

Zur Dehydratisierung des (+)-2,3-Dimethyl-2,3-bornandiols

Franz Dallacker*, Manfred Erkens und Caspar Knops

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirletstr. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 9. Januar 1978

Bei der Behandlung des 2,3-Dimethyl-2,3-bornandiols (**1a**) mit *p*-Toluolsulfonsäure entsteht in benzolischer Lösung am Wasserabscheider ein Gemisch mehrerer ungesättigter Ketone, von denen **2** und **3** isomerenfrei abgetrennt werden konnten. Die Einwirkung von Acetanhydrid auf **1a** ergab 2-Methyl-3-methylen-2-isobornylacetat (**4**). Das Keton **2** wurde hydriert, ozonisiert und acetalisiert. Die Bromierung ergab das kristalline Tetrabromid **8**. Die Aldol-Kondensation führte nur bei Einsatz des Dihydroketongemisches **5** zur Benzyliden-Verbindung **9**.

Dehydration of (+)-2,3-Dimethyl-2,3-bornanediol

On treatment with *p*-toluenesulfonic acid at a water separator a benzenic solution of 2,3-dimethyl-2,3-bornanediol (**1a**) yields a mixture of several unsaturated ketones of which **2** and **3** could be separated free of isomers. The reaction of acetic anhydride with **1a** gave 2-methyl-3-methylene-2-isobornyl acetate (**4**). Ketone **2** was hydrogenated, ozonized, and acetalized. Bromination of **2** yields the crystallized tetrabromide **8**. Aldol condensation gave the benzylidene compound **9** only with the dihydroketone mixture **5**.

Zur Durchführung einer Pinakolin-Umlagerung in der Bornan-Reihe behandelte Palmén¹⁾ 2,3-Dimethyl-2,3-bornandiol (**1a**), ein α -ditertiäres Glycol, mit konz. Schwefelsäure. Das erhaltene Keton lieferte ein Semicarbazon des Schmelzpunktes 234°C. 1940 fand dagegen Brjussowa²⁾ bei Verwendung von KHSO₄ als Dehydratisierungsmittel einen Semicarbazon-Schmelzpunkt von 181°C. Da als Pinakolin-Umlagerungsprodukte nur 3,3-Dimethylcampher und/oder 2,2-Dimethylepicampher in Frage kommen und beide Ketone auf Grund des sterischen und elektronischen Einflusses der Methyl-Gruppen keine Semicarbazone liefern, mußte die Dehydratisierung einen nicht der Pinakolin-Umlagerung entsprechenden Verlauf genommen haben.

Zur Klärung dieser widersprüchlichen Angaben untersuchten wir zunächst die Struktur des 2,3-Dimethyl-2,3-bornandiols (**1a**).

(+)(1R,2S,3R,4S)-2-endo,3-endo-Dimethyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**1a**) und Dehydratisierung

Behandelt man das natürliche (+)(1R,4S)-2-Bornanon mit Selendioxid, so entsteht in 85proz. Ausbeute (–)(1R,4S)-2,3-Bornandion (Campherchinon)³⁾. Da die Carbonyl-

¹⁾ J. Palmén, Nordiska Kemist mötet, Helsingfors 1926, 202 [Chem. Zentralbl. 1929, I, 1446].

²⁾ L. J. Brjussowa, Zh. Obshch. Khim. 9, 905 (1939) [Chem. Zentralbl. 1940, I, 1030].

³⁾ H. L. Riley, J. F. Morley und N. A. C. Friend, J. Chem. Soc. 1932, 1875.

gruppen an C-2 und C-3 von Alkylmagnesiumhalogeniden grundsätzlich von der *endo*-Seite angegriffen werden⁴⁾, bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Methylmagnesiumiodid ein *exo*-Glycol **1a**, dessen *cis*-Diol-Konfiguration durch die Bildung des Carbonats **1b** und des Methylenethers **1c** bewiesen wurde.

