

Intramolekulare Konkurrenzreaktionen bei der Ozonolyse substituierter Cyclopentene¹⁾

Rudolf Criegee*, Anca Banciu und Helmut Keul

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

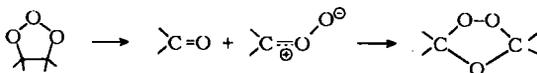
Eingegangen am 31. Oktober 1974

Die Ozonolyse von 1,2-Dimethyl- bzw. 1,2-Diphenyl-1-cyclopenten mit 4-ständigen funktionellen Gruppen führt intermediär zu Carbonyloxiden, denen zur Weiterreaktion jeweils zwei Gruppen zur Auswahl stehen. Deren 1,3-dipolarophile Wirksamkeit fällt in der Reihenfolge Formyl- \gg Acetyl- > Benzoylgruppe ab. Die Bildung von Cyclobuten-ozoniden ist vor derjenigen der Cyclopenten-ozonide stark bevorzugt. Eine alkoholische Gruppe in günstiger Stellung addiert sich weit schneller als eine Acetylgruppe. Als Reduktionsprodukte der Ozonide werden Triketone oder Trioxa-adamantane erhalten.

Intramolecular Competition during the Ozonolysis of Substituted Cyclopentenes¹⁾

The ozonolysis of 1,2-dimethyl- or 1,2-diphenyl-1-cyclopentenes containing different substituents in 4-position produces carbonyl oxides as intermediates. These can react with each of two functional groups. The order of 1,3-dipolarophilic activity decreases in the order formyl \gg acetyl > benzoyl. The formation of cyclobutene ozonides predominates over that of cyclopentene ozonides. An alcoholic group in a favourable position adds much faster to a carbonyl oxide group than does an acetyl group. Reduction of the different ozonides leads to triketones or to trioxa-adamantanes.

Der Dreistufenmechanismus der Bildung von Ozoniden aus Olefinen²⁾ führt die Entstehung der Ozonide auf eine 1,3-dipolare Addition eines Aldehyds (oder Ketons) an ein kurzlebiges Carbonyloxid zurück, die gemeinsam beim Zerfall des Primärozonids entstehen:



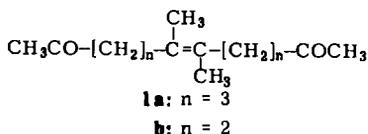
Setzt man bei der Ozonisierung des Olefins einen „fremden“ Aldehyd (oder ein geeignetes „fremdes“ Keton)³⁾ zu, so konkurriert dieser mit dem „eigenen“ Aldehyd (oder Keton) um das Carbonyloxid, wobei zwei verschiedene Ozonide entstehen. Es liegt hier eine intermolekulare Konkurrenzreaktion vor.

¹⁾ Siehe auch die Kurzmitteil.: R. Criegee und A. Banciu, Chem.-Ztg. 98, 161 (1974).

²⁾ Z. B. R. Criegee, *Chimia* 22, 392 (1968).

³⁾ R. Criegee, G. Blust und H. Zinke, Chem. Ber. 87, 766 (1954).

Lohaus⁴⁾ und später Griesbaum⁵⁾ erbrachten Beispiele für eine entsprechende inter-intramolekulare Konkurrenz. Sie ozonisierten die aliphatischen Diketo-olefine **1 a** und **b**. Die aus der Spaltung der Primärozonide entstandenen Carbonyloxidgruppen können zwischen der Ketogruppe der eigenen oder einer Ketogruppe der anderen Molekülhälfte auswählen. Bei dieser Konkurrenz gewinnt die intramolekulare vor der intermolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition, denn es entstehen in guter Ausbeute die Ozonide **2** des Dimethylcyclopentens bzw. **3** des Dimethylcyclobutens.

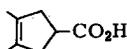
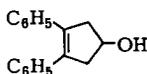
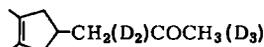
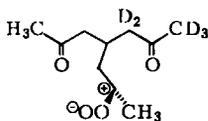
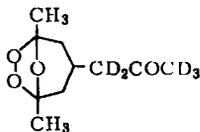
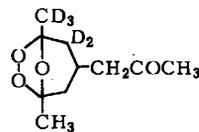
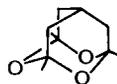
**2****3**

In der vorliegenden Arbeit geht es, wie in zwei kürzlich erschienenen⁶⁾, um die Konkurrenz zweier intramolekularer Reaktionen des peroxidischen Zwitterions. Der eine in Frage kommende Addend ist die beim Zerfall des Primärozonids entstehende Ketogruppe, der andere ein schon von vorneherein im Molekül des Olefins vorhandener Substituent.

Um einen einheitlichen 1,3-dipolaren Zerfall des Primärozonids zu gewährleisten, wurden in bezug auf die Doppelbindung symmetrische Olefine, nämlich in 4-Stellung substituierte 1,2-Dimethyl- bzw. 1,2-Diphenyl-1-cyclopentene verwendet.

Alle untersuchten Verbindungen wurden, wie im Experimentellen Teil beschrieben, nach konventionellen Methoden dargestellt, wobei als Ausgangsstoffe die Carbonsäure **4** von Bartlett⁷⁾ bzw. das Carbinol **5** von Rio⁸⁾ dienen.

Wie schon kurz mitgeteilt¹⁾, liefert das deuterierte Keton **6-D** bei der Ozonisierung ein Produkt, das nach dem NMR-Spektrum aus gleichen Teilen der an verschiedenen Stellen deuterierten Ozonide **8 a** und **b** besteht. Im Zwischenprodukt **7**, das bis auf die Markierung symmetrisch gebaut ist, bieten sich daher den beiden Ketogruppen die gleichen Chancen zur 1,3-dipolaren Cycloaddition. Eine Bevorzugung derjenigen Ketogruppe, die beim 1,3-dipolaren Zerfall des Primärozonids von **6** gemeinsam mit der

**4****5****6 (6-D)****7****8 a****8 b****9**

⁴⁾ G. Lohaus, Chem. Ber. **87**, 1708 (1954).

⁵⁾ K. Griesbaum, Chem. Ber. **101**, 463 (1968).

⁶⁾ R. Criegee, Chem. Ber. **108**, 743 (1975); R. Criegee und A. Roustaiyan, ebenda **108**, 749 (1975).

⁷⁾ P. D. Bartlett und G. D. Sargent, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1297 (1965).

⁸⁾ G. Rio und M. Charifi, Bull. Soc. Chim. France **1970**, 3593.

