

Helga Marschall

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XX¹⁾

„ γ -Fragmentierung“ von 5-Methyl-1-[*p*-toluolsulfonyloxy-methyl]-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6)

Aus der Technischen Universität Berlin, Fachbereich 5, Institut für Organische Chemie (Eingegangen am 11. Oktober 1971)

Die β -Tosyloxyketone **19** und **20** werden dargestellt und mit wäßrig-methanolischer Natronlauge umgesetzt, wobei Gemische der Bicyclo-heptanone **3** und **8** bzw. **4** und **9** in hoher Ausbeute erhalten werden. Aus **4/9** wird ein 1/6-Tosylatgemisch (15 : 85) hergestellt und solvolysiert. Die Säure **13** wird als Hauptprodukt neben wenig **11** gefunden. In geringer Menge kann als Neutralstoff 5-Methoxy-1-methyl-bicyclo[3.3.0]octanon-(2) (**27**) isoliert werden. Damit wird bewiesen, daß **6** und **7** Zwischenprodukte bei den Solvolysen des 1.1.3.3-Tetrakis-tosyloxymethyl- und 1-Methyl-1.3.3-tris-tosyloxymethyl-cyclohexanons-(2) sind, aus denen durch „ γ -Fragmentierung“ die Säuren **13** und **14** entstehen.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative β -Substituents, XX¹⁾

„ γ -Fragmentation“ of 5-Methyl-1-(*p*-toluenesulfonyloxymethyl)-bicyclo[3.2.0]heptan-6-one

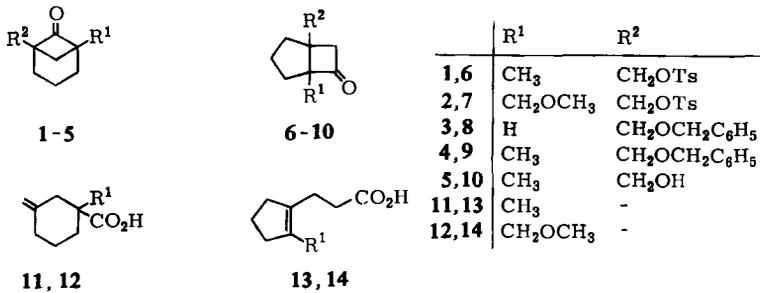
Tosyloxy-ketones **19** and **20** are prepared and treated with methanol/water/NaOH to produce mixtures of bicycloheptanones **3**, **8** and **4**, **9** in high yield. From **4**, **9** a 1, 6-tosylate mixture (15 : 85) is prepared and solvolized. The acid **13** is formed as the main product besides small amounts of **11**. In addition the neutral compound 5-methoxy-1-methyl-bicyclo[3.3.0]octan-2-one can be isolated.

Thus proof is given that **6** and **7** are intermediates in the solvolyses of 1.1.3.3-tetrakis(tosyloxymethyl)- and 1-methyl-1.3.3-tris(tosyloxymethyl)-cyclohexan-2-one. The acids **13** and **14** are formed from **6** and **7** by „ γ -fragmentation“.

Bei der Umsetzung von 1.1.3.3-Tetrakis-tosyloxymethyl- und 1-Methyl-1.3.3-tris-tosyloxymethyl-cyclohexanon-(2) mit wäßrig-methanolischer Natronlauge haben wir als Hauptprodukte die 3-Methylen-cyclohexan-carbonsäuren **11** und **12** sowie die 3-[Cyclopenten-(1)-yl]-propionsäuren **13** und **14** isoliert. Als Zwischenprodukte haben wir damals²⁾ einerseits die 1-Tosyloxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) **1** und **2** und andererseits die 1-Tosyloxymethyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) **6** und **7** formuliert.

¹⁾ XIX. Mittel.: K. Lucas, P. Weyerstahl, H. Marschall und F. Nerdelt, Chem. Ber. 104, 3607 (1971).

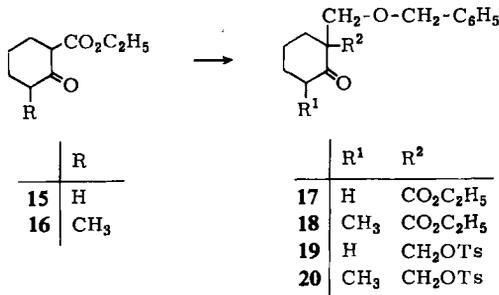
²⁾ F. Nerdel, D. Frank, W. Metasch, K. Gerner und H. Marschall, Tetrahedron [London] 26, 1589 (1970).



