

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XXX¹⁾

Solvolyse von 2,2-Bis(tosyloxymethyl)cycloalkanonen

Hero Gerdes, Helga Marschall* und Peter Weyerstahl

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

Eingegangen am 25. März 1975

Die enolisierbaren Ditosylate **11**, **22–24**, **26**, **27** liefern bei der alkalischen Solvolyse überwiegend die Methylen-cycloalkancarbonsäuren **30**, **31**, **6b**, **32–34**. Aus **11**, **22** und **24** werden daneben auch die offenkettigen ω -Methylen-carbonsäuren **37–39** erhalten. Mehrfache Umlagerung führt bei Cyclohexanon-ditosylaten (**22–24**) außerdem zu Cyclopentenylpropionsäuren (**35**, **5b**, **36**). – Das nicht enolisierbare Ditosylat **25** liefert einerseits *Michael*-Additionsprodukte (**41**, **42**) des intermediären 2-Methylen-cyclohexanons **48**, andererseits dessen *Diels-Alder*-Produkt **47b**. – Damit wird bewiesen, daß das Ditosylat **2** ein Zwischenprodukt bei der Solvolyse des Tetratosylats **1** ist.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative Substituents in the β -Position, XXX¹⁾

Solvolysis of 2,2-Bis(tosyloxymethyl)cycloalkanones

The alkaline solvolysis of the enolizable ditosylates **11**, **22–24**, **26**, **27** preferably leads to the methylenecycloalkane carboxylic acids **30**, **31**, **6b**, **32–34**. From **11**, **22**, and **24**, the open-chain ω -methylenecarboxylic acids **37–39** are obtained, too. Furthermore, in the case of cyclohexanone ditosylates (**22–24**) multiple rearrangement leads to cyclopentenylpropionic acids (**35**, **5b**, **36**). – The non-enolizable ditosylate **25** gives *Michael* addition products (**41**, **42**) of the intermediate 2-methylenecyclohexanone **48**, on the other hand **48** reacts with itself to give the *Diels-Alder* product **47b**. – Thus it is proved that the ditosylate **2** is an intermediate in the solvolysis of the tetratosylate **1**.

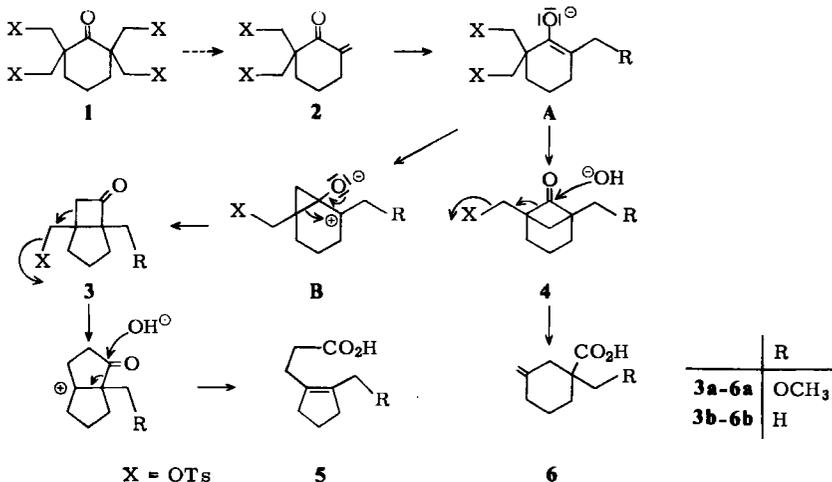
Als Zwischenstufe bei der wäßrig-methanolischen Solvolyse des Tetratosylats **1** hatten wir ein Ditosylat **2** postuliert, das in der Folgereaktion die beiden Carbonsäuren **5a** und **6a** lieferte^{1,2)}. Die **3a** und **4a** entsprechenden Zwischenstufen **3b** und **4b** wurden bereits dargestellt und lieferten bei der Solvolyse tatsächlich die Carbonsäuren **5b** und **6b**³⁾.

Um die Zwischenstufe **A** zu beweisen, sollten nun verschiedene 2,2-Bis(tosyloxymethyl)-cycloalkanone dargestellt und umgesetzt werden, in der Annahme, dabei die Säuren des Typs **5** und **6** als Hauptprodukte zu finden.

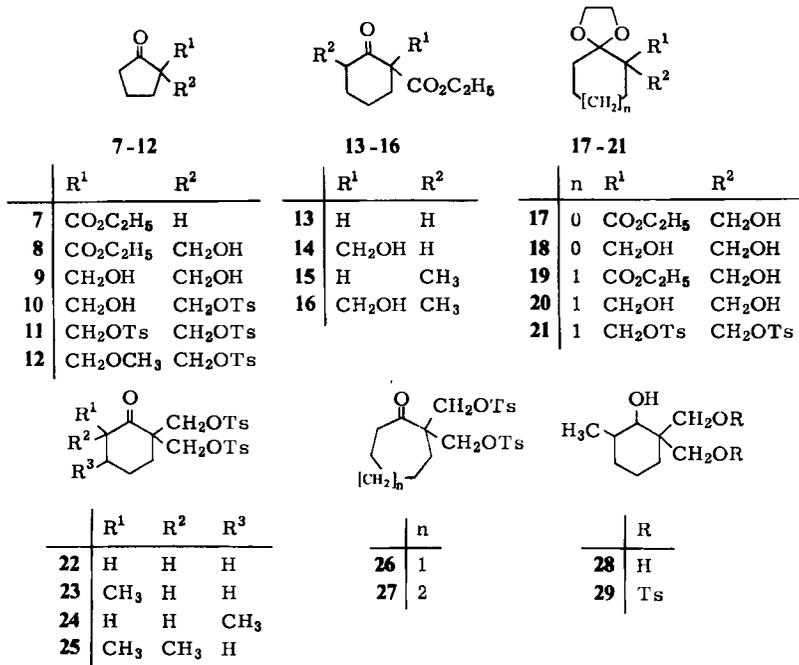
¹⁾ XXIX. Mitteil.: K. Gerner, H. Marschall und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 3433 (1975), vorstehend.

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

³⁾ H. Marschall, Chem. Ber. 105, 541 (1972).



Die Ditosylate **24**–**27** ließen sich durch direkte Umsetzung der entsprechenden Cycloalkanone mit Formalinlösung zum Bisaldol und anschließende Tosylierung darstellen. Obwohl dieser Weg auch für die Synthese von **11** und **22** beschrieben wird⁴⁾, erhielten wir die entsprechenden Bis-aldole, z. B. **9**, nur in äußerst geringer Ausbeute. Wir beschritten daher einen Umweg, indem wir die Ketoester **7** bzw. **13** mit Formalin aldolisierten (\rightarrow **8** bzw. **14**), acetalisierten (\rightarrow **17** bzw. **19**) und mit LiAlH₄ reduzierten (\rightarrow **18** bzw. **20**).



⁴⁾ P. Lerichevand und J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France 1966, 116, 121.

