in Äther extrahiert. Den Abdampfrück-

stand aus dem Äther destillierte man mit Wasserdampf und ätherte das Destillat aus. Aus der getrockneten Lösung erhielt man nach Abziehen des Äthers 4.6 g (72%) eines fast farblosen Öles, das nach dem Gaschromatogramm

- 79% *Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(6)* (**38**)<sup>11)</sup>,  
 9% *Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)* (**40**)<sup>1,11)</sup>,  
 7% *Tricyclo[4.3.0.0<sup>2.9</sup>]nonanon-(5)* (**39**) und  
 5% *Tricyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>]nonanon-(4)* (**26**) enthielt.

Vom Hauptprodukt **38** wurden durch präparative Gaschromatographie aus 2.01 g Gemisch 735 mg (37%) als farblose Kristalle vom Schmp. 80--82° (Lit.<sup>11)</sup>: 82°) isoliert und an Hand einer authent. Probe identifiziert (IR: C=O 1703/cm, NMR).

*Wolff-Kishner-Reduktion*: 1.0 g *Ketongemisch* wurde wie bei **29** reduziert und das Kohlenwasserstoffgemisch gaschromatographisch analysiert:

- 77% *Bicyclo[3.3.1]nonen-(2)*<sup>1,11)</sup>,  
 11% *Bicyclo[3.3.1]nonan*<sup>11)</sup>,  
 8% *Tricyclo[4.3.0.0<sup>2.9</sup>]nonan*<sup>1)</sup>,  
 5% *Tricyclo[3.3.1.0<sup>2.8</sup>]nonan* (**29**)<sup>1,3)</sup>.

*Hydrierung*: Eine Probe des obigen Gemisches hydrierte man in 80proz. Essigsäure über PtO<sub>2</sub>. Nach Verdünnen mit Wasser zeigte der getrocknete und eingeeengte Pentanauszug 94% *Bicyclo[3.3.1]nonan*<sup>11)</sup>, 4% *Bicyclo[3.2.2]nonan*<sup>3)</sup> und ca. 1% *cis-Bicyclo[4.3.0]nonan*<sup>1)</sup> an. Die Identifizierung der Verbindungen im Gaschromatogramm erfolgte an Hand der Retentionszeiten und durch Zumischen authent. Proben<sup>1,3,11)</sup>.

<sup>11)</sup> H. Meerwein, F. Kiel, K. Klösigen und E. Schoch, J. prakt. Chem. [2] **104**, 161 (1922).  
 [197/70]