

Notizen

Alkylierung cyclischer α,β -ungesättigter Ketone an der Doppelbindung

Walter Weber¹⁾, Wolfgang Kraus* und Dietrich Spitzner

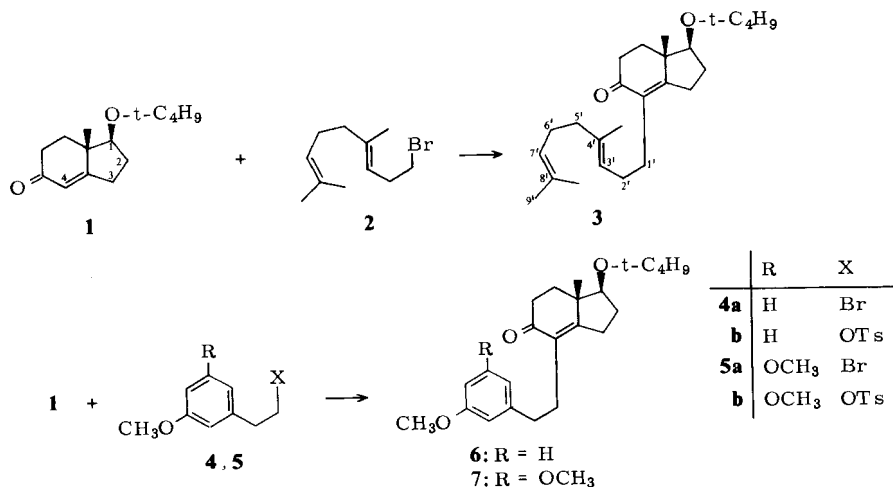
Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Lehrstuhl für Organische Chemie, Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70

Eingegangen am 12. Mai 1979

Alkylation of Cyclic α,β -Unsaturated Ketones at the Double Bond

The alkylation of (+)-(1*S*,7*aS*)-1-*tert*-butoxy-1,2,3,6,7,7*a*-hexahydro-7*a*-methyl-5*H*-inden-5-one (**1**) at C-4 with homogeranyl bromide (**2**) or 3-methoxy- and 3,5-dimethoxyphenethyl tosylate or bromide (**4a**, **b**, **5a**, **b**), resp., affords excellent yields of **3** and **6**, **7**, resp., if 1,2-dimethoxyethane is used as the solvent. Similarly 4,4*a*,5,6,7,8-hexahydro-4*a*-methyl-2(3*H*)-naphthalinone (**8**) can be alkylated easily at C-4.

Die Alkylierung von (1*S*,7*aS*)-1-Alkoxy-1,2,3,6,7,7*a*-hexahydro-7*a*-methyl-5*H*-inden-5-onen 1 an C-4 mit Alkyl- und Arylalkylsulfonaten bzw. -halogeniden ist in den letzten Jahren verschiedentlich zur Darstellung von Zwischenstufen für Synthesen von pharmakologisch interessanten Stereoiden benutzt worden²⁻⁶). Die Ausbeuten hängen jedoch stark vom Alkylierungsmittel und



von den Reaktionsbedingungen ab. Während die Reaktion von **1** mit 3,5-Dimethoxyphenethyltosylat in Tetrahydrofuran bei relativ langer Reaktionsdauer Ausbeuten um 60% liefert^{4,5}), wird der Verlauf der Umsetzung mit 3-Methoxyphenethyltosylat in der Literatur^{3,5}) als sehr unbefrie-

Chem. Ber. **113**, 385 – 390 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

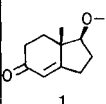

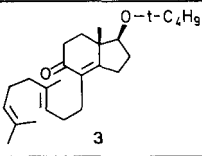
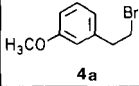
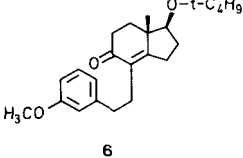
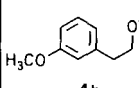
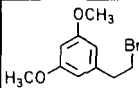
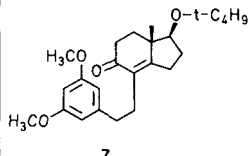
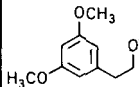
0009 – 2940/80/0101 – 0385 \$ 02.50/0

digend beschrieben⁶). Ähnlich schlechte Ergebnisse erhielten wir bei der Umsetzung von **1** mit *trans*-Homogeranyl bromid (**2**) in Dimethylsulfoxid bzw. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