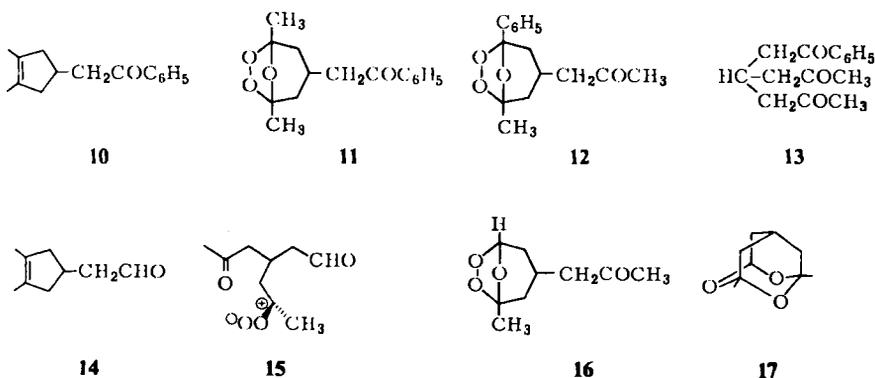
Carbonyloxidgruppe entsteht, findet nicht statt. Die Umwandlung des Primärozonids in das Ozonid ist also hier (wie in den folgenden Beispielen) weder eine einstufige Umlagerung noch eine Reaktion zweier Gruppen in einem Solvenskäfig. Vielmehr tritt das Zwischenprodukt **7** kinetisch frei auf und besitzt eine endliche Lebensdauer. Ein eventueller sekundärer Isotopeneffekt ist bei einer Fehlergrenze der Integration von $\pm 5\%$ nicht nachweisbar.

Die Reduktion des undeutierten Ozonids **8** mit Triphenylphosphin gibt an Stelle von Triacetyl-methan dessen cyclisches Triacetal **9** mit Adamantanstruktur. Eine solche Cyclotrimerisierung eines Triketons hat zuerst Stetter⁹⁾ gefunden.

Ähnlich wie bei **6** liegen die Verhältnisse bei der Phenacylverbindung **10**. Deren Ozonolyse liefert über ein Primärozonid ein Zwischenprodukt, das ähnlich wie **7** gebaut ist, in dem aber eine Acetyl- mit einer Benzoylgruppe konkurriert. Man erhält ein trennbares Gemisch der Ozonide **11** und **12** im Verhältnis 1.4 : 1. Die Bestimmung dieses Verhältnisses ist im NMR-Spektrum des Rohproduktes durch Intensitätsvergleich der beiden Methylsingulets leicht möglich. Das Ergebnis zeigt, daß im vorliegenden Fall Benzoyl ein etwas schwächeres 1,3-Dipolarophil als Acetyl ist.

Beide Ozonide geben bei der Reduktion mit Triphenylphosphin das gleiche Triketon **13**. Es ist bemerkenswert, daß schon das Vorhandensein einer Benzoylgruppe in **13** eine Cyclotrimerisierung zu einem Trioxaadamantan verhindert¹⁰⁾.

Beim Vergleich von Formyl mit Acetyl war aus den Bildungstendenzen aliphatisch substituierter Ozonide¹¹⁾ von vorneherein klar, daß eine Aldehydgruppe ein weit stärkeres 1,3-Dipolarophil sein muß als jegliche Ketogruppe¹²⁾. Die Ozonisierung des Aldehyds **14** gab dafür nur eine weitere Bestätigung. Über das Zwischenprodukt **15** entstand ausschließlich das Ozonid **16** mit einer Acetylgruppe als Seitenkette. Das Produkt war dünn-schichtchromatographisch einheitlich und gab seine Konstitution vor allem an dem NMR-Methylsingulett bei $\tau = 7.93$ für die Acetylprotonen und an dem Signal für das Proton am Ozonidring bei $\tau = 4.33$ zu erkennen. Als Reduktionsprodukt des Ozonids wurde Dimethyl-trioxaadamantan **17** erhalten.



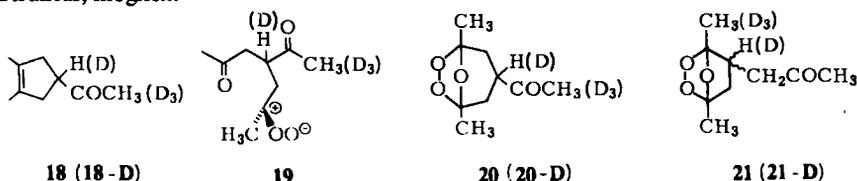
⁹⁾ H. Stetter und M. Dohr, Chem. Ber. **86**, 589 (1959).

¹⁰⁾ Vgl. H. Stetter und H. Stark, Chem. Ber. **92**, 732 (1959).

¹¹⁾ R. Criegee, A. Kerckow und H. Zinke, Chem. Ber. **88**, 1878 (1955).

¹²⁾ Eine Ausnahme bildet Adamantanon: H. Keul, Chem. Ber. **108**, 1207 (1975).

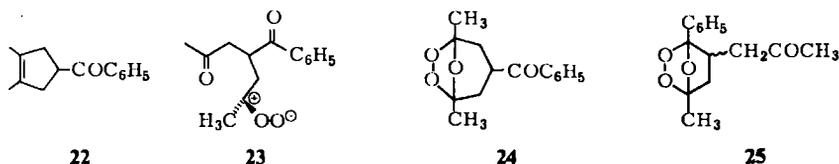
Was geschieht bei der Ozonisierung, wenn man die Seitenkette von **6** um eine CH_2 -Gruppe zu **18** verkürzt? Im Zwischenprodukt **19** hat die Carbonyloxidgruppe zwar zwei Acetylgruppen, aber in verschiedener Distanz zur Auswahl. Es sind daher zwei isomere Ozonide, **20** und **21**, das eine mit Cyclopenten-, das andere mit Cyclobuten-ozonid-Struktur, möglich.



Die Ozonisierung von **18** lieferte mit 94% Ausbeute ein Öl, das sich dünnschichtchromatographisch in zwei Isomere (60 bzw. 34%) mit sehr ähnlichen NMR-Spektren trennen ließ. Um mit Sicherheit zwischen den Konstitutionen **20** und **21** unterscheiden zu können, wurde **18** zu **18-D** deuteriert und dieses anschließend ozonisiert. Das Produktgemisch zeigte an Hand des Verhältnisses der Acetyl- zu den Ozonidring-Methylsignalen, daß kein Ozonid **20** vorhanden ist. Bei den Fraktionen muß es sich also um *exo/endo*-Isomere der Formel **21** handeln¹³⁾. Ihre Reduktion führt zu dem noch unbekanntem 4-Acetyl-2,6-heptandion.