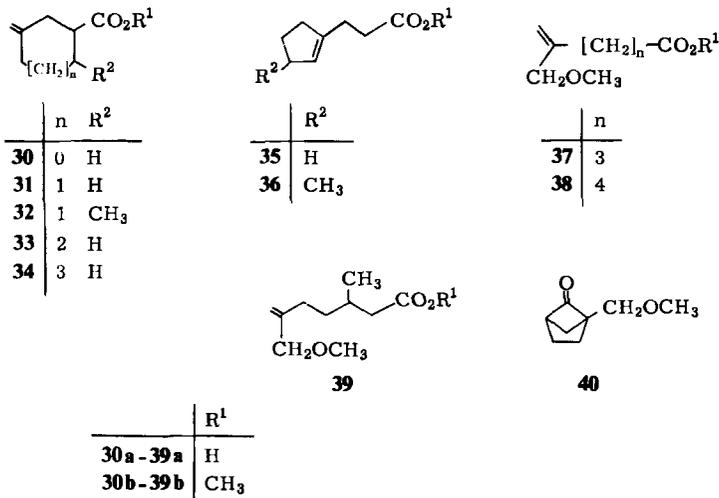
Tosylierung von **20** (\rightarrow **21**) und saure Hydrolyse lieferte **22**. **18** wurde hydrolysiert (\rightarrow **9**) und tosyliert, wobei ein Gemisch aus Monotosylat **10** und Ditosylat **11** erhalten wurde, das chromatographisch getrennt wurde. Aus **10** wurde zu Vergleichszwecken mit Bortrifluorid-Ätherat/Diazomethan **12** dargestellt.

23 wurde durch Aldolisierung des Ketoesters **15** (\rightarrow **16**), LiAlH_4 -Reduktion zum Triol **28**, selektive Tosylierung (\rightarrow **29**) und anschließende Chromsäure-Oxidation erhalten.

Solvolyse der Tosylate **11**, **12**, **22–24**, **26** und **27**

Die Umsetzung des Cycloheptanon- bzw. Cyclooctanon-ditosylats **26** bzw. **27** mit NaOH in Wasser/Dioxan lieferte als Hauptprodukt die Cycloalkancarbonsäuren **33a** bzw. **34a**, die, wie auch alle folgenden Carbonsäuren, als Methyl ester charakterisiert wurden.

Die Reaktion des Cyclopentanon-ditosylats **11** mit NaOH in Methanol führte zu den beiden Carbonsäuren **30a** und **37a**. Das zum Vergleich ebenso umgesetzte Monotosylat **12** fragmentierte überwiegend zu **37a**, das $\text{S}_{\text{N}}1$ -Substitutionsprodukt **40** trat nur zu 6% auf.



Aus den Cyclohexanon-ditosylaten **22** bzw. **24** wurden nach der Solvolyse mit NaOH in Methanol jeweils drei Carbonsäuren **31a**, **35a** und **38a** bzw. **32a**, **36a** und **39a** isoliert. Mit NaOH in Wasser/Dioxan wurden aus **24** nur die cyclischen Carbonsäuren **32a** und **36a** erhalten. Der Methylene-cyclohexancarbonsäureester **32b** liegt als 1:1-Gemisch der *cis-trans*-Isomeren vor, das durch präparative Gaschromatographie trennbar ist.

Bei der Umsetzung von **23** mit NaOH in Wasser/Methanol wurden nur die bereits bekannten Säuren **5b** und **6b** gefunden^{2,3}. Aus dem bei den verschiedenen Solvolysen erhaltenen Neutralteil konnten neben den den jeweiligen Säuren entsprechenden Methyl-estern häufig in geringer Ausbeute (3–5%) die Neopentylsubstitutionsprodukte, z. B. 2-(Methoxymethyl)cyclohexanon, isoliert werden.

Diskussion der Solvolyseergebnisse

Mit der Isolierung von **5b** und **6b** bei der Solvolyse von **23** haben wir bewiesen, daß der von uns für die Umsetzung von Tetratosylaten (z. B. **1**) postulierte Mechanismus^{1, 2)}, der als erstes Zwischenprodukt ein Ditosylat **A** annimmt, richtig ist (vgl. Schema 1).

Tab. 1. Produktverteilung bei der Solvolyse der Tosylate
1, 11, 12, 22–24, 26, 27

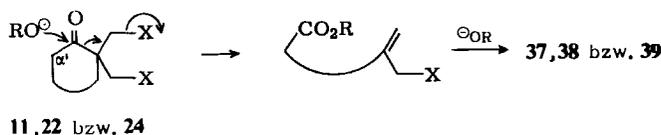
Tosylat	NaOH in	Produktverteilung (%) Säuren und Ester
12	CH ₃ OH	37 (43)
11	CH ₃ OH	37 (41), 30 (11)
22	CH ₃ OH	38 (32), 31 (23), 35 (9)
24	CH ₃ OH	39 (21), 32 (28), 36 (4)
24	Dioxan/Wasser	32 (33), 36 (19)
23	CH ₃ OH/Wasser	6b (23), 5b (22)
23	Dioxan/Wasser	6b (17), 5b (34)
1 ²⁾	CH ₃ OH/Wasser	6a (42), 5a (19)
26	Dioxan/Wasser	33 (49)
27	Dioxan/Wasser	34 (44)

Die vorstehende Tab. 1 zeigt weiterhin folgendes:

a) Die Bildung des Bicyclo[n.1.1]alkan-Systems (z. B. **4**, n = 3) aus dem Enolat **A**, dessen Fragmentierung zu den Säuren **6**, **30**–**34** führt, ist bei allen Cycloalkanon-tosylaten möglich. Das Cycloheptanon **26** und Cyclooctanon **27** beschreiten diesen Weg sogar ausschließlich. Daß die S_Ni-Substitution der bevorzugte Reaktionstyp ist, erscheint völlig plausibel, da aus entsprechenden Cyclohexanon-monotosylaten praktisch ausschließlich Bicycloheptanone vom [3.1.1]- und [3.2.0]-Typ isoliert werden⁵⁾.

b) Die Umlagerung über ein Cyclopropanolat-Zwitterion **B** zum Bicyclo[3.2.0]-heptan-System **3** und dessen Weiterreaktion zu den Cyclopentenylpropionsäuren **5**, **35** und **36** ist nur bei den Cyclohexanonderivaten **22**–**24** möglich. Dieser Weg wird durch schwächer basische Bedingungen begünstigt¹⁾.

c) Der Angriff am Carbonylkohlenstoff und damit primäre Fragmentierung wird zur Hauptreaktion 1. beim Übergang vom Cyclohexan- zum Cyclopentanring (vgl. **22** und **11**), 2. bei Cyclohexanonderivaten mit unbesetzter α'-Stellung (**22**, **24**), wobei die Methylgruppe in β'-Stellung von **24** offensichtlich den Angriff des Alkoholat-Anions erschwert, und 3. unter stärker basischen Bedingungen (NaOCH₃ statt NaOH).



d) Die Ausbeuten betragen selten mehr als 60%; eine Erklärungsmöglichkeit ist, daß nach O–S-Spaltung der Tosylatgruppe und anschließender Fragmentierung gebildete 2-Methylencycloalkanone unter Verharzung mit sich selbst reagieren.