Die Alkylierung des *tert*-Butylethers **1** liefert **3** jedoch in ausgezeichneten Ausbeuten, wenn man das Dienolat aus **1** und Natriumhydrid nicht in siedendem Tetrahydrofuran, sondern bei 65–70 °C in 1,2-Dimethoxyethan (Glyme) herstellt und bei Siedetemperatur mit **2** reagieren läßt. Die Reaktion läßt sich gaschromatographisch verfolgen. Bereits nach 3 Stunden beträgt der Umsatz 88%. Die Konstitution von **3** wurde aus den Massen- und NMR-Spektren abgeleitet.

Das mit **2** erzielte gute Resultat veranlaßt uns, die Alkylierung von **1** in 1,2-Dimethoxyethan auch mit den 3-Methoxy- und 3,5-Dimethoxyphenethyltosylaten und -bromiden **4** und **5** zu untersuchen. In allen Fällen wurden bei beträchtlich kürzeren Reaktionszeiten wesentlich bessere Ausbeuten erhalten als in den bisher beschriebenen Lösungsmitteln⁷). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Dialkylierungsprodukte waren nur in geringen Mengen (<2%) dünn-schichtchromatographisch nachweisbar.

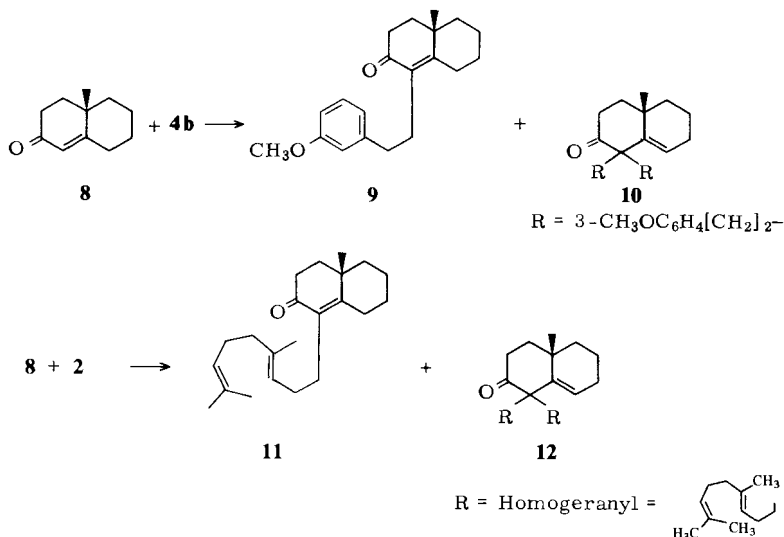
Tab. 1. Alkylierung von **1** mit R–X in Tetrahydrofuran und Glyme (1,2-Dimethoxyethan)

	R–X	Lösungs- mittel	Reaktions- zeit (h)	Umsatz %	Reaktionsprodukt	
		THF	20 (20 °C)	10		
			20 (45 °C)	40		
		GLYME	60	85		
			90	92		
	4a	THF	3	88		
			20	93		
		THF	3	43		
			20	67		
		GLYME	3	75		
			20	86		
		THF	3	85		
			20	95		
GLYME		3	89			
		20	98			
	THF	4	28			
		20	57			
	GLYME	3	68			
		20	72			
		THF	4		76	
			20		88	
GLYME		3	89			
		20	91			

Ähnlich gute Ergebnisse wie in 1,2-Dimethoxyethan erzielten wir allerdings auch mit 3-Methoxyphenethyltosylat (**4b**) in Tetrahydrofuran und untersuchten deshalb die Alkylierung von **1** mit **2**, **4⁵** und **5^{4,5}** nochmals in diesem Lösungsmittel (s. Tab. 1). Aus der Tabelle geht hervor, daß mit **4b**, im Gegensatz zur bisherigen Erfahrung^{5,6}), sowohl in Tetrahydrofuran als auch in 1,2-Dimethoxyethan bessere Ergebnisse erhalten wurden als mit dem Dialkylosylat **5b**.

