

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XXXIII¹⁾

3-Oxatricyclo[5.3.1.0^{1,4}]undec-4-en, ein stark gespannter Vierring-Enolether

*Hero Gerdes, Shailaja Javeri²⁾ und Helga Marschall**

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

Eingegangen am 19. September 1979

Das Verhalten von β -Keto-tosylaten gegenüber Nucleophilen wird untersucht. Das Ketotosylat **6** reagiert mit KOtBu in Ether unter intramolekularer Cyclisierung ausschließlich zum viergliedrigen *O*-Alkylierungsprodukt, der Titelverbindung **18**. Mit NaOMe in Methanol bzw. mit KCN in DMSO liefert **6** die Substitutionsprodukte **5** bzw. **7**, mit MeLi das Diol **13**. Das Ketotosylat **31** reagiert mit MeLi entsprechend zum Diol **28**, dagegen mit MeMgI zu einem Gemisch aus *Grob*-Fragmentierungs-Produkt **33** und Alkohol **32** (via **28** durch H₂O-Eliminierung). Entsprechend wird aus dem Ketotosylat **22b** mit MeMgI der Alkohol **27** gebildet. – Das nicht enolisierbare Ketotosylat **44** liefert mit NaOH in MeOH in sehr langsamer Reaktion und geringer Ausbeute **41**, **42** und **45**.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative β -Substituents, XXXIII¹⁾

3-Oxatricyclo[5.3.1.0^{1,4}]undec-4-ene, a Highly Strained Four Ring Enol Ether

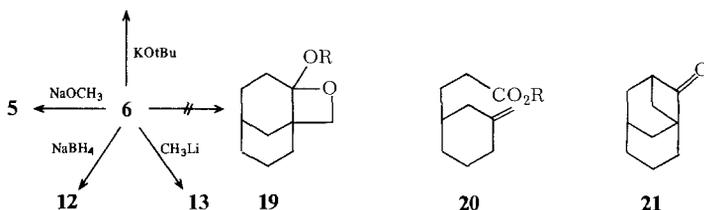
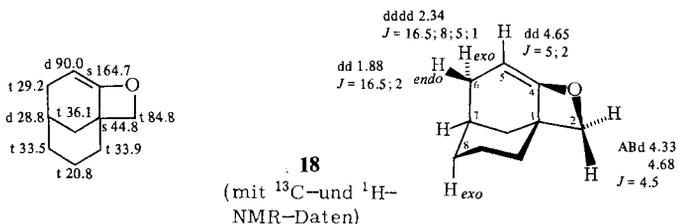
The behaviour of β -keto tosylates against nucleophiles has been investigated. The keto tosylate **6** underwent intramolecular cyclization with KOtBu in ether to produce exclusively the four-membered *O*-alkylated product **18** (the title compound). The substitution products **5** or **7** are obtained from **6** with NaOMe in methanol or KCN in DMSO, resp. Reaction of **6** with MeLi yielded the diol **13**. The keto tosylate **31** reacted with MeLi analogously to form the diol **28**, whereas with MeMgI a mixture of the *Grob* fragmentation product **33** and the alcohol **32** (via **28** by H₂O elimination) was produced. Similarly keto tosylate **22b** and MeMgI yielded the alcohol **27**. – The non-enolizable keto tosylate **44** undergoes very slow reaction with NaOH/MeOH to produce **41**, **42**, and **45** in low yield.

Zur Synthese des *anti*-Bredt-Olefins Bicyclo[3.3.1]non-1-en^{3,4)} wurde als Vorstufe der β -Keto-ester **3** dargestellt⁴⁾, den wir als Ausgangsmaterial für das Keto-tosylat **6** verwendeten. Das Verhalten von **6** gegenüber Nucleophilen sollte studiert und mit der Reaktionsweise der bereits untersuchten Sulfonate **17^{5a)}**, **31^{5b)}**, **36^{5b)}**, **46^{5b)}**, **47a^{5c)}**, **48^{5d)}**, **49 – 51¹⁾** und **52^{5e)}** verglichen werden.

Nach Acetalisierung von **3** zu **8** wurde mit LiAlH₄ zum Alkohol **9** reduziert. Tosylierung von **9** zu **10** und saure Hydrolyse führte in sehr guter Ausbeute zu **6**; die Reaktionssequenz Hydrolyse von **9** zum Keto-alkohol **4** und Tosylierung zu **6** läßt sich ebenso gut durchführen.



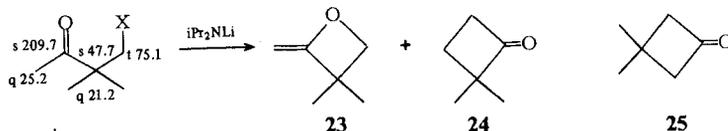
1-7		8-10		11-13		14-17	
	R		R		R ¹		R ²
1, 14	H	5	CH ₂ OCH ₃	11	H		H
2	CO ₂ H	6, 10, 17	CH ₂ OTs	12	CH ₂ OTs		H
3, 8	CO ₂ CH ₃	7, 15	CH ₂ CN	13	CH ₂ OH		CH ₃
4, 9	CH ₂ OH	16	CH ₂ N ₃				



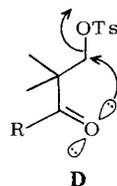
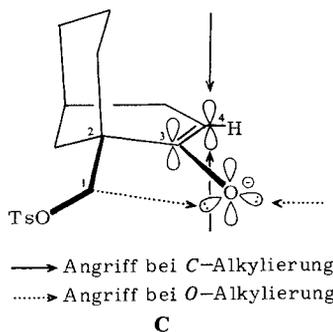
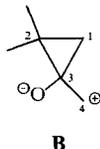
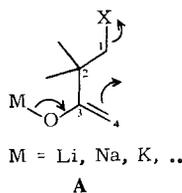
Bei der Umsetzung von **6** mit Alkoholaten wäre die Bildung der Produkte **5** und **18**–**21** denkbar. Bei der Behandlung von **6** mit Kalium-*tert*-butylat in Ether erhielten wir kein *Grob*-Fragmentierungsprodukt⁽⁶⁾ (z. B. **20**), wie wir es im Falle des ähnlich konstituierten Tosylats **17**^(5a) isoliert hatten, vermutlich weil die Carbonylgruppe in **6** im Gegensatz zu **17** stärker sterisch gehindert ist. Auch keinerlei *C*-Alkylierungsprodukte (z. B. **21**) wie im Falle der Tosylate **31**^(5b), **36**^(5b), **46**^(5b), **50**⁽¹⁾, **51**⁽¹⁾ und **52**^(5e) wurden gefunden, sondern zu unserer Überraschung ausschließlich der tricyclische Enolether **18**, der in 88proz. Ausbeute isoliert werden konnte. **18** läßt sich schonend destillieren und ist leichtflüchtig. Die Struktur konnte durch die spektroskopischen Daten gesichert werden. Im IR-Spektrum tritt die Vierring-Enolether-C=C-Valenzschwingung bei 1725 und die Oxetanbande bei 930 cm⁻¹ auf. Im 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum geben die Methylenprotonen im Oxetanring ein AB-Spektrum bei δ = 4.33 und 4.68 (*J* = 4.5 Hz). Das olefinische Proton 5-H bei δ = 4.65 koppelt mit *endo*-6-H bei 1.88 ppm mit 2 und mit *exo*-6-H bei 2.34 ppm mit 5 Hz, was durch Einstrahlung bewiesen wurde. Da nach dem Dreiding-Modell der Winkel zwischen *endo*-6-H und 7-H fast 90° beträgt, tritt keine Kopplung auf, *exo*-6-H dagegen zeigt mit 7-H eine Kopplungskonstante von 8 Hz; das ddd-Signal von *exo*-6-H wird darüber hinaus durch W-Kopplung mit *exo*-8-H mit etwa 1 Hz zusätzlich aufgespalten. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die typi-