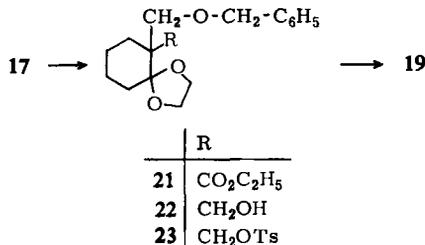
Da die Bildung von **13** bzw. **14** aus **6** bzw. **7** eine neuartige γ -Fragmentierung darstellt, sollte **6** synthetisiert und solvolysiert werden.

1. Darstellung der β -Tosyloxyketone **19** und **20**

1-Äthoxycarbonyl- (**15**) bzw. 3-Methyl-1-äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(2) (**16**) werden in Dioxan mit Natrium in das Enolat übergeführt und mit Benzyloxymethylchlorid umgesetzt. Wie bereits für die Reaktion mit Chlordimethyläther beschrieben²⁾,



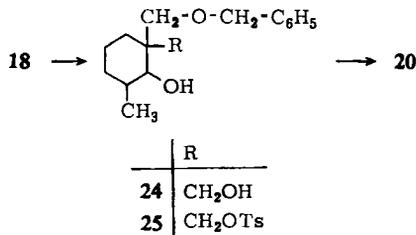
tritt auch hier überwiegend, selbst bei Verwendung von Thalliumäthylat³⁾ als Base, *O*-Alkylierung ein. Die dadurch entstehenden Enoläther werden jedoch nicht isoliert, sondern sofort im Reaktionsgemisch sauer hydrolysiert und die Ketoester **17** und **18** durch Hochvakuumdestillation gereinigt.



Die Acetalisierung von **17**, Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion (\longrightarrow **22**), Tosylierung und saure Hydrolyse des Acetalosylats **23** liefert nach anschließender säulenchromatographischer Reinigung das Ketotosylat **19**.

³⁾ E. C. Taylor, G. H. Hawks und A. McKillop, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2421 (1968).

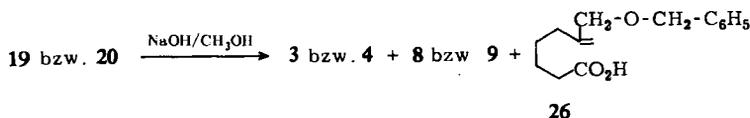
18 läßt sich nicht acetalisieren, da die Ketogruppe offensichtlich sterisch zu stark blockiert ist. Daher wird mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **24** reduziert, dieses



schonend monotosyliert und anschließend nach Jones⁴⁾ zum kristallinen Ketosylat **20** oxydiert.

2. Solvolyse der Tosylate **19** und **20**

Bei der Umsetzung der Tosylate **19** bzw. **20** mit wäßrig-methanolischer Natronlauge kann als Hauptprodukt ein 1:1-Gemisch der Bicycloheptanone **3** und **8** bzw. **4** und **9** isoliert werden. Daneben fragmentiert **19** zu ca. 2% zur Säure **26**. Der Angriff



des Hydroxylanions am Carbonylkohlenstoff von **20** ist so erschwert, daß keine Fragmentierung mehr eintritt, sondern ausschließlich intramolekulare nucleophile Substitution stattfindet.

Im Widerspruch hierzu stehen die Angaben italienischer Autoren⁵⁾, die aus 2-Benzoyloxymethyl-5-methyl- und 2.5-Dimethyl-2-tosyloxymethyl-cyclohexanon ausschließlich die entstehenden Bicyclo[3.2.0]heptanone-(6) erhalten haben wollen.

Eine Trennung der Ketone **4** und **9** durch präparative Gaschromatographie ist unmöglich, **8** kann rein und **3** fast rein erhalten werden.

Die prozentuale Zusammensetzung des **4/9**-Gemischs (1:1) läßt sich jedoch aus dem NMR-Spektrum an Hand des AB-Systems für die CH_2CO -Gruppe in **9** klar entnehmen.