Analog läßt sich in 1,2-Dimethoxyethan auch das homologe Keton **8** in Ausbeuten von 70–80% zu **9** bzw. **11** alkylieren. Allerdings kann in diesem Fall, ähnlich wie bei der Reaktion

von anderen Octalon-Derivaten mit 3-Methoxyphenacylbromid⁸⁾, die Bildung der dialkylierten Produkte **10** bzw. **12** nicht vermieden werden.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian EM-360 (60 MHz), Bruker HX-90 R (90 MHz), TMS als interner Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90 R (22.63 MHz). – IR-Spektren: Zeiss-Spektrometer IMR-25. – UV-Spektren: Zeiss-Spektralphotometer DMR 10. – CD-Spektren: Jasco J-500 A Spektralphotometer. – Drehwerte: Perkin-Elmer 241 Polarimeter. – Massenspektren: Varian MAT 311 A, Varian GC/MS-System MAT 44. – Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod. 1106. – Gaschromatographie: Carlo Erba-Fractovap 2150.

(+)-(1*S*,7*aS*)-1-*tert*-Butoxy-4-(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-1,2,3,6,7,7*a*-hexahydro-7*a*-methyl-5*H*-inden-5-on (**3**)

a) In 1,2-Dimethoxyethan: Eine entgaste und unter Argon befindliche Lösung von 0.80 g (3.6 mmol) (+)-**1**⁹⁾ in 20 ml frisch über Lithiumaluminiumhydrid destilliertem 1,2-Dimethoxyethan wird mit 95 mg (4.0 mmol) Natriumhydrid versetzt und 20 h im Ölbad auf 65–70 °C erwärmt. Nun wird eine Lösung von 0.92 g (4.0 mmol) *trans*-Homogeranyl bromid (**2**)^{10,11)} in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan schnell zugetropft und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß gekocht. Der Reaktionsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt (3% OV-17, 3 m; 3% SE-30, 3 m; Temperaturprogramm: 6 min 200 °C → 250 °C, Rate 10 °C/min). Nach 3 h beträgt der Umsatz ca. 90%, und die Reaktion wird abgebrochen. Zu dem auf Raumtemp. abgekühlten Reaktionsgemisch werden 20 ml gesättigte Natriumdihydrogenphosphat-Lösung gegeben, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und mit Ether über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach einer Kurzwegdestillation (140 °C/0.005 Torr) wer-

den 1.14 g (85%) (+)-**3** als farbloses Öl ($n_D^{21} = 1.5044$; $[\alpha]_D^{25} = +29.6^\circ$, $c = 0.03$, CHCl_3) gewonnen.

Massenspektrum: 372.30183 (Ber. 372.30283); m/e (76 eV) = 372 (95%, M^+), 329 (13%), 316 (78%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 303 (22%, $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_9$), 136 (56%, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$), 69 (79%, C_5H_9^+), 57 (100%, C_4H_9^+). – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 320$ ($\epsilon = 730$), 255 nm (10700). – CD (CHCl_3): 250 ($\Delta\epsilon = -13.88$), 330 nm (+3.86). – IR (Film): 1672 (α, β -ungesätt. C=O), 1655 (C=C), 1110 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s; 3H, 7a- CH_3), 1.17 (s; 9H, t- C_4H_9), 1.56 (d, $^4J_{\text{tr}} = 1.17$ Hz; 3H, = CCH_3), 1.60 (d, $^4J_{\text{tr}} = 0.88$ Hz; 3H, = CCH_3), 1.68 (d, $^4J_{\text{cis}} = 0.60$ Hz; 3H, = CCH_3), 3.53 (dd, $J = 7.3$ und 9.8 Hz; 1H, 1-H), 4.99–5.21 (m; 2H, olefin. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 198.5$ (s; C-5), 168.3 (s; C-3a) 135.4 (s; C-4'), 132.5 (s; C-4), 131.3 (s; C-8'), 124.4 (d; C-7'), 123.9 (d; C-3'), 80.0 (d; C-1), 72.9 (s; 1-OC(CH_3) $_3$), 44.6 (s; C-7a), 39.8 (t; C-5'), 34.2, 33.6, 29.9, 25.6 (t; C-2, C-3, C-6, C-7), 28.7 (q; 1-OC(CH_3) $_3$), 26.8 (t; C-6), 26.8, 25.6 (t; C-1', C-2'), 25.6 (q; C-9'), 17.6 (q; 8'- CH_3), 15.9, 16.0 (q; 4'- CH_3 , 7a- CH_3).