schen Signallagen der C-Atome eines Enolethers: C-4 als Singulett bei $\delta = 164.7$ und C-5 als Dublett bei 90.0 sowie das Oxetan-C-2 als Triplet bei $\delta = 84.8$.

Die ausschließliche Bildung eines Vierring-Enolethers hatten wir erstmals bei der analogen Umsetzung des Tosylats **49** beobachtet¹⁾. Dagegen lieferte das Tosyloxyketon **48** mit KH in THF sowohl *O*- als auch *C*-Alkylierungsprodukt^{5d)}. Inzwischen hat *House*⁷⁾ bei der Cyclisierung von Metall-Enolaten von ω -Bromketonen unter kinetisch kontrollierter Deprotonierung ($i\text{Pr}_2\text{NLi}$ in Ether/Hexan 9:1) aus **22a** ein Gemisch aus dem Enolether **23** (17%) und dem Cyclobutanon **24** (10%) erhalten, dagegen isolierte er mit KOH in $\text{H}_2\text{O}/\text{DME}$ überwiegend das Fragmentierungsprodukt Essigsäure neben den Cyclobutanonen **24** (6%) und **25** (1%). Nach *Baldwins* „Rules for Ring Closure“⁸⁾ sollten im Falle von Vierringen Prozesse wie in **A** (4-*endo*-trig, z. B. **22a** \rightarrow **24**) ungünstig sein und die Enolether-Bildung (z. B. **22a** \rightarrow **23**) bzw. die Beteiligung des Dipols **B**⁹⁾ (Cyclopropyl-Carbinyl-Kation, z. B. **22a** \rightarrow **24** + **25**) favorisiert werden. Die Alkylierung von Enolat-Ionen verläuft unter stereoelektronischer Kontrolle: *C*-Alkylierung verlangt die Annäherung des Elektrophils senkrecht zur Enolatebene, *O*-Alkylierung dagegen Annäherung in der Enolatebene⁸⁾. Ein Dreiding-Modell des 6-Enolats **C** läßt die Bildung von **18** höchst plausibel erscheinen: der waagerechte Angriff des Enolat-Sauerstoffatoms durch C-1 ist spielend möglich, der senkrechte Angriff von C-4 durch C-1 ist unwahrscheinlich; zudem sind im Endprodukt **18** die H-H-Wechselwirkungen geringer als bei **6**. Dagegen ist die Bildung eines Dipols **B** sowohl aus Spannungsgründen als auch wegen der verstärkten H-H-Behinderung äußerst ungünstig.



	X
22a	Br
b	OTs (mit ^{13}C -NMR-Daten)



Bei der Reaktion von **6** mit Natriummethylat in Methanol isolierten wir ausschließlich den Ether **5**. Auch die Umsetzung von **6** mit KCN in DMSO lieferte keinerlei Oxetanitril (**19**: CN statt OR), wie z. B. früher aus **49**¹⁾, sondern **7**. **5** und **7** entstehen si-

cher nicht durch Neopentylsubstitution, sondern, wie *Warren*¹⁰⁾ an verschiedenen Beispielen (u. a. auch an **31**), besonders durch Solvolyse in Trifluoressigsäure, belegte, durch „1,4-Carbonyl-participation“. Dabei beteiligt sich nicht die π -Bindung, sondern das p-artige einsame Elektronenpaar am Carbonyl-Sauerstoffatom (vgl. **D**).

Mit NaBH_4 wird aus **6** wegen der günstigeren Angriffsrichtung für das Hydrid-Ion (vgl. **1** \rightarrow **11**¹¹⁾) der *endo*-Alkohol **12** erhalten. Entsprechend war die Reaktion auch mit **17**^{5a)} verlaufen, dagegen hatten wir aus **49** und **51** neben den jeweiligen Tosyloxyalkoholen auch Oxetane isoliert¹⁾.

Die Reaktion mit Methyllithium, die bei **49** und **51**¹⁾ ausschließlich unter Oxetanbildung und bei **17**^{5a)} unter *Grob*-Fragmentierung verlief, führt bei **6** unter vergleichbaren Bedingungen nur zu **4** (durch O – S-Spaltung) und Methyl-tolyl-sulfon. Setzt man **6** dagegen bei -50°C mit Methyllithium um (unter diesen Bedingungen wurden aus β -Tosyloxy-aldehyden^{12a)} und -estern^{12b)} Oxetane erhalten), so isoliert man neben Methyl-tolyl-sulfon ausschließlich das Diol **13**. Das Vorliegen eines einzigen Stereoisomeren ergibt sich aus dem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum. Für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Werte (vgl. Tab. 2) von **13** wurden zum Vergleich die Verbindungen **11**, **28** und **29**¹³⁾ herangezogen. – Wegen der günstigeren *exo*-Angriffsrichtung für das Methyl-Anion befindet sich die 2-Hydroxylgruppe in **13** wie bei **12** sicher in der *endo*-Position. Die Oxetanbildung mit H^\ominus bzw. Me^\ominus aus **6** ist offenbar unmöglich, da das Anion des dazu notwendigen *exo*-Alkohols nicht gebildet wird.