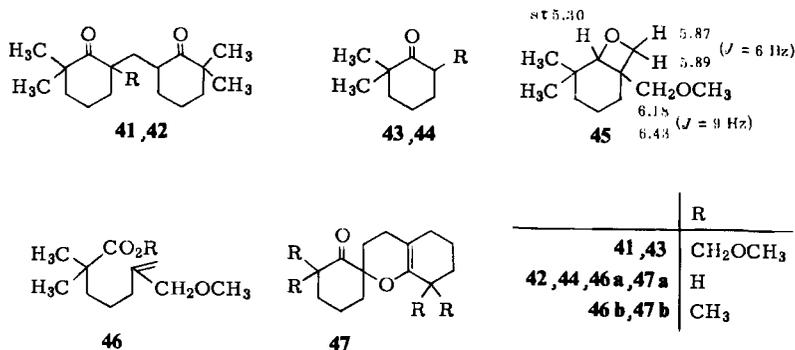
⁵⁾ Vgl. die Lit.-Zusammenstellung in der XXIX. Mitteil. unter Zit.²⁾.



11, 22-24, 26, 27

Solvolyse des Tosylats 25

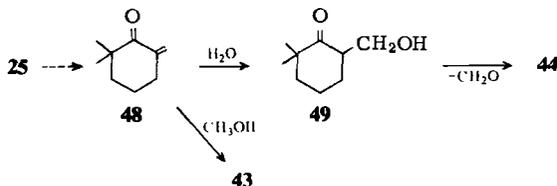
Bei der Solvolyse von **25** mit NaOH in Wasser/Methanol wurde ein komplexes Neutralstoffgemisch erhalten, das durch präparative Gas- und Säulenchromatographie getrennt wurde. Hauptprodukte sind ein 1:1-Epimeren-Gemisch **41** (33%) und das Keton **42** (13%).



Daneben wurde das Keton **43** sowie das Oxetan **45** gefunden. Nur zu 1% war Fragmentierung zur Säure **46a** eingetreten. – Bei Durchführung der Reaktion mit NaOH in Wasser/Dioxan wurde neben 8% **44** als Hauptprodukt (47%) der Enoläther **47b** isoliert.

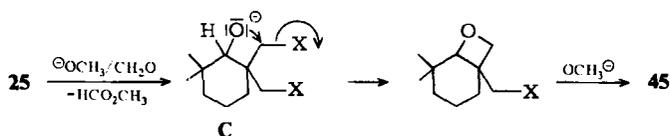
Zur Bildung der Produkte **41** – **45** und **47b**

Das nach O–S-Spaltung und Fragmentierung entstandene Methylenketon **48** addiert bevorzugt Methanol zu **43**, aber auch Wasser zum Aldol **49**, dessen Retroaldolspaltung **44** liefert. Als idealer *Michael*-Acceptor addiert **48** das im Gleichgewicht vorliegende C-Anion von **43** bzw. **44** zu **41** bzw. **42**.



Hydridübertragung aus dem im Reaktionsgemisch vorhandenen System CH₂O/CH₃O[−] (*Cannizzaro*-Reaktion) auf **25** führt über das Alkoholat C zum Oxetan **45**. Eine derartige Reaktion hatten wir früher bereits mehrfach beobachtet⁶⁾.

⁶⁾ K.-D. Klinkmüller, H. Marschall und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 203 (1975).



Daß die Wasseraddition an das Vinylketon **48** (\rightarrow **49**) nur eine untergeordnete Rolle spielt, zeigt die Reaktion von **25** in Wasser/Dioxan. Hier findet, vermutlich noch durch die höhere Reaktionstemperatur begünstigt, eine *Diels-Alder*-Reaktion zu **47b** statt. Bekanntlich tritt auch beim Erwärmen von 2-(Dimethylaminomethyl)cyclohexanon spontan *Diels-Alder*-Reaktion des entstandenen 2-Methylencyclohexanons zum Spiroenoläther **47a** ein ⁷⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

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

Apparative Ausrüstung: PE 257 und PE 225, Varian A-60 D (TMS als innerer Standard), Varian M-66 (Massenspektren, 70 eV), PE F-7 (analyt. GC, Glassäule 82 S 5.57, Trägergas N_2), Wilkess Autoprep A-700 (PGC, 20 ft \times 3/8 inch Alu-Säule, 30% SE 30 und 2.8 m \times 3.5 mm Glassäule, 5% STAP, Trägergas H_2), Mettler FP 1 (Schmpp. unkorrigiert).

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

Übliche Aufarbeitung heißt: 3–5 mal mit dem angegebenen Lösungsmittel extrahieren, mit NaHCO_3 - bzw. verd. Salzsäure-Lösung säure- bzw. basenfrei, mit gesätt. NaCl -Lösung neutral waschen, über MgSO_4 trocknen und einengen.

Darstellung der Ditosylate **24**–**27**

Allgemeine Vorschrift: Zu 0.10 mol Keton, gelöst in 30 ml Methanol und 20 ml Wasser, werden bei -5 bis 0°C unter Rühren 26 ml 40proz. Formalinlösung getropft und gleichzeitig portionsweise 0.42 g CaO so zugegeben, daß die Temp. 0°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird 3 h im Eisbad und über Nacht bei Raumtemp. gerührt, dann unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert, ausgefallenes CaSO_4 abgesaugt, das Methanol bei 40°C abgezogen, der Rückstand 4 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert, der Extrakt 3 mal mit wenig gesätt. NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt. Die erhaltenen Bisaldole (Ausb. 40–45%) wurden ohne weitere Reinigung zu den Ditosylaten umgesetzt: zu 0.22 mol Tosylchlorid, gelöst in 40 ml absol. Pyridin, wird unter Rühren bei 0°C 0.10 mol Bisaldol, gelöst in 10 ml absol. Pyridin, getropft, nach 2 h bei 0°C und 1 d bei Raumtemp. wird wie üblich aufgearbeitet (CH_2Cl_2). Ausb. 70–75%.

5-Methyl-2,2-bis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (24): Aus 3-Methylcyclohexanon. Schmp. 96°C (aus CH_3OH) (Lit.⁴⁾ Schmp. 95°C). – NMR (CDCl_3): $\tau = 5.68, 6.05$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH_2OTs), 5.83, 5.92 (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH_2OTs), 9.07 (d, $J = 6$ Hz, CH_3).

6,6-Dimethyl-2,2-bis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (25): Aus 2,2-Dimethylcyclohexanon (**44**) (dargestellt nach l. c.⁸⁾), Schmp. 115°C (aus Äthanol). – IR (CHCl_3): 1710 cm^{-1} (CO). – NMR (CDCl_3): $\tau = 5.99$ (s, 2 CH_2OTs), 7.9–8.6 (m, 3 CH_2), 8.98 (s, 2 CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{S}_2$ (494.6) Ber. C 58.28 H 6.11 S 12.97 Gef. C 58.84 H 6.13 S 12.93

⁷⁾ J. Brugidou, H. Christol und Y. Langourieux, Bull. Soc. Chim. France 1970, 4062.

⁸⁾ W. L. Meyer, R. W. Huffman und P. G. Schroeder, Tetrahedron 24, 5961 (1968).

2,2-Bis(tosyloxymethyl)cycloheptanon (**26**): Aus Cycloheptanon. Schmp. 137°C (aus Äthanol) (Lit.⁴⁾ Schmp. 135–136°C). – NMR (CDCl₃): τ = 5.90, 6.00 (AB-Spektrum, J = 10.5 Hz, 2CH₂OTs).

