

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XXIX¹⁾

2,2,5,5-Tetrakis(tosyloxymethyl)cyclopentanon und 2,2,6,6-Tetrakis(tosyloxymethyl)cyclohexanon

Klaus Gerner, Helga Marschall* und Peter Weyerstahl

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 19. März 1975

Bei der Umsetzung des Tetratosylats **10** mit Alkoholaten erhält man ein Gemisch aus den Olefin-carbonsäuren bzw. -estern **11**, **16**, **18**, **20**. Hauptprodukte sind die Diencarbonsäure **16** bzw. deren Folgeprodukt **18**. Unter gleichen Bedingungen werden aus dem Tetratosylat **14** nur die zu **16**, **18** und **20** homologen Säuren **17**, **19** und **21** isoliert. Nach kürzerer Reaktionszeit konnte als Zwischenprodukt ein Ditosylat **24a** isoliert werden. Dieses reagiert mit Natriummethylat zum Spiroacetal **28**, das beim Erhitzen den Enoläther **22a** liefert.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative Substituents in the β -Position, XXIX¹⁾

2,2,5,5-Tetrakis(tosyloxymethyl)cyclopentanone and 2,2,6,6-Tetrakis(tosyloxymethyl)cyclohexanone

Alkoxides react with the tetratosylate **10** to give a mixture of olefinic carboxylic acids or esters **11**, **16**, **18**, **20**. Main products are the dienoic acid **16** or their subsequent product **18**. Applying the same conditions to the tetratosylate **14** only the acids **17**, **19**, and **21**, homologues of **16**, **18**, and **20**, were isolated. Less reaction time leads to an intermediate ditosylate **24a**. This reacts with sodium methoxide to give the spiro acetal **28**. After heating of **28** the enol ether **22a** was isolated.

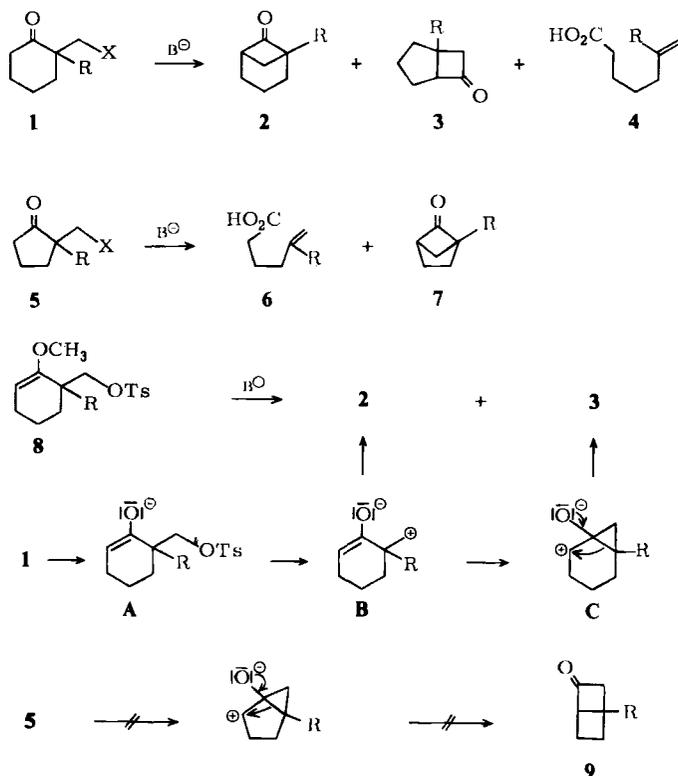
Bei der Solvolyse von 2-(Tosyloxymethyl)- und 2-(Halogenmethyl)cyclohexanonen **1** (X = OTs, Br, Cl) wurden als Hauptprodukte die Bicycloheptanone **2** und **3** gefunden²⁾. Das Fragmentierungsprodukt, die 6-Alkyl-6-heptensäure **4**, wurde gar nicht oder nur zu wenigen Prozenten isoliert^{2e,f)}.

Dagegen wurde bei der Solvolyse von Cyclopentanonderivaten **5** (X = OMs oder OTs) überwiegender Fragmentierung zur Carbonsäure **6** und nur zu 5–10% S_Ni-Substitution zum Cyclo-

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: K.-D. Klinkmüller, H. Marschall und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 203 (1975).

²⁾ ^{2a)} E. Wenkert, P. Bakuzis, R. J. Baumgarten, C. L. Leicht und H. P. Schenk, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3208 (1971). — ^{2b)} E. Wenkert, P. Bakuzis, R. J. Baumgarten, D. Dodrell, P. W. Jeffs, C. L. Leicht, R. A. Mueller und A. Yoshikoshi, ebenda 92, 1617 (1970). — ^{2c)} K. B. Wiberg und G. W. Klein, Tetrahedron Lett. 1963, 1043. — ^{2d)} Y. Tsuda, T. Tanno, U. Ukai und K. Isobe, ebenda 1971, 2009. — ^{2e)} S. Julia und C. Gueremy, Bull. Soc. Chim. France 1965, 2994. — ^{2f)} H. Marschall, Chem. Ber. 105, 541 (1972). — ^{2g)} G. P. Pollini, A. Barco, C. Patri und G. De Giulii, Farmaco Ed. Sci. 21, 850 (1966) [C. A. 66, 65 167 s (1967)]. — ^{2h)} R. H. Bisceglia und C. J. Cheer, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 165. — ²ⁱ⁾ S. Wolff und W. C. Agosta, ebenda 1973, 771.

butanon 7 beobachtet³⁾. Mit der Isolierung der Bicycloheptanone **2** und **3** bei der Solvolyse von Enoläthern **8** wurde bewiesen, daß das Enolat-Anion **A** bei der Umsetzung der entsprechenden Ketone **1** die reaktive Spezies ist^{2a, 4)}.



Das nach Abspaltung der Tosyloxygruppe entstehende Homoallyl-Kation **B** kann nun einerseits direkt durch $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution **2** liefern, oder es findet Umlagerung über ein Cyclopropylcarbinyl-Kation **C** zum Bicyclo[3.2.0]heptan-System **3** statt. Das Cyclopentanonderivat **5** würde bei der Umlagerung ein stark gespanntes Bicyclo[2.2.0]hexan **9** liefern, daher weicht **5** zur Fragmentierungsreaktion aus.

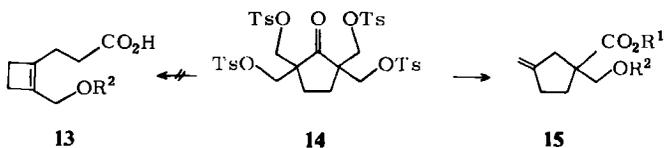
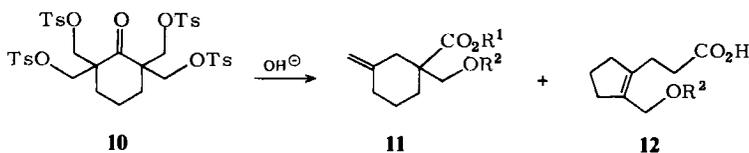
Bei der Solvolyse des nicht enolisierbaren Tetratosylats **10** mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhielten wir als Hauptprodukte zwei Carbonsäuren **11** ($\text{R}^1 = \text{H}$) und **12**⁵⁾. Dabei formulierten wir als Zwischenstufen Tosylate des Typs **2** und **3** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$), d. h. daß die Primärreaktion wie bei **1** abläuft.

Bei der Umsetzung des entsprechenden Cyclopentanonderivates **14** sollte also, in Analogie zu **5**, die zu **11** homologe Säure **15** ($\text{R}^1 = \text{H}$) (über **7**, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$ entstehend) nur als Nebenprodukt, die Säure **13** (über **9**, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$ entstehend) gar nicht gefunden werden.