Cyclopenten- und Cyclobuten-ozonide sind als wohldefinierte Substanzen in großer Zahl bekannt und bilden sich mindestens dann, wenn an die Doppelbindung keine H-Atome gebunden sind, meist in vorzüglichen Ausbeuten. Ein Vergleich der Bildungstendenz war aber bisher nicht möglich. Das Ergebnis der Ozonolyse von **18** zeigt nunmehr, daß von den vorhandenen Möglichkeiten nur die Bildung der Cyclobuten-ozonide genutzt wird. Diese muß also sehr viel schneller erfolgen als die eines Cyclopenten-ozonids. Da die Ozonidbildung ein irreversibler Prozeß ist, muß es sich um ein kinetisches Phänomen handeln. Zudem ist man auf Grund der Analogie mit bicyclischen Kohlenwasserstoffen wohl zu der Annahme berechtigt, daß die Spannung in einem Cyclobuten-ozonid (vergleichbar einem Bicyclo[2.2.1]heptan) erheblich größer ist als in einem Cyclopenten-ozonid (vergleichbar einem Bicyclo[3.2.1]octan). Somit wäre bei thermodynamischer Steuerung das umgekehrte Verhalten zu erwarten gewesen.

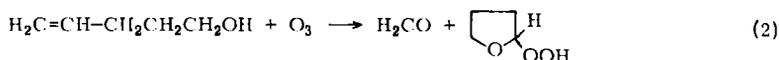
Das Dimethyl-benzoyl-cyclopenten **22** gibt beim Zerfall seines Primärozonids ein Zwischenprodukt **23**, in dem zwei gegenläufige Tendenzen das Entstehen von **24** und **25** bestimmen. Die günstigere Entfernung der Benzoylgruppe vom Zwitterion sollte die Bildung von **25**, die größere Aktivität der Acetyl- gegenüber der Benzoylgruppe diejenige von **24** begünstigen.



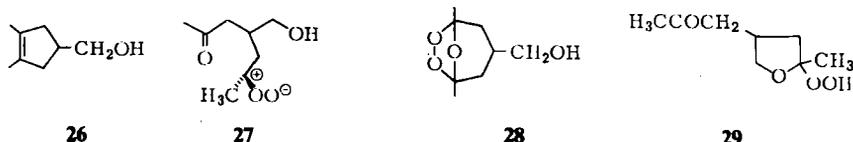
¹³⁾ *exo/endo*-Isomere Cyclobuten-ozonide sind schon mehrfach beschrieben, z. B. H. G. Reinhardt, G. A. Doorakian und H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5934 (1968); R. Criegee und R. Rucktäschel, Chem. Ber. **103**, 50 (1970). Bei Cyclopenten-ozoniden sollten solche Isomeren ebenfalls möglich sein, wurden aber anscheinend noch nicht beobachtet.

Die Aufarbeitung des rohen Ozonisierungsproduktes von **22** führt zu drei Komponenten A (3%), B (83%) und C (6%), von denen die beiden ersten kristallisieren. Nach den NMR-Spektren besitzt A die Konstitution **24**, während B und C der Formel **25** entsprechen und daher *exo/endo*-Isomere sein müssen. Das Hauptprodukt B zeigt ein Signal für die Acetylprotonen bei relativ hohem Feld ($\tau = 8.20$), so daß wir der Verbindung mit Vorbehalt die *exo*-Konfiguration zuordnen, in der die Acetylgruppe im abschirmenden Bereich des Benzolrings liegt. Als Reduktionsprodukt der drei Ozonide wurde 4-Benzoyl-2,6-heptandion erhalten. Auch in diesem Fall bildet sich also ganz überwiegend das Cyclobuten-ozonid, wobei die geringere Aktivität der Benzoylgruppe in Kauf genommen wird.

Bekanntlich greifen Alkohole als Lösungsmittel dadurch in die Ozonolyse von Olefinen ein, daß sie sich unter Entstehen von gem. Alkoxyhydroperoxiden an das jeweilige Carbonyloxid anlagern, Gleichung (1). *Rieche*¹⁴⁾ zeigte vor einiger Zeit, daß dabei der „fremde“ Alkohol durch eine günstig gelegene OH-Gruppe im Olefinmolekül ersetzt werden kann (2).



Was geschieht bei der intramolekularen Konkurrenz einer OH- mit einer Acetylgruppe um das peroxidische Zwitterion? Zur Klärung dieser Frage wurde der Cyclopentenalkohol **26** ozonisiert. Das zu erwartende Zwischenprodukt **27** könnte zum Ozonid **28** oder zum Tetrahydrofuranderivat **29** cyclisieren:



Das einheitliche, flüssige Reaktionsprodukt hat zweifellos die Konstitution **29**, was aus der starken Carbonylbande im IR-Spektrum bei 1710 cm^{-1} und dem NMR-Acetyl-signal bei $\tau = 7.87$ hervorgeht. Außerdem läßt sich die OOH-Gruppe mit Bleitetraacetat nachweisen. Nach *Rieche*¹⁵⁾ entsteht mit 1-Methyl-6,8-dinitrochinoliniumchlorid ein kristallisiertes Derivat.

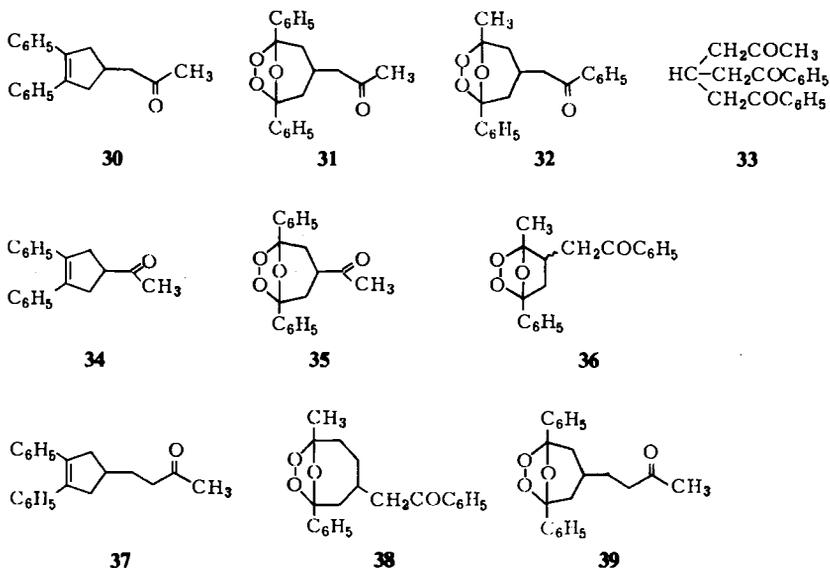
Bei allen bisherigen Versuchen ging es um die verschiedene Reaktionsfähigkeit konkurrierender Gruppen gegenüber einem aliphatischen Carbonyloxid. An wenigen Beispielen wurde noch geprüft, ob ein phenylsubstituiertes Carbonyloxid ein ähnliches Auswahlvermögen zeigt.