2,2-Bis(tosyloxymethyl)cyclooctanon (**27**): Aus Cyclooctanon. Schmp. 122°C (aus Äthanol) (Lit.⁴⁾ Schmp. 117°C). – NMR (CDCl₃): τ = 5.87, 5.95 (AB-Spektrum, J = 10.5 Hz, 2CH₂OTs).

Darstellung der Aldole 8, 14 und 16: Es wird nach der vorstehenden allgemeinen Vorschrift gearbeitet, jedoch 0.050 mol β -Ketoester, gelöst in 17 ml Methanol und 25 ml Wasser, eingesetzt. Die Produkte sind nicht destillierbar.

1-Hydroxymethyl-2-oxo-1-cyclopentancarbonsäure-äthylester (**8**)⁹⁾: Aus 2-Oxo-1-cyclopentancarbonsäure-äthylester (**7**). Ausb. 86%. – IR (CHCl₃): 3540 (OH), 1740 (CO), 1720 cm⁻¹ (CO₂R). – NMR (CDCl₃): τ = 5.80 (q, J = 7 Hz, CO₂CH₂), 6.13 (s, CH₂O), 6.97 (s, OH), 7.4–8.1 (m, 3CH₂), 8.73 (t, J = 7 Hz, CH₃).

1-Hydroxymethyl-2-oxo-1-cyclohexancarbonsäure-äthylester (**14**)¹⁰⁾: Aus 2-Oxo-1-cyclohexancarbonsäure-äthylester (**13**). Ausb. 80%. – IR (CHCl₃): 3570 (OH), 1730 (CO₂R), 1705 cm⁻¹ (CO). – NMR (CDCl₃): τ = 5.75 (q, J = 7 Hz, CO₂CH₂), 6.22 (mc, CH₂O), 7.0–8.5 (m, 4CH₂ + OH), 8.72 (t, J = 7 Hz, CH₃).

1-Hydroxymethyl-3-methyl-2-oxo-1-cyclohexancarbonsäure-äthylester (**16**): Aus 3-Methyl-2-oxo-1-cyclohexancarbonsäure-äthylester (**15**) (dargestellt nach l. c.¹¹⁾). Ausb. 87%, Sdp. 94–97°C/0.2 Torr. – IR: 3580 (OH), 1730 (CO₂R), 1705 cm⁻¹ (CO). – NMR: τ = 5.77 (q, J = 7 Hz, CO₂CH₂), 6.33 (s, CH₂O), 7.36 (s, OH), 7.2–8.5 (m, 3CH₂ + CH), 8.71 (t, J = 7 Hz, CH₃), 8.97 (d, J = 7 Hz, CH₃).

C₁₁H₁₈O₄ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.32 H 8.27

Darstellung der Ditosylate 11, 22, 23 und des Monotosylats 12

1-Äthoxycarbonyl-1-hydroxymethyl-2-cyclopentanon-äthylencetal (**17**): 0.50 mol **8** werden mit 45.0 g Äthylenglycol und 0.12 g *p*-Toluolsulfonsäure in 300 ml Benzol 1 d am Wasserabscheider erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 57%, Sdp. 104–106°C/0.3 Torr. – IR (CHCl₃): 3540 (OH), 1720 cm⁻¹ (CO₂R). – NMR (CDCl₃): τ = 5.80 (q, J = 7 Hz, CO₂CH₂), 5.9–6.3 (m, 6H, Acetal + CH₂O), 7.57 (s, OH), 7.5–8.4 (m, 3CH₂), 8.72 (t, J = 7 Hz, CH₃).

C₁₁H₁₈O₅ (230.3) Ber. C 57.38 H 7.88 Gef. C 57.04 H 7.66

1-Äthoxycarbonyl-1-hydroxymethyl-2-cyclohexanon-äthylencetal (**19**): Aus **14** analog **17**. Ausb. 30%, Sdp. 106–108°C/0.1 Torr. – IR (CHCl₃): 3520 (OH), 1720 cm⁻¹ (CO₂R). – NMR (CDCl₃): τ = 5.76 (q, J = 7 Hz, CO₂CH₂), 5.98 (s, 4H, Acetal), 5.93, 6.33 (AB-Spektrum, J = 11 Hz, CH₂O), 7.37 (s, OH), 7.8–8.6 (m, 4CH₂), 8.70 (t, J = 7 Hz, CH₃).

C₁₂H₂₀O₅ (244.3) Ber. C 59.00 H 8.25 Gef. C 59.22 H 8.37

2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-cyclohexanon-äthylencetal (**20**): Zu 6.0 g LiAlH₄ in 130 ml absol. Äther werden unter Rühren und Eiskühlung 40.0 g **19** in 160 ml absol. Äther innerhalb 90 min getropft, nach 1 h Erwärmen unter Rückfluß wird abgekühlt, mit gesätt. NH₄Cl-Lösung versetzt, dekantiert, der Niederschlag mit Äther 5 mal ausgewaschen, die äther. Phase mit wenig gesätt. NaCl-Lösung neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausb. 27.8 g (84%), ölig. – IR (CHCl₃): 3500 cm⁻¹ (OH). – NMR (CDCl₃): τ = 6.04 (s, 4H, Acetal), 5.95–6.65 (m, 4H, CH₂O), 7.28 (s, 2OH), 8.0–8.8 (m, 4CH₂).

⁹⁾ L. Daltroff, Ann. Chim. (Paris) **14**, 207 (1940) [C. A. **35**, 7950 (1941)].

¹⁰⁾ Ki-Wei Hiong, Ann. Chim. (Paris) **17**, 269 (1942) [C. A. **38**, 3270 (1944)].

¹¹⁾ L. Ruzicka, D. R. Koolhaas und A. H. Wind, Helv. Chim. Acta **14**, 1151 (1931) [Beilstein E III, Bd. 10, S. 2825].

Ditosylat (21): Analog der allgemeinen Vorschrift für die Ditosylate 24–27. Ausb. 73%, Schmp. 136°C (aus Äthanol/Aceton (8:2)). – NMR (CDCl₃): $\tau = 5.85, 6.02$ (AB-Spektrum, $J = 9.5$ Hz, 2CH₂OTs), 6.17 (s, 4H, Acetal), 8.58 (mc, 4CH₂).

C₂₄H₃₀O₈S₂ (510.6) Ber. C 56.45 H 5.92 S 12.56 Gef. C 56.26 H 5.81 S 12.34

2,2-Bis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (22): 35.0 g 21 werden mit 1.5 Liter Aceton, 100 ml Methanol, 200 ml Wasser und 1.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 14 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird wie üblich aufgearbeitet (CH₂Cl₂). Ausb. 25.2 g (79%). Schmp. 99°C (aus Methanol) (Lit.⁴) Schmp. 96°C). – NMR (CDCl₃): $\tau = 5.72, 5.97$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, 2CH₂OTs).

2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-cyclopentanon-äthylencetol (18): Zu 9.70 g LiAlH₄ in 250 ml absol. THF werden unter Rühren bei 0°C 60.0 g 17 in 250 ml absol. THF innerhalb 2 h getropft. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wird unter Eiskühlung mit 50 ml gesätt. NH₄Cl-Lösung versetzt, dekantiert und der Niederschlag 4 mal mit CH₂Cl₂ gewaschen, die vereinigten organischen Phasen werden mit wenig gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingengt. Ausb. 36.3 g (74%), Schmp. 76°C (aus THF). – IR (CHCl₃): 3540 cm⁻¹ (OH). – NMR (CDCl₃): $\tau = 6.03$ (s, br, 4H, Acetal), 6.28 (s, 4H, CH₂O), 6.93 (s, 2OH), 8.32 (mc, 3CH₂).