³⁾ ^{3a)} A. Eschenmoser und A. Frey, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1660 (1952). — ^{3b)} W. H. Brown, Ph. D. Thesis, Columbia Univ. 1959, zit. in *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1995 (1966). — ^{3c)} H. Gerdes, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1975.

⁴⁾ W. Kirmse und J. Alberti, *Chem. Ber.* **106**, 236 (1973).

⁵⁾ F. Nerdel, D. Frank, W. Metasch, K. Gerner und H. Marschall, *Tetrahedron* **26**, 1589 (1970).



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
11 a, 15 a	CH ₃	H	11 c	CH ₃	C(CH ₃) ₃
11 b, 15 b	CH ₃	CH ₃	15 c	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃

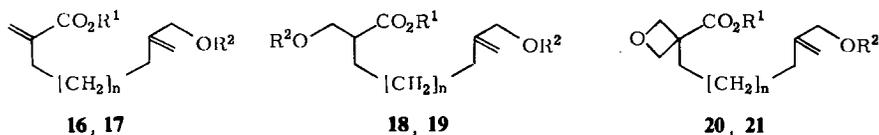
Durch Aldolreaktion von Cyclopentanon mit Formaldehyd und anschließende Tosylierung haben wir **14** dargestellt und mit wäßrig-methanolischer Natronlauge erhitzt. Wir erhielten ein Säuregemisch, das nach Veresterung mit Diazomethan durch präparative Gaschromatographie getrennt wurde. Neben **15b** isolierten wir zwei weitere Ester **17a** und **19a**.

Dagegen konnten bei der Umsetzung von **10** bzw. **14** mit Natronlauge in Dioxan neben viel Harz nur die Säuren **11** (R¹, R² = H)⁵⁾ bzw. **15** (R¹, R² = H) gefunden werden.

Da wir annahmen, daß bei Verwendung von Alkoholaten eine bestimmte Fragmentierungsrichtung bevorzugt würde, haben wir **10** und **14** auch mit Natriummethylat in Methanol bzw. -äthylat in Äthanol umgesetzt. Aus **10** erhielten wir neben wenig **11** drei verschiedene Carbonsäuren⁶⁾ bzw. deren Ester **16**, **18** und **20**.

Die Umsetzung von **14** lieferte **17** und **19** sowie die Oxetancarbonsäure **21**.

Bei der Reaktion von **10** bzw. **14** mit Kalium-*tert*-butylat konnten neben 1–4% **11c** bzw. **15c** nur die Dimethylen-carbonsäureester **16d**, **e** bzw. **17d**, **e** isoliert werden. Daraus kann man schließen, daß **18** bzw. **19** erst in einer Sekundärreaktion aus **16** bzw. **17** durch

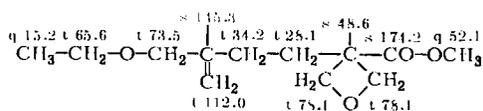
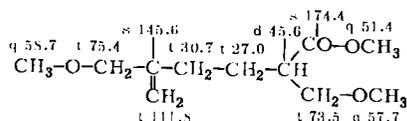
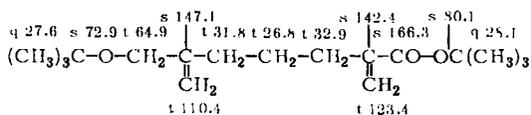


	n	R ¹	R ²	n	
16 a, 18 a, 20 a	1	CH ₃	CH ₃	0	17 a, 19 a, 21 a
16 b, 18 b, 20 b	1	CH ₃	C ₂ H ₅	0	17 b, 19 b, 21 b
		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	17 c, 19 c,
16 d	1	CH ₃	C(CH ₃) ₃	0	17 d
16 e	1	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	0	17 e

⁶⁾ J. F. Bunnett, M. M. Robinson und F. C. Pennington, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2378 (1950): beim Arbeiten in wasserfreiem Medium können Carbonsäuren auftreten. Beim Erwärmen von Benzoesäure-methylester mit Na-Methylat in absol. Methanol wurden Benzoesäure und Dimethyläther erhalten.

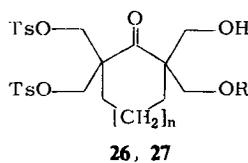
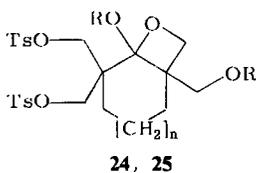
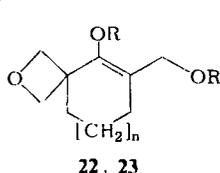
Alkoholaddition entstehen. Dies wurde bewiesen, indem **17b** mit Äthanol erhitzt und **19b** erhalten wurde.

Zum Strukturbeweis wurden außer den $^1\text{H-NMR}$ - und den IR-Daten der Solvolysenprodukte die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren⁷⁾ dreier typischer Vertreter **16e**, **19a** und **21b** aufgenommen.

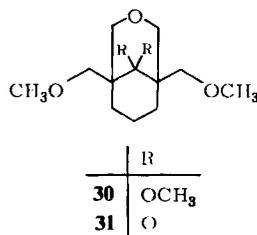
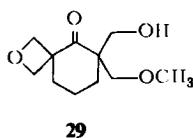
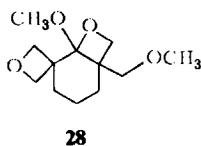


Bei der präparativ-gaschromatographischen Trennung des Neutralteils der Methylat- und Äthylatansätze von **10** bzw. **14** wurden neben den Carbonsäureestern die Enoläther **22** bzw. **23** isoliert.

Erhitzt man **10** bzw. **14** statt 30 Stunden nur 10 Stunden mit Natriummethylat, so findet man im Neutralteil als Hauptprodukt das Tosylat **24a** bzw. **25a**. Beim Versuch der Umkristallisation bzw. schon nach mehrtägigem Stehenlassen an der Luft hydrolysierten diese Acetale zu den Ketosylaten **26a** bzw. **27a**.



	n	R	n	
22a, 24a, 26a	1	CH ₃	0	23a, 25a, 27a
22b, 24b, 26b	1	C ₂ H ₅	0	23b, 25b, 27b



⁷⁾ Für die Messung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Varian CFT-20, in CDCl_3) danken wir Herrn Dr. R. Zeisberg.

Wird **24a** erneut mit Natriummethylat erwärmt, so erhält man nach NMR-Spektrum überwiegend das Spiroacetal **28** und als Nebenprodukt das Acetal **30**. Bei der Säulen-chromatographie des Gemischs wird **30** rein isoliert und seine Struktur durch Reaktion zum bereits bekannten Keton **31**⁵⁾ bewiesen. **28** ist nicht stabil, nur das Hydrolyseprodukt **29** kann eluiert werden. Beim Erhitzen von **28** auf 200–240 °C wird Formaldehyd abgespalten und der bereits bekannte Enoläther **22a**⁵⁾ gebildet⁸⁾.