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (372.6) Ber. C 80.59 H 10.82 Gef. C 80.54 H 11.00

In einem Ansatz mit 25 g *racem.* **1** und 28.6 g *cis,trans*-Homogeranyl bromid¹⁰) lassen sich nach dem oben angegebenen Verfahren aus dem Destillationsrückstand 1.2 g (2%) *1-tert-Butoxy-4,4-bis(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-1,2,4,6,7,7a-hexahydro-7a-methyl-5H-inden-5-on* säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (100 g) mit Petrolether/Ether (95:5) als farbloses Öl ($n_D^{21} = 1.5031$) isolieren.

Massenspektrum: 522.44205 (Ber. 522.44367); m/e (76 eV) = 522 (2%, M^+), 372 (100%, $\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{18}$), 316 (35%, $\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_{18} - \text{C}_4\text{H}_8$), 136 (22%, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$), 69 (88%, C_5H_9^+), 57 (48%, C_4H_9^+). – IR (Film): 3040 (olefin. C–H), 1710 (gesätt. C=O), 1100 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s; 3H, 7a- CH_3), 1.19 (s; 9H, t- C_4H_9), 1.56, 1.59 (2 br. s; 12H, 4'- CH_3 , 4''- CH_3 , 8'- CH_3 , 8''- CH_3), 1.67 (br. s; 6H, 9'-H, 9''-H), 3.79 (t, $J = 8$ Hz; 1H, 1-H), 4.96–5.14 (m; 4H, olefin. H, Homogeranyl), 5.30–5.42 (m; 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 214.5$ (s; C-5), 149.9 (s; C-3a), 135.4, 135.3 (s; C-4', C-4''), 131.3 (s; C-8', C-8''), 124.4, 124.2, 123.8 (d; C-7', C-7'', C-3', C-3''), 121.8 (d; C-3), 81.3 (d; C-1), 72.8 (s; 1-OC(CH_3) $_3$), 56.2 (s; C-4), 46.1 (s; C-7a), 39.7 (t; C-5', C-5''), 38.5, 37.6, 35.6, 33.0, 23.6, 23.1 (t; C-2, C-6, C-7, C-1', C-1'', C-2', C-2''), 28.7 (q; 1-OC(CH_3) $_3$), 26.7 (t; C-6', C-6''), 25.7 (q; C-9', C-9''), 17.6 (q; 8'- CH_3 , 8''- CH_3), 16.9 (q; 7a- CH_3), 16.0 (q; 4'- CH_3 , 4''- CH_3).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_2$ (522.5) Ber. C 82.69 H 11.18 Gef. C 82.59 H 11.15

b) In *Tetrahydrofuran*: Reaktionsbedingungen und Umsätze s. Tab. 1.

(+)-*(1S,7aS)-1-tert-Butoxy-1,2,3,6,7,7a-hexahydro-4-[2-(3-methoxyphenyl)ethyl]-7a-methyl-5H-inden-5-on* (**6**)

a) In *1,2-Dimethoxyethan*: Aus 0.80 g (+)-**1** und 0.85 g **4a**¹²) bzw. 1.28 g **4b**¹³) werden nach 3 h Reaktionsdauer und SC an Kieselgel (300 g) mit Petrolether/Ether (6:4) 0.91 g (71%) bzw. 1.08 g (85%) (+)-**6** als schwach gelbliches Öl ($n_D^{21} = 1.5339$; $[\alpha]_D^{25} = +46.5^\circ$, $c = 0.03$, CHCl_3) isoliert.

