

Hans-Rudolf Krüger<sup>1)</sup>, Peter Weyerstahl, Helga Marschall und Friedrich Nerdelt†

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit  $\beta$ -ständigen elektronegativen Substituenten, XXII<sup>2)</sup>

### **cis- und trans-4.4.8.8-Tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan aus 1.6-Bis-*p*-toluolsulfonyloxy-2.2.5.5-tetramethyl-hexandion-(3.4)**

Aus der Technischen Universität Berlin, Institut für Organische Chemie

(Eingegangen am 8. Juni 1972)

Die Umsetzung von 1.6-Bis-tosyloxy-2.2.5.5-tetramethyl-hexandion-(3.4) (**5**) mit NaBH<sub>4</sub>, NaOH/CH<sub>3</sub>OH und CH<sub>3</sub>MgJ führt zu den 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octanen *c*-**7**, *t*-**7**, **8** und **10**. Daneben werden jeweils die Tetrahydrofuran-Derivate **12**, **13** und *E*-**18** isoliert, die als Zwischenstufen anzusehen sind. **12** und *E*-**18** können separat wiederum mit NaOH/CH<sub>3</sub>OH zu **8** bzw. *t*-**7** umgesetzt werden. Das bisher nicht bekannte *trans*-2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst ist bewiesen. Die vom Mechanismus postulierten Zwischenstufen **11** und *E*-**18** werden unabhängig durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion des Monotosylats **4** zu **6** und *E*-**17** und anschließende Tosylierung erhalten. Aus **11** wird mit NaBH<sub>4</sub> ein Gemisch aus *c*/*t*-**7** und *E*-**18** gleicher Zusammensetzung wie aus **5** erhalten. NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von **12** führt zu **9**.

Fragmentation Reactions of Carbonyl-Compounds with Electronegative  $\beta$ -Substituents, XXII<sup>2)</sup>

### **cis- and trans-4.4.8.8-Tetramethyl-2.6-dioxabicyclo[3.3.0]octane from 1.6-Bis(tosyloxy)-2.2.5.5-tetramethyl-3.4-hexanedione**

Treatment of 1.6-bis(tosyloxy)-2.2.5.5-tetramethyl-3.4-hexanedione (**5**) with NaBH<sub>4</sub>, NaOH/CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>MgJ leads to 2.6-dioxabicyclo[3.3.0]octanes *c*-**7**, *t*-**7**, **8**, and **10**. In addition the tetrahydrofuran derivatives **12**, **13**, and *E*-**18** are isolated, which are considered to be intermediates. **12** and *E*-**18** can be converted to **8** and *t*-**7** respectively by NaOH/CH<sub>3</sub>OH. The hitherto unknown *trans*-2.6-dioxabicyclo[3.3.0]octane skeleton is proved. The mechanistic intermediates **11** and *E*-**18** are prepared independently by NaBH<sub>4</sub>-reduction of monotosylate **4** to **6** and *E*-**17**, followed by tosylation. Treatment of **11** with NaBH<sub>4</sub> affords a mixture of *c*/*t*-**7** and *E*-**18** having the same composition as that obtained from **5**. Reduction of **12** gives **9**.

Bei der Umsetzung von  $\beta$ -Halogen-ketonen mit Borhydriden<sup>3)</sup> und Magnesiumorganen<sup>4)</sup> hatten wir Oxetane erhalten. Die Einwirkung von Alkoholaten auf  $\beta$ -Tosyloxy-ketone<sup>5)</sup> führte zu 2-Alkoxy-oxetanen.

1) H.-R. Krüger, Diplomarbeit und Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1968 und 1970.

2) XXI. Mitteil.: K. Zabel, P. Weyerstahl, H. Marschall und F. Nerdelt, Chem. Ber. 105, 1053 (1972).

3) F. Nerdel, H. Kaminski und D. Frank, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4973.

4) F. Nerdel und P. Weyerstahl, Angew. Chem. 71, 339 (1959).

5) F. Nerdel und H. Kressin, Liebigs Ann. Chem. 707, 1 (1967).

Wir wollten nun ein  $\beta,\beta'$ -Bis-tosyloxy-1.2-diketon darstellen und sein Verhalten gegenüber nucleophilen Reagenzien untersuchen. Da hier zu jedem elektronegativen Substituenten sowohl eine  $\beta$ - als auch eine  $\gamma$ -ständige Carbonylgruppe vorhanden ist, könnte sich, unter Annahme ausschließlicher Cyclisierung, sowohl ein Bioxetanyl-(2.2')- als auch ein 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan-System ausbilden (vgl. S. 3556). Jedoch sollte, vor allem aus Spannungsgründen, das *cis*-verknüpfte 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan bevorzugt entstehen.

### 1. Darstellung der Ausgangsverbindung 5

2.5-Dimethyl-hexandion-(3.4) (**1**) war durch reduktive Acyloinsynthese von Isobutyroin<sup>6)</sup> aus Isobuttersäure-äthylester und anschließende Oxydation mit Kupfer(II)-acetat<sup>7)</sup> zugänglich. **1** ließ sich im alkalischen Medium mit Formaldehyd<sup>8)</sup> auch bei Homogenisierung des Reaktionsgemisches mit Methanol nur in das Monoaldol **2** überführen. Das einmal gebildete  $\gamma$ -Hydroxyketon hebt die Acidität des zweiten  $\gamma$ -ständigen Protons offensichtlich durch Ausbildung eines cyclischen Halbacetals auf. Aus **2** konnte jedoch mit Paraformaldehyd in DMSO<sup>9)</sup> in hoher Ausbeute das Diadditionsprodukt **3a** erhalten werden. Das Fehlen jeglicher Absorption im sichtbaren Bereich war ein Hinweis dafür, daß das  $\alpha$ -Diketonsystem durch starke Wasserstoffbrücken gestört sein mußte. Das IR-Spektrum (in  $\text{CHCl}_3$ ) zeigte eine breite OH-Bande ( $\nu_{\text{max}}$  3580/cm) und eine sehr schwache CO-Frequenz bei 1755/cm, die bei der Aufnahme im KBr-Preßling völlig fehlte. **3a** liegt also überwiegend als bicyclisches Halbacetal **3b** vor, dessen Methylierung<sup>10)</sup> zu **8** führt.

Aus **3** konnte mit Tosylchlorid in Pyridin das Monotosylat **4** dargestellt werden. Das Ditosylat **5** war daraus oder direkt aus **3** nur bei Zusatz von Zinkoxid<sup>11)</sup> erhältlich. Eine zweistufige Tosylierung empfiehlt sich zur Ausbeuteoptimierung.