Da eine Trennung der Ketone **3/8** in größerem Maßstab unmöglich ist und das NMR-Spektrum des **3/8**-Gemisches durch das ABC-System der $\text{CH}_2\text{-CO-CH}$ -Protonen in **8** kompliziert wird, wird für die weitere Synthese nur das **4/9**-Gemisch verwendet.

3. Darstellung und Solvolyse von 5-Methyl-1-tosyloxymethyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**6**)

Die Benzyläther **4/9** werden durch Erwärmen mit Raney-Nickel in Äthanol gespalten und die Alkohole **5/10** von unumgesetztem **4/9** durch Säulenchromatographie

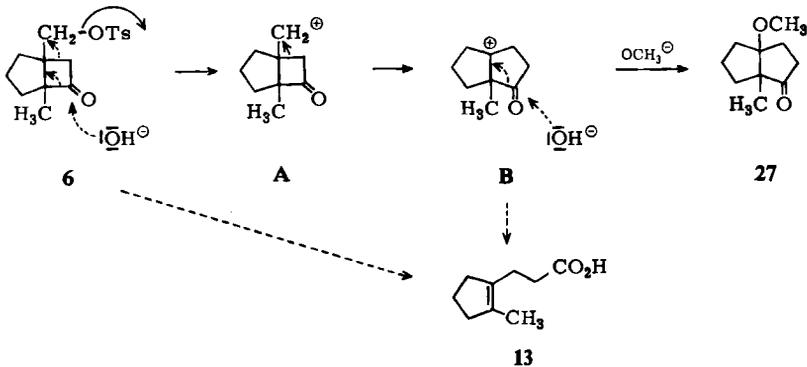
⁴⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 142, J. Wiley & Sons, Inc., N. Y. 1967.

⁵⁾ G. P. Pollini, A. Barco, C. Patri und G. De Giuli, Farmaco [Pavia] Ediz. sci. **21**, 850 (1966), C. A. **66**, 65167 s (1967).

abgetrennt. Dabei zeigt sich, daß **5** recht instabil ist, denn im Endprodukt ist **5** nur noch zu ca. 15% enthalten. Das Gemisch wird tosyliert (85% **6** + 15% **1**).

Die Umsetzung des Gemisches mit wäßrig-methanolischer Natronlauge liefert als Hauptprodukt die Säure **13** (48%), daneben zu 8% die Säure **11** und in geringer Menge (17%) einen Neutralstoff, dem wir auf Grund der spektralen Daten die Struktur eines 5-Methoxy-1-methyl-bicyclo[3.3.0]octanon-(2) (**27**) zuordnen.

Mit diesen Ergebnissen können wir beweisen, daß die Solvolyse derartiger Polytosylate²⁾ über die Tosylate **1**, **2** und **6**, **7** als Zwischenprodukte verläuft. Die Säure **11** entsteht durch β -Fragmentierung des Tosylats **1**, während **13** entweder in einem Synchronprozeß durch „ γ -Fragmentierung“ des Tosylats **6** gebildet wird oder aber wahrscheinlicher durch normale β -Fragmentierung aus dem nach Neopentyl-Umlagerung von **A** entstandenen Kation **B** hervorgeht. Für die Existenz des Kations **B** spricht, daß das Substitutionsprodukt **27** isoliert werden kann.



Beschreibung der Versuche

Die IR- und NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 aufgenommen. Apparative Ausrüstung: PE 237 bzw. PE 225, Varian HA-100 (TMS als innerer Standard), Varian M-66 (Massenspektren).

Alle dargestellten Verbindungen wurden dünnschichtchromatographisch oder mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F-7 (Glassäule 82S5.57, Trägergas N_2) auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht.

Dickschichtchromatographische Trennungen (DSC) wurden an SiO_2 (Merck F 254) durchgeführt.

Übliche Aufarbeitung heißt: 3 bis 4 mal mit Äther oder Methylenechlorid extrahieren, mit NaHCO_3 -Lösung bzw. 10proz. Schwefelsäure und anschließend Wasser neutral waschen, über MgSO_4 trocknen.

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Fräulein A. Haaser danke ich für die geschickte experimentelle Mitarbeit.