Massenspektrum: 356.23482 (Ber. 356.23514); m/e (76 eV) = 356 (20%, M^+), 300 (100%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 122 (88%, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}^+$), 121 (44%, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}^+$), 91 (30%, C_7H_7^+), 57 (63%, C_4H_9^+). – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 320$ ($\epsilon = 690$), 280 (2610), 255 nm (12070). – CD (CHCl_3): 250 ($\Delta\epsilon = -13.21$), 330 nm (+3.37). – IR (Film): 2840 (O- CH_3), 1665 (α, β -ungesätt. C=O), 1650 (C=C), 1615, 1607, 1600, 1590, 1490 (Aromat), 1105 cm^{-1} (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.02$ (s; 3H, 7a- CH_3), 1.15 (s; 9H, t- C_4H_9), 3.41 (dd, $J = 7.3$ und 9.5 Hz; 1H, 1-H), 3.78 (s; 3H, O CH_3), 6.67–7.19 (m; 4H, arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 198.3$ (s; C-5), 169.3

(s; C-3a), 159.4 (s; C-7'), 143.6 (s; C-3'), 131.4 (s; C-4), 128.9 (d; C-5'), 121.3 (d; C-4'), 114.7 (d; C-8'), 110.9 (d; C-6'), 79.7 (d; C-1), 72.7 (s; 1-OC(CH₃)₃), 55.0 (q; 7'-OCH₃), 44.6 (s; C-7a), 34.5, 27.6 (t; C-1', C-2'), 34.0, 33.5, 29.7, 25.2 (t; C-2, C-3, C-6, C-7), 28.5 (q; 1-OC(CH₃)₃), 15.6 (q; 7a-CH₃).

C₂₃H₃₂O₃ (356.5) Ber. C 77.49 H 9.05 Gef. C 77.43 H 9.11

b) *In siedendem Tetrahydrofuran*: Reaktionsbedingungen und Umsätze s. Tab. 1.

(+)-(1*S*,7*aS*)-1-*tert*-Butoxy-4-[2-(3,5-dimethoxyphenyl)ethyl]-1,2,3,6,7,7*a*-hexahydro-7*a*-methyl-5*H*-inden-5-on (7)

a) *In 1,2-Dimethoxyethan*: Aus 0.80 g (+)-1 und 0.97 g **5a**¹⁴ bzw. 1.33 g **5b**¹⁵ werden nach 3 h Reaktionsdauer und SC an Kieselgel (300 g) mit Petrolether/Ether (6:4) 0.90 g (65%) bzw. 1.17 g (85%) (+)-7 als schwach gelbliches Öl ($n_D^{25} = 1.5350$; $[\alpha]_D^{25} = +49.2^\circ$, $c = 0.03$, CHCl₃) isoliert.

Massenspektrum: 386.24611 (Ber. 386.24571); m/e (76 eV) = 386 (22%, M⁺), 330 (17%, M - C₄H₈), 152 (100%, C₉H₁₂O₂⁺), 57 (18%, C₄H₉⁺). - UV (CHCl₃): $\lambda_{\max} = 320$ ($\epsilon = 640$), 280 (2220), 255 nm (10160). - CD (CHCl₃): 250 ($\Delta\epsilon = -12.84$), 330 nm (+3.33). - IR (Film): 2840 (O - CH₃), 1662 (α,β -ungesätt. C = O), 1645 (C = C), 1608, 1598, 1465 (Aromat), 1100 cm⁻¹ (C - O). - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.02$ (s; 3H, 7a-CH₃), 1.15 (s; 9H, t-C₄H₉), 3.42 (dd, $J = 7.4$ und 9.5 Hz; 1H, 1-H), 3.76 (s; 6H, OCH₃), 6.29 (s; 3H, arom. H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 198.5$ (s; C-5), 169.5 (s; C-3a), 160.6 (s; C-5', C-7'), 144.5 (s; C-3'), 131.6 (s; C-4), 107.0 (d; C-4', C-8'), 97.7 (d; C-6'), 79.8 (d; C-1), 72.8 (s; 1-OC(CH₃)₃), 55.2 (q; 5'-OCH₃, 7'-OCH₃), 44.7 (s; C-7a), 34.9, 27.6 (t; C-1', C-2'), 34.1, 33.6, 29.7, 25.4 (t; C-2, C-3, C-6, C-7), 28.6 (q; 1-OC(CH₃)₃), 15.7 (q, 7a-CH₃).

C₂₄H₃₄O₄ (386.5) Ber. C 74.57 H 8.86 Gef. C 74.38 H 8.60

b) *In siedendem Tetrahydrofuran*: Reaktionsbedingungen und Umsätze s. Tab. 1.