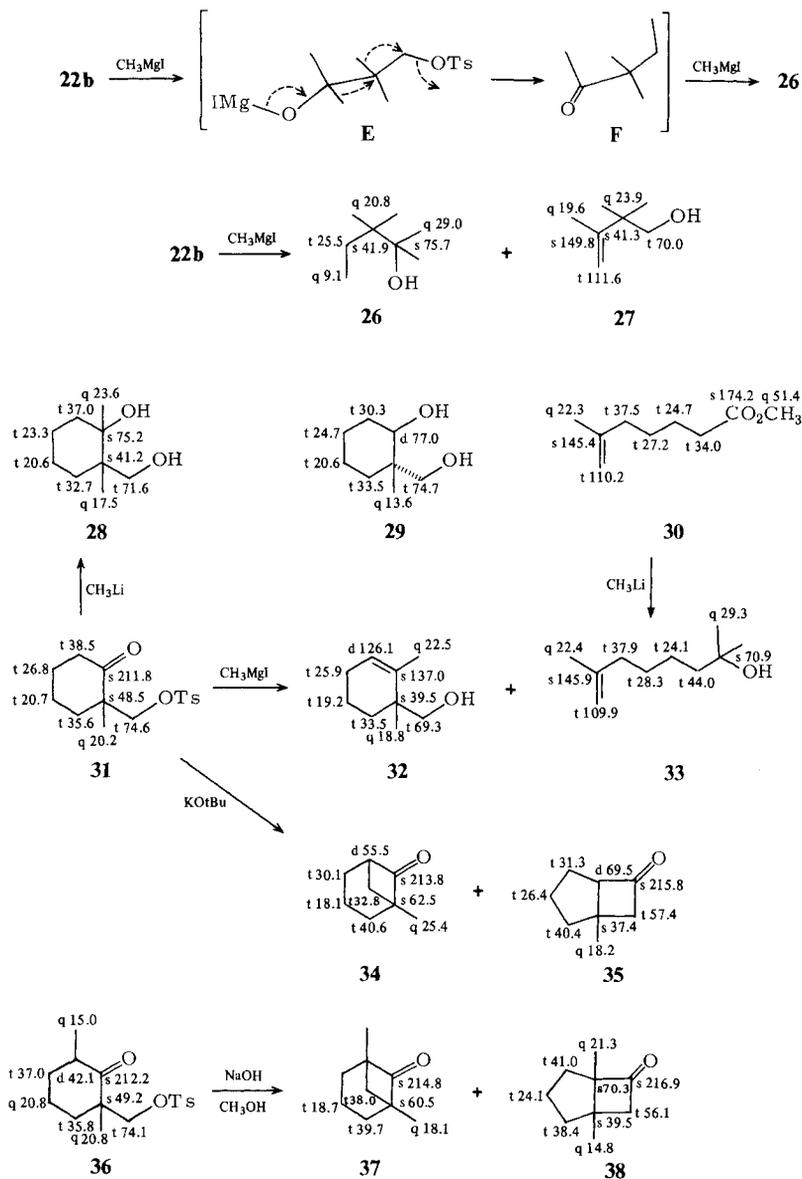
Zum Vergleich haben wir nun das von vielen Arbeitskreisen^{5b,9,10,14)} untersuchte Tosylat **31** ebenfalls mit Methyllithium bei -50°C umgesetzt. Neben ca. 25% Methyl-tolyl-sulfon erhielten wir auch hier ausschließlich ein Stereoisomeres des Diols **28**, dies zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten eindeutig. Obwohl die ¹³C-NMR-Werte für das *trans*-Diol **29**, dessen Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, kürzlich publiziert wurden¹³⁾, kann daraus sicher nicht die relative Konfiguration von **28** gefolgert werden.

Vor einigen Jahren^{12a,15)} hatten wir **31** mit Methylmagnesiumiodid umgesetzt und ein Produktgemisch (5 Verbindungen nach GC) isoliert, aus dem durch PGC die beiden Hauptkomponenten, das *Grob*-Fragmentierungsprodukt **33** (30%) und der Alkohol **32** (15%) abgetrennt werden konnten. Zum Konstitutionsbeweis wurde **33** aus dem Ester **30**^{5b)} durch Reaktion mit Methyllithium dargestellt. **32**, dessen Konstitution sich klar aus dem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum ergibt, ist vermutlich aus dem ursprünglich gebildeten Diol **28** durch Wasserabspaltung während der Destillation bzw. der PGC entstanden. Das zu **31** analoge Cyclopentanon-mesyolat **47a** reagierte dagegen mit Methylmagnesiumiodid ausschließlich unter *Grob*-Fragmentierung^{5c)}.

Das offenkettige Ketotosylat **22b** hatte mit Methylmagnesiumiodid früher¹⁵⁾ als Hauptprodukt (55%) das der Verbindung **32** entsprechende Butenol **27** geliefert. Neben 3 weiteren Verbindungen (nach GC), die nicht isoliert werden konnten, wurde durch PGC der tert. Alkohol **26** (15%) abgetrennt, für dessen Bildung man eine Neopentyl-Umlagerung des intermediär gebildeten Magnesium-alkoholats **E** zu **F** formulieren kann, die auch früher schon bei der Reaktion von β -Tosyloxy-aldehyden mit Methylmagnesiumiodid zu entsprechenden tert. Alkoholen geführt hatte^{12a)}.

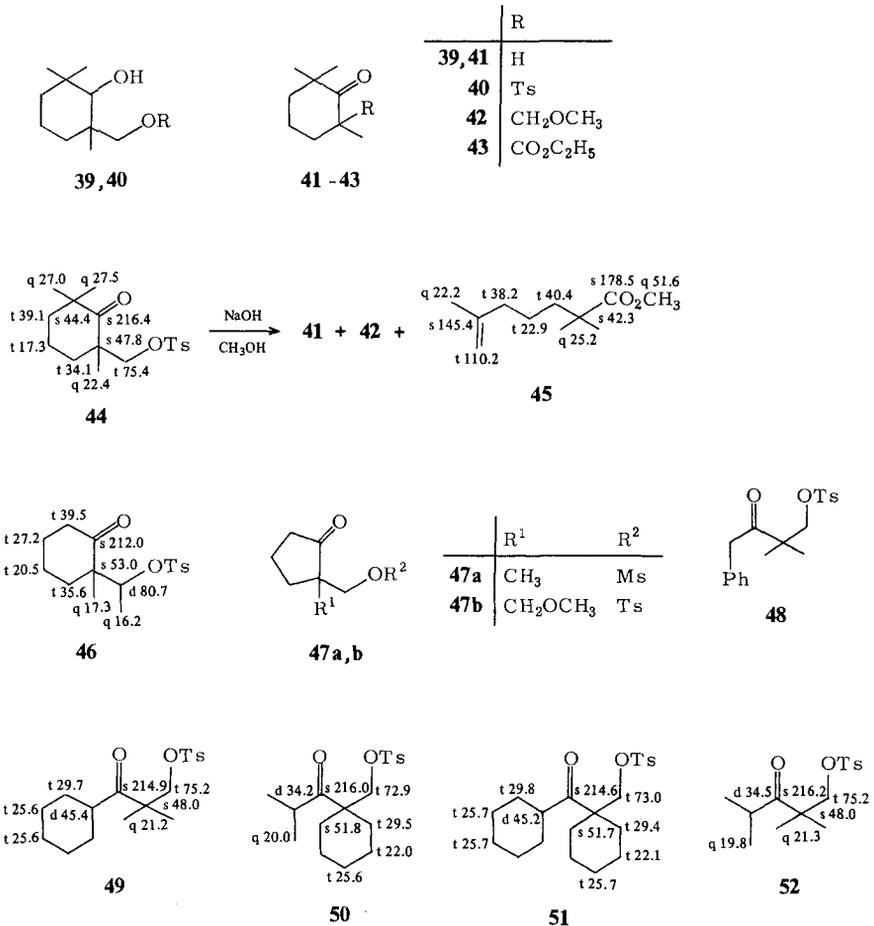
Um Zweifel daran auszuschließen, daß evtl. früher^{5b)} die Bildung eines Vierring-Enolethers aus **31** übersehen worden ist, haben wir **31** genauso wie **6** mit Kalium-*tert*-