4-Acetyl-1,2-diphenyl-1-cyclopenten (**30**) ergab als Ozonisierungsprodukt ein 1:2.7-Gemisch der kristallisierten Ozonide **31** und **32**, die sich beide zum Triketon **33** reduzieren ließen. Die „Benzoyloxid“-Gruppe zeigt also eine etwas höhere Selektivität als eine „Acetyloxid“-Gruppe. Die Addition an ein aliphatisches Keton ist stärker begünstigt, als es bei der Ozonisierung von **10** der Fall ist.

¹⁴⁾ A. *Rieche*, M. *Schulz* und D. *Becker*, Chem. Ber. **98**, 3627 (1965).

¹⁵⁾ A. *Rieche*, E. *Schmitz* und P. *Dietrich*, Chem. Ber. **92**, 2239 (1959).

4-Acetyl-1,2-diphenyl-1-cyclopenten (**34**) mit gegenüber **30** verkürzter Seitenkette bestätigte die weitaus größere Bildungstendenz von Cyclobuten- gegenüber von Cyclopenten-ozoniden. Bei der Ozonolyse entstanden nebeneinander ein flüssiges und ein kristallisiertes Ozonid, die beide nach dem NMR-Spektrum keine Acetylprotonen enthielten und daher die *exo/endo*-Isomeren von **36** sein müssen. Für das Vorhandensein von **35** bot auch das NMR-Spektrum des Rohprodukts keinen Anhalt. Die Reduktion von **36** führte zum erwarteten Triketon.



Auf Grund der Tatsache, daß sich monomere Cyclohexen-ozonide nur in seltenen Ausnahmefällen bilden¹⁶⁾, war es fast überflüssig, das Keton **37** zu ozonisieren. Tatsächlich bildete sich keine Spur des Cyclohexen-ozonids **38**, sondern ausschließlich das ringisomere Cyclopenten-ozonid **39**, dessen Acetylbande im IR- und Acetylsingulett im NMR-Spektrum seine Konstitution beweisen.

Das Konzept der intramolekularen Konkurrenz zweier Gruppen um ein Carbonyloxid hat also einige neue Erkenntnisse bei der Ozonolyse gebracht. Die geschilderten Reaktionen scheinen uns aber vor allem ein neuer Beweis für das Auftreten von Carbonyloxiden und damit für den Dreistufenmechanismus der Ozonidbildung zu sein. Uns ist kein anderer Mechanismus bekannt, der die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erklären könnte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sehr herzlich für Personal- und Sachmittel. Auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Gewährung eines Liebigs-Stipendiums an den einen von uns (H. K.) vielmals gedankt.

¹⁶⁾ Unseres Wissens sind die einzigen wohldefinierten monomeren Cyclohexen-Ozonide in folgenden beiden Mitteilungen beschrieben: R. Criegee, G. Blust und G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 2 (1953); O. R. Rodiq und Z. Zanati, J. Org. Chem. 33, 914 (1968).

Experimenteller Teil

Aus einem Ozon/Sauerstoff-Strom (Ozongenerator: OZ I, Fischer Labortechnik, Bonn-Bad Godesberg) wurde das Ozon bei -78°C auf Kieselgel adsorbiert. Die Desorption erfolgte im Stickstoffstrom durch allmähliches Erwärmen.

IR: Beckman Gitterspektrometer. — NMR: Varian-A-60-Gerät. Der Deuteriumgehalt wurde durch Integration stets zu $\geq 95 \pm 5\%$ bestimmt. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat von Totolli (Büchi/Schweiz).

4-Acetyl-1,2-dimethyl-1-cyclopenten (6): Zu einer Suspension von Lithiumhydrid in absol. Äther ließ man unter Stickstoff eine Lösung von 3.08 g (0.02 mol) 3,4-Dimethyl-3-cyclopentenyllessigsäure⁴⁾ tropfen und kochte noch 2.5 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten versetzte man tropfenweise mit 0.035 mol einer äther. Methylithiumlösung und kochte nochmals 2 h. Die Aufarbeitung lieferte 2.13 g (70%) **6** vom Sdp. $58^{\circ}\text{C}/2$ Torr.

IR (CCl_4): Charakterist. Banden bei 1720, 2840, 2920, 2985 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.52$ (s, 6H), 8.05 (s, 3H), 7.7–7.3 (m, 7H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.67 H 10.83

Semicarbazon: Schmp. (aus Methanol) $153-154^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (209.3) Ber. C 63.12 H 9.15 Gef. C 63.37 H 9.34

4-(Pentadeuterioacetyl)-1,2-dimethyl-1-cyclopenten (6-D): Zu einer Auflösung von 3.5 mg Natrium in 1.5 ml CH_3OD gab man 152 mg **6**. Nach 8 h versetzte man mit 1.5 ml D_2O und nahm in Pentan auf. Ausschütteln der Pentanlösung mit D_2O , Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels führte zu 140 mg **6-D**.

NMR (CCl_4): $\tau = 8.42$ (s, 6H), 8.1–7.4 (breites Signal, 5H).

Ozonid von 6 (3-Acetyl-1,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (8, H statt D): 152 mg **6** in 15 ml CCl_4F wurden bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 190 mg des Ozonids als farbloses Öl (95%).

IR (CCl_4): Hauptbanden bei 1130, 1170, 1220, 1230, 1720, 2940 und 3000 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.57$ (s, 6H), 8.37–8.08 (m, 5H), 7.92 (s, 3H), 7.10 (d, $J = 7$ Hz, 2H neben Carbonyl).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.71 H 7.99

Ozonide 8a und b: Das deuterierte Keton **6-D** wurde genau wie **6** ozonisiert. Das NMR-Spektrum in CCl_4 entsprach in der Lage der Signale genau dem des undeuterierten Ozonids. Jedoch war das Signal für die Methylgruppen am Ozonidring dreimal intensiver als das von der Acetylgruppe herrührende Singulett. Das gleiche Ergebnis lieferte die Ozonisierung von **6-D** in Essigester.