Die Oxetane **20–25**, **28** und **29** können in den NMR-Spektren aller Rohprodukte deutlich erkannt werden, da sie charakteristische AB-Spektren im Bereich $\tau = 5–6$ ($J_{AB} = 5–6$ Hz) zeigen. Bei den Spiroverbindungen **20–23**, **28** und **29** sind jeweils zwei Protonen nach tieferem Feld verschoben, da sie sich, wie am Dreiding-Modell ersichtlich, benachbart zur Carbonylgruppe (**20**, **29**) bzw. zur Acetalgruppierung (**28**) befinden.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der Oxetanprotonen in den Cyclohexanderivaten **20a**, **22a**, **24a**, **28** und **29** (in CCl₄)

				
	τ	J [Hz]	τ	J [Hz]
20a	5.28, 5.74	6.0		
22a ⁵⁾	5.22, 5.89	5.5		
29	5.03, 5.85	5.5		
	5.29, 5.96	5.5		
28	5.35, 5.97	5.5	5.74, 5.95	6.0
	5.45, 5.98	5.5		
24a (in CDCl ₃)			5.73, 6.08	5.5

Zum Mechanismus

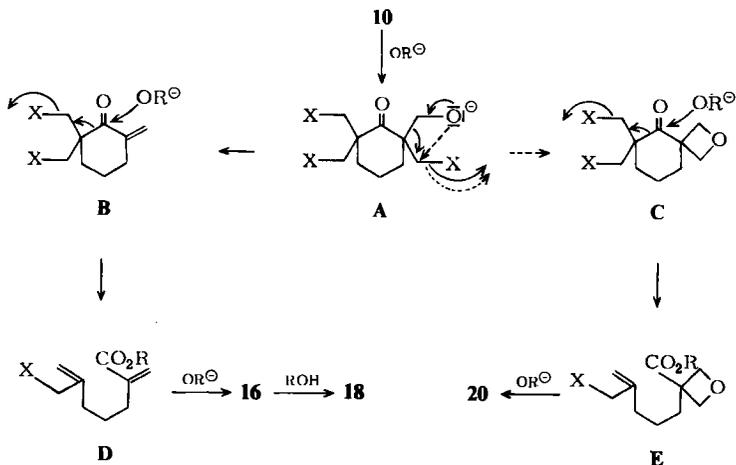
Der erste Schritt bei der Solvolysereaktion von **10** dürfte eine bereits von anderen Autoren⁹⁾ an sterisch stark gehinderten Tosylaten, z. B. Neopentyltosylat^{9a)} beobachtete O–S-Spaltung zu **A** sein. Das entstandene Anion ist mit den 2,2-Dialkyl-3-brom-1-propanolat-Anionen vergleichbar, aus denen durch S_Ni-Reaktion einerseits Oxetane, andererseits durch *Grob*-Fragmentierung Olefine gebildet wurden¹⁰⁾.

In gleicher Weise liefert **A** das Olefin **B** sowie das Oxetan **C**, beide fragmentieren zu den Allyltosylaten **D** bzw. **E**, deren Substitution durch das Alkoholat-Anion zu **16** bzw. **20** führt. Als α,β -ungesättigter Ester addiert **16** leicht primäre Alkohole (\rightarrow **18**). **11** kann aus **B** über das Enolat **F** und das Bicyclo[3.1.1]heptan **G**, sowie dessen Fragmentierung entstehen.

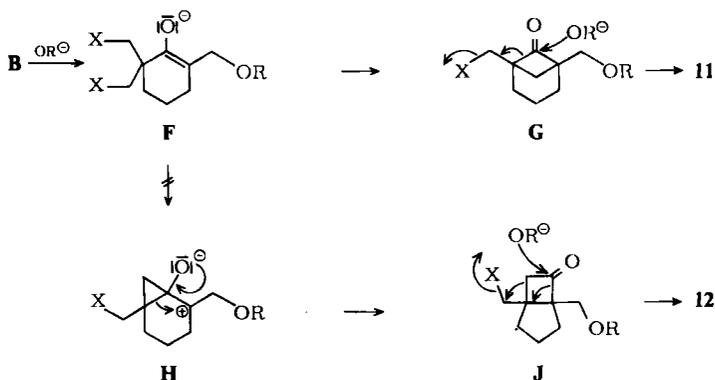
⁸⁾ Vgl. die Bildung von 2-Alkoxyoxetanen aus β -(Tosyloxy)aldehyden und deren Zerfall zu Enoläthern: F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **101**, 1850 (1968).

⁹⁾ ^{9a)} F. G. Bordwell, B. M. Pitt und M. Knell, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5004 (1951). – ^{9b)} W. Hückel und M. Hanack, Angew. Chem. **79**, 555 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 534 (1967). – ^{9c)} P. G. Gassman, J. M. Hornback und J. M. Pascone, Tetrahedron Lett. **1971**, 1425.

¹⁰⁾ S. Searles, R. Nickerson und W. Witsiepe, J. Org. Chem. **24**, 1839 (1959).

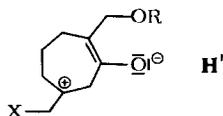


X = OTs



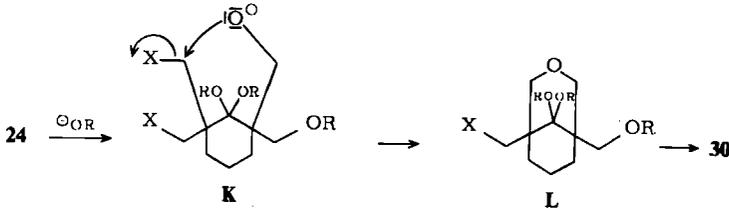
Ganz analog läßt sich die Bildung von 15, 17 und 21 aus 14 formulieren. – Der in wäßrigem Medium beschrittene Weg über das Cyclopropanolat H¹¹⁾ und das Bicyclo[3.2.0]heptan-System J zu 12 wird bei der Reaktion mit Alkoholat nicht gefunden. Damit im Einklang steht eine Beobachtung von *Wenkert*, der bei der Solvolyse von 1 (R = CH₃, X = OTs) mit Natronlauge/Dioxan ein 4:5-Gemisch aus 2 und 3 erhielt^{2a)}. Bei der Umsetzung mit *tert*-Butylat wurde dagegen die Bildung des Bicyclo[3.2.0]heptans 3 drastisch verringert (2:3 als 95:4-Gemisch)^{2b)}.

¹¹⁾ Seinerzeit⁵⁾ noch als Cycloheptyl-Zwitterion H' formuliert:



Dies ist jedoch nach Untersuchungen von *Wenkert*^{2a)} unwahrscheinlich.

Aus dem Alkoxyoxetan **24** kann einerseits durch S_N1 -Reaktion der geminalen Tosyloxymethylgruppen das Spiro-bisoxetan **28** entstehen, andererseits kann ein Alkoholat-Anion das Vierring-Acetal nucleophil öffnen (\rightarrow **K**), **K** reagiert wiederum intramolekular zum 3-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-System **L**.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR- und NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, in CCl_4 aufgenommen.

Apparative Ausrüstung: PE 257 und 225, Varian A-60 D und HA-100 (TMS als innerer Standard), Perkin-Elmer Fraktometer HF-6 (analyt. GC, Golaysäule 2 G 27, Trägergas N_2), Wilkens Autoprep A-700 (PGC, 20 ft \times 3/8 inch SE-30-Säule, Trägergas H_2), Büchi-Schmelzpunktsapparatur (Schmp. unkorrigiert). – Die Sdpp. geben die Badtemp. bei Kugelrohrdestillation an. – Zur Säulenchromatographie (SC) wurde Kieselgel (Korngröße 0.15–0.30 mm, desaktiviert mit 5% Wasser) verwendet. Eluiert wurde mit Benzin (30–60°C)/Äther-Gemischen (1:1 bis 6:4).

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

2,2,6,6-Tetrakis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (**10**): Darstellung nach l. c.⁵⁾

2,2,5,5-Tetrakis(tosyloxymethyl)cyclopentanon (**14**): Darstellung analog **10**^{5,12)}. Schmp. 138°C (Lit.¹²⁾ 135–136°C). – NMR ($CDCl_3$): τ = 6.19, 6.10 (AB-Spektrum, J = 10 Hz, 4 CH_2OTs), 8.11 (mc, CH_2-CH_2).