butylat in Ether umgesetzt, jedoch konnte wiederum nur das Bicycloheptanon-Gemisch **34** und **35** (59:41 nach GC) isoliert werden. Eine Zuordnung der ^{13}C -NMR-Werte des **34/35**-Gemischs war möglich, da uns die ^{13}C -NMR-Spektren der aus **36** dargestellten und durch PGC getrennten Ketone **37** und **38** zur Verfügung standen^{5b)}.



Bei der alkalisch-methanolischen Solvolyse des nicht enolisierbaren Tosylats **44**, das wir aus dem Ester **43** durch Reduktion mit LiAlH_4 , Monotosylierung des erhaltenen

Diols **39** zu **40** und Jones-Oxidation darstellten, sollte Substitution (\rightarrow **42**) und/oder Fragmentierung (\rightarrow **45**) eintreten. Auch nach 3tägigem Erhitzen unter Rückfluß trat keine vollständige Umsetzung ein; neben einem Neutralstoffgemisch, aus dem durch PGC der Methylether **42** (10%) und das Retroaldolspaltungsprodukt **41** (4%) isoliert werden konnten, und dem Ester **45** (2%, aus dem sauren Anteil mit CH_2N_2) wurden 45% **44** zurückgewonnen¹⁶). Die Carbonylgruppe in **44** ist sterisch so blockiert, daß ein nucleophiler Angriff kaum noch erfolgt, ebenso ist die Erleichterung der C–O–Ts-Spaltung durch „1,4-Carbonyl-participation“ behindert¹⁰).



Eine Vorhersage der Produkte bei der Umsetzung von β -Ketotosylaten mit Nucleophilen (vgl. Tab. 1) ist nach den bisherigen Ergebnissen bei **6**, **17**, **22b**, **31**, **36** und **46**–**52** offenbar unmöglich, entscheidend sind letzten Endes überwiegend sterische Effekte.

Tab. 1. Produktverteilung bei der Reaktion der β -Keto-sulfonsäure-ester **6**, **17**, **31**, **36**, **46–52** und des Bromids **22q** mit Nucleophilen

Verbindung Nr.	Nucleophil	Lösungsmittel	Fragmen- tierung %	C-Alky- lierung %	O-Alky- lierung %
47a ^{5c)}	KOH	H ₂ O	82	–	–
47a ^{5c)}	CH ₃ MgI	Ether	81	–	–
47a ^{5c)}	KOtBu		?	10	–
47b ^{5f)}	NaOH	CH ₃ OH	43	6	–
17 ^{5a)}	NaOH	CH ₃ OH/H ₂ O	88	–	–
17 ^{5a)}	KOtBu	tBuOH	62	–	–
17 ^{5a)}	CH ₃ Li	Ether	82	–	–
17 ^{5a)}	CH ₃ MgI	Ether	73	–	–
22a ⁷⁾	KOH	H ₂ O/DME	93	7	–
22a ⁷⁾	iPr ₂ NLi	Ether/Pentan	–	10	17
48 ^{5d)}	KH	THF	–	25	36
6	KOtBu	Ether	–	–	88
49 ¹⁾	KOtBu	THF	–	–	91
49 ¹⁾	CH ₃ Li	Ether	–	–	71
51 ¹⁾	CH ₃ Li	Ether	–	–	74
51 ¹⁾	KOtBu	THF	20	48	–
50 ¹⁾	KOtBu	THF	–	52	–
52 ^{5e)}	NaOCH ₃	CH ₃ OH	–	65	–
31 ^{5b)}	NaOH	CH ₃ OH/H ₂ O	5	78	–
31	KOtBu	Ether	–	71	–
31	CH ₃ MgI	Ether	30	–	–
36 ^{5b)}	NaOH	CH ₃ OH/H ₂ O	<1	90	–
46 ^{5b)}	NaOH	CH ₃ OH/H ₂ O	3	89	–

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257, in CCl₄. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM-390, in CCl₄; Bruker WH 270, in CDCl₃ (TMS als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20, in CDCl₃. – Massenspektren: MAT CH-7 und 711, 70 eV. – Schmpp.: Büchi SMP 20. – Sdpp.: Temperatur des Luftbades bei Kugelrohrdestillation (KRD). – Reinheitsprüfung: durch DC an Merck Alufolie Kieselgel 60 F₂₅₄ bzw. durch analyt. GC, Varian 1520, Stahlsäule 5% FFAP auf Varaport 30. – Präparative GC: Varian Aerograph A-700. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – Übliche Aufarbeitung bedeutet: 3- bis 5mal mit dem angegebenen Lösungsmittel extrahieren, die Extrakte mit gesättigter NaCl-Lösung neutral waschen und über MgSO₄ trocknen. Pyridin wird aus der organischen Phase durch Waschen mit 5proz. Schwefelsäure, Säuren werden durch Waschen mit gesättigter NaHCO₃-Lösung entfernt.

Die Verbindungen **15–17**^{5a)}, **30**^{5b)}, **31**^{5b)}, **36–38**^{5b)}, **46**^{5b)}, **49–51**¹⁾ und **52**^{5e)} standen uns aus früheren Arbeiten zur Verfügung.

2-Oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-carbonsäure (2): Schmp. 104°C (Lit.¹⁸⁾ 108–109°C). Darstellung analog Lit.⁴⁾ ausgehend von 3-Formyl-3-cyclohexen-1,1-dicarbonsäure-diethylester¹⁹⁾.