C₉H₁₆O₄ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.11 H 8.38

2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-cyclopentanon (9): 36.0 g 18, 165 ml Methanol, 80 ml Wasser und 1.6 ml konz. Salzsäure werden 6 h unter Rückfluß erhitzt, wegen der starken Wasserlöslichkeit von 9 wird unter Rühren mit 300 g MgSO₄ und 1 g K₂CO₃ versetzt, abgesaugt und der Niederschlag 8 mal mit je 200 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Die Extrakte werden über MgSO₄ und K₂CO₃ getrocknet und eingengt. Ausb. 19.7 g (72%), Schmp. 37°C (aus Methanol) (Lit.⁴) Schmp. 30°C). – IR (CHCl₃): 3450, 3200 (OH), 1725 cm⁻¹ (CO). – NMR (CDCl₃): $\tau = 6.25-6.60$ (m, 2CH₂OH), 7.5–8.3 (m, 3CH₂).

Ditosylat (11): Analog der allgemeinen Vorschrift für die Ditosylate 24–27. Ausb. 24%, Schmp. 99°C (aus Methanol) (Lit.⁴) Schmp. 98°C). – IR (CHCl₃): 1740 cm⁻¹ (CO). – NMR (CDCl₃): $\tau = 6.14$ (s, 2CH₂OTs). – Durch Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel (0.15–0.30 mm) mit Äther/Benzin (8:2) wird weiteres 11 (11%) gewonnen. Daneben als 2. Fraktion:

2-Hydroxymethyl-2-(tosyloxymethyl)cyclopentanon (10): Ausb. 39%, Schmp. 85°C. – IR (CHCl₃): 3540 (OH), 1730 cm⁻¹ (CO). – NMR (CDCl₃): $\tau = 5.97$ (s, CH₂OTs), 6.50 (s, CH₂O), 7.6–8.3 (m, 3CH₂ + OH).

C₁₄H₁₈O₅S (298.4) Ber. C 56.36 H 6.08 S 10.75 Gef. C 56.03 H 5.92 S 10.48

2-Methoxymethyl-2-(tosyloxymethyl)cyclopentanon (12): Zu 13.0 g 10 in 150 ml absol. Äther und 40 ml absol. Dioxan werden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise 1.0 g frisch dest. BF₃-Ätherat und äther. CH₂N₂-Lösung in großem Überschuß gegeben. Nach Zugabe von Wasser wird dekantiert, der Niederschlag 2 mal mit CHCl₃ gewaschen, wie üblich aufgearbeitet und der Rückstand an Kieselgel mit Äther chromatographiert. Ausb. 10.2 g (75%), zähes Öl. – IR (CCl₄): 1735 cm⁻¹ (CO). – NMR (CDCl₃): $\tau = 6.06$ (s, CH₂OTs), 6.76 (s, CH₂O), 6.80 (s, OCH₃), 7.95 (mc, 3CH₂).

C₁₅H₂₀O₅S (312.4) Ber. C 57.67 H 6.45 S 10.26 Gef. C 57.15 H 6.21 S 10.02

2,2-Bis(hydroxymethyl)-6-methylcyclohexanol (28): Zu 25.0 g LiAlH₄ in 250 ml absol. Äther werden unter Rühren 51.5 g 16 in 200 ml absol. Äther getropft, 1 h unter Rückfluß erwärmt, abgekühlt, mit gesätt. NH₄Cl-Lösung versetzt, die äther. Phase dekantiert und verworfen. Der Niederschlag wird 5 mal mit *n*-Butanol ausgekocht, abgesaugt und das *n*-Butanol abgezogen. Ausb. 17.7 g (42%), Schmp. 70°C (aus CH₂Cl₂/Benzin bei -5°C). – IR (CHCl₃): 3620, 3400 cm⁻¹

(OH). — NMR (CDCl₃): $\tau = 5.5-7.2$ (m, 2CH₂OH + CHOH), 7.7–8.8 (m, 3CH₂ + CH), 9.00 (d, $J = 6$ Hz, CH₃).

C₉H₁₈O₃ (174.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.02 H 10.27

6-Methyl-2,2-bis(tosyloxymethyl)cyclohexanol (29): Zu 12.6 g **28** in 20 ml absol. Pyridin werden bei 0°C portionsweise 27.5 g Tosylchlorid gegeben. Nach 3 d wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 27.3 g (78%), Schmp. 107°C (aus Äther/Benzin). — IR (CCl₄): 3540 cm⁻¹ (OH). — NMR (CDCl₃): $\tau = 5.75, 5.96$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 5.82, 6.20 (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 7.6–8.9 (m, 3CH₂ + 2CH + OH), 9.09 (d, $J = 6$ Hz, CH₃).

C₂₃H₃₀O₇S₂ (482.6) Ber. C 57.24 H 6.27 S 13.29 Gef. C 57.03 H 6.24 S 13.04

6-Methyl-2,2-bis(tosyloxymethyl)cyclohexanon (23): Zu 20.0 g **29** in 60 ml Eisessig werden unter Rühren und Kühlen 9.0 g CrO₃ in 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser getropft, auf 60°C erwärmt, 1 h gerührt, abgekühlt, in 400 ml Eiswasser gegossen und 4 mal mit Äther extrahiert. Die Extrakte werden je 3 mal mit 20proz. NH₃-Lösung, mit Eiswasser, mit 20proz. Salzsäure und dann NaCl-Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausb. 10.5 g (53%), Schmp. 98°C (aus Benzol/Benzin). — IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (CO). — NMR: $\tau = 5.53, 6.02$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 5.75, 5.89 (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH₂OTs), 7.7–8.7 (m, 3CH₂ + CH), 9.08 (d, $J = 6$ Hz, CH₃).

C₂₃H₂₈O₇S₂ (480.6) Ber. C 57.48 H 5.87 S 13.34 Gef. C 57.59 H 6.00 S 13.45

Solvolyse der Ditosylate **11**, **22–27** und des Monotosylats **12**

Allgemeine Vorschrift: Methode A: 20 mmol Ditosylat werden mit 42 mmol NaOH in 50 ml Dioxan und 70 ml Wasser 2–3 d unter Rückfluß erhitzt. — **Methode B:** 50 mmol Ditosylat werden mit 102 mmol NaOH in 140 ml Methanol und 14 ml Wasser 4–6 d unter Rückfluß erhitzt.

Aufarbeitung: Dioxan bzw. Methanol wird über eine Vigreux-Kolonnen (30 cm) abdestilliert, nach Versetzen mit Wasser wird 3 mal mit Äther extrahiert, die Extrakte mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und der Äther wiederum über eine Vigreux-Kolonnen (30 cm) abdestilliert. Der *Neutralteil* wird am Kugelrohr destilliert, Gemische werden durch PGC (STAP-Säule, 120–170°C) getrennt. *Säureteil:* Die wäbr. Phase wird mit verd. Salzsäure angesäuert, 3 mal mit Äther extrahiert, die Extrakte getrocknet, etwas eingeengt und mit äther. CH₂N₂-Lösung verestert. Die *Methylester* werden am Kugelrohr destilliert, Gemische werden durch PGC (SE-30-Säule, Ofentemp. 140–180°C) getrennt.