Fragmentierungsreaktionen von **10** bzw. **14**

Allgemeine Durchführung: 0.05 mol **10** bzw. **14** werden mit einer Lösung von 0.3 mol Natrium bzw. Kalium in 250 ml absol. Methanol, Äthanol bzw. *tert*-Butylalkohol unter N_2 10–90 h unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, das ausgefallene Na- bzw. K-Tosylat abgesaugt, die Lösung eingengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und 3 mal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte werden mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Vom *Neutralteil* werden am Kugelrohr (bis 90°C/0.01 Torr) die niedrigsiedenden Anteile abdestilliert und das Destillat durch PGC getrennt.

Die wäbr. Phase wird unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert, 3 mal ausgeäthert, die Extrakte über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Der *Säureteil* wird mit äther. CH_2N_2 -Lösung verestert, am Kugelrohr destilliert und durch PGC oder SC getrennt.

Die Analysen-, NMR- und IR-Daten der Verbindungen **11**, **15**–**21** sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

¹²⁾ P. Lervierend und J.-M. Conia, Bull. Soc. Chim. France 1966, 116.

Tab. 2. Analysen-, NMR- und IR-Daten der Carbonsäureester 11, 15 – 21

Nr.	Name	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Daten τ, J [Hz]	IR-Daten [cm ⁻¹]
11b ⁵⁾	1-Methoxymethyl-3-methylen-1-cyclohexancarbonsäuremethyl ester			5.35 (mc) = CH ₂ , 6.40 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.65 (s) CH ₂ O, 6.75 (s) OCH ₃	3065, 1650, 895 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R)
11c	1-tert-Butoxymethyl-3-methylen-1-cyclohexancarbonsäuremethyl ester	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 10.07 Gef. 69.76 9.90	5.41 (mc) = CH ₂ , 6.43 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.70 (s) CH ₂ O, 8.89 (s) C(CH ₃) ₃ , 7.5–8.6 (m, 4CH ₃)	3070, 1650, 890 (=CH ₂), 1730 (CO ₂ R)
15a	1-Hydroxymethyl-3-methylen-1-cyclopentancarbonsäuremethyl ester	C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2)	Ber. 63.51 8.29 Gef. 63.68 8.28	5.12 (mc) = CH ₂ , 6.27 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.39 (s) CH ₂ O, 7.2–8.2 (m, 3CH ₂ + OH) (CDCl ₃ , 100 MHz)	3540 (br. OH), 3070, 1650, 880 (=CH ₂), 1725 (CO ₂ R)
15b	1-Methoxymethyl-3-methylen-1-cyclopentancarbonsäuremethyl ester	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 64.72 8.78	5.26 (mc) = CH ₂ , 6.42 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.67 (s) CH ₂ O, 6.78 (s) OCH ₃ , 7.6–8.6 (m, 3CH ₂)	3070, 1660, 895 (=CH ₂), 1740 (CO ₂ R)
16a	7-Methoxy-2,6-dimethylenheptansäure-methyl ester	C ₁₁ H ₁₈ O ₃ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.47 8.99	3.97, 4.55 (mc) CH ₂ = C–CO ₂ R, 5.10, 5.18 (mc) = CH ₂ , 6.26 (s, br) CH ₂ O, 6.33 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.78 (s) OCH ₃ , 7.5–8.7 (m, 3CH ₂)	3070, 1630, 945, 905 (=CH ₂), 1720 (CO ₂ R)
16b	7-Äthoxy-2,6-dimethylenheptansäure-methyl ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ (212.3)	Ber. 67.89 9.50 Gef. 68.10 9.49	3.98, 4.55 (mc) CH ₂ = C–CO ₂ R, 5.10, 5.20 (mc) = CH ₂ , 6.23 (s, br) CH ₂ O, 6.33 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.64 (q), 8.87 (t, J = 7) OC ₂ H ₅ , 7.5–8.7 (m, 3CH ₂)	3070, 1630, 940, 900 (=CH ₂), 1720 (CO ₂ R)
16d	7-tert-Butoxy-2,6-dimethylenheptansäure-methyl ester	C ₁₄ H ₂₄ O ₃ (240.3)	Ber. 69.96 10.07 Gef. 69.63 10.15	3.94, 4.53 (mc) CH ₂ = C–CO ₂ R, 5.05, 5.23 (mc) = CH ₂ , 6.25 (s, br) CH ₂ O, 6.31 (s) CO ₂ CH ₃ , 8.83 (s) OC(CH ₃) ₃ , 7.5–8.6 (m, 3CH ₂)	3070, 1640, 945, 900 (=CH ₂), 1720 (CO ₂ R)
16e	7-tert-Butoxy-2,6-dimethylenheptansäure-tert-butylester	C ₁₇ H ₃₀ O ₃ (282.4)	Ber. 72.30 10.71 Gef. 72.51 10.85	4.08, 4.64 (mc) CH ₂ = C–CO ₂ R, 5.10, 5.27 (mc) = CH ₂ , 6.27 (s, br) CH ₂ O, 8.56 (s) CO ₂ C(CH ₃) ₃ , 8.84 (s) OC(CH ₃) ₃ , 7.5–8.6 (m, 3CH ₂)	3070, 1640, 940, 900 (=CH ₂), 1710 (CO ₂ R)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Daten τ, J [Hz]	IR-Daten [cm^{-1}]
17a	6-Methoxy-2,5-dimethylenhexansäure-methylester	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.34 8.78	3.97, 4.53 (mc) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$, 5.08, 5.17 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.24 (s, br) CH_2O , 6.32 (s) CO_2CH_3 , 6.78 (s) OCH_3 , 7.70 (mc, 2 CH_2)	3070, 1625, 930, 905 ($=\text{CH}_2$), 1720 (CO_2R)
17b	6-Äthoxy-2,5-dimethylenhexansäure-methylester	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198.3)	Ber. 66.64 9.15 Gef. 66.17 8.96	3.93, 4.50 (mc) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$, 5.04, 5.16 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.17 (s, br) CH_2O , 6.29 (s) CO_2CH_3 , 6.61 (q), 8.83 (t, $J = 7$) OC_2H_5 , 7.68 (mc, 2 CH_2)	3070, 1630, 940, 905 ($=\text{CH}_2$), 1715 (CO_2R)
17c	6-Äthoxy-2,5-dimethylenhexansäure-äthylester	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3)	Ber. 67.89 9.50 Gef. 67.53 9.37	3.87, 4.38 (mc) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$, 4.97, 5.10 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.08 (s, br) CH_2O , 5.79 (q), 8.70 (t, $J = 7$) $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 6.54 (q), 8.79 (t, $J = 7$) OC_2H_5 , 7.65 (mc, 2 CH_2)	3070, 1630, 940, 905 ($=\text{CH}_2$), 1715 (CO_2R)
17d	6- <i>tert</i> -Butoxy-2,5-dimethylenhexansäure-methylester	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3)	Ber. 68.99 9.80 Gef. 68.67 9.75	3.93, 4.51 (mc) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$, 5.05, 5.24 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.23 (s, br) OCH_2 , 6.30 (s) CO_2CH_3 , 8.84 (s) $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, 7.70 (mc, 2 CH_2)	3070, 1630, 940, 900 ($=\text{CH}_2$), 1720 (CO_2R)
17e	6- <i>tert</i> -Butoxy-2,5-dimethylenhexansäure- <i>tert</i> -butylester	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (268.4)	Ber. 71.60 10.52 Gef. 71.22 10.58	4.03, 4.61 (mc) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{R}$, 5.07, 5.24 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.23 (s, br) CH_2O , 8.53 (s) $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 8.82 (s) $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, 7.70 (mc, 2 CH_2)	3070, 1630, 940 ($=\text{CH}_2$), 1710 (CO_2R)
18a	7-Methoxy-2-methoxymethyl-6-methylenheptansäure-methylester	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (230.3)	Ber. 62.58 9.63 Gef. 62.85 9.67	5.10, 5.20 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.27 (s, br) CH_2O , 6.40 (s) CO_2CH_3 , 6.3-6.7 (m) CH_2O , 6.77 (s), 6.80 (s) 2 OCH_3 , 7.45 (mc) CHCO_2R , 7.5-8.7 (m, 3 CH_2)	3070, 1640, 905 ($=\text{CH}_2$), 1735 (CO_2R)
18b	7-Äthoxy-2-äthoxymethyl-6-methylenheptansäure-methylester	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (258.4)	Ber. 65.08 10.14 Gef. 65.23 9.94	5.08, 5.18 (mc) $=\text{CH}_2$, 6.20 (s, br) CH_2O , 6.38 (s) CO_2CH_3 , 6.60 (q), 6.63 (q), 8.85 (t), 8.87 (t, $J = 7$) 2 OC_2H_5 , 7.5-8.6 (m, 3 CH_2 + CH)	3070, 1645, 910 ($=\text{CH}_2$), 1735 (CO_2R)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H	NMR-Daten τ, J [Hz]	IR-Daten [cm ⁻¹]
19a	6-Methoxy-2-methoxymethyl-5-methylenhexansäuremethyl-ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₄ (216.3)	Ber. 61.09 9.32 Gef. 60.60 9.29	5.10, 5.18 (mc) = CH ₂ , 6.27 (s, br) CH ₂ O, 6.40 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.3–6.7 (m) CH ₂ O, 6.76 (s), 6.80 (s) 2OCH ₃ , 7.47 (mc) >CHCO ₂ R, 7.8–8.5 (m, 2CH ₂)	3070, 1645, 905 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R)
19b	6-Äthoxy-2-äthoxymethyl-5-methylenhexansäuremethyl-ester	C ₁₃ H ₂₄ O ₄ (244.3)	Ber. 63.91 9.90 Gef. 63.68 9.92	5.06, 5.17 (mc) = CH ₂ , 6.20 (s, br) CH ₂ O, 6.36 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.59 (q), 6.62 (q), 8.83 (t), 8.85 (t, J = 6.5) 2OC ₂ H ₅ , 6.3–6.7 (m) CH ₂ O, 7.43 (mc) >CH–CO ₂ R, 7.8–8.5 (m, 2CH ₂)	3070, 1645, 905 (=CH ₂), 1740 (CO ₂ R)
19c	6-Äthoxy-2-äthoxymethyl-5-methylenhexansäure-äthylester	C ₁₄ H ₂₆ O ₄ (258.4)	Ber. 65.08 10.14 Gef. 65.42 10.02	5.05, 5.16 (mc) = CH ₂ , 5.88 (q), 8.72 (t, J = 7) CO ₂ C ₂ H ₅ , 6.17 (s, br) CH ₂ O, 6.57 (q), 6.60 (q), 8.83 (t), 8.85 (t, J = 7) 2OC ₂ H ₅ , 6.3–6.7 (m) CH ₂ O, 7.2–8.5 (m, 2CH ₂ + CH)	3070, 1630, 905 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R)
20a	3-(5-Methoxy-4-methylenpentyl)-3-oxetancarbonsäuremethyl-ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.86 8.74	5.10, 5.20 (mc) = CH ₂ , 5.28, 5.74 (AB-Spektrum, J = 6 Hz) Oxetan, 6.28 (s, br) CH ₂ O, 6.33 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.80 (s) OCH ₃ , 7.8–8.2 (m, 2CH ₂), 8.4–8.8 (m, CH ₂)	3070, 1645, 905 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R), 985 (Oxetan)
20b	3-(5-Äthoxy-4-methylenpentyl)-3-oxetancarbonsäuremethyl-ester	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ (242.3)	Ber. 64.44 9.15 Gef. 64.01 9.02	5.06, 5.16 (mc) = CH ₂ , 5.23, 5.69 (AB-Spektrum, J = 6 Hz) Oxetan, 6.18 (s, br) CH ₂ O, 6.28 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.60 (q), 8.83 (t, J = 7 Hz) OC ₂ H ₅ , 7.8–8.2 (m, 2CH ₂), 8.4–8.8 (m, CH ₂)	3070, 1650, 905 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R), 990 (Oxetan)
21a	3-(4-Methoxy-3-methylenbutyl)-3-oxetancarbonsäuremethyl-ester	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ (214.3)	Ber. 61.66 8.47 Gef. 61.44 8.69	5.08, 5.17 (mc) = CH ₂ , 5.26, 5.72 (AB-Spektrum, J = 6) Oxetan, 6.23 (s, br) CH ₂ O, 6.30 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.78 (s) OCH ₃ , 8.00 (mc, 2CH ₂)	3070, 1645, 905 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R), 985 (Oxetan)
21b	3-(4-Äthoxy-3-methylenbutyl)-3-oxetancarbonsäuremethyl-ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228.3)	Ber. 63.13 8.83 Gef. 62.91 8.86	5.06, 5.17 (mc) = CH ₂ , 5.25, 5.70 (AB-Spektrum, J = 6) Oxetan, 6.18 (s, br) CH ₂ O, 6.29 (s) CO ₂ CH ₃ , 6.61 (q), 8.84 (t, J = 7) OC ₂ H ₅ , 7.98 (mc, 2CH ₂)	3070, 1650, 905 (=CH ₂), 1735 (CO ₂ R), 990 (Oxetan)