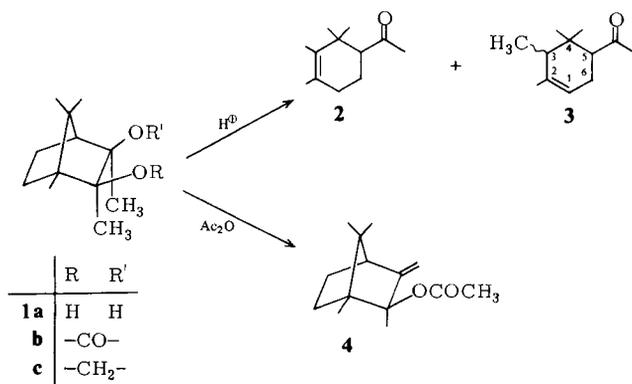
Bei der Behandlung von **1a** mit Säuren entsteht ein Gemisch, dessen Zusammensetzung von der Art des Protonendonators, der Reaktionszeit und der Einwirkungstemperatur abhängig ist. Wir fanden, daß durch 8-stündiges Erhitzen am Wasserabscheider in benzolischer Lösung bei Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure ein Gemisch von drei Komponenten (Verhältnis: 1:7:44) und bei Verwendung von Chloroform nach 24-stündiger Reaktionszeit ein Öl mit zwei Verbindungen (Verhältnis: 1:10) entstehen. Die Gesamtausbeute an Dehydratisierungsprodukt beträgt etwa 65%.

Das Gemisch wird durch mehrwöchiges Rektifizieren mit Hilfe einer Ringspaltsäule so aufgetrennt, daß Keton **2** im Destillationsrückstand und Keton **3** in der Vorlage angereichert wird. Weitere noch im Vorlauf vorhandene Produkte wurden noch nicht untersucht.

Kühlt man die Vorlage auf -70°C ab, so erstarrt der Kolbeninhalt, und Keton **3** kann aus *n*-Pentan isomerenfrei in farblosen Kristallen vom Schmp. 17°C erhalten werden. Ein Semicarbazon läßt sich vom Keton **2** (Schmp. 181°C) und vom Keton **3** (Schmp. 193°C) darstellen.

Da Keton **2** stets als Hauptprodukt bei der säurekatalysierten Reaktion anfällt, wird verständlich, daß *Brjussowa*²⁾ nur ein Semicarbazon des Schmelzpunktes 181°C isolierte. Das *Palménsche* Semicarbazon, Schmp. 234°C , konnte von uns nicht erhalten werden.

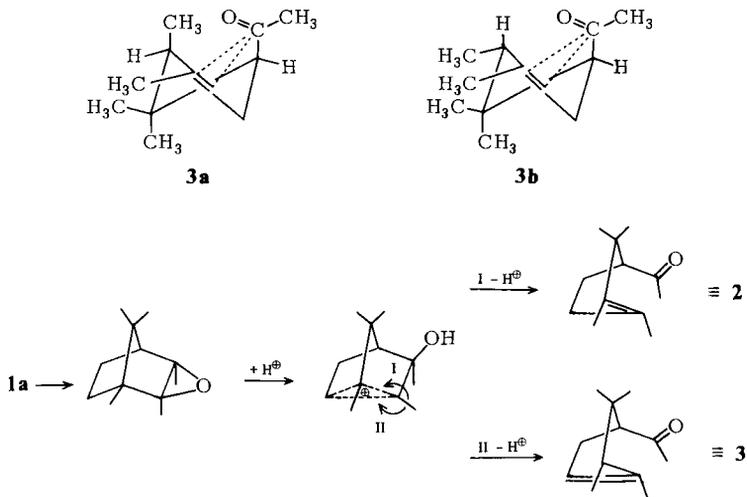
Den Ketonen **2** und **3** kommen die angegebenen Konstitutionen zu.



Vom Keton **3** sind zwei Konfigurationsisomere, **3a** und **3b**, denkbar. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anordnung an C-3. Da bei pseudoaxialer Anordnung der Methylfunktion in **3a** die Carbonylgruppe stärker abgeschirmt wird als bei der pseudoäquatorialen, dürfte sich das Semicarbazon mit Schmp. 193°C von **3b** ableiten.

⁴⁾ E. C. Asby und J. T. Laemmle, Chem. Rev. **75**, 521 (1975); J. M. Coxon, M. P. Hartsorn und A. J. Lewis, Chem. Ind. (London) **1970**, 1145; D. Bernstein, Liebigs Ann. Chem. **710**, 98 (1967); M. L. Capman, W. Chodkiewicz und P. Cadot, Tetrahedron Lett. **1965**, 1019; W. F. Erman und T. J. Flautt, J. Org. Chem. **27**, 1526 (1962).