Alkylierung von 8 (Bedingungen nicht optimiert): Aus 0.90 g (5.48 mmol) **8**¹⁶ erhält man durch Reaktion mit 1.85 g (6.0 mmol) **4b** nach obiger Vorschrift 1.55 g Alkylierungsprodukte der Zusammensetzung 85% **9** : 15% **10** (gaschromatographisch bestimmt). DC an Kieselgel (Merck) mit Petrolether/Ether (6:4) liefert **9** und **10** als schwach gelbliche Öle.

4,4*a*,5,6,7,8-Hexahydro-1-[2-(3-methoxyphenyl)ethyl]-4*a*-methyl-2(3*H*)-naphthalinon (**9**): Massenspektrum: 298.19284 (Ber. 298.19328); m/e (80 eV) = 298 (14%, M⁺), 177 (24%, M - C₈H₉O), 164 (30%, C₁₁H₁₆O⁺), 149 (7.8%, C₁₀H₁₃O⁺), 135 (22%, C₉H₁₁O⁺), 122 (100%, C₈H₁₀O⁺), 121 (34%, C₈H₉O⁺), 107 (12%, C₇H₇O⁺), 91 (35%, C₇H₇⁺), 79 (19%, C₆H₅⁺), 77 (20%, C₆H₅⁺), 67 (15%). - IR (Film): 2840 (O - CH₃), 1665 (α,β -ungesätt. C = O), 1615, 1607, 1600, 1590, 1492 cm⁻¹ (Aromat). - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.18$ (s; 3H, 4a-CH₃), 3.75 (s; 3H, OCH₃), 6.60 - 7.32 (m; 4H, arom. H).

3,4,4*a*,5,6,7-Hexahydro-1,1-bis[2-(3-methoxyphenyl)ethyl]-4*a*-methyl-2(1*H*)-naphthalinon (**10**): Massenspektrum: m/e (80 eV) = 432 (2.3%, M⁺), 298 (1.9%, M - C₉H₁₀O), 177 (5.9%, M - C₉H₁₀O, - C₈H₉O), 164 (5.5%, C₁₁H₁₆O⁺), 135 (100%, C₉H₁₁O⁺), 122 (11%, C₈H₁₀O⁺), 121 (16%, C₈H₉O⁺), 105 (22%), 91 (19%, C₇H₇⁺), 79 (15%, C₆H₇O⁺), 77 (16%, C₆H₅⁺), 65 (7.6%). - IR (Film): 3040 (olefin. C - H), 2840 (O - CH₃), 1725 (gesätt. C = O), 1615, 1605, 1600, 1590, 1492 cm⁻¹ (Aromat). - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.02$ (s; 3H, 4a-CH₃), 3.75 (s; 6H, OCH₃), 5.50 - 5.71 (m; 1H, 8-H), 6.60 - 7.32 (m; 8H, arom. H).

Analog entstehen aus 0.85 g (5.18 mmol) **8** und 1.32 g (5.70 mmol) **2** 1.25 g Alkylierungsprodukte **11** und **12** im Verhältnis 85:15 (gaschromatographisch bestimmt), die dickschichtchromatographisch an Aluminiumoxid (Merck) mit Petrolether/Ether (95:5) getrennt werden.

1-(4,8-Dimethyl-3,7-nonadienyl)-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4a-methyl-2(3H)-naphthalinon (**11**): Massenspektrum: 314.25788 (Ber. 314.26096); m/e (80 eV) = 314 (7.9%, M^+), 271 (6.9%), 245 (17%, $M - C_5H_9$), 203 (14), 177 (24%, $M - C_{10}H_{17}$), 163 (16%), 136 (46%, $C_{10}H_{16}^+$), 121 (22%), 109 (28%), 93 (40%), 81 (61%), 69 (100%, $C_5H_9^+$). – IR (Film): 3040 (olefin. C–H), 1675 cm^{-1} (α,β -ungesätt. C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.23 (s; 3H, 4a- CH_3), 1.75, 1.62 (2s; 6H, 4'- CH_3 , 8'- CH_3), 1.7 (br. s; 3H, 9'-H), 4.98–5.25 (m; 2H, olefin. H).