Tab. 3. Produktverteilung bei der Solvolyse der Tosylate **10** und **14***¹

Reaktion von 10 mit	Dauer [h]	Produktverteilung (%)						Oxirane
		Säuren und Ester						
KOC(CH ₃) ₃	12	11c (2)	16e (30)	16d (7)				
	60	11c (2)	16e (41)	16d (10)				
NaOC ₂ H ₅	10		16b (14)	18b (6)	20b (5)	24b (13)		
	24		16b (7)	18b (8)		22b (9)		
NaOCH ₃	10	11b (1)	16a (2)	18a (10)	20a (3)	24a (25)		
	30	11b (4)	16a (2)	18a (17)	20a (5)			
NaOH Methanol/ Wasser ⁵⁾	100	11b (42)	12 (19)					
NaOH Dioxan/ Wasser ⁵⁾	100	11a (44)						

Reaktion von 14 mit								
KOC(CH ₃) ₃	14	15c (1)	17e (6)	17d (60)				
	90	15c (4)	17e (31)	17d (25)				
NaOC ₂ H ₅	10		17c (8)	17b (3)	19c (12)	19b (4)	21b (10) 25b (7)	
	24		17c (2)	17b (12)	19c (5)	19b (20)	21b (4) 23b (17)	
NaOCH ₃	10		17a (1)		19a (18)		21a (8) 25a (20)	
	30		17a (12)		19a (16)		21a (3) 23a (7)	
NaOH Methanol/ Wasser	24	15b (10)	17a (21)	19a (3)				
NaOH Dioxan/ Wasser	10	15a (3)						

*¹) Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Reaktionen von **10**

mit Kalium-*tert*-butylat: a) nach 60 h werden 8.9 g Neutralteil isoliert. Destillation liefert 5.76 g (Ausb. 41 %) **16e**. Sdp. 60–65°C/0.01 Torr. – Aus 2.4 g Säureteil werden (PGC, Ofentemp. 130°C) isoliert: **11c** (Ausb. 2%) als 1. Fraktion und **16d** (Ausb. 10%) als 2. Fraktion.

b) nach 12 h werden aus 8.2 g (0.01 mol) **10** 3.2 g Neutralteil isoliert. Destillation liefert 828 mg (Ausb. 30 %) **16e**, Sdp. 60–65°C/0.01 Torr. – Aus 0.80 g Säureteil werden 213 mg (Ausb. 9 %) eines 1:2-Gemisches aus **11c** und **16d**, Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, erhalten.

mit Natriumäthylat: a) nach 24 h werden 7.6 g Neutralteil isoliert, daraus werden 2.1 g Destillat erhalten, das durch PGC (Ofentemp. 250°C) gereinigt wird.