### 2. Umsetzung von 5 mit $\text{NaBH}_4$ , $\text{NaOH}$ und $\text{CH}_3\text{MgJ}$

Bei der Einwirkung von  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$ /Methanol und Methylmagnesiumjodid auf das Diketo-ditosylat **5** konnten in allen Fällen die erwarteten Dicyclisierungsprodukte **7**, **8** und **10** isoliert werden, daneben traten immer Monocyclisierungsprodukte **12**, **13**, **14** und *E*-**18** auf. Während **7** nach dem NMR-Spektrum ein *cis-trans*-Isomerenmisch (95 : 5) darstellte, das nur durch Säulen- oder präparative Gas-Chromatographie zu trennen war, waren **8** und das in sehr geringer Ausbeute isolierte **10** offensichtlich isomerenfrei. Man kann daher annehmen, daß es sich bei **8** und **10** um die sterisch weniger gespannten *cis*-Verbindungen handelt.

Aus **8** kann durch saure Hydrolyse **3** dargestellt werden, was die Struktur eines cyclischen Diacetals beweist.

6) J. M. Snell und S. M. McElvain, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 114 (1967).

7) J. Wegmann und H. Dahn, Helv. chim. Acta **29**, 111 (1946).

8) E. T. Stiller, S. A. Harris, J. Finkelstein, J. Keresztesy und K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1781 (1940).

9) B. Wesslén, Acta chem. scand. **21**, 713 (1967).

10) B. Helferich, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1123 (1919).

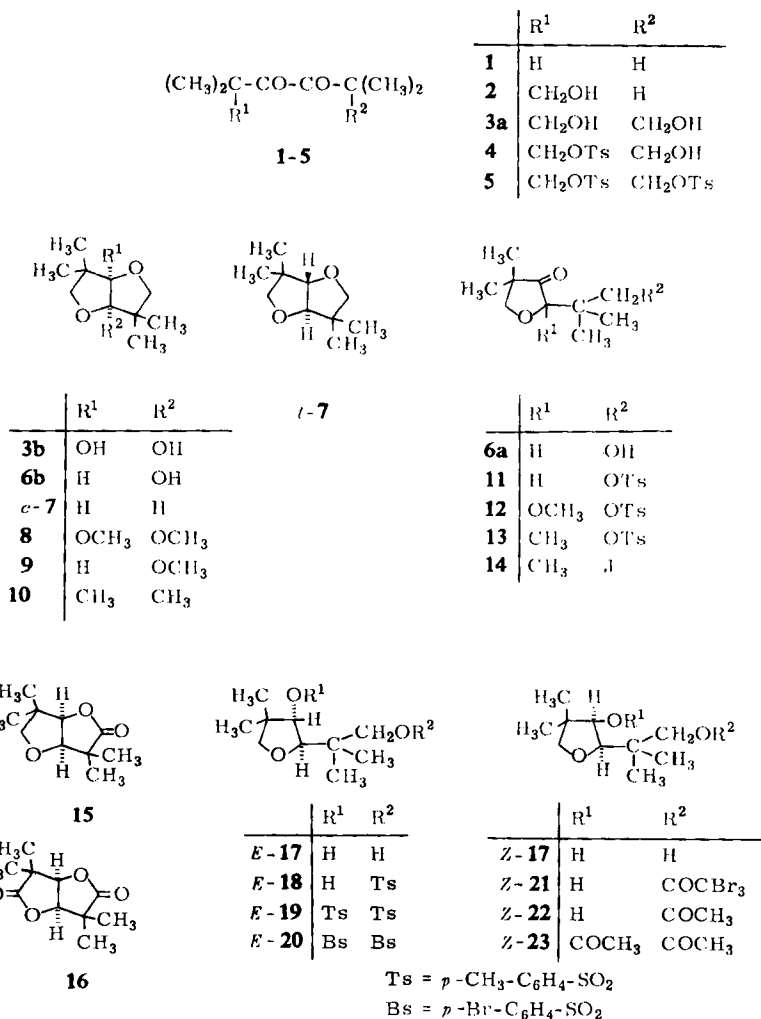
11) Rhein-Chemie, Heidelberg (Erf. R. Kern und H. Scheurer), Dtsch. Bundes-Pat. 817 601 (1950), C. A. **47**, 2195 h (1953).

Das Jodid **14** muß durch eine Neopentylsubstitution von **13** entstanden sein, wobei  $MgJ_2$  als Partner auszuschließen ist, da **13** nach 3 tägigem Kochen mit  $MgJ_2$  in Aceton noch unverändert vorlag.

### 3. Umsetzung von **12** und *E*-**18** mit NaOH

Wurde *E*-**18** mit einem großen Überschuß NaOH in absol. Methanol mehrere Stunden erhitzt, so erhielt man ausschließlich *trans*-**7**. Dies war der einzige Weg, die *trans*-Verbindung isomerenfrei darzustellen. Damit kann man gleichzeitig auch auf die Stereochemie von *E*-**18** rückschließen, d. h. die Protonen am C-2 und C-3 des Tetrahydrofuranolringes müssen *trans*-ständig sein.

Aus **12** konnte analog in hoher Ausbeute **8** isoliert werden.



#### 4. Reduktion von 11 und 12 mit NaBH<sub>4</sub>

Das Tetrahydrofuranol *E*-18 wurde mit Chromsäure zum Keton 11 oxydiert und dieses analog 5 mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Dabei wurden die gleichen 3 Substanzen *c*-7 und *t*-7 und *E*-18 im fast gleichen Verhältnis (63 : 3 : 29) wie aus 5 isoliert.

Aus dem Ketotosylat 12 konnte mit NaBH<sub>4</sub> das bicyclische Produkt 9, nach NMR-Spektrum isomerenfrei, erhalten werden.

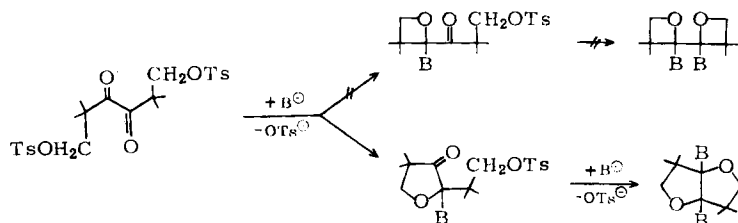
#### 5. Reduktion von 4 mit NaBH<sub>4</sub>

Um eine weitere Aussage über mögliche Zwischenstufen bei der Reduktion von 5 zu erhalten, wurde auch das Monotosylat 4 unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Da hier nur eine funktionelle Gruppe vorhanden ist, entstanden ausschließlich die Tetrahydrofuranerivate 6a, *E*-17 und *Z*-17, die zwar säulenchromatographisch getrennt wurden, deren IR- und NMR-Spektrum jedoch keine eindeutige Strukturzuordnung erlaubten, zumal auch das IR-Spektrum von 6a keine Carbonylfrequenz zeigte. 6a liegt offensichtlich als cyclisches Halbacetal 6b vor.