In diesen Ketonen tritt weiterhin noch eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem elektrophilen Carbonylkohlenstoff und der elektronenreichen Doppelbindung auf. Dieser „supraannulare“ Effekt⁵⁾ bewirkt die Ausbildung einer axialen Anordnung des Elektronenakzeptors. Chemisch macht sich der supraannulare Effekt durch eine verringerte Aktivität der Carbonylfunktion bemerkbar.



Die Bildung der Ketone **2** und **3** dürfte über ein Carbenium-Ion erfolgen. Das Dimethylbornanepoxid, als mögliche Zwischenstufe der Ketonbildung, konnte von uns nicht nachgewiesen werden. Es besteht zwar eine gewisse Analogie zu den Versuchen, die *Borowiecki* und *Chrétien-Bessiére*⁶⁾ mit der Lewis-Säure ZnBr_2 in Benzol am Bornanepoxid vornahmen, und die neben Campher 2,2,3-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carbaldehyd lieferten. Auch die Tatsache, daß durch Erhitzen des Carbonats **1b**, allerdings nur in Gegenwart katalytischer Mengen Triphenylchlormethan, das Ketongemisch **2/3** entsteht, eine Reaktion, bei der normalerweise Oxirane gebildet werden, spricht für eine solche Zwischenstufe. Die Behandlung von **1a** mit Acetanhydrid führt in hoher Ausbeute zum Isobornylacetat **4**.

Reaktionen der Ketone **2** und **3**

Aus der *Hydrierung* der isomerenfreien Ketone **2** und **3** resultiert ein Gemisch der Dihydroketone **5a/5b**, aus dem nur ein Semicarbazon vom Schmp. 205°C isolierbar ist.

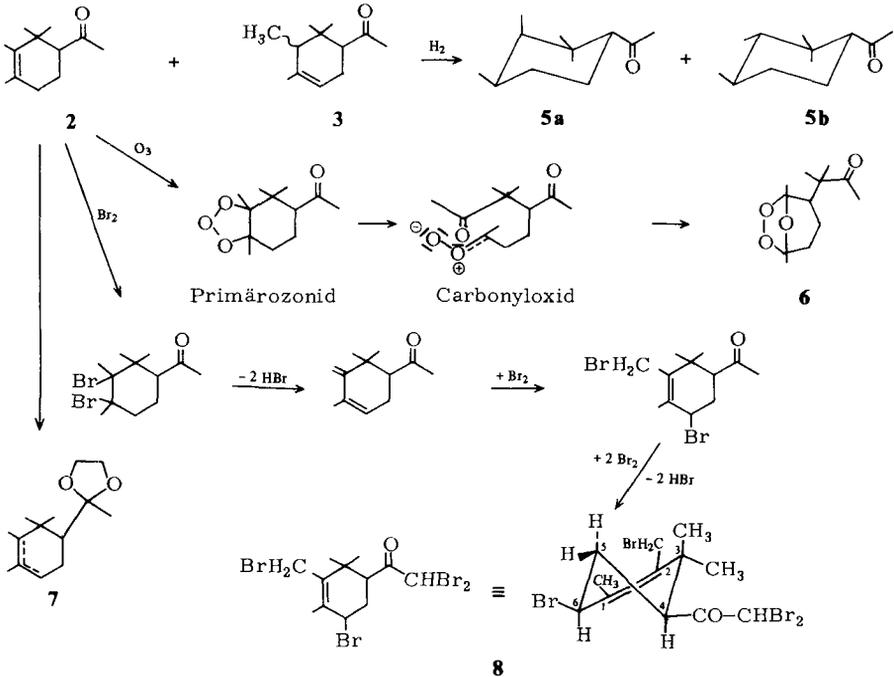
Die *Ozonisierung* des Ketons **2** führt über das Primärozonid, das sich regioselektiv nur zu einem Carbonyloxid öffnet, schließlich zu 2-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)-1,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (**6**). Über eingehende Untersuchungen von **6** berichtet *Criegee*⁷⁾.

⁵⁾ G. P. Kugatova-Shemyakina, G. M. Nikolaev und V. M. Andreev, *Tetrahedron* **23**, 2721, 2987 (1967).

⁶⁾ L. Borowiecki und Y. Chrétien-Bessiére, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2364.

⁷⁾ R. Criegee, *Chem. Ber.* **108**, 743 (1975).