1-Benzoyloxymethyl-1-äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(2) (**17**): Zu einer Suspension von 16.0 g (0.33 Mol) Natriumhydrid (50proz. in Paraffinöl) in 1200 ccm absol. Dioxan werden unter Rühren 57.0 g (0.33 Mol) *1-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(2)* (**15**) getropft und bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Erwärmen gerührt (ca. 1 Stde.). Nach Abkühlen auf

20° werden 65.0 g (0.39 Mol) *Chlormethyl-benzyl-äther* zugetropft, es wird 1 Stde. bei 25° und 3 Stdn. bei 90° gerührt, dann das Dioxan abgezogen, der Rückstand mit 150 ccm Äther verdünnt, unter Rühren und Kühlung ein Gemisch aus 40 ccm konz. *Salzsäure* und 80 ccm Wasser zugegeben, 2 Tage zur Hydrolyse des Enoläthers gerührt, wie üblich aufgearbeitet und i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.0006} 100–115°, Ausb. 33.0 g (34%).

Da die Substanz durch Bis-benzyloxy-methan (eingeschleppt durch den Chlormethyl-benzyl-äther) verunreinigt ist, wird für Analyse und NMR-Spektrum eine Probe durch DSC mit Äther/Petroläther (7 : 18) gereinigt.

IR: 3070, 3030, 1726, 1713, 1200, 1100/cm.

NMR (A-60): CH₃ t τ 8.80 (*J* = 7 Hz), CH₂O (AB-Spektrum) 6.44, 6.22 (*J*_{AB} = 9 Hz), O–CH₂C₆H₅ s 5.53, C₆H₅ s 2.77.

C₁₇H₂₂O₄ (290.4) Ber. C 70.41 H 7.65 Gef. C 70.81 H 8.06

3-Methyl-1-benzyloxymethyl-1-äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(2) (**18**) wird analog aus 92.0 g (0.5 Mol) *3-Methyl-1-äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(2)* (**16**), 24.0 g (0.5 Mol) *NaH* (50proz. Suspension) in 600 ccm Dioxan und 88.0 g (0.53 Mol) *Chlormethyl-benzyl-äther* dargestellt. Sdp._{0.00005} 125–145°, Ausb. 46.0 g (30%).

IR: 3060, 3030, 1737, 1709, 1095/cm.

NMR (A-60): CH₃ d τ 9.02 (*J* = 6.5 Hz), CH₃ t 8.77 (*J* = 7 Hz), CH₂O s 6.22, CO₂CH₂ q 5.86 (*J* = 7 Hz), O–CH₂C₆H₅ s 5.52, C₆H₅ s 2.76.

C₁₈H₂₄O₄ (304.4) Ber. C 71.05 H 7.95 Gef. C 70.41 H 7.95

1-Benzyloxymethyl-1-äthoxycarbonyl-cyclohexanon-(2)-äthylenacetal (**21**): 97.0 g (0.33 Mol) **17** (ungereinigt) werden mit 50.0 g (0.81 Mol) *Äthylenglykol* und 1.2 g *p-Toluolsulfonsäure* in 300 ccm Benzol 4 Tage am Wasserabscheider erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 95.5 g. Eine Probe wird i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.0003} 134°.

IR: 3060, 3020, 1727, 1220, 1095/cm.

NMR (A-60): CH₃ t τ 8.78 (*J* = 7 Hz), CH₂O (AB-Spektrum) 6.43, 6.06 (*J*_{AB} = 9 Hz), O–CH₂–CH₂–O s 6.20, CO₂CH₂ q 5.92 (*J* = 7 Hz) O–CH₂–C₆H₅ s 5.56, C₆H₅ s 2.78.

C₁₉H₂₆O₅ (334.4) Ber. C 68.25 H 7.84 Gef. C 68.55 H 7.91

1-Hydroxymethyl-1-benzyloxymethyl-cyclohexanon-(2)-äthylenacetal (**22**): Zu 5.5 g (0.15 Mol) *LiAlH₄* in 100 ccm absol. Äther werden unter Rühren bei –10° bis –30° 44.5 g (0.13 Mol) **21**, gelöst in 100 ccm absol. Äther, getropft, 18 Stdn. bei 25° gerührt, dann unter Kühlung mit 40 ccm 10proz. Schwefelsäure versetzt, wie üblich aufgearbeitet und i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.0003} 142–145°, Ausb. 14.5 g (37%).