Deshalb wurden die getrennten 3 Alkohole tosyliert. Aus 6 wurde 11 erhalten, das mit dem durch Oxydation von *E*-18 erhaltenen Ketotosylat identisch war. Die Veresterung von *E*-17 führte zum bereits bekannten *E*-18. Beim Versuch, *Z*-17 zu tosylieren, wurde dagegen ausschließlich das *cis*-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan *c*-7 gefunden, d. h. daß eine *E*-18 entsprechende *cis*-Verbindung extrem instabil ist und spontan cyclisiert.

#### 6. Zur Struktur der 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octane

Die Carbonylfrequenz der Monocyclisierungsprodukte 11, 12, 13 und 14 bei 1750/cm und das Fehlen der Oxetan-Bande bei 980/cm zeigen, daß es sich um Fünfringketone und nicht um Oxetane mit einer Ketogruppe in der Seitenkette handeln muß. Da die Dicyclisierungsprodukte 7 und 8 sowohl aus dem offenkettigen 5 als auch aus den monocyclisierten 11 und 12 erhalten wurden, ergibt sich für diese zwangsläufig ein Dioxa-bicyclo-octan-System, dessen Bildung vor der des viergliedrigen Oxetanring-systems kinetisch und thermodynamisch (Baeyer-Spannung!) bevorzugt ist.



Der Grundkörper, das *cis*-2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octan, wurde einerseits durch Oxydation von Hexandiol-(1.6) mit Bleitetraacetat dargestellt<sup>12)</sup>, andererseits gelang die Synthese der optischen Antipoden, ausgehend von *D*-Mannit<sup>13)</sup>. Das *trans*-Isomere, im Dreiding-Modell stark gespannt, ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden.

<sup>12)</sup> V. M. Mičović, S. Stojčić, M. Bralović, S. Mladenović, D. Jeremić und M. Stefanović, Tetrahedron [London] **25**, 985 (1969).

<sup>13)</sup> A. C. Cope und T. Y. Shen, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5912 und 5916 (1956).

Da wir bei der Borhydrid-Reduktion von **5** und **11** immer Isomerengemische (95 : 5) von **7** erhielten, nahmen wir an, daß auch bei uns das energetisch günstigere *cis*-Derivat *c-7* Hauptprodukt ist. An Hand der IR- und NMR-Spektren konnte jedoch diese Überlegung nicht eindeutig bewiesen werden, denn die Brückenwasserstoffatome von *c-7* und *t-7* zeigen nur ein Singulett. Wenn man die  $^{13}\text{C}$ -H-Signale der Brückenkohlenstoffatome aufnimmt, sollten sie jedoch als Dublett erscheinen, und die Größe der Kopplungskonstanten sollte einen Hinweis für die *cis*- bzw. *trans*-Verknüpfung der Ringe geben. Wir fanden für *c-7*  $J_{^{13}\text{C-H}}$  156 Hz und  $J_{\text{HH}}$  3.5 Hz, für *t-7*  $J_{^{13}\text{C-H}}$  145 Hz und  $J_{\text{HH}}$  9.5 Hz<sup>14)</sup>. Obwohl *trans*-konfigurierte Protonen in gesättigten Verbindungen größere Kopplungskonstanten besitzen als die entsprechenden „skew“- oder „eclipsed“-Konformationen, kann man diese Zuordnung nicht zweifelsfrei auf den Tetrahydrofuranring übertragen, denn hier sind die *cis*-Protonen angenähert ekliptisch angeordnet und damit  $J_{\text{cis}}$  nahezu optimal, während die *trans*-Protonen nicht ohne Ringverzerrung koplanar stehen können.

Die Chromsäureoxydation von *c-7* lieferte die Lactone **15** und **16**. Das NMR-Spektrum von **15** als Vertreter eines unsymmetrisch substituierten 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]-octan-Systems zeigt für die Brückenprotonen an C-1 und C-5 ein AB-Spektrum mit  $\tau$  5.52, 5.62 und  $J = 3.5$  Hz. Diese Kopplungskonstante stimmt also mit der über das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *c-7* erhaltenen überein.

**15** läßt sich mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Tetrahydrofuranol **Z-17** reduzieren, aus dem das Mono- (**Z-22**), das Di-acetat **Z-23** und das Tribrom-acetat **Z-21** dargestellt wurden. **Z-21** und **Z-23** zeigen für die *cis*-ständigen C-2,C-3-Protonen AB-Spektren mit  $J = 4$  Hz, während die aus **E-17** erhaltenen Disulfonate **E-19** und **E-20** für die *trans*-ständigen C-2,C-3-Protonen eine Kopplungskonstante  $J = 6.5$  Hz besitzen.

Weiterhin wurde versucht, eine Konfigurationszuordnung an Hand des Nuclear-Overhauser-Effektes (NOE) zu erreichen. Zur Messung eignen sich jedoch nur die Monocyclisierungsderivate **Z-23** und **E-19**, da hier die vicinalen Protonen Signale mit für eine Entkopplung hinreichend unterschiedlicher chemischer Verschiebung geben. Für **Z-23** wäre wegen der engeren Nachbarschaft der Protonen ein Beitrag zur intramolekularen Relaxation zu erwarten, hingegen sollte bei **E-19** wegen der relativ großen Entfernung der Protonen jeglicher Effekt ausbleiben. Es konnte jedoch bei keiner Verbindung bei Einstrahlung ein Anstieg der Integrationsintensität beobachtet werden<sup>14)</sup>, möglicherweise infolge der nicht erfüllten Voraussetzung der Starrheit des Molekülgerüsts.

Eine mit **Z-17** durch Säulenchromatographie an Celluloseacetat/Benzol<sup>15)</sup> versuchte partielle Spaltung in optische Antipoden mißlang. Außerdem wurde versucht, eine Racematspaltung von **Z-17** über die diastereomeren Brucinsalze<sup>16)</sup> des sauren Phthalsäureesters von **Z-17** vorzunehmen. Da die Brucinsalze offensichtlich gleiches Kristallisierungsvermögen besitzen, schlug auch dieser Versuch fehl.

Klarheit sollte nun eine Röntgenstrukturanalyse des Tribromacetats **Z-21** und des Brosylats **E-20** bringen. **E-20** kristallisierte jedoch nur verzwilligt und war daher für eine Aufnahme ungeeignet, während sich **Z-21** bei der Bestrahlung zersetzte.

<sup>14)</sup> Wir danken Frau *A. Naumann* für die Messung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren und des NOE (Varian HA-100).

<sup>15)</sup> *W. Steckelberg, M. Bloch und H. Musso*, Chem. Ber. **101**, 1519 (1968).

<sup>16)</sup> *A. W. Ingersoll*, Organic Reactions, Vol. II, S. 393, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1949.