5-Äthoxy-6-äthoxymethyl-2-oxaspiro[3.5]non-5-en (**22b**): Ausb. 9%. – IR: 1660 (Enoläther), 985 cm⁻¹ (Oxetan). – NMR: τ = 5.27, 5.92 (AB-Spektrum, J = 5.5 Hz, 4H, Oxetan), 6.13 (q, J = 7 Hz, OCH₂), 6.15 (s, CH₂O), 6.64 (q, J = 6.5 Hz, OCH₂), 8.62 (t, J = 7 Hz, CH₃), 8.84 (t, J = 6.5 Hz, CH₃), 8.0 (mc, 4H), 8.4 (mc, 2H).

C₁₃H₂₂O₃ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80 Gef. C 68.93 H 9.86

Aus 2.5 g Säureteil werden durch PGC (Ofentemp. 220°C) die beiden Hauptbestandteile abgetrennt: **16b** (Ausb. 7%), Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, als 1. Fraktion, **18b** (Ausb. 8%), Sdp. 70°C/0.01 Torr, als 2. Fraktion.

b) nach 10 h werden 9.5 g Neutralteil erhalten. Durch SC wird isoliert: *6-Äthoxy-1-äthoxymethyl-5,5-bis(tosyloxymethyl)-7-oxabicyclo[4.2.0]octan (24b)*: Ausb. 13%, Schmp. 100–102°C. – IR (KBr): kein OH, kein CO. – NMR (HA-100, CDCl₃): $\tau = 5.71, 6.03$ (AB-Spektrum, $J = 5.5$ Hz, 2H, Oxetan), 5.99, 6.07 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂OTs), 6.07, 6.19 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂OTs), 6.29 (q, $J = 7$ Hz, OCH₂), 6.61 (q, $J = 7$ Hz, OCH₂), 6.64 (s, CH₂O), 8.90 (t, $J = 7$ Hz, CH₃), 8.97 (t, $J = 7$ Hz, CH₃), 8.35 (mc, 3CH₂).

C₂₈H₃₈O₉S₂ (582.7) Ber. C 57.71 H 6.57 S 11.01 Gef. C 57.48 H 6.45 S 11.15

Beim Umkristallisieren aus Äthanol wird aus **24b** *2-Äthoxymethyl-2-hydroxymethyl-6,6-bis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (26b)* erhalten. Schmp. 104–106°C. – IR (KBr): 3540(OH), 1700 cm⁻¹ (CO). – NMR (XL-100, CDCl₃): $\tau = 5.84, 6.06$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 5.85, 6.13 (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 6.49, 6.55 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂O), 6.48, 6.70 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂O), 6.65 (q, $J = 7$ Hz, OCH₂), 8.19 (mc, 3CH₂ + OH), 8.93 (t, $J = 7$ Hz, CH₃).

C₂₆H₃₄O₉S₂ (554.7) Ber. C 56.30 H 6.18 S 11.56 Gef. C 56.54 H 6.15 S 11.33

Aus 4.0 g Säureteil werden isoliert (SC): **16b** (Ausb. 14%) als 1. Fraktion, **18b** (Ausb. 6%) als 2. Fraktion und **20b** (Ausb. 5%), Sdp. 80–85°C/0.01 Torr, als 3. Fraktion.

mit Natriummethylat: a) nach 30 h werden 6.8 g Neutralteil erhalten, bei der Destillation (90°C/0.01 Torr) trat Zersetzung ein. – Aus 3.5 g Säureteil werden isoliert (PGC, Ofentemp. 215°C): **11b**⁵⁾ (Ausb. 4%), Sdp. 50–55°C/0.01 Torr, als 1. Fraktion, **16a** (Ausb. 2%), Sdp. 50–55°C/0.01 Torr, als 2. Fraktion, **18a** (Ausb. 17%), Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, als 3. Fraktion, **20a** (Ausb. 5%), Sdp. 65–70°C/0.01 Torr, als 4. Fraktion.

b) nach 10 h werden 16.5 g Neutralteil erhalten. Nach Zugabe von Äther kristallisiert im Kühlschrank *6-Methoxy-1-methoxymethyl-5,5-bis(tosyloxymethyl)-7-oxabicyclo[4.2.0]octan (24a)*: Ausbeute 25%, Schmp. 92°C. – IR (KBr): kein OH, kein CO. – NMR (HA-100, CDCl₃): $\tau = 5.73, 6.08$ (AB-Spektrum, $J = 5.5$ Hz, 2H, Oxetan), 6.05, 6.13 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂OTs), 6.08, 6.24 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂OTs), 6.63 (s, OCH₃), 6.70 (s, CH₂O), 6.77 (s, OCH₃), 8.40 (mc, 3CH₂).

C₂₆H₃₄O₉S₂ (554.7) Ber. C 56.30 H 6.18 S 11.56 Gef. C 56.49 H 6.16 S 11.28

Beim Umkristallisieren von **24a** aus Isopropylalkohol/Benzin und anschließend aus Äther erhält man *2-Hydroxymethyl-2-methoxymethyl-6,6-bis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (26a)*: Schmp. 111°C. – IR (KBr): 3550 (OH), 1700 cm⁻¹ (CO). – NMR (HA-100, CDCl₃): $\tau = 5.90, 6.06$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 5.91, 6.09 (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 6.48, 6.56 (AB-Spektrum, $J = 11$ Hz, CH₂O), 6.56, 6.72 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH₂O), 6.79 (s, OCH₃), 7.63 (s, OH), 8.22 (mc, 3CH₂).

C₂₅H₃₂O₉S₂ (540.7) Ber. C 55.54 H 5.97 S 11.86 Gef. C 55.14 H 6.15 S 11.93

Aus 2.0 g Säureteil werden isoliert (SC): **11b** (Ausb. 1%) als 1. Fraktion, **16a** (Ausb. 2%) als 2. Fraktion, **18a** (Ausb. 10%) als 3. Fraktion, **20a** (Ausb. 3%) als 4. Fraktion.

Reaktionen von 14

mit Kalium-tert-butylat: a) nach 90 h werden als Neutralteil 4.1 g (Ausb. 31%) **17e**, leicht verunreinigt, isoliert. Sdp. 70–75°C/0.1 Torr. Ein Teil wird durch PGC (Ofentemp. 130°C) gereinigt. – Aus 3.3 g Säureteil wird ein Estergemisch erhalten (**15c**:**17d** = 1:5). Durch PGC (Ofentemp. 180°C) wird **17d** (Ausb. 25%) isoliert.

b) nach 14 h werden aus 8.1 g (0.01 mol) **14** 1.1 g Neutralteil erhalten. Nach der Destillation (70–75°C/0.1 Torr) erhält man 192 mg (Ausb. 7%) eines 1:3-Gemisches aus **15c** und **17e**.

1-tert-Butoxymethyl-3-methylen-1-cyclopentancarbonsäure-tert-butylester (15c), im Gemisch mit **17e**, NMR: τ = 5.23 (mc, =CH₂), 6.68 (s, CH₂O), 8.60 (s, CO₂C(CH₃)₃), 8.87 (s, OC(CH₃)₃). – Aus 1.9 g Säureteil werden 1.35 g (Ausb. 60%) **17d**, Sdp. 50–55°C/0.01 Torr, erhalten.

mit Natriumäthylat: a) nach 24 h werden 5.3 g Neutralteil isoliert, daraus werden 3.5 g Destillat erhalten, das durch PGC (Ofentemp. 210°C) getrennt wird. Es werden isoliert: **17c** (Ausb. 2%) als 1. Fraktion.