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trioxadamantan (9): In 10 ml n-Hexan wurden 200 mg Ozonid **8** und 393 mg Triphenylphosphin 2 h unter Rückfluß gekocht. Abkühlen auf Raumtemp., Filtrieren vom Triphenylphosphinoxid, Verdampfen des Hexans im Filtrat und präp. DC auf Kieselgel (Äther/Pentan 1 : 4) lieferte 130 mg (71%) als farblose Nadeln. Schmp. 73°C (Hexan).

IR (CCl_4): 870, 940, 980, 1105, 1230, 1250, 1380, 1410, 2940 und 3000 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.77$ (s, 9H), 8.25 (d, $J = 4$ Hz, 6H), 7.75–7.42 (m, 1H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.40 H 8.71

1,2-Dimethyl-4-phenacyl-1-cyclopenten (10) wurde aus 3,4-Dimethyl-3-cyclopentenyllessigsäure⁴⁾ genau wie **6**, aber unter Verwendung von Phenyl- statt Methylithium, dargestellt. Die Reinigung geschah durch präp. DC auf Kieselgel (Äther/Pentan 1 : 20). Ausb. 60%, Schmp. $32-33^{\circ}\text{C}$ (Hexan).

IR (CCl_4): 685, 985, 1180, 1210, 1315, 1360, 1450, 1600, 1690 (s), 2840, 2920 und 2980 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.38$ (6H, s), 8.05–7.07 (breites Signal, 7H) 2.55 (m, 3H), 2.10 (m, 2H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 Gef. C 83.90 H 8.62

Semicarbazon von 10: Schmp. 184–185 °C (aus Methanol).

$C_{16}H_{21}N_3O$ (271.3) Ber. C 70.82 H 7.80 Gef. C 71.08 H 7.93

Ozonisierung des Ketons 10: 214 mg **10** wurden in 20 ml CCl_3F bei $-78^\circ C$ bis zur Blaufärbung ozonisiert. Nach Vertreiben des überschüss. Ozons mit Stickstoff und Abziehen des Lösungsmittels trennte man die Produkte durch präp. DC auf Kieselgel (Äther/Pentan 1 : 4).

1,5-Dimethyl-3-phenacyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (11): 145 mg (58%), aus Hexan Schmp. 86–87 °C. – IR (CCl_4): 1130, 1210, 1220, 1690, 2940, 2995 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\tau = 8.38$ (s, 6H), 8.12 (m, 5H), 2.51 (m, 3H), 1.98 (m, 2H).

$C_{15}H_{18}O_4$ (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.57 H 7.04

3-Acetyl-1-methyl-5-phenyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (12): Farblose Flüssigkeit. Ausb. 98 mg (39%). – IR (CCl_4): 1160, 1200, 1220, 1720, 2940, 3080 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\tau = 8.47$ (s, 3H), 8.25–7.20 (breites Signal, 5H), 7.92 (s, 3H), 7.00 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 2.56 (m, 5H).

$C_{15}H_{18}O_4$ (262.3) Ber. C 68.68 H 6.92 Gef. C 68.60 H 6.80

4-Phenacyl-2,6-heptandion (13): 262 mg des rohen Ozonidgemisches von **10** wurden mit 393 mg (1½fache Menge) Triphenylphosphin in 15 ml Hexan 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung durch präp. DC (reiner Äther) ergab 200 mg (81%) **13** vom Schmp. 77 °C (aus Methanol). – IR (CCl_4): 695, 1685, 1720, 2910 und 3070 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\tau = 7.93$ (s, 6H), 7.48 (m, 4H), 7.05 (unstrukturiertes Signal, 2H), 2.53 (m, 3H), 2.04 (m, 2H). Das Signal für 1 H liegt im Untergrund verborgen.

$C_{15}H_{18}O_3$ (246.3) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.02 H 7.57

3,4-Dimethyl-3-cyclopentylacetaldehyd (14): 2-(3,4-Dimethyl-3-cyclopentyl)äthanol⁴⁾ wurde mit Tosylchlorid in Pyridin in sein Tosylat verwandelt. Schmp. 48–49 °C. 294 mg dieses Tosylats wurden unter Stickstoff und Rühren schnell zu einer Suspension von 500 mg $NaHCO_3$ in 10 ml auf 100 °C erwärmtem Dimethylsulfoxid gegeben. Nach 4–5 min goß man auf 50 g Eis und extrahierte die wäßrige Lösung 24 h mit Pentan. Der Rückstand des Pentanextraktes lieferte nach präp. DC (Kieselgel, Äther/Pentan 3 : 7) 28 mg (20%) **14** als farbloses Öl.

IR (CCl_4): 1725, 2610, 2840 und 2910 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\tau = 8.45$ (s, 6H), 8.17–7.37 (breites Signal, 7H), 0.34 (s, 1H).

Semicarbazon: Schmp. 140–141 °C (aus Methanol).

$C_{10}H_{17}N_3O$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 Gef. C 61.80 H 9.03

3-Acetyl-1-methyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (16): Die Ozonisierung von 138 mg **14** in 15 ml CCl_3F bei $-78^\circ C$ lieferte nach der üblichen Aufarbeitung 176 mg (95%) eines dünnschichtchromatographisch einheitlichen Öls.

IR (Film): 1080, 1130, 1160, 1175, 1205, 1710, 2935 und 3000 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\tau = 8.57$ (s, 3H), 8.33–7.53 (breites Signal, 5H), 7.93 (s, 3H), 7.10 (d, $J = 4$ Hz, 2H), 4.33 (s, 1H).

$C_9H_{14}O_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.23 H 7.54

1,3-Dimethyl-2,4,6-trioxadamantan (17): Reduktion des Ozonids **16** mit Triphenylphosphin in der mehrfach geschilderten Weise ergab **17** in 75proz. Ausb. Eine weitere Reinigung des Öls scheiterte an der zu geringen Menge, doch beweisen Analyse und Spektren die Konstitution.

IR (CCl_4): 810, 1010, 1090, 1260, 2960 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\tau = 8.68$ (s, 6H), 8.10 (d, $J = 4.5$ Hz, 6H), 7.53 (m, 1H), 4.78 (m, 1H).

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.68 H 8.17

4-Acetyl-1,2-dimethyl-1-cyclopenten (18) wurde analog wie das homologe Keton **6** durch Behandlung des Lithiumsalzes der 3,4-Dimethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure (**4**)⁴⁾ mit Methylithium in 60proz. Ausb. erhalten. Sdp. 48–49 °C/1 Torr.