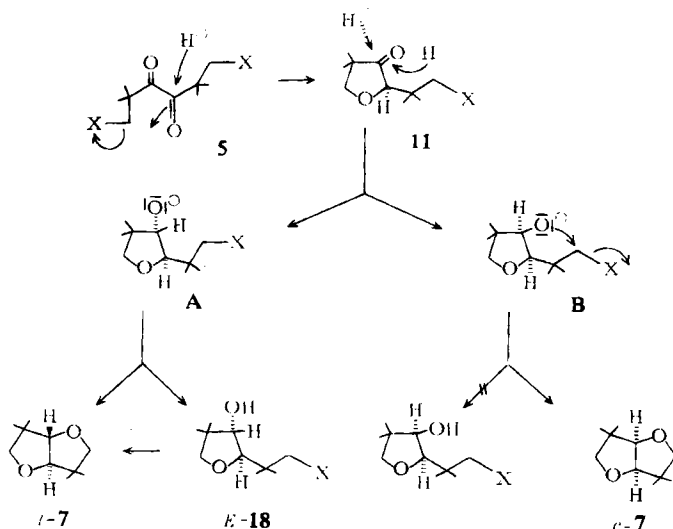
Inzwischen gelang eine Röntgenstrukturanalyse<sup>17)</sup> der in der folgenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen *cis*- und *trans*-4.4;8.8-Di-pentamethylen-2.6-dioxabicyclo[3.3.0]octan und bestätigte einwandfrei die von uns getroffene Zuordnung zur *cis*- bzw. *trans*-Reihe.

## 7. Zur Bildung der 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octane

### a) Reduktion mit NaBH<sub>4</sub>

Da das Tetrahydrofuranon **11** die gleichen Verbindungen *c/t*-**7** und *E*-**18** in gleicher Ausbeuteverteilung liefert wie **5**, kann man annehmen, daß nicht ein simultaner, sondern ein successiver Angriff der beiden Carbonylgruppen durch Hydridionen erfolgt. Weiterhin konnte bei der Reduktion des Monotosylats **4** ein Tetrahydrofuranon **6a** isoliert werden. Das Abfangen dieser Zwischenverbindung war, dem Fehlen der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum entnehmbar, nur möglich, weil **6a** offensichtlich bevorzugt in der Cyclohalbacetalform **6b** auftritt, die eine Weiterreduktion zu *E*- und *Z*-**17** erschwert. In diesem Zusammenhang sei betont, daß generell nur bei Abwesenheit der zweiten  $\beta$ -funktionellen Gruppe ein *cis*-Monocyclisierungsprodukt *Z*-**17** erhalten werden kann, bei Gegenwart einer zweiten Tosylatgruppe erfolgt sonst spontan *cis*-Dicyclisierung (vgl. S. 3556).

Für die Reduktion von **5** mit NaBH<sub>4</sub> scheint daher folgender Mechanismus vertretbar: Es erfolgt primär ein Angriff des Hydrid-Ions am positivierten C-Atom einer Carbonylgruppe. Eine synchrone Elektronenverschiebung, die zwischen der Carbonylfunktion und der  $\gamma$ -ständigen funktionellen Gruppe unter Austritt des Tosylatrestes stattfindet, liefert das Zwischenprodukt **11** mit Tetrahydrofuranonstruktur, das in Bezug auf die entstehenden isomeren 2.6-Dioxa-bicyclo[3.3.0]octane **7** noch keine



<sup>17)</sup> Wir danken Herrn Prof. K. Plieth und Herrn Dipl.-Chem. V. Zabel für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse im Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin.

Vororientierung besitzt. Während es keine Rolle spielt, von welcher Seite der Angriff der Hydridionen auf die erste Carbonylgruppe erfolgt, so fixiert jedoch die Hydridübertragung auf die zweite Fünfringcarbonylfunktion die Situation an den Brückenkohlenstoffatomen der hieraus entstehenden Dicyclisierungs-Produkte **7**. Dabei erfolgt in höherem Maße *cis*-Angriff auf **11** zum in Bezug auf die Protonen an C-2 und C-3 *cis*-Tetrahydrofuranolderivat **B**, das jedoch nicht abgefangen werden kann, sondern wegen der günstigen Stereochemie spontan zu *c*-7 cyclisiert. Das *trans*-Tetrahydrofuranol *E*-**18** hingegen kann isoliert werden. Das direkte Entstehen von *t*-7 aus dem Anion **A** wird nur in geringem Maße beobachtet, jedoch kann diese sterisch benachteiligte Verbindung durch dann separat unter verschärften Solvolysebedingungen aus *E*-**18** erhalten werden. Durch das Auffinden von *E*-**18** erhalten wir einen Hinweis, daß zumindest im Falle der *trans*-Hydridübertragung die reduktive Cyclisierung der zweiten Carbonylgruppe in zwei Schritten abläuft.

#### b) Solvolyse mit NaOH

Bei der Reaktion von **5** mit Natronlauge/Methanol läßt sich das für den stufenweisen Angriff der Carbonylfunktionen postulierte Monocyclisierungsprodukt **12** abfangen. Im Gegensatz zum Angriff des Hydridions ist der Alkoholatangriff auf das Tetrahydrofuranon **12** reversibel, demnach wird die zweite Carbonylgruppe nur so attackiert, daß ein sterisch begünstigtes *cis*-Dicyclisierungsprodukt **8** resultiert.

### Beschreibung der Versuche

Die IR- und NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CHCl<sub>3</sub> bzw. CDCl<sub>3</sub> aufgenommen.

*Apparative Ausrüstung*: PE 125, Varian A-60 bzw. HA-100 (TMS als innerer Standard), Varian M-66 (Massenspektren), Beckman DK-2A (UV-Spektren), Wilkens Autoprep A-700 (präparative Gaschromatographie (PGC)), Perkin-Elmer Fraktometer F-7 (analyt. GC, Golaysäulen 2 G 27, 11 G 28, Trägergas N<sub>2</sub>), Mettler FP 1 (Schmelzpunkte).

Die experimentellen Dipolmomente  $\mu_{\text{exp}}$  wurden durch Messung der Dielektrizitätskonstanten, des Brechungsindex und der Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration bei 20° in Benzol oder Dioxan erhalten. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte nach dem Verfahren von *Le Fèvre*<sup>18)</sup>.

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

Übliche Aufarbeitung heißt: 3 bis 4 mal mit Äther oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahieren, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung bzw. 10proz. Schwefelsäure und anschließend Wasser neutral waschen, über MgSO<sub>4</sub> trocknen. — Kieselgel hatte eine Korngröße von 0.15—0.3 mm.

*1-Hydroxy-2.2.5-trimethyl-hexandion-(3.4)* (**2**): Zu einem Gemisch aus 142.0 g (1 Mol) **1** (dargestellt nach Lit.<sup>19)</sup>) und 165.0 g (2.2 Mol) 40proz. Formalin werden unter Rühren bei 0° in 20 Min. 150 ccm 1 *n* NaOH getropft, nach 20 Min. die Kühlung entfernt und 24 Stdn. bei 20° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung (Äther) wird destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 66—70°, Ausb. 144.0 g (84%),  $n_D^{20}$  1.4489, Schmp. 37.2° (Petroläther/Äther).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.69 H 9.76

<sup>18)</sup> R. J. W. Le Fèvre, Trans. Faraday Soc. **46**, 1 (1950).