Die zur *Acetalisierung* der Ketone notwendige Protonenkatalyse bewirkt bei Behandlung des Ketons **2** mit Glycol/TosOH am Wasserabscheider eine Doppelbindungs-isomerisierung. Erst durch 72-stündiges Erhitzen erhielten wir das ketonfreie Acetalgemisch **7**, das recht instabil ist und sehr schnell wieder der Hydrolyse unterliegt.



Die *Bromierung* des Ketons **2** mit Brom/Eisessig bei Raumtemperatur führt zu einer kristallinen, optisch aktiven Substanz der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{O}$. Dem Tetrabromid **8** kommt die angegebene Struktur zu.

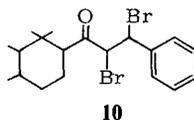
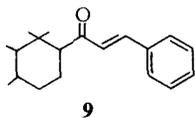
Der Bromierungsablauf wird verständlich, wenn man annimmt, daß das Primärbromaddukt, ein α -ditertiäres Dibromid, eine hohe Tendenz zur HBr -Abspaltung unter Ausbildung eines 1,3-Diens besitzt. Dieses aus einer *exo*- und einer *endo*-cyclischen Doppelbindung bestehende 1,3-Dien addiert wiederum 1 Mol Brom unter Bildung eines ungesättigten Dibromids, das schließlich zum Tetrabromid **8** weiterreagiert. Einen ähnlichen Ablauf beobachteten *Stetter* und *Tresper*⁸⁾ bei 2,3-Dibrom-2,3-dimethylbutan.

Trotz Modifizierung der Reaktionsbedingungen ließ sich die *Haloform-Reaktion* zur Carbonsäure nicht realisieren.

Die *Aldol-Addition* und *-Kondensation* führte bei Verwendung des Ketongemisches **2/3a** und Benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumhydroxid nicht zum Erfolg. Die Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurückgewonnen. Unter den gleichen Bedingungen führte das Dihydroketongemisch **5a/5b** in guter Ausbeute zur Benzyliden-Verbindung **9**. Dieses Phänomen sehen wir als einen Beweis für den die Carbonylreakti-

⁸⁾ H. Stetter und E. Tresper, Chem. Ber. **104**, 71 (1971).

vität verringernden supraannularen Effekt an. Bei der alkalikatalysierten Aldol-Reaktion und der anschließenden Bromierung zu **10** wurde keine nennenswerte Racemisierung beobachtet.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp.: Dr. Tottoli-Apparatur, nicht korr. – IR: Leitz III G. – NMR: Varian T 60 und Bruker WH-270 sowie Varian CFT-20, TMS interner Standard. – Massenspektren: Varian Mat CH-7. – Spez. Drehung: Polarimeter 141. – Gaschromatographie: Hewlett Packard 5750 B, Trägergas Stickstoff, FID.

(–)(1*R*, 4*S*)-2,3-Bornandion: Eine Lösung von 200 g (1.31 mol) (+)(1*R*, 4*S*)-2-Bornanon in 200 ml Acetanhydrid wird mit 240 g (2.16 mol) Selendioxid unter starkem Rühren 15 h auf 140–150°C (Badtemp.) erhitzt und noch heiß abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisiert ein großer Teil in Form gelber Nadeln aus. Die Mutterlauge wird in 5 Liter Wasser gerührt, wobei der Rest des gebildeten Dions, verunreinigt durch unumgesetzten Campher, ausfällt. Man löst den getrockneten Niederschlag in Ether und kühlt mit Trockeneis/Methanol. Der Campher bleibt in Lösung. 184 g (85%) gelbe Kristalle, Schmp. 198°C (Lit.³⁾ 198°C).

(+)(1*R*, 2*S*, 3*R*, 4*S*)-2-endo,3-endo-Dimethyl-2-exo,3-exo-bornandiol (**1a**): Eine Lösung von 113 g (4.65 mol) Magnesiumspänen, 340 ml (5.4 mol) Methyljodid und 1.5 Liter Ether versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Aufschlammung von 250 g (1.5 mol) (–)(1*R*, 4*S*)-2,3-Bornandion in 500 ml Ether, die sich in einem mit Druckausgleich und Rückflußkühler versehenen Tropftrichter befindet. Die Zugabe erfolgt so, daß der Ether über den Druckausgleich in den Tropftrichter destilliert. Etwa 12 h nach beendeter Zugabe rührt man in eine Mischung von 550 g NH₄Cl, 1000 ml Wasser und 1000 g Eis. Die Ether-Phase wäscht man mit NH₄Cl-Lösung und mit Wasser neutral, trocknet über MgSO₄, löst den Destillationsrückstand in CHCl₃ und läßt bei –25°C kristallisieren. Aus n-Hexan 165 g (56%) farblose derbe Kristalle, Schmp. 131°C (Lit.⁹⁾ 132–133°C), $[\alpha]_D^{24} = 0.68$ ($c = 9.184$ in absol. Ethanol).