2-Oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-carbonsäure-methylester (3): 11.7 g (64 mmol) **2**, gelöst in Ether, werden unter Eiskühlung mit etherischer Diazomethanlösung versetzt. Ausb. 12.0 g (95%), Sdp. 62°C/0.01 Torr (KRD) (Lit.⁴⁾ Sdp. 90–100°C/0.05 Torr). – IR: 1740 (CO₂R), 1710 cm⁻¹

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Werte für die Bicyclo[3.3.1]nonane **1**, **3** – **7**, **11** und **13** – **17** (in CDCl_3 , δ -Werte)


Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	weitere Substituenten
Bicyclo[3.3.1]-nonan ¹⁷⁾	d 27.9	t 31.6	t 22.5	t 31.6	d 27.9	t 31.6	t 22.5	t 31.6	t 35.1	–
14 ¹⁷⁾	d 46.5	t 34.2	t 20.5	t 34.2	d 46.5	t 34.2	t 20.5	t 34.2	s 221.7	–
15	s 47.6	t 39.3	t 20.7	t 33.9	d 46.3	t 33.9	t 20.7	t 39.3	s 217.0	CH_2CN : t 26.6, s 118.0
16	s 49.8	t 37.5	t 20.5	t 33.9	d 46.5	t 33.9	t 20.5	t 37.5	s 219.3	CH_2N_3 : t 58.1
17	s 48.9	t 36.6	t 20.2	t 33.8	d 46.3	t 33.8	t 20.2	t 36.6	s 217.9	CH_2OTs : t 75.0, q 21.6, d 128.0, 129.8, s 133.1, 144.7
1	d 45.1	s 216.6	t 39.0	t 27.5	d 26.3	t 32.0	t 20.2	t 29.9	t 32.7	–
6	s 48.3	s 214.6	t 38.8	t 26.2	d 25.9	t 32.1	t 19.3	t 32.4	t 33.1	CH_2OTs : t 74.7, q 21.6, d 127.9, 129.8, s 132.7, 144.8
5	s 49.6	s 218.2	t 39.1	t 25.7	d 26.0	t 33.0	t 19.3	t 33.3	t (33.5)	CH_3OCH_3 : t 78.8, q 59.3
4	s 50.1	s 219.5	t 39.6	t 27.3	d 26.6	t 32.7	t 20.0	t 32.7	t 34.3	CH_2OH : t 69.5
7	s 46.8	s 213.4	t 39.1	t 28.0	d 27.0	t 31.3	t 20.5	t 35.0	t 36.6	CH_2CN : t 26.8, s 117.7
3	s 55.4	s 212.6	t 38.1	t 30.9	d 25.9	t 31.1	t 19.1	t (32.2)	t (32.6)	CO_2CH_3 : s 177.7, q 52.6
11	d 34.9	d 73.6	t 30.4	t 24.2	d 27.0	t 32.0	t 22.0	t 31.5	t 33.9	–
13	s 39.7	s 76.2	t 38.3	t 29.4	d 27.9	t 31.2	t 21.8	t 30.8	t 34.3	CH_2OH : t 73.6; CH_3 : q 25.3

In () Werte austauschbar.

(CO), übereinstimmend mit Lit.⁴⁾. – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.60 (mc, 7H), 2.30 (mc, 6H), 3.63 (s, CO₂CH₃). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (1): Aus **2** analog Lit.¹⁸⁾. Schmp. 134 °C (Lit.^{11a)} 134–137 °C). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

endo-Bicyclo[3.3.1]nonan-2-ol (11): Aus **1** mit LiAlH₄ analog Lit.^{11b)}. – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.67 (mc, 13H), 2.78 (s, OH), 3.75 (mc, *H*_{1/2} = 15 Hz, CH–OH) (Lit.^{11b)} δ = 3.7, mc, *H*_{1/2} = 15 Hz). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

Spiro[bicyclo[3.3.1]nonan-2,2'-[1,3]dioxolan]-1-carbonsäure-methylester (8): 9.8 g (50 mmol) **3** werden mit 5.6 g (90 mmol) Ethylenglycol und 0.25 g *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml destilliertem CHCl₃ 2 d am Wasserabscheider erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung Ausb. 11.1 g (92%), Schmp. 68 °C (aus Ether/Benzin). – IR: 1730 cm⁻¹ (CO₂R). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.2–2.5 (m, 13H), 3.58 (s, CO₂CH₃), 3.81 (s, br, OCH₂CH₂O).

C₁₃H₂₀O₄ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.72 H 8.33

Spiro[bicyclo[3.3.1]nonan-2,2'-[1,3]dioxolan]-1-methanol (9): Zur Suspension von 2.6 g (68 mmol) LiAlH₄ in 50 ml absol. Ether wird die Lösung von 16.3 g (68 mmol) **8** in 100 ml absol. Ether getropft. Dann wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach üblicher Aufarbeitung (NH₄Cl-Lösung, Ether) im Kugelrohr destilliert. Ausb. 12.4 g (86%), Sdp. 85 °C/0.04 Torr. – IR: 3560 cm⁻¹ (br, OH). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.1–2.1 (m, 13H), 2.37 (s, br, OH), 3.24, 3.33 (AB-Spektrum, *J* = 10 Hz, CH₂O), 3.95 (s, OCH₂CH₂O).

C₁₂H₂₀O₃ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50 Gef. C 67.68 H 9.44

1-[(4-Methylphenylsulfonyloxy)methyl]spiro[bicyclo[3.3.1]nonan-2,2'-[1,3]dioxolan] (10): Unter Eiskühlung und unter Rühren wird die Lösung von 3.3 g (15.6 mmol) **9** in 3 ml absol. Pyridin zu 3.3 g (17 mmol) Tosylchlorid in 3 ml absol. Pyridin getropft. Man läßt 4 d bei Raumtemp. stehen und arbeitet wie üblich auf (CH₂Cl₂). Ausb. 5.6 g (98%), zähes Öl. – IR: 1380, 1200, 1190 cm⁻¹ (OSO₂R). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.1–2.0 (m, 13H), 2.45 (s, CH₃ in Ts), 3.80 (s, OCH₂CH₂O), 3.77, 3.86 (AB-Spektrum, *J* = 9 Hz, CH₂OTs), 7.30, 7.71 (A₂B₂-Spektrum, *J* = 9 Hz, 4 arom. H).