IR: 3540, 3060, 3020, 1100, 1080, 1025/cm.

NMR (CDCl₃): OH m τ 6.8–7.1, CH₂O (AB-Spektrum) 6.39, 6.29 (*J*_{AB} = 9 Hz), CH₂OH m 6.1–6.5, O–CH₂–CH₂–O m 6.0–6.15, O–CH₂C₆H₅ (AB-Spektrum) 5.52, 5.43 (*J*_{AB} = 11.7 Hz), C₆H₅ s 2.70.

C₁₇H₂₄O₄ (292.4) Ber. C 69.85 H 8.27 Gef. C 70.33 H 8.34

3-Methyl-1-hydroxymethyl-1-benzyloxymethyl-cyclohexanol-(2) (**24**) wird analog aus 49.0 g (0.16 Mol) **18** und 6.1 g (0.16 Mol) *LiAlH₄* bei 0° dargestellt. Ausb. 38.3 g (90%), wachstartig.

IR (CHCl₃): 3460/cm.

C₁₆H₂₄O₃ (264.4) Ber. C 72.85 H 9.15 Gef. C 73.26 H 9.10

1-Benzyloxymethyl-1-[p-toluolsulfonyloxymethyl]-cyclohexanon-(2)-äthylenacetal (**23**): 20.0 g (0.07 Mol) **22** in 10 ccm absol. Pyridin werden unter Rühren bei 15–20° spatelweise mit

13.3 g (0.07 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid versetzt, 2 Tage bei 25° stehengelassen, mit Eiswasser zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 25.5 g (83%). Eine Probe wird durch DSC mit Petroläther/Äther (15 : 10) gereinigt.

IR (CHCl₃): 1600, 1360, 1170, 1090, 950/cm.

NMR (CDCl₃): CH₂O AB-Spektrum τ 6.56, 6.42 ($J_{AB} = 9.5$ Hz), O—CH₂—CH₂—O s 6.16, CH₂OTs (AB-Spektrum) 6.00, 5.76 ($J_{AB} = 9.0$ Hz), O—CH₂C₆H₅ s 5.67, C₆H₅ s 2.79.

C₂₄H₃₀O₆S (446.6) Ber. C 64.55 H 6.76 S 7.17 Gef. C 64.98 H 6.81 S 7.39

3-Methyl-1-benzyloxymethyl-1-[p-toluolsulfonyloxymethyl]-cyclohexanol-(2) (**25**) wird analog aus 16.6 g (0.06 Mol) **24** in 6.6 ccm Pyridin und 12.0 g (0.06 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid bei 5–15° dargestellt. Ausb. 22.0 g (83%); das ölige Produkt wird ohne Reinigung weiterverarbeitet.

IR (CHCl₃): 3480, 1595, 1360, 1170, 965/cm.

1-Benzyloxymethyl-1-[p-toluolsulfonyloxymethyl]-cyclohexanon-(2) (**19**): 25.0 g **23** werden mit 90 ccm Methanol, 10 ccm Wasser und 0.5 ccm konz. Salzsäure 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Methanol wird weitgehend abgezogen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und aufgearbeitet. Ausb. 19.0 g (84%).

Durch Säulenchromatographie an Kieselgel wird mit Petroläther/Äther (8 : 2) unumgesetztes **23**, mit Petroläther/Äther (6 : 4 und 5 : 5) **19** eluiert. Kleinere Ansätze werden durch DSC mit Petroläther/Äther (1 : 1) gereinigt.

IR (CHCl₃): 1710, 1600, 1360, 1175, 980, 965/cm.

NMR (CDCl₃): CH₂O (AB-Spektrum) τ 6.55, 6.27 ($J_{AB} = 9$ Hz), CH₂OTs (AB-Spektrum) 5.91, 5.63 ($J_{AB} = 9$ Hz), O—CH₂C₆H₅ s 5.66, C₆H₅ s 2.77.

C₂₂H₂₆O₅S (402.5) Ber. C 65.70 H 6.51 S 7.96 Gef. C 64.59 H 6.37 S 7.60

3-Methyl-1-benzyloxymethyl-1-[p-toluolsulfonyloxymethyl]-cyclohexanon-(2) (**20**): Zu 20.5 g (0.05 Mol) **25** in 75 ccm Aceton wird unter Rühren bei 5–10° eine Lösung von 5.2 g (0.05 Mol) CrO₃ in 37 ccm Wasser und 4.5 ccm konz. Schwefelsäure getropft; nach 2-tägigem Rühren wird die organische Phase durch spatelweise Zugabe von NaHSO₃ entfärbt, abgetrennt, die wäßr. Phase mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen neutral gewaschen. Ausb. 16.4 g (80%), Schmp. 102° (aus Äthanol).