Solvolyse von **27**

Methode A: Neutralteil: Cyclooctanon, Ausb. 11%. — Säureteil: 3-Methylen-1-cyclooctan-carbonsäure-methylester (**34b**): Ausb. 44%, Sdp. 115–125°C/12 Torr (Kugelrohr). — IR: 3070 (=CH₂), 1735 (CO₂R), 1640, 890 cm⁻¹ (C=C). — NMR: $\tau = 5.17$ (s, br, =CH₂), 6.37 (s, CO₂CH₃), 7.2–8.7 (m, 6CH₂ + CH). — MS: $m/e = 182$ (41%, M⁺), 151 (41), — CH₃OH 150 (59), 128 (52), — CO₂CH₃ 123 (93), 122 (100), 108 (78).

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.25 H 9.81

Solvolyse von **26**

Methode A: Neutralteil: Cycloheptanon, Ausb. 9%. — Säureteil: 3-Methylen-1-cycloheptan-carbonsäure-methylester (**33b**): Ausb. 49%, Sdp. 110–120°C/12 Torr (Kugelrohr). — IR: 3075 (=CH₂), 1740 (CO₂R), 1640, 895 cm⁻¹ (C=C). — NMR: $\tau = 5.23$ (s, br, =CH₂), 6.37 (s, CO₂CH₃), 7.3–8.7 (5CH₂ + CH). — MS: $m/e = 168$ (13%, M⁺), — CH₃OH 136 (31), — CO₂CH₃ 109 (100), 108 (48).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.57 H 9.72

Solvolyse von 22

Methode B; 3,4 g Neutralteil, Sdp. 95–130°C/12 Torr (Kugelrohr), nach GC 5 Substanzen (15:8:7:60:8), Trennung erfolgt durch PGC, in der folgenden Reihenfolge werden isoliert:

3-Methylen-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (31b): Ausb. 7%, Sdp. 80–85°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3075 (=CH₂), 1730 (CO₂R), 1650, 895 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.36 (s, br, =CH₂), 6.39 (s, CO₂CH₃), 7.4–8.7 (m, 4CH₂ + CH). – MS: *m/e* = 154 (10%, M⁺), 123 (15), – CH₃OH 122 (30), – CO₂CH₃ 95 (100).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.77 H 8.98

3-(1-Cyclopenten-1-yl)propionsäure-methylester (35b): Ausb. 4%, Sdp. 85–88°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3045 (=CH), 1740 (CO₂R), 1650 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 4.69 (s, br, =CH), 6.40 (s, CO₂CH₃), 7.63 (mc, 3CH₂), 7.6–8.4 (m, 2CH₂). – MS: *m/e* = 154 (53%, M⁺), 123 (30), – CH₃OH 122 (52), – CO₂CH₃ 95 (52), 94 (84), – CH₂CO₂CH₃ 81 (100).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.69 H 9.02

2-(Methoxymethyl)cyclohexanon: Ausb. 3%, Sdp. 85–90°C/12 Torr (Kugelrohr) (Lit.¹²) Sdp. 92–94°C/12 Torr). – IR: 1710 (CO), 1130, 1110 cm⁻¹ (C–O). – NMR: τ = 6.40, 6.78 (AB-Teil eines ABX-Spektrums, J_{AB} = 9.5 Hz, J_{AX} = 4 Hz, J_{BX} = 7 Hz, CH₂O), 6.73 (s, OCH₃), 7.5–8.5 (m, 4CH₂ + CH). – MS: *m/e* = 142 (73%, M⁺), – C₂H₅ 113 (100), – CH₃OH 110 (80).

6-(Methoxymethyl)-6-heptensäure-methylester (38b): Ausb. 22%, Sdp. 95–100°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3075 (=CH₂), 1740 (CO₂R), 1650, 905 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.07, 5.15 (mc, =CH₂), 6.21 (s, br, CH₂O), 6.40 (s, CO₂CH₃), 6.77 (s, OCH₃), 7.5–8.7 (m, 4CH₂). – MS: *m/e* = 186 (1%, M⁺), – CH₃OH 154 (50), 139 (5), – 2CH₃OH 122 (20), – CH₂=C(OH)OCH₃ 112 (18), 154 – CO₂CH₃ 95 (76), 94 (37), 85 (100).

C₁₀H₁₈O₃ (186.3) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.11 H 9.69

Die letzte Substanz konnte nicht identifiziert werden.

Säureteil: 2.50 g Methylestergemisch, Sdp. 85–125°C/12 Torr (Kugelrohr), nach GC 3 Substanzen (49:15:36), wird durch PGC getrennt: **31b**, Ausb. 16%. – **35b**, Ausb. 5%. – **38b**, Ausb. 10%.

Solvolyse von 24

1) *Methode A*; Neutralteil: *3-Methylcyclohexanon*, Ausb. 8%. – Säureteil: 1.82 g (Ausb. 52%), Methylestergemisch, Sdp. 95–115°C/12 Torr (Kugelrohr), nach GC 3 Substanzen (35:29:36), wird durch PGC getrennt:

2-Methyl-5-methylen-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (32b, Isomeres a): Ausb. 18%, Sdp. 95–100°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3075 (=CH₂), 1740 (CO₂R), 1655, 895 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.37 (s, br, =CH₂), 6.37 (s, CO₂CH₃), 7.5–8.9 (m, 3CH₂ + CH), 9.12 (d, J = 6 Hz, CH₃). – MS: *m/e* = 168 (6%, M⁺), – CH₃OH 136 (20), – CO₂CH₃ 109 (100), 108 (56).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.25 H 9.51

32b: Isomeres b: Ausb. 15%, Sdp. 95–100°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3075 (=CH₂), 1740 (CO₂R), 1655, 895 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.38 (s, br, =CH₂), 6.40 (s, CO₂CH₃), 7.4 bis 8.9 (m, 3CH₂ + CH), 9.04 (d, J = 7 Hz, CH₃). – MS: *m/e* = 168 (5%, M⁺), – CH₃OH 136 (28), – CO₂CH₃ 109 (100), 108 (67).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Gef. C 71.09 H 9.45

¹²⁾ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmskovicz und R. Terrel, J. Amer. Chem. Soc. 85, 207 (1963).

3-(3-Methyl-1-cyclopenten-1-yl)propionsäure-methylester (**36b**): Ausb. 19%, Sdp. 100–105°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3040 (=CH), 1740 (CO₂R), 1650 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 4.75 (mc, =CH), 6.38 (s, CO₂CH₃), 7.3–8.8 (m, 4CH₂ + CH), 9.01 (d, J = 7 Hz, CH₃).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.12 H 9.37

2) Methode B; 3.64 g Neutralteil, Sdp. 80–135°C/12 Torr, nach GC 4 Substanzen (31 : 22 : 12 : 16). Durch PGC werden folgende Fraktionen isoliert:

32b, Isomeres a, Ausb. 13%, und **32b**, Isomeres b, Ausb. 10%.