IR (Film): 1710, 2840, 2920 und 2960 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.40$ (s, 6H), 7.90 (s, 3H), 7.53 (d, $J = 7$ Hz, 4H), 7.13–6.75 (breites Signal, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.50 H 10.35

Semicarbazon: Schmp. 173–174°C (aus Methanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 Gef. C 61.30 H 8.60

4-Trideuterioacetyl-4-deuterio-1,2-dimethyl-1-cyclopenten (**18-D**): Die Deuterierung von **18** erfolgte genau wie diejenige von **6**. — NMR (CCl_4): $\tau = 8.42$ (s, 6H), 7.53 (s, 4H); Signale bei $\tau = 7.90$ und 7.13–6.75 waren nicht zu erkennen.

5-Acetyl-1,4-dimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**21**): 138 mg **18** lieferten bei der Ozonisierung in 10 ml CCl_3F bei -78°C nach der üblichen Aufarbeitung 175 mg (94%) eines farblosen Öls. Dieses wurde auf einer Kieselgelplatte mit Äther/Pentan (3:7) in seine zwei *exo/endo*-isomeren Komponenten A und B zerlegt.

Komponente A: 105 mg (60%). — IR (Film): 1095, 1160, 1180, 1220, 1715, 2940, 3000 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.52$ (s, 3H), 8.47 (s, 3H), 7.88 (s, 3H), 7.50 (m, 3H), 7.23 (un aufgelöstes Dublett, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.30 H 7.45

Komponente B: 60 mg (34%). — IR (Film): 1110, 1155, 1175, 1715, 1940, 2995 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.55$ (s, 3H), 8.45 (s, 3H), 7.92 (s, 3H), 7.90–7.20 (breites Signal, 5H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.85 Gef. C 58.36 H 7.60

5-Acetyl-5-deuterio-4-trideuteriomethyl-1-methyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**21-D**): Die Ozonisierung von **18-D** unter gleichen Bedingungen wie die von **18** ergab ein Rohprodukt, in dessen NMR-Spektrum (CCl_4) die Methylsingulettts bei $\tau = 8.52$ (A) und 8.55 (B) verschwunden, die Singulettpaare für die 1-ständigen Methyl- und die Acetylgruppen dagegen in voller Stärke erhalten waren.

4-Acetyl-2,6-heptandion: 2stdg. Kochen von 186 mg **21** (Rohprodukt, Gemisch von A und B) mit 394 mg Triphenylphosphin in 10 ml Hexan ergab nach präp. DC auf Kieselgel (reiner Äther) 140 mg (82%) des Triketons als farbloses Öl.

IR (CHCl_3): 1150, 1350, 1700–1720, 1920, 3020 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 7.93$ (s, 6H), 7.83 (s, 3H), 7.40 (dd, 4H), 6.79 (mc, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.37 H 8.44

4-Benzoyl-1,2-dimethyl-1-cyclopenten (**22**): Die Darstellung erfolgte wie die von **18**, jedoch unter Verwendung von Phenyllithium. Das Rohprodukt wurde an einer Kieselgelsäule mit Äther/Pentan (1:20) chromatographiert und lieferte reines **22** vom Schmp. 28–29°C (aus Hexan) in 50proz. Ausb.

IR (Film): 1220, 1680, 2840, 2920, 2960 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 8.42$ (s, 6H), 7.39 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 6.10 (mc, 1H), 2.56 (mc, 3H), 2.08 (mc, 2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.25 H 7.71

Semicarbazon: Schmp. 169–171°C (aus Äthanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (229.3) Ber. C 70.00 H 7.44 Gef. C 70.23 H 7.39

Ozonisierung von **22**: 200 mg Keton **22** in 20 ml CCl_3F bei -78°C ergaben bei der Behandlung mit Ozon 240 mg (97%) Ozonidgemisch. Die Trennung geschah durch präp. DC mit Äther/Pentan (3:7).

3-Benzoyl-1,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (**24**): 1. Fraktion, 8.4 mg (3%), Schmp. 105–107°C (aus Hexan). — IR (CCl_4): 1150, 1165, 1180, 1230, 1270, 1680, 2940, 3000, 3060 cm^{-1} . —

NMR (CCl₄): τ = 8.33 (s, 6H), 8.06 (d, J = 8 Hz, 4H), 2.56 (mc, 3H), 2.08 (mc, 2H). Das Signal für 3-H verbirgt sich im Untergrund.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.44 H 6.30

5-exo(?)-Acetonyl-1-methyl-4-phenyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**25**): Fraktion 2, 200 mg (83%), Schmp. 73°C (aus Hexan). — IR (CCl₄): 1010, 1060, 1155, 1170, 1720, 2940, 3000, 3040, 3060 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ = 8.33 (s, 3H), 8.20 (s, 3H), 8.03–6.57 (breites Signal, 5H), 2.74 (Pseudosingulett, 5H).

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.60 H 6.55

5-endo(?)-Acetonyl-1-methyl-4-phenyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**25**): Fraktion 3, 15 mg (6%), farbloses Öl. — IR (CCl₄): 1015, 1160, 1170, 1225, 1720, 2940, 3000, 3040, 3060 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ = 8.37 (s, 3H), 7.93 (s, 3H), 7.77–6.53 (breites Signal, 5H), 2.56 (Pseudosingulett, 5H).

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.98 H 6.74

4-Benzoyl-2,6-heptandion: Aus obigem Ozonidgemisch durch Reduktion mit Triphenylphosphin in der schon beschriebenen Weise in 70proz. Ausb., Schmp. 48°C (Hexan). — IR (CCl₄): 690, 1360, 1685, 1720, 2900, 3060 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ = 7.97 (s, 6H), 7.37 (dd, 4H), 5.82 (mc, 1H), 2.56 (mc, 3H), 2.09 (mc, 2H).

C₁₄H₁₆O₃ (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 72.50 H 6.60

4-Acetonyl-2-hydroperoxy-2-methyltetrahydrofuran (**29**): 126 mg 4-Hydroxymethyl-1,2-dimethyl-1-cyclopenten (**26**)⁴⁾ ergaben bei der Ozonisierung in 10 ml CCl₃F bei -78°C 170 mg (97%) eines farblosen Öls mit folgenden Eigenschaften: IR (Film): 1010, 1030, 1150, 1170, 1380, 1710 (ss), 2880, 2940, 2990, 3360 (s, breite Bande) cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): Aus dem komplexen Spektrum heben sich hervor die Singulett bei τ = 8.50 (3H) und 7.87 (3H) sowie ein unaufgelöstes Dublett bei τ = 7.37 (2H).

C₈H₁₄O₄ (174.2) Ber. C 55.16 H 8.10 Gef. C 55.00 H 8.30

Die Substanz gibt in Eisessiglösung auf Zusatz von Bleitetraacetat eine starke Gasentwicklung.