<sup>19)</sup> N. J. Leonard, H. A. Laitinen und E. H. Mothes, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3300 (1953).

IR: 1758, 1460, 1057, 995/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH): 202 nm ( $\epsilon$  495), 313 (28).

NMR (A-60, CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum  $\tau$  5.94, 6.25 ( $J = 8.5$  Hz), OH s 6.67, CH m 7.77–8.33, CH<sub>3</sub> s 8.87, CH<sub>3</sub> s 8.90, CH<sub>3</sub> d 8.98 ( $J = 7$  Hz), CH<sub>3</sub> d 9.13 ( $J = 7$  Hz).

*1.6-Dihydroxy-2.2.5.5-tetramethyl-hexandion-(3.4)* (3): Zu einer Mischung von 172.0 g (1 Mol) 2 und 41.0 g (1.3 Mol) Paraformaldehyd in 360 ccm absol. DMSO wird unter Rühren eine Lösung von 6.1 g (0.11 Mol) KOH in 30 ccm Äthanol getropft, 24 Stdn. bei 20° gerührt, nach Abziehen der Solventien mit 200 ccm Wasser verdünnt, wobei die Hauptmenge an 3 auskristallisiert. Ausb. 173.0 g (85%), Schmp. 121.6° (Äthanol),  $\mu_{\text{exp}}$ . (Dioxan) 2.13 D.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (202.3) Ber. C 59.39 H 8.97 Gef. C 59.33 H 9.39

IR: 3580, 1755, 1463, 1040/cm.

IR (KBr): 3350, 1460, 1155, 1040, 635, 585/cm.

UV (CH<sub>3</sub>OH): 203 nm ( $\epsilon$  98), 310 (5).

NMR (A-60, DMSO-D<sub>6</sub>): OH  $\tau$  s 4.03, CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum 6.26, 6.02 ( $J = 8$  Hz), 2 CH<sub>3</sub> s 8.56, 2 CH<sub>3</sub> s 8.67.

*1-Hydroxy-6-p-toluolsulfonyloxy-2.2.5.5-tetramethyl-hexandion-(3.4)* (4): 202.0 g (1 Mol) 3, gelöst in wenig absol. Pyridin, werden unter Rühren bei 5–10° zu 216.0 g (1.1 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 250 ccm absol. Pyridin gegeben, 3 Tage bei 20° gerührt und aufgearbeitet (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Öliges 4 wird durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Petroläther/Äther 9 : 1) gereinigt. Ausb. 277.0 g (78%), Schmp. 88.1° (Petroläther/Äther).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S (356.4) Ber. C 57.28 H 6.79 S 9.00 Gef. C 56.93 H 6.65 S 8.73

IR: 3560, 1755, 1593, 1469, 1355, 1170, 960/cm.

UV (Dioxan): 225 nm ( $\epsilon$  17990), 263 (890), 267 (855), 273 (775).

NMR (A-60): CH<sub>2</sub>OTs AB-Spektrum  $\tau$  5.71, 6.07 ( $J = 9$  Hz), CH<sub>2</sub>OH AB-Spektrum 5.98, 6.16 ( $J = 9$  Hz), OH s 7.07, 2 CH<sub>3</sub> s 8.90, CH<sub>3</sub> s 8.85, CH<sub>3</sub> s 9.06.

*1.6-Bis-p-toluolsulfonyloxy-2.2.5.5-tetramethyl-hexandion-(3.4)* (5): Unter Rühren werden zu 356.0 g (1 Mol) 4 in 250 ccm absol. Pyridin 216.0 g (1.1 Mol) Tosylchlorid, gelöst in 100 ccm absol. Pyridin, gegeben und dann 20.0 g ZnO hinzugefügt; dabei tritt starke Erwärmung und Rotfärbung ein, nach 12 Stdn. Rühren wird in Eiswasser gegossen und aufgearbeitet (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Das erhaltene dunkelbraune Öl kristallisiert bei Zugabe von wenig Äther. Ausb. 132.5 g (26%), Schmp. 127–128° (Zers., gelbe Kristalle aus CHCl<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (510.6) Ber. C 56.45 H 5.92 S 12.56 Gef. C 56.75 H 6.14 S 12.52

IR: 1705, 1595, 1465, 1360, 1170, 970/cm.

UV (Dioxan): 225 nm ( $\epsilon$  26100), 263 (2800), 273 (2520).

UV (CHCl<sub>3</sub>): 387 nm ( $\epsilon$  22.5).

NMR (A-60): 2 CH<sub>2</sub>OTs s  $\tau$  5.91, 4 CH<sub>3</sub> s 8.81.

#### Umsetzung des Ditosylats 5 mit NaBH<sub>4</sub>, NaOH und CH<sub>3</sub>MgJ

##### a) Mit NaBH<sub>4</sub> in Äthanol

48.8 g (0.095 Mol) 5 und 8.0 g (0.21 Mol) NaBH<sub>4</sub> werden in 300 ccm absol. Äthanol unter Rühren langsam zum Sieden erhitzt; nach 24stdg. Sieden wird das Äthanol abdestilliert, zum Rückstand 200 ccm Wasser gegeben, aufgearbeitet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. 16.9 g Produkt werden an 800 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert.



*cis-4.4.8.8-Tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (c-7)*: Als 1. Fraktion isoliert, Ausb. 9.1 g (56%), enthält noch 3% *t-7* (analyt. GC, Säule 11G28); daher werden 3.0 g Substanz durch PGC gereinigt (Säule LAC-225, Ofen 130°, Trägergas H<sub>2</sub>, 200  $\mu$ l Substanz/Äther 1:1).  $n_D^{20}$  1.446,  $\mu_{\text{exp}}$ . (Benzol) 0.765 D,  $\mu_{\text{exp}}$ . (Dioxan) 0.100 D.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.23 H 10.50

IR: 1460, 1385, 1363, 1055, 975, 930, 885/cm.

NMR (HA-100): 2 CH s  $\tau$  5.92, 2 CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum 6.47, 6.57 ( $J = 7.5$  Hz, B-Teil angespalten mit 1 Hz), 2 CH<sub>3</sub> s 8.92, 2 CH<sub>3</sub> s 8.99.  $J_{13\text{CH}}$  156 Hz,  $J_{13\text{CH}-12\text{CH}}$  3.5 Hz.

MS: 170, 114, 99, 83 *m/e*.

*trans-4.4.8.8-Tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (t-7)*: Als 2. Fraktion isoliert, Ausb. 0.45 g (3%), wird im Kugelrohr sublimiert (14 Torr, Bad-Temp. 70°). Schmp. 59.5°,  $\mu_{\text{exp}}$ . (Benzol) 0.537 D,  $\mu_{\text{exp}}$ . (Dioxan) 1.003 D.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.29 H 10.85

IR: 1460, 1087, 1000, 938/cm.