1-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (4): Die Lösung von 10.0 g (47 mmol) **9** in 85 ml Methanol, 20 ml Wasser und 0.7 ml konz. Salzsäure wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Methanols wird wie üblich aufgearbeitet (Ether). Ausb. 7.8 g (98%), Sdp. 60 °C/0.02 Torr (KRD). – IR: 3500 (br, OH), 1700 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR₉₀ (CCl₄) [in [D₆]DMSO]: δ = 1.60 [1.50] (mc, 8H), 2.30 [2.20] (mc, 5H), 2.63 (s, br, OH), 3.22, 3.50 (AB-Spektrum, *J* = 10.5 Hz) [3.07, 3.50, AB d, *J*_{AB} = 10.5, *J*_{A,OH} = *J*_{B,OH} = 5 Hz, CH₂O], [4.50, t, *J* = 5 Hz, OH], bei Zugabe von D₂O: t verschwindet, AB d → AB). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.15 H 9.47

1-[(4-Methylphenylsulfonyloxy)methyl]bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (6)

a) Die Lösung von 4.7 g (12.8 mmol) **10** in 40 ml Methanol, 8 ml Wasser und 0.7 ml konz. Salzsäure wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Methanols wird wie üblich aufgearbeitet (CH₂Cl₂). Ausb. 3.5 g (84%).

b) 2.9 g (17.3 mmol) **4** werden mit 3.6 g (19 mmol) Tosylchlorid in 6 ml absol. Pyridin wie bei **10** beschrieben umgesetzt. Ausb. 5.0 g (89%), Schmp. 94–95 °C (aus Ethanol). – IR: 1700 (CO), 1350, 1185, 1170 cm⁻¹ (SO₂OR). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.60 (mc, 8H), 2.25 (mc, 5H), 2.46 (s, CH₃ in Ts), 3.69, 3.93 (AB-Spektrum, *J* = 9 Hz, CH₂OTs), 7.32, 7.68 (A₂B₂-Spektrum, *J* = 9 Hz, 4 arom. H). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

C₁₇H₂₂O₄S (322.4) Ber. C 63.33 H 6.88 S 9.94 Gef. C 63.54 H 6.93 S 10.24

Umsetzung von **6** mit Nucleophilen

a) *Mit Natriummethylat*: 322 mg (1.0 mmol) **6** werden mit 62 mg (2.7 mmol) Natrium und 5 ml absol. Methanol 8 h unter Rückfluß und unter N₂ erwärmt. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt und 3mal mit Ether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Nach Einengen wird unter Zusatz einer Spatelspitze K₂CO₃ im Kugelrohr destilliert: *1-(Methoxymethyl)bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (5)*, Ausb. 156 mg (86%), Sdp. 55°C/0.02 Torr. – IR: 1720 (CO), 1110 cm⁻¹ (C–O–). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.5 (mc, 8H), 2.25 (mc, 5H), 3.22 (s, OCH₃), 2.97, 3.43 (AB-Spektrum, J = 9 Hz, CH₂O). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.28 H 9.81

Nach Ansäuern der wäbr. Phase und Ausethern wurde kein Säureteil gefunden.

b) *Mit Kalium-tert-butylat*: 1.61 g (5.0 mmol) **6** werden zu einer Lösung von 1.2 g (10.7 mmol) Kalium-tert-butylat (frisch sublimiert) in 60 ml absol. Ether gegeben. Es wird 9 h unter Rückfluß und unter N₂ erwärmt, dann mit 30 ml Wasser versetzt und wie bei a) aufgearbeitet: *3-Oxa-tricyclo[5.3.1.0^{1,4}]undec-4-en (18)*, Ausb. 663 mg (88%), Sdp. 35–40°C/0.05 Torr (KRD), sehr leicht flüchtige, eucalyptusartig riechende Flüssigkeit. – IR: 3060 (=CH), 1725, 1670 (Enol-ether), 1110, 930 cm⁻¹ (Oxetan). – ¹H-NMR₂₇₀: δ = 1.25–1.85 (m, 7H), 1.88 (dd, J_{endo,6exo} = 16.5, J_{endo,5} = 2 Hz, endo-6-H), 2.07 (mc, 1H), 2.23 (mc, 1H), 2.34 (dddd, J_{endo,6exo} = 16.5, J_{exo,7} = 8, J_{exo,5} = 5, J_{exo,8exo} = 1 Hz, exo-6-H), 4.33, 4.68 (AB-Spektrum, J = 4.5 Hz, CH₂O), 4.65 (dd, J_{5,6exo} = 5, J_{5,6endo} = 2 Hz, 5-H). – ¹³C-NMR: s. Formelschema. – MS: m/e = 150.1068 (M⁺, 99%, ber. für C₁₀H₁₄O 150.1044), 135 (12), 120 (M⁺ – CH₂O, 22), 107 (44), 93 (90), 79 (100).

Ein Säureteil wurde nicht gefunden.

c) *Mit KCN*: Die Lösung von 322 mg (1.0 mmol) **6** und 78 mg (1.2 mmol) KCN (p. a.) in 5 ml absol. DMSO wird unter N₂ 3 d auf 70°C erwärmt. Nach Erkalten wird mit Wasser versetzt, ausgeethert, die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und eingengt: *2-Oxobicyclo[3.3.1]nonan-1-acetonitril (7)*, Ausb. 153 mg (86%), Schmp. 68°C (aus Ether/Benzin). – IR (KBr): 2230 (C≡N), 1700 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.5–2.6 (m, 13H), 2.49 (s, CH₂CN). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS: m/e = 177 (M⁺, 15%), 150 (M⁺ – HCN, 5), 133 (100), 93 (33), 81 (17), 79 (25).

C₁₁H₁₅NO (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.27 H 8.45 N 7.71

d) *Mit NaBH₄*: Die Lösung von 516 mg (1.6 mmol) **6** und 70 mg (1.8 mmol) NaBH₄ in 20 ml absol. Dioxan wird 4 h unter Rückfluß und unter N₂ erwärmt, nach Einengen wird Wasser zugegeben und wie üblich aufgearbeitet (Ether): *1-[(4-Methylphenylsulfonyloxy)methyl]bicyclo[3.3.1]nonan-2-endo-ol (12)*, Ausb. 377 mg (72%), zähes Öl. – IR: 3600 (br, OH), 1365, 1200, 1190 cm⁻¹ (SO₂OR). – ¹H-NMR₉₀: δ = 1.3–2.1 (m, 13H), 2.45 (s, CH₃), 3.39, 3.94 (AB-Spektrum, J = 9.5 Hz, CH₂O), 3.7 (mc, CH–OH), 7.31, 7.75 (A₂B₂-Spektrum, J = 8 Hz, 4 aromat. H).