IR (KBr): 1710, 1595, 1360, 1170, 975, 845, 755, 665, 555/cm.

NMR (CDCl₃): CH₃ d τ 9.05 ($J = 6.5$ Hz), CH₂O (AB-Spektrum) 6.64, 6.34 ($J_{AB} = 9.5$ Hz), CH₂OTs (AB-Spektrum) 5.71, 5.55 ($J_{AB} = 10$ Hz), O—CH₂C₆H₅ s 5.66.

C₂₃H₂₈O₅S (416.5) Ber. C 66.32 H 6.77 S 7.68 Gef. C 66.66 H 6.85 S 7.51

p-Brom-benzosulfonat: Analog aus **24** mit *p*-Brom-benzolsulfochlorid und nachfolgender Jones-Oxydation dargestellt. Schmp. 135° (aus Äthanol).

IR (KBr): 1705, 1580, 1365, 1185, 968, 842, 828, 605/cm.

NMR (A-60, CDCl₃): CH₃ d τ 9.01 ($J = 6.5$ Hz), CH₂O (AB-Spektrum) 6.63, 6.33 ($J_{AB} = 9.5$ Hz), O—CH₂C₆H₅ s 5.63, CH₂OTs (AB-Spektrum) 5.65, 5.50 ($J_{AB} = 9.5$ Hz).

C₂₂H₂₅BrO₅S (481.4) Ber. C 54.95 H 5.24 Br 16.61 S 6.65
Gef. C 54.67 H 5.23 Br 16.41 S 6.44

Umsetzung der Tosylate **19** und **20** mit Methanol/Wasser/Natronlauge

Allgemeine Vorschrift: 6.3 g Ketotosylat **19** bzw. **20** werden mit 0.7 g NaOH in 18 ccm Wasser und 55 ccm Methanol 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen verdünnt man den Rückstand mit Wasser, äthert aus, trocknet, zieht den Äther ab und destilliert den

Neutralteil am Kugelrohr. Die wäbr. Phase wird mit 10proz. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, getrocknet und der Säureteil mit äther. *Diazomethanlösung* verestert; nach dem Ätherabziehen wird am Kugelrohr destilliert.

1-Benzoyloxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (**3**) und *-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6)* (**8**) (1:1-Gemisch) aus **19**. Ausb. 2.3 g (64%), Sdp._{0,1} 100–105° (Kugelrohr).

IR: 3070, 3030, 1780, 1100/cm.

Durch präparative Gaschromatographie (Wilkens Autoprep A-700) an einer STAP-Glas-säule (Trägergas H₂, 140–200° programmiert, je 10 µl Substanz) können **3** und **8** fast getrennt werden.

Als 1. Fraktion wird **8** (leicht verunreinigt) isoliert.

NMR: CH₂–CO–CH (ABC-Spektrum) τ 6.5–7.75 (*J*_{AB} = 17, *J*_{AC} = 2, *J*_{BC} = 3.5 Hz), CH₂O s 6.45, O–CH₂C₆H₅ s 5.49.

3 (rein) erscheint als 2. Fraktion.

NMR: $\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\text{CO}$ m τ 6.95–7.15, CH₂O (AB-Spektrum) 6.77, 6.55 (*J*_{AB} = 10 Hz), O–CH₂C₆H₅ s 5.56.

6-Benzoyloxymethyl-hepten-(6)-säure-(1)-methylester (entspr. **26**): Aus **19**. Ausb. 72 mg (2%), Sdp._{0,6} 120° (Kugelrohr).

IR: 3070, 3040, 1740, 1650, 1200, 1100, 910/cm.

NMR: CO₂CH₃ s τ 6.41, CH₂O s 6.13 (durch allylische Kopplung verbreitert), O–CH₂C₆H₅ s 5.58, C=CH₂ (AB-Spektrum) 5.14, 5.03 (*J*_{AB} ~ 1 Hz) (durch allylische Kopplung verbreitert).