(*4-Acetonyl-2-methyl-2-tetrahydrofuryl*) (*1-methyl-6,8-dinitro-1,2-dihydro-2-chinoly*) peroxid: Nach I. c.¹⁵⁾ wurde eine wäßr. Lösung von **29** mit einer solchen von 1-Methyl-6,8-dinitrochinoliniumchlorid versetzt. Im Eisschrank kristallisierte das gelbe Addukt aus. Nach Lösen in wenig Äther und vorsichtigem Zusatz von Pentan erhielt man ein gelbes Kristallpulver vom Schmp. 83°C. Die Substanz ist sehr empfindlich.

C₁₈H₂₁N₃O₈ (407.4) Ber. C 53.07 H 5.20 Gef. C 53.43 H 5.30

4-Acetonyl-1,2-diphenyl-1-cyclopenten (**30**)

1. *3,4-Diphenyl-3-cyclopentenylessigsäure*: 39 g Tosylat des 3,4-Diphenyl-3-cyclopenten-1-ols wurden mit einer Auflösung von 2.3 g Natrium in 500 ml absol. Äthanol und 16 g Malonsäurediäthylester 16 h unter Rückfluß gekocht. Man destillierte den größten Teil des Alkohols ab, gab Wasser zu und nahm in Äther auf. Das vom Äther befreite Rohprodukt wurde durch 2stdg. Kochen mit einer 10proz. Lösung von KOH in Äthanol verseift. Beim Abkühlen schied sich das Kaliumsalz der substituierten Malonsäure ab. Es wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure versetzt. Die durch übliche Aufarbeitung erhaltene substituierte Malonsäure wurde bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung auf 150–180°C erhitzt. Der Rückstand kristallisierte aus Toluol. Schmp. 160–162°C. Ausb. 18%, bezogen auf Tosylat.

IR (CHCl₃): 695, 1280, 1400, 1440, 1490, 1600, 1705 cm⁻¹ sowie eine breite Bande für die CO₂-H-Gruppe. — NMR (CDCl₃): τ = 2.82 (s, 10H), 6.65–7.55 (breite strukturlose Banden für 7H).

C₁₉H₁₈O₂ (278.3) Ber. C 81.98 H 6.52 Gef. C 82.10 H 6.69

2. **Keton 30**: Behandlung obiger Säure mit LiH, dann mit Methylolithium in Äther (wie für die Herstellung von **34** beschrieben, s. unten) ergab in wechselnder Ausb., im Durchschnitt 60%, **30** vom Schmp. 42–43°C (Methanol).

IR (CCl₄): 695, 1150, 1180, 1355, 1440, 1495, 1600, 1720, 2840, 2920, 3020, 3060 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): τ = 2.85 (s, 10H), 6.65–7.73 (unstrukturierte Banden, 7H), 7.93 (s, 3H).

C₂₀H₂₀O (276.4) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 87.02 H 7.40

Ozonisierung des Ketons 30: Das Rohprodukt der Ozonolyse von 552 mg **30** in 50 ml Essigester bei –78°C wurde durch präp. DC in zwei Fraktionen aufgetrennt:

1. **1-Methyl-3-phenacyl-5-phenyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (32)**: 400 mg (62%), Schmp. 64°C (Methanol). – IR (CCl₄): 690, 710, 1000, 1065, 1200, 1320, 1360, 1380, 1440, 1580, 1600, 1680, 2920, 2940, 3070 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): τ = 1.96 (mc, 2H), 2.58 (mc, 8H), 6.45 (d, J = 7 Hz, 2H), 7.21 (mc, 1H), 7.88 (mc, 4H), 8.45 (s, 3H).

C₂₀H₂₀O₄ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.12 H 6.10

2. **3-Acetyl-1,5-diphenyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (31)**: 150 mg (23%), Schmp. 91°C (Methanol). – IR (CCl₄): 690, 705, 860, 985, 1060, 1160, 1230, 1320, 1445, 1710, 2925, 3035, 3065 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): τ = 2.50 (mc, 10H), 6.88 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.47 (mc, 5H), 7.90 (s, 3H).

C₂₀H₂₀O₄ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 73.97 H 6.31

Die Reduktion beider Ozonide durch Kochen mit Triphenylphosphin in Hexan führte in fast quantitativer Ausb. zum Triketon **33**.

3-Phenacyl-1-phenyl-1,5-hexandion (33): Schmp. 70°C (Methanol). – IR (CCl₄): 690, 1000, 1150, 1175, 1215, 1270, 1290, 1355, 1400, 1445, 1580, 1600, 1687, 1716 sowie breite Banden von 2900–3060 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): τ = 2.22 (mc, 4H), 2.68 (mc, 6H), 6.93 (mc, 2H), 7.37 (mc, 4H), 7.95 (s, 3H). Das Signal für 1H liegt im Untergrund verborgen.

C₂₀H₂₀O₃ (308.4) Ber. C 77.90 H 6.54 Gef. C 77.73 H 6.70

4-Acetyl-1,2-diphenyl-1-cyclopenten (34)

1. **3,4-Diphenyl-3-cyclopenten-1-ol (5)^B** ergab in 80proz. Ausb. ein **Tosylat** vom Schmp. 103 bis 105°C (Methanol).

C₂₄H₂₂O₃S (390.4) Ber. C 73.83 H 5.68 Gef. C 74.00 H 5.82

2. 8.36 g des Tosylates wurden mit einer Lösung von 2.0 g NaCN in 100 ml DMSO 4 h bei 70°C verrührt. Ein Teil des Rohproduktes wurde durch DC an Kieselgel gereinigt und lieferte das **4-Cyan-1,2-diphenyl-1-cyclopenten** vom Schmp. 119–120°C (Methanol). – IR (CCl₄): Nitrilbande bei 2240 cm⁻¹.

C₁₈H₁₅N (245.3) Ber. C 88.13 H 6.16 Gef. C 88.05 H 6.23

3. Der größere Teil des Rohproduktes wurde mit KOH in Äthylenglycol 2 h bei 150°C hydrolysiert. Nach dem Ansäuern nahm man in CCl₄ auf und kristallisierte aus Methanol/Wasser. **3,4-Diphenyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure**, Schmp. 149–150°C, Ausb., bezogen auf Tosylat, 27%.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 82.00 H 6.26

4. Zur Überführung der Säure in das Keton **34** bereitete man zunächst durch 3stdg. Kochen mit der äquiv. Menge einer Suspension von Lithiumhydrid in Äther das Lithiumsalz und rührte sodann bei Raumtemp. 2 h mit der äquiv. Menge Methylolithium. Die Ausb. an **34** schwankte von Versuch zu Versuch zwischen 40 und 80%. Schmp. 54–55°C (Methanol).