C₁₇H₂₄O₄S (324.4) Ber. C 62.94 H 7.46 S 9.88 Gef. C 62.71 H 7.33 S 9.54

e) *Mit CH₃Li*

a) Zu 645 mg (2.0 mmol) **6**, suspendiert in 12 ml absol. Ether, werden unter Rühren und unter N₂ bei Raumtemp. 8 ml (ca. 12 mmol) etwa 1.5 M CH₃Li-Lösung (in Hexan) getropft. 3 h wird unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, mit eiskalter NH₄Cl-Lösung zersetzt, ausgeethert, der Extrakt neutral gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und eingengt. Ausb. 635 mg. Bei Zugabe von Ether/Benzin kristallisiert *Methyl-tolyl-sulfon* aus. Ausb. 290 mg (85%), Schmp. 86°C (Lit.²⁰) 86–87.5°C). – ¹H-NMR₉₀: δ = 2.45 (s, CH₃), 2.90 (s, CH₃), 7.33, 7.77 (A₂B₂-Spektrum, J = 9 Hz, 4 aromat. H).

Nach Einengen des Filtrats werden 157 mg (47%) **4** isoliert.

b) Zu 644 mg (2.0 mmol) **6** in 20 ml absol. Ether werden unter Rühren und unter N₂ bei -55 °C 8 ml (ca. 12 mmol) 5proz. (ca. 1.5 M) CH₃Li-Lösung (in Ether) getropft. Man läßt 1 h bei -45 °C rühren, dann innerhalb 1 h auf -20 °C, innerhalb einer weiteren h auf +10 °C Erwärmen und rührt über Nacht bei Raumtemp. Bei 0 °C wird mit gesättigter NH₄Cl-Lösung zersetzt, 4mal mit Pentan extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und eingeengt. Ausb. 0.34 g Rohprodukt, das nach ¹H-NMR₉₀ (CDCl₃) wenig (ca. 25%) Methyl-tolyl-sulfon und **13** enthält. SC an 20 g Kieselgel (desaktiviert mit 2% Wasser) mit Benzin/Ether (90:10 bis 40:60) liefert als 1. Fraktion *Methyl-tolyl-sulfon* und als 2. Fraktion *1-(Hydroxymethyl)-2-methylbicyclo[3.3.1]nonan-2-endo-ol* (**13**), Schmp. 98–100 °C. – IR (CHCl₃): 3400–3500 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR₂₇₀: δ = 1.07 (d, br, J = 13 Hz, 1H), 1.17–1.31 (m, 3H), 1.39 (s, CH₃), 1.54–1.70 (m, 6H), 1.89 (mc, 2H), 2.54 (ddd, J = 14; 5; 2 Hz, 1 9-H), 2.93 (s, br, 2 OH), 3.19 (d, J = 10.5 Hz) und 3.80 (d, J = 10.5 Hz, CH₂O). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2. – MS: kein M⁺, m/e = 169 (M – CH₃, 8%), 148 (M – 2 H₂O, 18), 133 (M – CH₃, – 2 H₂O, 22), 108 (M – H₂O, – CH₂O, – C₂H₄, 100), 95 (40), 93 (65), 81 (29), 79 (36), 71 (27), 67 (30), 43 (61).

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.52 H 10.88

Reaktionen von 2-Methyl-2-[(4-methylphenylsulfonyloxy)methyl]cyclohexanon (31)

a) Mit CH₃Li: Nach vorstehender Vorschrift werden aus 0.31 g (1.0 mmol) **31** in 22 ml absol. Ether mit 4 ml (ca. 6 mmol) 5proz. CH₃Li-Lösung 0.18 g Rohprodukt erhalten, die nach ¹H-NMR₉₀ wenig Methyl-tolyl-sulfon (ca. 25%) und **28** enthalten. SC an 10 g Kieselgel (desaktiviert mit 2% Wasser) mit Benzin/Ether (90:10 bis 40:60) liefert als 1. Fraktion *Methyl-tolyl-sulfon*, als 2. Fraktion *2-(Hydroxymethyl)-1,2-dimethylcyclohexanol* (**28**), Schmp. 95–97 °C. – IR: 3400–3500 cm⁻¹ (br, OH). – NMR₂₇₀: δ = 1.14 (s, 2-CH₃), 1.31 (s, 1-CH₃), 1.08–1.73 (m, 4 CH₂ + OH), 3.22 (d, J = 10.5 Hz) und 3.71 (d, J = 10.5 Hz, CH₂OH). – MS: kein M⁺, m/e = 143 (M – CH₃, 2%), 125 (M – CH₃, – H₂O, 2), 122 (M – 2 H₂O, 4), 109 (4), 97 (4), 82 (M – H₂O, – CH₂O, – C₂H₄, 100), 71 (18), 69 (11), 67 (18).

C₉H₁₈O₂ (158.2) Ber. C 68.31 H 11.47 Gef. C 68.03 H 11.35

b) Mit CH₃MgI¹⁵: Zu einer aus 0.60 g (25 mmol) Mg und 4.0 g (28 mmol) CH₃I in 20 ml absol. Ether hergestellten Grignard-Lösung wird die Lösung aus 5.0 g (17 mmol) **31** in Ether getropft. Es wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, wie üblich aufgearbeitet und der Ether über eine Kolonne abdestilliert. 2.2 g Rohprodukt (Sdp. bis 140 °C/12 Torr, KRd) werden durch PGC (Säule: Carbowax 250, Ofentemp. 175 °C) getrennt. Nach 2 nicht identifizierbaren Komponenten wird *2,7-Dimethyl-7-octen-2-ol* (**33**) als 3. Fraktion (zu 30% im Gemisch enthalten) aufgefangen. – IR: 3610, 3400 (br, OH), 3070, 1645 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR₉₀ (CDCl₃): δ = 1.24 (s, 2 CH₃), 1.45 (mc, 3 CH₂), 1.73 (s, br, CH₃), 2.03 (t, br, J = 6 Hz, CH₂-6), 2.13 (s, OH), 4.70 (s, br, =CH₂). – ¹³C-NMR: s. Formelschema.