1,1-Bis(4,8-dimethyl-3,7-nonadienyl)-3,4,4a,5,6,7-hexahydro-4a-methyl-2(1H)-naphthalinon (**12**): Massenspektrum: m/e (80 eV) = 464 (M^+ nicht vorhanden), 314 (7.6%, $M - C_{11}H_{18}$), 271 (1.7%), 245 (2.8%, $M - C_5H_9$), 203 (12%), 177 (8.6%, $M - C_{10}H_{17}$), 136 (29%, $C_{10}H_{16}^+$), 121 (6.6%), 109 (11%), 95 (13%), 81 (24%), 69 (100%, $C_5H_9^+$). – IR (Film): 3040 (olefin. C–H), 1710 cm^{-1} (gesätt. C=O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.97 (s; 3H, 4a- CH_3), 1.58, 1.62 (2 br. s; 12H, 4'- CH_3 , 4''- CH_3 , 8'- CH_3 , 8''- CH_3), 1.69 (br. s; 6H, 9'-H, 9''-H), 4.90–5.25 (m; 4H, olefin. H, Homogeryanyl), 5.42–5.56 (m; 1H, 8-H).

Literatur

- 1) W. Weber, Teil der geplanten Dissertation.
- 2) Z. G. Hajos, R. A. Micheli, D. R. Parrish und E. P. Oliveto, J. Org. Chem. **32**, 3008 (1967).
- 3) D. J. Crispin, A. E. Vanstone und J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc. C **1970**, 10; vgl. J. S. Whitehurst (Erf. D. J. Crispin, C. B. C. Boye und J. S. Whitehurst), US-Pat. 3.317.566 (2. 5. 1967); Brit.-Pat. 1.062.626 (22. 3. 1967) [Chem. Abstr. **67**, 91016g (1967)].
- 4) U. Eder, U. Haffer, G. Neff, K. Prezewowsky, G. Sauer und R. Wiechert, Chem. Ber. **111**, 939 (1978).
- 5) Schering AG (Erf. U. Eder, G. Sauer, G. Haffer, G. Neef und R. Wiechert), Ger. Offen. 2551214 (2. 6. 1977) [Chem. Abstr. **87**, 152463n (1977)]; US-Pat. 4.066.674 (3. 1. 1978) [Chem. Abstr. **88**, 170384n (1978)].
- 6) Vgl. U. Eder, H. Gibian, G. Neef, G. Sauer und R. Wiechert, Chem. Ber. **109**, 2948 (1976).
- 7) Über Ausbeuten der Alkylierung in 1,2-Dimethoxyethan wird in der Patentschrift⁵⁾ nicht berichtet.
- 8) J. Gutzwiller, W. Maier und A. Fürst, Helv. Chim. Acta **60**, 258 (1977).
- 9) R. A. Micheli, Z. G. Hajos, N. Cohen, D. R. Parrish, L. A. Portland, W. Sciamanna, M. A. Scott und P. A. Wehrli, J. Org. Chem. **40**, 675 (1975).
- 10) ^{10a)} M. Julia, S. Julia und R. Guégan, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 1072. – ^{10b)} S. F. Brady, M. A. Ilton, und W. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2882 (1968).
- 11) Das nach Lit.^{10a)} dargestellte Homogeryanyl bromid besteht aus einem *cis,trans*-Gemisch (Verhältnis \approx 1:3), welches durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne getrennt wurde: *trans*-Homogeryanyl bromid (**3**) Sdp. 61.8°C/0.5 Torr, *cis*-Homogeryanyl bromid Sdp. 60.4°C/0.5 Torr.
- 12) J. F. Collins und H. Smith, J. Chem. Soc. **1956**, 4308.
- 13) **4b** wird dargestellt aus 2-(3-Methoxyphenyl)ethanol¹²⁾ analog Lit.¹⁵⁾.
- 14) **5a** wird dargestellt aus 2-(3,5-Dimethoxyphenyl)ethanol¹⁵⁾ analog Lit.¹²⁾.
- 15) J. R. Cannon und B. W. Metcalf, J. Aust. Chem. **24**, 1925 (1971).
- 16) P. A. Zoretic, B. Branchaud und T. Maestroni, Org. Prep. Proc. Int. **7**, 51 (1975).