2-(Methoxymethyl)-5-methylcyclohexanon, Ausb. 5%, Sdp. 70–75°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 1710 (CO), 1130, 1105 cm⁻¹ (C–O). – NMR: τ = 6.41, 6.78 (AB-Teil eines ABX-Spektrums, J_{AB} = 9.5 Hz, J_{AX} = 4 Hz, J_{BX} = 7 Hz, CH₂–O), 6.75 (s, OCH₃), 7.5–8.9 (m, 3CH₂ + 2CH), 8.97 (d, J = 5.5 Hz, CH₃).

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 68.83 H 10.13

6-(Methoxymethyl)-3-methyl-6-heptensäure-methylester (**39b**): Ausb. 6%, Sdp. 105–110°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3070 (=CH₂), 1730 (CO₂R), 1650, 900 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.08, 5.17 (mc, =CH₂), 6.23 (s, br, CH₂O), 6.40 (s, CO₂CH₃), 6.78 (s, OCH₃), 7.6–8.9 (m, 3CH₂ + CH), 9.05 (d, J = 6 Hz, CH₃). – MS: m/e = 200 (0.3%, M⁺), – CH₃OH 168 (100), – 2CH₃OH 136 (30), – CH₂=C(OH)OCH₃ 126 (40), 168 – CO₂CH₃ 109 (90), 108 (75).

C₁₁H₂₀O₃ (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 65.89 H 10.20

Säureteil: 2.33 g Methylestergemisch, Sdp. 90–130°C/12 Torr (Kugelrohr), nach GC 4 Substanzen (6 : 10 : 16 : 63), wird durch PGC getrennt: **32b**, Isomeres a, Ausb. 2%, **32b**, Isomeres b, Ausb. 3%, **36b**, Ausb. 4%, **39b**, Ausb. 15%.

Solvolyse von 23

1) Methode A; 4.80 g (10 mmol) **23**, 2.2 g (55 mmol) NaOH, 40 ml Dioxan und 35 ml Wasser werden 2 d erhitzt. 178 mg Neutralteil: nicht untersucht.

1.75 g Säureteil: 853 mg (Ausb. 51%) **6b/5b**-Methylestergemisch, Sdp. 80–85°C/0.01 Torr, nach GC 33 : 67, wird durch PGC getrennt:

1-Methyl-3-methylen-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (**6b**-Methylester): Ausb. 17%. – IR: 3070 (=CH₂), 1720 (CO₂R), 1640, 890 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.38 (s, br, =CH₂), 6.38 (s, CO₂CH₃), 8.89 (s, CH₃). Identisch mit authent. Material²⁾.

3-(2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl)propionsäure-methylester (**5b**-Methylester): Ausb. 34%. – IR: 1730 cm⁻¹ (CO₂R). – NMR: τ = 6.39 (s, CO₂CH₃), 7.83 (t, J = 7 Hz, CH₂CO), 8.38 (s, CH₃). Identisch mit authent. Material²⁾.

2) Methode B; 4.80 g (10 mmol) **23**, 2.2 g (55 mmol) NaOH, 15 ml Methanol und 35 ml Wasser werden 2 d erhitzt. 0.81 g Neutralteil: nicht untersucht, überwiegend **23**. – 1.18 g Säureteil: 752 mg (Ausb. 45%) Gemisch aus **6b**- und **5b**-Methylester (51 : 49 nach GC).

Solvolyse von 11

Methode B; 2.3 g Neutralteil, Sdp. 90–130°C/12 Torr (Kugelrohr), nach GC 2 Substanzen (21 : 70), wird durch PGC getrennt:

3-Methylen-1-cyclopentancarbonsäure-methylester (**30b**): Ausb. 7%, Sdp. 95–100°C/12 Torr (Kugelrohr). – IR: 3075 (=CH₂), 1735 (CO₂R), 1655, 880 cm⁻¹ (C=C) (Lit.¹³⁾ 1735, 880 cm⁻¹). – NMR: τ = 5.23 (s, br, =CH₂), 6.42 (s, CO₂CH₃), 7.0–8.4 (m, 3CH₂ + CH) (Lit.¹³⁾ τ = 5.10 (m), 6.37 (s)). – MS: m/e = 140 (11%, M⁺), 125 (11), – OCH₃ 109 (25), – CO₂CH₃ 81 (100).

¹³⁾ R. Noyori, T. Oduji und H. Takayo, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5780 (1970).

5-Methoxymethyl-5-hexensäure-methylester (37b): Ausb. 19%, Sdp. 110–115°C/11 Torr. – IR: 3075 (=CH₂), 1740 (CO₂R), 1650, 950 cm⁻¹ (C=C). – NMR: τ = 5.10, 5.18 (mc, =CH₂), 6.27 (s, br, CH₂O), 6.43 (s, CO₂CH₃), 6.80 (s, OCH₃), 7.6–8.5 (m, 3CH₂). – MS: m/e = 172 (10%, M⁺), 141 (50), 140 (41), 98 (100).

C₉H₁₆O₃ (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.38 H 9.22

Säureteil: 2.10 g Methylester, nach GC **30b** und **37b** (12: 88), durch PGC getrennt. **30b**, Ausb. 4%. – **37b**, Ausb. 22%.

Solvolyse von **25**

1) *Methode A*; der Neutralteil wird durch Kugelrohrdestillation getrennt:

2,2-Dimethylcyclohexanon (44): Ausb. 8%, Sdp. 65–75°C/11 Torr (Kugelrohr). – NMR: τ = 8.93 (s, 2CH₃). Identisch mit authent. Substanz.

3',3',8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrospiro[chroman-2,1'-cyclohexan]-2'-on (47b): Ausb. 47%, Sdp. 95–110°C/0.3 Torr, Schmp. 77°C (aus Benzin). – IR: 1710 (CO), 1680 cm⁻¹ (Enoläther). – NMR: τ = 7.5–8.8 (m, 8CH₂), 8.68 (s, CH₃), 8.90 (s, CH₃), 8.93 (s, CH₃), 8.97 (s, CH₃). – UV (Dioxan): λ_{max} = 214 nm (ε = 37.5). – MS: m/e = 276 (100%, M⁺), –CH₃ 261 (5), –C₂H₄ 248 (16), 164 (19), –A¹⁴ 140 (63), –B¹⁴ 122 (18), 96 (97).

C₁₈H₂₈O₂ (276.4) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.33 H 10.41

Kein Säureteil.

2) *Methode B*; 4.85 g Neutralteil, Sdp. 60–130°C/0.1 Torr (Kugelrohr), nach GC 6 Substanzen (5: 8: 12: 19: 28: 26). Durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) werden isoliert:

6-(Methoxymethyl)-2,2-dimethylcyclohexanon (43): Ausb. 3%, Sdp. 85–90°C/10 Torr. – IR: 1700 cm⁻¹ (CO). – NMR: τ = 6.45, 6.83 (AB-Teil eines ABX-Spektrums, J_{AB} = 9 Hz, J_{AX} = 4 Hz, J_{BX} = 7 Hz, CH₂O), 6.77 (s, OCH₃), 7.1–8.7 (m, 3CH₂ + CH), 8.85 (s, CH₃), 9.03 (s, CH₃).