5-Äthoxy-6-äthoxymethyl-2-oxaspiro[3.4]oct-5-en (23b): Ausb. 17%, als 2. Fraktion. – IR: 1660 (Enoläther), 990 cm⁻¹ (Oxetan). – NMR: τ = 5.13, 5.57 (AB-Spektrum, *J* = 5.5 Hz, 4H, Oxetan), 5.85 (q, *J* = 7 Hz, OCH₂), 5.97 (s, CH₂O), 6.55 (q, *J* = 7 Hz, OCH₂), 8.65 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 8.82 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 7.80 (mc, 2CH₂).

C₁₂H₂₀O₃ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 67.97 H 9.72

19c (Ausb. 5%) als 3. Fraktion.

6.2 g Säureteil werden verestert und durch PGC (Ofentemp. 210°C) getrennt. Isoliert werden: **17b** (Ausb. 12%) als 1. Fraktion, **19b** (Ausb. 20%) als 2. Fraktion, **21b** (Ausb. 4%) als 3. Fraktion.

b) nach 10 h werden 9.4 g Neutralteil erhalten. Ein Teil wird durch SC gereinigt. Erhalten werden: **17c** (Ausb. 8%) als 1. Fraktion, **19c** (Ausb. 12%) als 2. Fraktion und als 3. Fraktion **25b**.

5-Äthoxy-1-äthoxymethyl-4,4-bis(tosyloxymethyl)-6-oxabicyclo[3.2.0]heptan (25b): Ausb. 7%, Schmp. 82°C. – IR (KBr): kein OH, kein CO. – NMR (CDCl₃): τ = 5.73, 6.11 (AB-Spektrum, *J* = 6 Hz, 2H, Oxetan), 5.90, 6.03 (AB-Spektrum, *J* = 9.5 Hz, CH₂OTs), 5.99, 6.06 (AB-Spektrum, *J* = 9.5 Hz, CH₂OTs), 6.27 (q, *J* = 7 Hz, OCH₂), 6.58 (s, CH₂O), 6.59 (q, *J* = 7 Hz, OCH₂), 8.87 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 8.94 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 8.25 (mc, 2CH₂).

C₂₇H₃₆O₉S₂ (568.7) Ber. C 57.02 H 6.38 S 11.28 Gef. C 56.81 H 6.31 S 11.36

Beim Umkristallisieren aus Äthanol wird aus **25b** 2-Äthoxymethyl-2-hydroxymethyl-5,5-bis(tosyloxymethyl)cyclopentanon (**27b**) erhalten. Schmp. 102–104°C. – IR (KBr): 3540(OH), 1745 cm⁻¹ (CO). – NMR (XL-100, CDCl₃): τ = 5.96 (s, CH₂OTs), 5.97, 6.13 (AB-Spektrum, *J* = 10 Hz, CH₂OTs), 6.43, 6.49 (AB-Spektrum, *J* = 11 Hz, CH₂O), 6.48, 6.67 (AB-Spektrum, *J* = 9 Hz, CH₂O), 6.63 (q, *J* = 7 Hz, OCH₂), 8.94 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 7.95 (mc, 2CH₂).

C₂₅H₃₂O₉S₂ (540.7) Ber. C 55.54 H 5.97 S 11.86 Gef. C 55.19 H 5.83 S 11.67

Aus 4.1 g Säureteil werden isoliert (SC): **17b** (Ausb. 3%), Sdp. 65°C/0.01 Torr als 1. Fraktion, **19b** (Ausb. 4%) als 2. Fraktion und **21b** (Ausb. 10%), Sdp. 70–75°C/0.01 Torr, als 3. Fraktion.

mit Natriummethylat: a) nach 30 h werden 1.5 g Neutralteil erhalten. Aus dem Destillat (0.7 g) wird durch PGC (Ofentemp. 210°C) *5-Methoxy-6-methoxymethyl-2-oxaspiro[3.4]oct-5-en (23a)* abgetrennt. Ausb. 7%. – IR: 1660 (Enoläther), 990 cm⁻¹ (Oxetan). – NMR: τ = 5.16, 5.57 (AB-Spektrum, *J* = 5.5 Hz, 4H, Oxetan), 5.98 (s, CH₂O), 6.06 (s, OCH₃), 6.71 (s, OCH₃), 7.8 (mc, 2CH₂).

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.02 H 8.59

Aus 4.4 g Säureteil werden erhalten (PGC, Ofentemp. 210°C): **17a** (Ausb. 12%), Sdp. 50–55°C/0.01 Torr als 1. Fraktion, **19a** (Ausb. 16%), Sdp. 50–55°C/0.01 Torr als 2. Fraktion und **21a** (Ausb. 3%) als 3. Fraktion.

b) nach 10 h werden 11.7 g Neutralteil erhalten. Nach Zugabe von Äther kristallisiert im Kühlschrank *5-Methoxy-1-methoxymethyl-4,4-bis(tosyloxymethyl)-6-oxabicyclo[3.2.0]heptan (25a)*: Ausb. 20%, Schmp. 104°C. – IR (KBr): kein OH, kein CO. – NMR (HA-100, CDCl₃): τ = 5.73, 6.12 (AB-Spektrum, *J* = 5.5 Hz, 2H, Oxetan), 5.96, 6.08 (AB-Spektrum, *J* = 10 Hz, CH₂OTs), 6.08, 6.14 (AB-Spektrum, *J* = 10 Hz, CH₂OTs), 6.62 (s, CH₂O), 6.64 (s, OCH₃), 6.74 (s, OCH₃), 8.25 (mc, 2CH₂).

C₂₅H₃₂O₉S₂ (540.7) Ber. C 55.54 H 5.97 S 11.86 Gef. C 55.08 H 5.90 S 11.90

Beim Umkristallisieren aus Äther/Benzin wird aus **25a** 2-Hydroxymethyl-2-methoxymethyl-5,5-bis(tosyloxymethyl)cyclopentanon (**27a**) erhalten. Schmp. 110–112°C. – IR (KBr): 3550 (OH), 1745 cm⁻¹ (CO). – NMR (HA-100, CDCl₃): τ = 6.02 (s, CH₂OTs), 6.04, 6.14 (AB-Spektrum, J = 10 Hz, CH₂OTs), 6.45, 6.55 (AB-Spektrum, J = 11.5 Hz, CH₂O), 6.59, 6.75 (AB-Spektrum, J = 9 Hz, CH₂O), 6.82 (s, OCH₃), 8.00 (mc, 2CH₂).

C₂₄H₃₀O₉S₂ (526.6) Ber. C 54.74 H 5.74 S 12.18 Gef. C 54.64 H 5.80 S 12.02

27a-Tosylat: Schmp. 104°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (CO). – NMR (XL-100, CDCl₃): τ = 6.06, 6.12 (AB-Spektrum, J = 10 Hz, CH₂OTs), 6.09, 6.19 (AB-Spektrum, J = 10 Hz, CH₂OTs), 6.11 (s, CH₂OTs), 6.73, 6.79 (AB-Spektrum, J = 9 Hz, CH₂O), 6.84 (s, OCH₃), 8.05 (mc, 2CH₂).

C₃₁H₃₆O₁₁S₃ (680.8) Ber. C 54.69 H 5.33 S 14.13 Gef. C 54.51 H 5.18 S 14.36

Aus 3.6 g Säureteil werden isoliert (SC): **17a** (Ausb. 1%) als 1. Fraktion, **19a** (Ausb. 18%) als 2. Fraktion, **21a** (Ausb. 8%), Sdp. 65–70°C/0.01 Torr als 3. Fraktion.