NMR (A-60, CCl<sub>4</sub>): 2 CH<sub>2</sub> s  $\tau$  5.97, 2 CH s 6.25, 2 CH<sub>3</sub> s 8.83, 2 CH<sub>3</sub> s 8.90.

NMR (HA-100): 2 CH<sub>2</sub> AB-Spektrum  $\tau$  5.80, 5.92 ( $J = 9$  Hz), 2 CH s 6.08, 2 CH<sub>3</sub> s 8.82, 2 CH<sub>3</sub> s 8.85.  $J_{13\text{CH}}$  145 Hz,  $J_{13\text{CH}-12\text{CH}}$  9.5 Hz.

MS: 170, 125, 114, 99, 85, 83 *m/e*.

*3-Hydroxy-4.4-dimethyl-2-[p-toluolsulfonyloxy-tert.-butyl]-tetrahydrofuran (E-18)*: Als 3. Fraktion isoliert, Ausb. 7.4 g (23%), Schmp. 70.3° (Äther/Petroläther).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>S (342.4) Ber. C 59.62 H 7.65 S 9.36 Gef. C 59.49 H 7.74 S 8.76

IR: 3595, 1595, 1463, 1355, 1170, 1045, 960/cm.

NMR (A-60): CH<sub>2</sub>OTs s  $\tau$  6.10, CH<sub>2</sub>O s 6.58, CHOH dd 6.30 ( $J = 7$  und 7 Hz), CH d 6.63 ( $J = 7$  Hz), OH d 8.16 ( $J = 7$  Hz), 2 CH<sub>3</sub> s 9.02, 2 CH<sub>3</sub> s 9.08.

#### b) Mit NaOH in Methanol

10.2 g (0.02 Mol) **5** werden mit 1.6 g (0.04 Mol) NaOH in 100 ccm absol. Methanol 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, aufgearbeitet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und 7.0 g Produkt an 400 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Petroläther/Äther 9:1).

*1.5-Dimethoxy-4.4.8.8-tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (8)*: Als 1. Fraktion isoliert, Ausb. 0.41 g (9%), Sdp.<sub>14</sub>  $\sim$ 110° (Kugelrohr), Schmp. 53.5°,  $\mu_{\text{exp}}$ . (Benzol) 1.57 D.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 Gef. C 62.62 H 9.52

IR: 1460, 1175, 1120, 1055/cm.

NMR (HA-100): 2 CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum  $\tau$  6.29, 6.35 ( $J = 7.5$  Hz), 2 OCH<sub>3</sub> s 6.58, 2 CH<sub>3</sub> 8.78, 2 CH<sub>3</sub> 8.83.

*2-Methoxy-4.4-dimethyl-2-[p-toluolsulfonyloxy-tert.-butyl]-tetrahydrofuranon-(3) (12)*: Als 2. Fraktion isoliert, Ausb. 6.5 g (88%), Schmp. 88.3° (Petroläther/Äther).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>S (370.4) Ber. C 58.36 H 7.07 S 8.66 Gef. C 58.87 H 7.16 S 8.62

IR: 1755, 1595, 1460, 1353, 1168, 1100, 1030, 960/cm.

NMR (A-60): CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum  $\tau$  5.80, 5.94 ( $J = 8.5$  Hz), CH<sub>2</sub>OTs s 5.97, OCH<sub>3</sub> s 6.77, 2 CH<sub>3</sub> s 8.84, CH<sub>3</sub> s 8.95, CH<sub>3</sub> s 9.03.

#### c) Mit Methylmagnesiumjodid

Zu 10.2 g (0.02 Mol) **5** in 50 ccm absol. Äther werden in 15 Min. 50 ccm Methylmagnesiumjodid-Lösung [2.4 g (0.1 Mol) Mg, 14.2 g (0.1 Mol) CH<sub>3</sub>J, 50 ccm absol. Äther] getropft,

15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, auf  $-5^{\circ}$  gekühlt, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt, aufgearbeitet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und 5.8 g Produkt an 300 g  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Petroläther/Äther 8 : 2 bis 5 : 5).

**2.4.4-Trimethyl-2-[jod-tert.-butyl]-tetrahydrofuranon-(3) (14):** Als 1. Fraktion isoliert, wird in äther. Lösung mehrmals mit gesätt.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen und mehrfach am Kugelrohr (Sdp.<sub>0.03</sub>  $\sim 90^{\circ}$ ) destilliert. Ausb. 2.85 g (46%), Schmp.  $37^{\circ}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{JO}_2$  (310.2) Ber. C 42.55 H 6.17 J 41.00 Gef. C 42.50 H 6.18 J 41.22

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1750, 1460, 1380, 1365, 1220, 1115, 1035, 960, 830/cm.

NMR (A-60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2\text{O}$  s  $\tau$  6.12,  $\text{CH}_2\text{J}$  AB-Spektrum 6.64, 6.56 ( $J = 9.5$  Hz), 5  $\text{CH}_3$  s 8.82, s 8.86, s 8.91, s 8.94.

**1.4.4.5.8.8-Hexamethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (10):** Als 2. Fraktion isoliert, Ausb. 260 mg (7%), Sdp.<sub>14</sub>  $70^{\circ}$  (Kugelrohr).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (198.3) Ber. C 72.68 H 11.19 Gef. C 72.62 H 11.23

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1465, 1385, 1360, 1090, 1040, 875/cm.

NMR (A-60,  $\text{CCl}_4$ ): 2  $\text{CH}_2\text{O}$  s  $\tau$  6.60, 2  $\text{CH}_3$  s 8.88, 3  $\text{CH}_3$  s 9.03, s 9.07.

Als 3. Fraktion wurden 100 mg eines nicht näher untersuchten Alkohols eluiert.

**2.4.4-Trimethyl-2-[p-toluolsulfonyloxy-tert.-butyl]-tetrahydrofuranon-(3) (13):** Als 4. Fraktion isoliert, Ausb. 1.4 g (20%), Schmp.  $75.3^{\circ}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$  (354.5) Ber. C 60.98 H 7.38 S 9.04 Gef. C 60.84 H 7.24 S 9.11

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1750, 1595, 1465, 1370, 1170, 1130, 1095, 1040, 970, 830/cm.

NMR (A-60,  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2\text{OTs}$  AB-Spektrum  $\tau$  6.17, 6.07 ( $J = 9.5$  Hz),  $\text{CH}_2\text{O}$  s 6.19, 2  $\text{CH}_3$  s 8.90, 3  $\text{CH}_3$  s 8.91, s 9.01, s 9.06.

d) *Umsetzung von 4 mit  $\text{NaBH}_4$*

35.6 g (0.1 Mol) **4** und 9.45 g (0.25 Mol)  $\text{NaBH}_4$  werden in 300 ccm Äthanol unter Kühlung 1 Stde. gerührt und wie auf S. 3560 verarbeitet. 17.3 g Produkt werden an 900 g  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Petroläther/steigende Mengen Äther).