(–)(1*R*, 2*S*, 3*R*, 4*S*)-2-endo,3-endo-Dimethyl-2-exo,3-exo-bornandiol-carbonat (**1b**): Man erwärmt eine Lösung von 20 g (0.101 mol) **1a** in 14.16 g (0.12 mol) Kohlensäure-diethylester auf 90°C und gibt 0.23 g (0.01 mol) Natrium zu. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man allmählich auf 150°C (Badtemp.) und destilliert über eine Kolonne etwa 11 ml Ethanol ab. Man löst in 700 ml Benzol und wäscht mit möglichst kaltem Wasser. Die Waschwasser werden erneut mit 200 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzol-Extrakte trocknet man über MgSO₄ und kristallisiert den Destillationsrückstand aus n-Hexan um. 20 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 191°C, $[\alpha]_D^{23} = -6.16$ ($c = 3.734$ in absol. Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.98$ (s, 2 CH₃), 1.2 (s, CH₃), 1.36 (s, CH₃), 1.47 (s, CH₃).

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.6 H 8.99

Gef. C 69.5 H 8.99 Molmasse 216 (osmometr. in Aceton)

⁹⁾ R. Forster, J. Chem. Soc. **87**, 241 (1905).

(+)(1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-2-endo,3-endo-Dimethyl-2-exo,3-exo-bornandiol-methylenether (**1c**): Am Wasserabscheider werden 19.8 g (0.1 mol) **1a**, 7.5 g Paraformaldehyd, 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure und 250 ml Benzol 2 h erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Paraformaldehyds erhitzt man weitere 3 h, wobei sich der Paraformaldehyd im Kühler abscheidet. Man wäscht die Benzol-Lösung neutral und trocknet über K_2CO_3 . Durch Sublimation bei 55–60°C (Badtemp.)/2 Torr erhält man 20.2 g (96%) farblose Kristalle, Schmp. 138°C, $[\alpha]_D^{23} = +2.85^\circ$ ($c = 3.088$ in absol. Ethanol). – IR ($CHCl_3$): 2816 (O–CH₂–O), 2717 (O–CH₂–O), 1086, 1074, 990 cm^{-1} (C–O–C).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54

Gef. C 74.17 H 10.48 Molmasse 221 (osmometr. in Aceton)

Dehydratisierung von **1a**

a) 20 g (0.10 mol) **1a** in 200 ml Benzol werden 8 h am Wasserabscheider erhitzt. Im Abstand von 1 h fügt man 3 mal je 0.4 g *p*-Toluolsulfonsäure zu. Man verdünnt mit Ether, wäscht die organische Phase mit Wasser neutral, trocknet über $MgSO_4$ und destilliert den öligen Rückstand. 11.6 g (65%) farbloses Öl, Sdp. 59°C/0.5 Torr. Das Gaschromatogramm zeigt drei Komponenten im Verhältnis 1:7:44 (**3b/3a/2**).

b) 20 g (0.10 mol) **1a** in 200 ml $CHCl_3$ erhitzt man 24 h am Wasserabscheider. Aufarbeitung, wie bei a) beschrieben. Ausb. 11.5 g (64%) Öl. Das Gaschromatogramm zeigt zwei Komponenten im Verhältnis 1:10 (**3:2**).

Trennung der Ketone 2 und 3: Das unter a) erhaltene Gemisch wird ca. 3 Wochen mit Hilfe einer Ringspaltkolonne nach Prof. Jantzen (Hersteller: Dr. Stage, Köln-Niehl) bei 0.4 Torr und ca. 70°C Blasentemperatur rektifiziert. Die Kolonnentemperatur liegt 2° unter der Kopftemperatur. Das Rücklaufverhältnis beträgt 160:1. Keton **2** reichert sich im Blasenrückstand an.