5-Methyl-1-benzoyloxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (**4**) und *-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6)* (**9**) (1:1-Gemisch) aus **20**. Ausb. 3.0 g (81%), Sdp._{0,4} 110–120° (Kugelrohr).

IR: 3070, 3040, 1775, 1100/cm.

NMR: CH₃ s τ 8.94 (**3**) und 8.89 (**3**), CH₂–CO (AB-Spektrum) 7.50, 7.03 (2, *J*_{AB} = 18 Hz) (**9**), CH₂O (AB-Spektrum) 6.74, 6.55 (2, *J*_{AB} = 10 Hz) (**4**), CH₂O s 6.47 (2) (**9**), O–CH₂C₆H₅ s 5.55 und 5.51 (**4**).

Säure bzw. Ester konnte nicht gefunden werden.

5-Methyl-1-hydroxymethyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**10**): 4.1 g **4/9**-Gemisch werden in 75 ccm Äthanol mit 1.5 Eßlöffeln Raney-Nickel 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, filtriert, eingeeengt und destilliert. Sdp._{0,08} 105° (Kugelrohr). Ausb. 2.6 g.

2.3 g Produkt werden an 200 g SiO₂ chromatographiert, mit Petroläther/Äther (9:1 und 8:2) werden 1.24 g **4/9**, mit Petroläther/Äther (5:5 und 4:6) 0.54 g **10** (verunreinigt mit 15% *5-Methyl-1-hydroxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6)* (**5**)) nach NMR-Spektrum, CH₃ s τ 8.90, CH₂OH (AB-Spektrum) zwischen 6.3 und 6.5) eluiert. Sdp._{0,1} 89° (Kugelrohr).

IR: 3620, 3470, 1765, 1035/cm.

NMR (CDCl₃): CH₃ s τ 8.82, CH₂–CO (AB-Spektrum) 7.40, 6.98 (*J*_{AB} = 18 Hz), CH₂OH s 6.17.

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.06 H 9.16 Gef. C 70.41 H 9.13

5-Methyl-1-[p-toluolsulfonyloxymethyl]-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**6**): 400 mg (2.6 mMol) **10** (15% **5** enthaltend) werden in 0.4 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung und Rühren 500 mg (2.6 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid hinzugefügt. Nach 1 Woche Stehenlassen im Kühlschrank wird mit Eiswasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 630 mg (78%), Schmp. 59–61° (aus Petroläther/Äther).

IR (CHCl₃): 1771, 1360, 1177, 955/cm.

NMR (CDCl₃): CH₃ s τ 8.92, CH₂-CO (AB-Spektrum) 7.37, 7.07 ($J_{AB} = 18.5$ Hz), CH₂-OTs (AB-Spektrum) 5.84, 5.79 ($J_{AB} = 10$ Hz).

C₁₆H₂₀O₄S (308.4) Ber. C 62.29 H 6.53 S 10.38 Gef. C 62.11 H 6.65 S 11.28

Solvolyse von 6: 630 mg (2.0 mMol) **6** (roh, enthält ca. 15% **1**) werden mit 150 mg (3.8 mMol) NaOH in 7.5 ccm *Methanol* und 5.5 ccm *Wasser* wie üblich umgesetzt und aufgearbeitet.

Es werden isoliert:

191 mg (56%) Gemisch aus 3-[2-Methyl-cyclopenten-(1)-yl]-propionsäure-methylester (**13**) (im Gemisch zu 86% enthalten) und 1-Methyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäure-(1) (**11**) (zu 14% enthalten); identifiziert durch Vergleich authentischer IR-, NMR- und Massenspektren²⁾ und analytische Gaschromatographie.

78 mg (23%) Neutralteil, der zu 75% aus 5-Methoxy-1-methyl-bicyclo[3.3.0]octanon-(2) (**27**) besteht, gereinigt durch DSC mit Petroläther/Äther (7 : 3). Sdp._{0.1} 50–60° (Kugelrohr).

IR: 1740, 1125, 1070/cm.

NMR: CH₃ s τ 9.06, OCH₃ s 6.77.

MS: Molpeak *m/e* 168 (base peak), 153; 140; 137; 136; 126; 125; 112; 111; 109; 108; 97; 95; 94.

[395/71]