**4.4-Dimethyl-2-[hydroxy-tert.-butyl]-tetrahydrofuranon-(3) (6):** Wird als 1. Fraktion aufgefangen, Ausb. 4.68 g (25%), Schmp.  $78.6^{\circ}$  (Petroläther), Kugelrohr-Sublimation  $100^{\circ}/0.05$  Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (186.3) Ber. C 64.50 H 9.75 Gef. C 64.58 H 9.65

IR: 3580, 1750, 1460, 1390, 1370, 1050/cm.

IR (KBr): 3360, 1465, 1390, 1370, 1060, 935/cm.

*p-Toluolsulfonat (11):* Schmp.  $92.9^{\circ}$  (Petroläther/Äther).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}$  (340.4) Ber. C 59.98 H 7.11 S 9.42 Gef. C 59.90 H 7.32 S 9.50

IR: 1750, 1595, 1460, 1355, 1170, 970/cm.

NMR (A-60):  $\text{CH}_2\text{OTs}$  s  $\tau$  6.07,  $\text{CH}_2\text{O}$  AB-Spektrum 6.40, 6.14 ( $J = 8.5$  Hz), CH s 6.42, 3  $\text{CH}_3$  s 8.93,  $\text{CH}_3$  s 9.06.

**Z-3-Hydroxy-4.4-dimethyl-2-[hydroxy-tert.-butyl]-tetrahydrofuran (Z-17):** Als 2. Fraktion isoliert, Ausb. 3.95 g (21%), Sdp.<sub>0.1</sub>  $\sim 105^{\circ}$  (Kugelrohr), Schmp.  $77.7^{\circ}$  (Petroläther/Äther).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (188.3) Ber. C 63.90 H 10.72 Gef. C 63.79 H 10.74

IR: 3600, 1465, 1385, 1095, 1045, 1005, 935/cm.

*prim. Tribromacetat (Z-21)*: Schmp. 104° (Petroläther).

$C_{12}H_{19}Br_3O_4$  (467.0) Ber. C 30.88 H 4.11 Br 51.29 Gef. C 30.75 H 4.16 Br 53.63

IR: 3620, 1750, 1465, 1390, 1360, 1225, 1095, 985, 940/cm.

NMR (HA-100):  $CH_2COBr_3$  AB-Spektrum  $\tau$  5.69, 5.57 ( $J = 10$  Hz), 2 CH AB-Spektrum 6.21, 6.15 ( $J = 3.5$  Hz),  $CH_2O$  AB-Spektrum 6.48, 6.32 ( $J = 8$  Hz), OH s 8.32, 2  $CH_3$  s 8.80, 2  $CH_3$  s 8.93.

*prim. Acetat (Z-22)*: Als Gemisch (40 : 60) mit **Z-23** erhalten, Sdp.<sub>4</sub> 110–120° (Kugelrohr), durch PGC getrennt (je 150  $\mu$ l Substanz/Äther 1 : 1, 1.5 m STAP-Glassäule, Ofen-Temp. 150°, Trägergas  $H_2$ ), als 1. Fraktion aufgefangen.

$C_{12}H_{22}O_4$  (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 Gef. C 62.30 H 8.98

IR (CCl<sub>4</sub>): 3580 (br), 1815, 1745, 1705, 1470, 1370, 1230, 1140, 1035/cm.

MS: Molpeak 230, 187 ( $M^+ - CH_3CO$ ), 169 ( $M^{\oplus} - H_2O - CH_3CO$ ) *m/e*.

*Diacetat (Z-23)*: Als 2. Fraktion isoliert.

$C_{14}H_{24}O_5$  (272.3) Ber. C 61.75 H 8.89 Gef. C 61.77 H 8.68

IR (CCl<sub>4</sub>): 1735, 1465, 1365, 1220, 1050, 1030/cm.

NMR (HA-100): 2 CH AB-Spektrum  $\tau$  4.94, 6.10 ( $J = 4$  Hz),  $CH_2O$  AB-Spektrum 6.09, 6.01 ( $J = 10.5$  Hz),  $CH_2O$  AB-Spektrum 6.48, 6.38 ( $J = 8$  Hz), 2  $CH_3CO$  s 7.89, s 7.97, 4  $CH_3$  s 8.84, s 9.01, s 9.04, s 9.08.

*E-3-Hydroxy-4,4-dimethyl-2-(hydroxy-tert.-butyl)-tetrahydrofuran (E-17)*: Als 3. Fraktion eluiert, Ausb. 4.6 g (24%), Sdp.<sub>0.05</sub>  $\sim 110^\circ$  (Kugelrohr).

$C_{10}H_{20}O_3$  (188.3) Ber. C 63.90 H 10.72 Gef. C 63.69 H 10.88

IR: 3600, 1460, 1365, 1075, 1035, 1015, 945, 885/cm.

*prim. Tosylat (E-18)*: Schmp. 70.9° (Petroläther/Äther), nach NMR- und IR-Spektrum identisch mit dem Solvolyseprodukt **E-18** auf S. 3561.

*Bis-p-toluolsulfonat (E-19)*: Schmp. 134.3° (CHCl<sub>3</sub>/Äther).

$C_{24}H_{32}O_7S_2$  (496.7) Ber. C 58.00 H 6.50 S 12.93 Gef. C 57.75 H 6.49 S 12.45

IR: 1595, 1355, 1170, 1095, 970, 835/cm.

NMR (HA-100): 2 CH AB-Spektrum  $\tau$  5.36, 6.48 ( $J = 6.3$  Hz),  $CH_2OTs$  6.17, 6.24 ( $J = 9$  Hz),  $CH_2O$  AB-Spektrum 6.59, 6.65 ( $J = 9$  Hz), 4  $CH_3$  s 8.96, s 9.00, s 9.18, s 9.20.

*Bis-p-brombenzolsulfonat (E-20)*: Schmp. 119.4° (Äther/CCl<sub>4</sub>).

$C_{22}H_{26}Br_2O_7S_2$  (626.4) Ber. C 42.25 H 4.19 Br 25.55 S 10.23

Gef. C 42.25 H 4.33 Br 26.74 S 10.26

IR: 1580, 1470, 1390, 1360, 1170, 1090, 1010, 960, 840, 820/cm.

NMR (A-60): 2 CH AB-Spektrum  $\tau$  5.27, 6.45 ( $J = 6.5$  Hz),  $CH_2OBs$  s 6.12,  $CH_2O$  s 6.57, 2  $CH_3$  s 8.92, s 8.98, 2  $CH_3$  s 9.13.