Keton 3: Durch Abkühlen des Destillats auf –70°C kann Keton **3** zur Kristallisation gebracht und vom mitdestillierten Keton **2** abgetrennt werden. Man löst das abgesaugte Festprodukt bei Raumtemp. in *n*-Pentan und stellt erneut in einem Trockeneis/Methanol-Bad zur Kristallisation.

Keton 2: Der Blasenrückstand wird durch Vak.-Destillation gereinigt.

(–)(4*S*)-4-Acetyl-1,2,3,3-tetramethyl-1-cyclohexen (**2**): Sdp. 55°C/0.4 Torr, $[\alpha]_D^{23} = -65.07^\circ$ ($c = 0.922$ in absol. Methanol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.98$ (s, CH₃), 1.06 (s, CH₃), 1.55 (s, 2 CH₃), 1.86 (mc, 4H), 2.08 (s, CH₃), 2.47 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 180$ (100%, M⁺), 165 (41), 137 (68), 121 (65).

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 80.01 H 11.14

Semicarbazon: Schmp. 181°C.

$C_{13}H_{23}N_3O$ (237.3) Ber. C 65.78 H 9.77 N 17.71 Gef. C 65.69 H 9.81 N 17.67

(+)(3*E*,4*S*)-5-Acetyl-2,3,4,4-tetramethyl-1-cyclohexen (**3**): Farblose Kristalle mit Schmp. 17°C (*n*-Pentan), Sdp. 53°C/0.4 Torr, $[\alpha]_D^{23} = +0.35^\circ$ ($c = 9.863$ in absol. Ethanol). – 1H -NMR ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 0.88$ (s, CH₃), 0.9 (s, CH₃), 1.02 (s, CH₃), 1.64 (d, CH₃), 2.1 (s, CH₃), 2.8 (m, 1H), 1.7–1.3 (m, 3H), 5.3 (mc, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 180$ (100%, M⁺), 165 (45%), 137 (62), 135 (20), 123 (26), 122 (29), 121 (58), 95 (52).

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.90 H 11.21

Semicarbazon: Schmp. 193°C (Ethanol/Wasser).

$C_{13}H_{23}N_3O$ (237.3) Ber. C 65.78 H 9.77 N 17.71 Gef. C 65.71 H 9.83 N 17.68

(–)(1*R*,2*R*)-2-endo-Methyl-3-methylen-2-exo-isobornylacetat (**4**): Man erhitzt 100 g **1a** in 250 ml Acetanhydrid 4 h unter Rückfluß, gießt auf Eis/Wasser, ethert mehrmals aus und wäscht

die vereinigten Ether-Extrakte mit NaHCO_3 und Wasser neutral. Nach Trocknen über MgSO_4 reinigt man den öligen Rückstand durch Vak.-Destillation. 77 g (69%) farbloses Öl, Sdp. $75^\circ\text{C}/1.5$ Torr. – IR (CDCl_3): 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1658 ($\text{C}=\text{C}$), 943 ($=\text{CH}_2$), 3077 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, CH_3), 1.17 (s, 2 CH_3), 1.50 (s, CH_3), 1.99 (s, CH_3), 4.72 (s, $=\text{CH}_2$), 2.50 (mc, 1H), 1.20–1.97 (m, 4H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.58 H 9.85

1-Acetyl-2,2,3,4-tetramethylcyclohexan (5): Man leitet Wasserstoff in eine intensiv gerührte Suspension von 50 g (0.28 mol) Keton 2 bzw. Keton 3 in 400 ml Ethanol und 2 g Pd-C (5% Pd), fügt im Abstand von 24 h 3 mal je 2 g Katalysator zu, filtriert ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Das Gaschromatogramm zeigt, daß zwei Komponenten in nahezu gleicher Menge entstanden sind. 42.4 g (83%) farbloses Öl mit Sdp. $50^\circ\text{C}/0.5$ Torr. – IR (kapillar): 1695 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.88 H 12.40

Semicarbazon: Schmp. 205°C (Ethanol/Wasser).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ (239.4) Ber. C 65.23 H 10.53 N 17.55 Gef. C 65.20 H 10.54 N 17.61