IR (CCl₄): 695, 1155, 1350, 1440, 1490, 1600, 1715, 2845, 2920, 3020, 3055, 3080 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): τ = 2.88 (s, 10H), 6.85 (m, 5H), 7.85 (s, 3H).

C₁₉H₁₈O (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 86.81 H 7.00

endo/exo-4-Methyl-5-phenacyl-1-phenyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**36**): 262 mg des Ketons **34** ergaben bei der Ozonisierung in 30 ml Essigester bei -78°C ein Rohprodukt, das durch präp. DC an Kieselgel neben Spuren einer dritten Verbindung folgende beiden Fraktionen lieferte:

Fraktion 1, 140 mg (45%), Schmp. 94°C (Methanol). — IR (CCl_4): 690, 880, 910, 955, 1005, 1020, 1060, 1090, 1130, 1160, 1180, 1210, 1225, 1290, 1303, 1360, 1395, 1415, 1600, 1690, Bandengruppe bei $2860\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. — NMR (CCl_4): $\tau = 2.05$ (mc, 2H), 2.60 (mc, 8H), 6.68 (mc, 2H), 7.24 (mc, 2H), 7.90 (mc, 1H), 8.37 (s, 3H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (310.3) Ber. C 73.53 H 5.85 Gef. C 73.64 H 5.59

Fraktion 2, farbloses Öl. 130 mg (42%), — IR (CCl_4): 690, 875, 890, 900, 915, 945, 1000, 1015, 1060, 1100, 1180, 1210, 1225, 1255, 1285, 1300, 1320, 1360, 1395, 1415, 1450, 1585, 1600, 1690, Bandengruppe bei $2880\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. — NMR (CCl_4): $\tau = 2.08$ (mc, 2H), 2.60 (mc, 8H), 7.02 (mc, 5H), 8.38 (s, 3H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (310.3) Ber. C 73.53 H 5.85 Gef. C 73.41 H 5.85

3-Acetyl-1,5-diphenyl-1,5-pentandion: Die Reduktion des rohen Ozonids **36** mit Triphenylphosphin führte zum Triketon, das nur als zähes Öl erhalten wurde. Ausb. 95%. — IR (CCl_4): 690, 1005, 1165, 1185, 1215, 1280, 1360, 1455, 1585, 1600, 1695, 1720, breite Bande von 2920 bis 3070 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 2.07$ (mc, 4H), 2.54 (mc, 6H), 6.45 (t, $J = 6\text{ Hz}$, 1H), 6.74 (d, $J = 6\text{ Hz}$, 4H), 7.68 (s, 3H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (294.3) Ber. C 77.53 H 6.16 Gef. C 77.60 H 6.20

4-(3,4-Diphenyl-3-cyclopentenyl)-2-butanon (**37**)

1. *3,4-Diphenyl-3-cyclopentenyllessigsäure-methylester* wurde aus der freien Säure (s. o.) mit Diazomethan in quantitat. Ausb. erhalten. Schmp. $43\text{--}44^{\circ}\text{C}$ (Methanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.4) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.00 H 6.94

2. *1-(3,4-Diphenyl-3-cyclopentenyl)äthanol*: Die Reduktion des Esters mit LiAlH_4 in Äther führte quantitativ zum Alkohol vom Schmp. $54\text{--}55^{\circ}\text{C}$ (Methanol). Er wurde durch sein Tosylat, Schmp. $84\text{--}85^{\circ}\text{C}$ (Methanol) charakterisiert.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (418.5) Ber. C 74.62 H 6.26 Gef. C 74.90 H 6.12

3. *2-(3,4-Diphenyl-3-cyclopentenyl)propionitril*: Wie das entsprechende niedere Homologe (s. o.) aus dem Tosylat durch Umsetzung mit Natriumcyanid in DMSO, Schmp. 87°C (Methanol). Ausb. 85%. — IR (CCl_4): Nitrilbande 2240 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ (273.4) Ber. C 87.87 H 7.01 Gef. C 88.00 H 7.22

4. Äquivalente Mengen Nitril und Methylithium kochte man in Ätherlösung 16 h unter Rückfluß. Man versetzte mit Wasser und verd. Schwefelsäure, vertrieb den Äther und erwärmte unter Rühren 1 h auf 90°C . Das Keton **37** wurde in Äther aufgenommen und durch präp. DC gereinigt. Schmp. $37\text{--}38^{\circ}\text{C}$ (Methanol/Pentan), Ausb. 70%.

IR (CCl_4): 695, 860, 910, 1030, 1065, 1165, 1235, 1360, 1445, 1500, 1600, 1720, 2840, 2930, 3020, 3060, 3080 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 2.88$ (scharfes Signal, 10H), 6.88–7.77 (strukturlose Banden, 7H), 7.98 (s, 3H), 8.22 (mc, 2H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$ (290.4) Ber. C 86.85 H 7.64 Gef. C 86.58 H 7.58

4-(1,5-Diphenyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan-3-yl)-2-butanon (**39**): 290 mg **37** lieferten nach der Ozonisierung in 30 ml Essigester bei -78°C und Aufarbeitung durch präp. DC neben unidentifizierten Polymeren 235 mg (70%) **39** als nicht kristallisierendes Öl.

IR (CCl₄): 690, 985, 1100, 1125, 1155, 1230, 1315, 1355, 1370, 1450, 1720, 2920, 2950, 3040, 3060 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ = 2.30–3.03 (m, 10H), 7.37–7.88 (m, 5H), 8.02 (s, 3H), 8.08–8.67 (m, 4H).

C₂₁H₂₂O₄ (338.4) Ber. C 74.53 H 6.55 Gef. C 74.80 H 6.50

3-Phenacyl-1-phenyl-1,6-heptandion: Die Triphenylphosphinreduktion von **39** lieferte das Triketon als zähes, nicht kristallisierendes Öl. Ausb. 90%.

IR (CCl₄): 685, 1000, 1180, 1215, 1285, 1360, 1450, 1580, 1600, 1685 (ss), 1720 (ss), 2920, 3060 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ = 2.09 (mc, 4H), 2.60 (mc, 6H), 6.87–7.17 (Quasi-Dublett, 4H), 7.17–7.77 (m, 2H), 8.00 (s, 3H), 8.30 (mc, 3H).

C₂₁H₂₂O₃ (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 Gef. C 78.27 H 6.98

[457/74]