*Weitere Umsetzungen der Produkte c-7, 8, 12, Z-17 und E-18*

*Umsetzung von E-18 mit NaOH zu t-7*: 3.42 g (0.01 Mol) **E-18** werden mit 3.0 g (0.075 Mol) NaOH in 20 ccm absol. Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung (vgl. S. 3560 unter a)) werden durch Kugelrohrdestillation (Sdp.<sub>14</sub>  $\sim 70^\circ$ ) 1.07 g (63%) gaschromatographisch reines **t-7** isoliert.

*Oxydation von E-18 mit CrO<sub>3</sub> zu 11*: Zu 3.42 g (0.01 Mol) **E-18** in 25 ccm Eisessig werden unter Rühren und Kühlung (maximal +50°) 3.0 g (0.03 Mol) CrO<sub>3</sub> in 8 ccm Eisessig/Wasser (1 : 1) getropft, 2.5 Stdn. auf 60° erwärmt, in Eiswasser gegossen, mit Methylenchlorid extra-

hiert, mit Ammoniakwasser und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.45 g (72%) **11**, Schmp. 90.1° (Petroläther/Äther). Nach NMR- und IR-Spektrum identisch mit dem aus **6** gewonnenen **11**.

*Umsetzung von 11 mit NaBH<sub>4</sub> zu c/t-7 und E-18:* 3.40 g (0.01 Mol) **11** werden mit 0.5 g (0.013 Mol) NaBH<sub>4</sub> in 20 ccm Äthanol, wie auf S. 3560 beschrieben, umgesetzt. Bei der Kugelrohrdestillation (Sdp.<sub>14</sub> ~70°) werden 1.12 g *c-7* und *t-7* isoliert und durch PGC getrennt. Ausb. 63% *c-7*, 3% *t-7*. Destillationsrückstand: 0.98 g (29%) *E-18*.

*Umsetzung von 12 mit NaBH<sub>4</sub> zu 9:* 3.70 g (0.01 Mol) **12** werden mit 1.0 g (0.026 Mol) NaBH<sub>4</sub> in 50 ccm Äthanol wie oben umgesetzt, 3.0 g Produkt werden an 200 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Petroläther/Äther 9 : 1).

*1-Methoxy-4.4.8.8-tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octan (9):* Wird als 1. Fraktion isoliert, Ausb. 0.78 g (39%), Sdp.<sub>14</sub> ~120° (Kugelrohr),  $n_D^{20}$  1.4485,  $\mu_{\text{exp}}$  (Dioxan) 1.51 D.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 66.55 H 10.18

IR: 1460, 1135, 1055/cm.

NMR (HA-100): CH s  $\tau$  6.10, CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum 6.24, 6.30 ( $J = 9$  Hz), CH<sub>2</sub>O AB-Spektrum 6.38, 6.48 ( $J = 8.5$  Hz, A-Teil angespalten mit 0.8 Hz), OCH<sub>3</sub> s 6.66, 4 CH<sub>3</sub> s 8.83, s 8.87, s 8.88, s 8.95.

2.1 g (57%) **12** werden als 2. Fraktion isoliert.

*Umsetzung von 12 mit NaOH zu 8:* 3.70 g (0.01 Mol) **12** werden mit 1.6 g (0.04 Mol) NaOH in 50 ccm absol. Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Kugelrohrdestillation (Sdp.<sub>14</sub> ~100°) werden 2.16 g (94%) **8** erhalten. NMR- und IR-Spektrum sind identisch mit dem aus **5** gewonnenen **8** (S. 3561).

*Hydrolyse von 8 zu 3:* 1.0 g **8** wird mit 5 ccm Methanol, 5 ccm Wasser und 1 ccm HCl 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (vgl. S. 3560). Anhand des IR- und NMR-Spektrums wird **3** identifiziert.

*Umsetzung von Z-17 zu c-7:* 0.94 g (5 mMol) **Z-17** werden mit 1.0 g (5.3 mMol) Tosylchlorid in 3 ccm absol. Pyridin umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation, Sdp.<sub>15</sub> ~70°, kann ausschließlich gaschromatographisch reines *c-7* isoliert werden. Ausb. 0.75 g (88%), das durch IR- und NMR-Spektrum identifiziert wird (vgl. S. 3561).

*Oxydation von c-7 zu den Lactonen 15 und 16:* Zu 1.7 g (0.01 Mol) *c-7* in 20 ccm Eisessig werden 5.0 g (0.05 Mol) CrO<sub>3</sub>, gelöst in 100 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig, gegeben, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie auf S. 3563 aufgearbeitet.

*cis-4.4.8.8-Tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octanon-(3) (c-15):* Destilliert als 1. Fraktion, Sdp.<sub>5</sub> 85–95° (Kugelrohr), Ausb. 650 mg (35%), Schmp. 65.7°.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (184.2) Ber. C 65.25 H 8.76 Gef. C 65.32 H 8.67

IR (CCl<sub>4</sub>): 1780, 1475, 1385, 1210, 1060, 1050, 1010, 950, 900/cm.

NMR (A-60): 2 CH AB-Spektrum  $\tau$  5.62, 5.52 ( $J = 3.5$  Hz), CH<sub>2</sub>O s 6.39, 4 CH<sub>3</sub> s 8.69, s 8.77, s 8.88, s 8.90.

*cis-4.4.8.8-Tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[3.3.0]octandion-(3.7) (c-16):* Wird als 2. Fraktion aufgefangen, Sdp.<sub>4</sub> 125–135°, Ausb. 450 mg (23%), Schmp. 159.5° (Äther).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (198.2) Ber. C 60.53 H 7.12 Gef. C 61.26 H 7.19

IR: 1795, 1780, 1465, 1390, 1335, 1320, 1190, 1120, 1025, 1005, 910/cm.

NMR (A-60): 2 CH s  $\tau$  5.29, 4 CH<sub>3</sub> s 8.62, s 8.69.

*Reduktion von c-15 mit LiAlH<sub>4</sub> zu Z-17:* 0.64 g (3.5 mMol) c-15 werden in 25 ccm absol. Äther mit 0.2 g (5.3 mMol) LiAlH<sub>4</sub> 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, aufgearbeitet (NH<sub>4</sub>Cl-Lösung/Äther) und destilliert. Sdp.<sub>0.03</sub> ~90° (Kugelrohr), Ausb. 0.5 g (77%), Schmp. 77.3° (Petroläther/Äther). Nach IR- und NMR-Spektren identisch mit Z-17 (S. 3562).

*Verätherung von 3:* 2.02 g (0.01 Mol) 3 werden mit 50 ccm methanol. Chlorwasserstoff übergossen, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, Methanol abdestilliert, aufgearbeitet (Äther) und destilliert. Sdp.<sub>14</sub> ~110° (Kugelrohr), Ausb. 1.7 g (74%) 8. IR- und NMR-Spektrum sind identisch mit dem Solvolyseprodukt 8 (S. 3561).

[197/72]