Reaktion von **14** mit NaOH in Methanol

41.0 g (0.050 mol) **14** werden mit 60 ml Methanol und 16.0 g (0.40 mol) NaOH in 40 ml Wasser 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung werden 0.5 g Neutralteil erhalten, der nicht untersucht wird.

Aus 3.2 g Säureteil werden isoliert (PGC, Ofentemp. 210°C): **15b** (Ausb. 10%) als 1. Fraktion, **17a** (Ausb. 21%) als 2. Fraktion, **19a** (Ausb. 3%) als 3. Fraktion.

Reaktion von **14** mit NaOH in Dioxan

8.2 g (0.010 mol) **14** werden in 35 ml Dioxan und 15 ml Wasser mit 2.1 g NaOH 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Dioxans und Aufarbeitung werden 0.25 g Neutralteil erhalten, der nicht untersucht wird.

Der Säureteil (0.71 g) wird nach dem Verestern destilliert, jedoch nur 28 mg (Ausb. 3%) **15a**, Sdp. 80–85°C/0.04 Torr, erhalten.

Reaktion von **17b** mit Natriumäthylat

60 mg **17b** werden in 10 ml absol. Äthanol mit 5 mg Natriumäthylat und 20 mg Natriumtosylat 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird ein 1:1-Gemisch (analyt. GC) aus **17b** und **19b** erhalten.

Reaktion von **24a** mit Natriummethylat

2.27 g (4.1 mmol) **24a** werden mit einer Lösung von 0.50 g Natrium in 18 ml absol. Methanol 36 h unter N₂ erhitzt, dann wird auf 10°C abgekühlt, das ausgefallene Na-Tosylat abgesaugt, die Lösung eingeengt, der Rückstand mit Wasser versetzt und 4 mal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte werden 3 mal mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Destillation am Kugelrohr bei 80–100°C/0.04 Torr liefert 0.67 g (Ausb. 72%) **28**.

1-Methoxy-6-methoxymethyl-8-oxaspiro[bicyclo[4.2.0]octan-2,3'-oxetan] (**28**), leicht verunreinigt. – IR (CCl₄): kein OH, kein CO. – NMR (XL-100): τ = 5.35, 5.97 (AB-Spektrum, J = 5.5 Hz, 2H, Spirooxetan), 5.45, 5.98 (AB-Spektrum, J = 5.5 Hz, 2H, Spirooxetan), 5.74, 5.95 (AB-Spektrum, J = 6 Hz, 2H, Oxetan), 6.33 (s, OCH₃), 6.72 (s, CH₂OCH₃), 7.8–8.6 (m, 3CH₂).

280 mg **28** werden an 30 g Kieselgel (mit 5% Wasser desaktiviert) mit Äther chromatographiert. Es werden eluiert:

9,9-Dimethoxy-1,5-bis(methoxymethyl)-3-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**30**), 23 mg, als 1. Fraktion. Schmp. 96°C. – IR (KBr): 1140, 1115, 1105, 1045 cm⁻¹ (C–O). – NMR (XL-100): τ = 6.26, 6.43 (AB-Spektrum, J = 11 Hz, B-Teil mit 2 Hz angespalten, CH₂OCH₂), 6.67 (s, 2CH₂O), 6.70

(s, OCH₃), 6.73 (s, OCH₃), 6.80 (s, 2OCH₃), 8.2 (mc, 3CH₂). – MS (MAT-711): m/e = 274.180 (M⁺, 56%) (ber. für C₁₄H₂₆O₅ 274.178), – OCH₃ 243.160 (62), – CH₂OCH₃ 229.144 (100), 243 – CH₂O 213.149 (35), 229 – CH₂O 199.132 (45), 229 – 2CH₃OH 165.091 (24), C₇H₁₄O₄ 162.088 (53), 229 – CH₂OCH₃ – OCH₃ 153.092 (25), C₇H₁₃O₃ 145.086 (43), 199 – 2OCH₃ 137.094 (56), C₆H₁₁O₃ 131.071 (49).

6-Hydroxymethyl-6-methoxymethyl-2-oxaspiro[3.5]nonan-5-on (29), 145 mg, als 2. Fraktion. Sdp. 80–90°C/0.0002 Torr. Schmp. 49–50°C. – IR (CCl₄): 3500 (br, OH), 1690 cm⁻¹ (CO). – NMR (HA-100, CCl₄, eckige Klammer in C₆D₆): τ = 5.03, 5.85 [4.88, 5.98] (AB-Spektrum, J = 5.5 Hz, 2H, Oxetan), 5.29, 5.96 [5.20, 6.07] (AB-Spektrum, J = 5.5 Hz, 2H, Oxetan), 6.37, 6.65 [6.36, 6.69] (AB-Spektrum, verbreitert, J = 11 Hz, CH₂OH), 6.59, 6.75 [6.74, 7.00] (AB-Spektrum, J = 9.5 Hz, CH₂O), 6.71 [7.09] (s, OCH₃), 7.5–8.4 (m, 3CH₂ + OH), [7.6] (s, br, OH), [8.0–8.8] (m, 3CH₂). – MS: m/e = 214.119 (M⁺, 1%), (ber. für C₁₁H₁₈O₄ 214.120), – OCH₃ 183 (12), 183 – CH₂O 153 (40), 153 – CH₂O 123.081 (100) (ber. für C₈H₁₁O 123.081).

0.20 g 28 werden am Kugelrohr 1.5 h auf 200–240°C erhitzt. Das Destillat (0.12 g) enthält nach NMR-Spektrum ca. 70% 5-Methoxy-6-methoxymethyl-2-oxaspiro[3.5]non-5-en (22a). – IR: 1670 cm⁻¹ (Enoläther). – NMR (HA-100): τ = 5.22, 5.89 (AB-Spektrum, J = 5.5 Hz, 4H, Oxetan), 6.16 (s, verbreitert, CH₂O), 6.22 (s, OCH₃), 6.75 (s, OCH₃), 7.8–8.6 (m, 3CH₂). Identisch mit authent. Material⁵⁾.

Umacetilisierung von 30: 20 mg 30 werden mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 5 ml absol. Aceton 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung werden 14 mg 1,5-Bis(methoxymethyl)-3-oxabicyclo[3.3.1]nonan-9-on (31) erhalten. Schmp. 45°C (Lit.⁵⁾ 42°C). – IR- und ¹H-NMR-Spektrum identisch mit authent. Material. – NMR (XL-100, C₆D₆): τ = 5.70, 6.41 (AB-Spektrum, J = 12 Hz, A-Teil mit 1 Hz, B-Teil mit 2 Hz angespalten, CH₂OCH₂), 6.64, 6.75 (AB-Spektrum, J = 10 Hz, 2CH₂O), 6.94 (s, 2OCH₃), 7.2–7.8, 8.2–8.8 (m, 3CH₂). – ¹³C-NMR (CFT-20, CDCl₃): δ (ppm) = 214.2 (s, CO), 77.2 (t, CH₂O), 74.1 (t, CH₂O), 59.5 (q, OCH₃), 52.0 (s, C-1 + C-5), 37.8 (t, C-6 + C-8), 20.2 (t, C-7). – MS (MAT-711): m/e = 228.134 (M⁺, 2.6%) (ber. für C₁₂H₂₀O₄ 228.136), – H₂O 210.126 (85), – CH₂OCH₃ 183.103 (25), 210 – CH₃OH 178.100 (29), 210 – CH₂OCH₃ 165.090 (68), 183 – CH₂O 153.090 (100), 183 – CH₃OH 151.075 (23), – 2OCH₃ – CO 138.104 (50).

[125/75]