C₁₀H₁₈O₂ (170.3) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.32 H 10.50

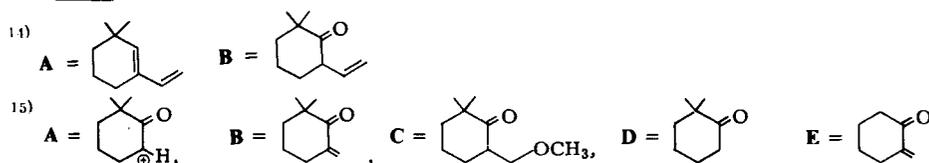
1-Methoxymethyl-5,5-dimethyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan (45): Ausb. 4%, Sdp. 105–110°C/10 Torr. – IR: 985 cm⁻¹ (Oxetan). – NMR (XL-100): τ = 5.30 (s, CH-Oxetan), 5.87, 5.89 (AB-Spektrum, J_{AB} = 6 Hz, A-Teil mit 1 Hz angespalten, CH₂-Oxetan), 6.18, 6.34 (AB-Spektrum, J_{AB} = 9 Hz, B-Teil mit 1 Hz angespalten, CH₂O), 6.73 (s, OCH₃), 8.0–8.9 (m, 3CH₂), 8.98 (s, CH₃), 9.02 (s, CH₃).

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.21 H 10.81

Der Destillationsrückstand wird an Kieselgel (0.15–30 mm Korngröße) mit Äther/Benzin (2: 8) chromatographiert. Es werden eluiert: **47b**, Ausb. 8%, als 1. Fraktion.

6,6,6'-Tetramethyl-2,2'-methylendicyclohexanon (42): Ausb. 13%, als 2. Fraktion. Schmp. 62°C. (aus Benzin). – IR: 1700 cm⁻¹ (CO). – NMR: τ = 7.2–8.8 (m, 8CH₂), 8.90 (s, 2CH₃), 9.02 (s, 2CH₃). – MS: m/e = 264 (41%, M⁺), –A¹⁵ 139 (15), –B¹⁵ 126 (100), 126 – CH₃ 111 (59).

C₁₇H₂₈O₂ (264.4) Ber. C 77.22 H 10.67 Gef. C 77.32 H 10.44



Als 3. Fraktion werden die beiden Epimeren **41** gemeinsam eluiert und dann durch PGC getrennt:

2-Methoxymethyl-6,6,6',6'-tetramethyl-2,2'-methylendicyclohexanon (41, Epimeres a): Ausb. 17%, Sdp. 155°C/11 Torr (Kugelrohr). – IR: 1705, 1690 cm^{-1} (CO). – NMR: $\tau = 6.67, 6.90$ (AB-Spektrum, $J = 8.5$ Hz, CH_2O), 6.77 (s, OCH_3), 8.83 (s, CH_3), 7.2–8.8 (m, $7\text{CH}_2 + \text{CH}$), 9.00 (s, CH_3), 9.02 (s, 2CH_3). – MS (30 eV): $m/e = 308$ (7%, M^+), – CH_3OH 276 (4), – CH_2OCH_3 263 (12), 263 – CH_3 248 (8), 235 (24), C^{15} = 170 (100), B^{15} = 138 (20), D^{15} = 126 (33), E^{15} = 110 (85), 95 (65).

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (308.5) Ber. C 73.98 H 10.46 Gef. C 74.08 H 10.68

41, Epimeres b: Ausb. 16%, Sdp. 155–160°C/11 Torr (Kugelrohr). – IR: 1700, 1690 cm^{-1} (CO). – NMR: $\tau = 6.72, 7.00$ (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH_2O), 6.83 (s, OCH_3), 7.5–8.8 (m, $7\text{CH}_2 + \text{CH}$), 8.77 (s, CH_3), 8.91 (s, CH_3), 8.95 (s, CH_3), 8.99 (s, CH_3). – MS (30 eV): $m/e = 308$ (23%, M^+), – CH_3OH 276 (34), – CH_2OCH_3 263 (48), 263 – CH_3 248 (33), 235 (30), C^{15} = 170 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (308.5) Gef. C 73.66 H 10.33

Säureteil: 6-Methoxymethyl-2,2-dimethyl-6-heptensäure-methylester (46b): Ausb. 1%, Sdp. 130°C/12 Torr. – IR: 3080 (=CH₂), 1735 (CO_2R), 1650, 910 cm^{-1} (C=C). – NMR (HA-100): $\tau = 5.09, 5.19$ (mc, =CH₂), 6.25 (s, br, CH_2O), 6.39 (s, CO_2CH_3), 6.77 (s, OCH_3), 7.8–8.9 (m, 4CH_2), 8.86 (s, 2CH_3). – MS: $m/e = 214$ (0.01%, M^+), – CH_3OH 182 (10), 182 – CO_2CH_3 123 (57), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3$ 102 (73), 85 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (214.3) Ber. C 67.25 H 10.35 Gef. C 66.98 H 10.21

Solvolyse von 12

Methode B: 10.0 g (32 mmol) **12**, 1.28 g (32 mmol) NaOH werden in 60 ml Methanol und 6 ml Wasser 4 d erhitzt. 1.89 g Neutralteil, Sdp. 90–130°C/12 Torr (Kugelrohr), nach GC 4 Substanzen (7:13:49:24), wird durch PGC getrennt:

1. **2-(Methoxymethyl)cyclopentanon:** Ausb. 3%, Sdp. 85–90°C/12 Torr (Lit.¹⁶⁾ 104–105°C/59 Torr). – IR: 1740 cm^{-1} (CO) (Lit.¹⁶⁾ 1735 cm^{-1}). – NMR: $\tau = 6.57$ (mc, CH_2O), 6.78 (s, OCH_3), 7.98 (mc, $3\text{CH}_2 + \text{CH}$) [Lit.¹⁶⁾ 6.48 (d, $J = 4$ Hz, CH_2O), 6.71 (s, OCH_3)]^{*}.

2. **1-(Methoxymethyl)bicyclo[2.1.1]hexan-5-on (40):** Ausb. 6%, Sdp. 90–95°C/12 Torr. – IR: 1790 (CO), 1110, 1015 cm^{-1} (C–O). – NMR: $\tau = 6.44, 6.56$ (AB-Spektrum, $J = 10$ Hz, CH_2O), 6.72 (s, OCH_3), 7.22 (mc, CHCO), 8.1–8.7 (m, 3CH_2). – MS: $m/e = 140$ (1%, M^+), – CH_3 125 (11), – CH_3OH 108 (14), 85 (22), – OCH_3 – CO 81 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.28 H 8.45

3. **37b**, Ausb. 17%.

4. Nicht identifiziert, da verunreinigt.

Säureteil: 37b, Ausb. 26%.

¹⁶⁾ C. H. Chen und K. D. Berlin, Phosphorus 1, 49 (1971).

^{*}) Der AB-Teil des ABX-Spektrums erscheint, da $J_{\text{AB}} \approx J_{\text{AX}} \approx J_{\text{BX}} \approx 7\text{--}9$ Hz, als stark verbreitertes AB-Spektrum, der Abstand zwischen den beiden inneren, stärksten Linien beträgt 4 Hz, von den Autoren¹⁶⁾ wurden die äußeren Linien, vermutlich infolge zu geringer Intensität, wohl nicht bemerkt.