2-(1,1-Dimethyl-2-oxopropyl)-1,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (6): 27 g (0.16 mol) Keton 2 werden in 300 ml n-Pentan bei -78°C solange im Sauerstoff/Ozon-Strom behandelt, bis eine intensive Blaufärbung der Lösung nach Abstellen des Ozonstroms einige min bestehen bleibt und überschüssiges Ozon durch eine nachgeschaltete Kaliumiodid-Lösung angezeigt wird. Das Produkt fällt während der Reaktion aus. Die Kristalle werden auf einer Tonplatte abgepreßt, in 200 ml Pentan gelöst und bei -25°C zur erneuten Kristallisation gestellt. 10.5 g (46%) farblose Kristalle, Schmp. 61°C , $[\alpha]_D^{25} = -7.85^\circ$ ($c = 0.586$ in CCl_4). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 0.91$ (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.54 (mc, 3H), 1.83 (s, 3H), 2.37 (sept., 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.18 H 8.74

2-Methyl-2-(2,2,3,4-tetramethyl-3-cyclohexen-1-yl)-1,3-dioxolan/2-Methyl-2-(2,2,3,4-tetramethyl-4-cyclohexen-1-yl)-1,3-dioxolan-Gemisch (7): 36.0 g (0.2 mol) 2, 15.5 g (0.25 mol) Glycol und 0.6 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 200 ml Benzol 72 h am Wasserabscheider erhitzt. Man nimmt in Ether auf, trocknet über K_2CO_3 und fraktioniert das nach Entfernen des Solvens verbleibende Öl im Vakuum. Farbloses Öl, Sdp. $81-83^\circ\text{C}/0.5$ Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (224.3) Ber. C 74.96 H 10.78

Gef. C 75.21 H 11.07 Molmasse 226 (osmometr. in Aceton)

6-Brom-2-brommethyl-4-dibromacetyl-1,3,3-trimethyl-1-cyclohexen (8): Zu einer intensiv gerührten und auf $11-13^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 18.0 g (0.1 mol) 2 in 80 ml Eisessig gibt man innerhalb von 10 min eine Lösung von 63.9 g (0.4 mol) Brom und 30 ml Eisessig. 5 min nach beendeter Zugabe wird abgesaugt und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. 17.0 g (34%) hellgelbe Substanz, Zers.-P. 129°C , $[\alpha]_D^{20} = -86.13^\circ$ ($c = 1$ in Aceton). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.07$ (s, CH), 5.26 (mc, 6-H), 3.96 (q, $J = 10$ Hz, CH_2), 3.64 (q, $J_{\text{cis}} = 2.5$, $J_{\text{trans}} = 12.5$ Hz, 4-H), 2.48 (mc, 5-H), 2.30 (mc, 5-H), 1.85 (s, CH_3), 1.36 (s, CH_3), 1.09 (s, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 412$ (48%), 333 (40%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{O}$ (495.9) Ber. C 29.06 H 3.25 Br 64.45

Gef. C 29.03 H 3.21 Br 64.58 Molmasse 495 (osmometr. in Benzol)

1-Cinnamoyl-2,2,3,4-tetramethylcyclohexan (9): Man versetzt bei 15°C eine intensiv gerührte Lösung von 18.2 g (0.1 mol) 5, 10.6 g (0.1 mol) frisch dest. Benzaldehyd und 50 ml Methanol tropfenweise mit 10 ml 0.25 N KOH, neutralisiert nach 15 h mit Eisessig, verdünnt mit Wasser und ethert aus. Man löst den Destillationsrückstand in n-Pentan und stellt bei -78°C zur Kristalli-

sation. Aus Methanol/Wasser (1:1) farblose Kristalle, Schmp. 67°C, Ausb. 10.2 g (59%, bezogen auf 64 proz. Umsatz). $[\alpha]_D^{20} = +50.0^\circ$ ($c = 0.982$ in Aceton). – IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}$ (270.4) Ber. C 84.38 H 9.69 Gef. C 84.17 H 9.90

1-(2,3-Dibrom-3-phenylpropionyl)-2,2,3,4-tetramethylcyclohexan (10): 5.4 g (20 mmol) **9** werden in wenig Chloroform mit einer Brom/Chloroform-Lösung bis zur bestehenden Braunfärbung versetzt. Den Rückstand kristallisiert man zunächst aus Benzin (40–80°C) und anschließend aus Methanol um. 6.3 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 116°C, $[\alpha]_D^{20} = +6.193^\circ$ ($c = 1.001$ in Methanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}$ (430.2) Ber. C 53.05 H 6.09 Gef. C 53.05 H 6.18

[5/78]