C₁₀H₂₀O (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 76.59 H 12.81

Nach einer ebenfalls nicht identifizierbaren 4. Komponente wird *1,2-Dimethyl-2-cyclohexen-1-methanol* (**32**) als 5. Fraktion (zu 15% im Gemisch enthalten) isoliert. Sdp. 75 °C/3 Torr (KRd). – IR: 3630, 3450 (br, OH), 1660 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR₉₀ (CDCl₃): δ = 1.00 (s, 1-CH₃), 1.3–1.7 (m, 3H), 1.68 (s, br, 2-CH₃), 1.97 (mc, 3H + OH), 3.32, 3.64 (AB-Spektrum, J = 10.5 Hz, CH₂OH), 5.60 (mc, =CH). – ¹³C-NMR: s. Formelschema. – MS: m/e = 140 (M⁺, 6%), 122 (M – H₂O, 2), 110 (10), 109 (M – CH₂OH, 100), 91 (9), 81 (16), 79 (11), 67 (54).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.83 H 11.61

c) Mit KOtBu: Die Lösung von 0.30 g (1.02 mmol) **31** in 15 ml absol. Ether wird unter N₂ mit 0.17 g (1.5 mmol) KOtBu versetzt, 8 h unter Rückfluß und 16 h bei Raumtemp. gerührt, mit 20 ml

Wasser versetzt, 3mal mit Pentan extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und bei Raumtemp. eingeengt. Ausb. 0.090 g (71%) *1-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-6-on* (**34**) und *1-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on* (**35**) (nach GC 59: 41). – IR und 1H -NMR₉₀ übereinstimmend mit Lit.^{5b}). – 1H -NMR₂₇₀: δ = 1.08 (s, CH_3 , **34**), 1.44 (s, CH_3 , **35**), 2.69, 2.84 (d AB-Spektrum, $J_{7,7'} = 18$, $J_{7,5} = 3$, $J_{7,5} = 4$ Hz, CH_2 -7, **35**), 3.02 (mc, 5-CHCO, **34** und **35**). – ^{13}C -NMR: s. Formelschema.

Unabhängige Darstellung von 33: Zu 0.23 g (1.5 mmol) *6-Methyl-6-heptensäure-methylester* (**30**)^{5b}), gelöst in 6 ml absol. Ether, werden unter N_2 bei $-15^\circ C$ 4 ml (ca. 6 mmol) 5proz. CH_3Li -Lösung gegeben. Nach Wegnahme der Kühlung wird noch 1 h gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 0.19 g (82%) **33**, Sdp. $120^\circ C/12$ Torr (KRD). – IR- und 1H -NMR₉₀-Spektrum übereinstimmend mit dem aus **31** isolierten **33**.

3,3-Dimethyl-4-(4-methylphenylsulfonyloxy)-2-butanon (**22b**): Darstellung analog Lit.^{21a}). Schmp. $55^\circ C$ (Lit.^{21a}) $52 - 53.2^\circ C$; Lit.^{22b}) $54.5 - 55.5^\circ C$). – ^{13}C -NMR: s. Formelschema.

Reaktion von 22b mit CH_3MgI ¹⁵): Zu einer aus 1.60 g (66 mmol) Mg und 10.0 g (70 mmol) CH_3I in 50 ml absol. Ether hergestellten Grignard-Lösung wird eine etherische Lösung von 6.10 g (22.5 mmol) **22b** getropft. Dann wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, wie üblich aufgearbeitet und der Ether über eine Kolonne abdestilliert. 3.2 g Rohprodukt (Sdp. bis $100^\circ C/12$ Torr, Vorlage auf $-40^\circ C$ gekühlt) werden durch PGC (Säule: Carbowax 250, Ofentemp. $150^\circ C$) getrennt. Nach einer nicht identifizierten Komponente wird *2,3,3-Trimethyl-2-pentanol* (**26**) als 2. Fraktion (zu 15% im Gemisch enthalten) aufgefangen. Sdp. $65^\circ C/30$ Torr (KRD), n_D^{20} 1.4426 (Lit.²²) Sdp. $77.8 - 78^\circ C/40$ Torr, n_D^{20} 1.4420). – IR: 3610, 3490 cm^{-1} (br, OH). – 1H -NMR₂₇₀: δ = 0.87 (s und t, $J = 7$ Hz, 2,3- CH_3 und 4- CH_3), 1.19 (2 CH_3), 1.38 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 1.57 (s, br, OH). – ^{13}C -NMR: s. Formelschema.

2,2,3-Trimethyl-3-buten-1-ol (**27**) wird als 3. Fraktion (zu 55% im Gemisch enthalten) isoliert. Sdp. $70^\circ C/30$ Torr (KRD), n_D^{20} 1.4450 (Lit.²³) Sdp. $75^\circ C/70$ Torr, n_D^{20} 1.4450). – IR: 3620, 3490 (br, OH), 3090, 1635, 895 cm^{-1} (= CH_2). – 1H -NMR₉₀ ($CDCl_3$): δ = 1.13 (s, 2 CH_3), 1.78 (s, br, CH_3), 2.20 (s, br, OH), 3.44 (s, CH_2O), 4.88 (s) und 4.97 (q, $J = 1$ Hz, = CH_2). – ^{13}C -NMR: s. Formelschema. – MS: $m/e = 114$ (M^+ , 4%), 96 ($M - H_2O$, 8), 84 (49), 83 ($M - CH_2OH$, 100), 81 (24), 69 (24), 67 (23).

*Darstellung von 44*¹⁶

1,3,3-Trimethyl-2-oxocyclohexan-1-carbonsäure-ethylester (**43**) wird aus *3,3-Dimethyl-2-oxocyclohexan-1-carbonsäure-ethylester*²⁴) nach Lit.²⁵) dargestellt. Sdp. $120 - 128^\circ C/15$ Torr (Lit.²⁵) Sdp. $117 - 119^\circ C/15$ Torr).

2-(Hydroxymethyl)-2,6,6-trimethylcyclohexanol (**39**): Zu 2.2 g (58 mmol) $LiAlH_4$ in 15 ml absol. Ether wird unter Eiskühlung und Rühren die Lösung von 9.6 g (45 mmol) **43** in 20 ml absol. Ether getropft. Über Nacht wird bei Raumtemp. gerührt, dann wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 6.5 g (83%) **39**, Sdp. $100 - 105^\circ C/0.3$ Torr. – IR ($CHCl_3$): 3350 cm^{-1} (OH). – 1H -NMR₉₀ ($CDCl_3$): δ = 0.95, 1.00, 1.04 (3 s, 3 CH_3), 1.1 - 1.8 (m, 6H), 3.2 - 3.6 (m, CHOH, CH_2OH).

2,2,6-Trimethyl-6-[(4-methylphenylsulfonyloxy)methyl]cyclohexanol (**40**): 6.5 g (38 mmol) **39**, gelöst in 4 ml absol. Pyridin, werden mit 7.5 g (39 mmol) Tosylchlorid, gelöst in 6 ml absol. Pyridin, wie bei **10** beschrieben, umgesetzt. Ausb. 11.0 g (89%), ölig. – IR ($CHCl_3$): 3600 (OH), 1600, 1190, 1175 cm^{-1} (OSO_2R). – 1H -NMR₉₀ ($CDCl_3$): δ = 0.87, 0.92, 0.97 (3 s, 3 CH_3), 1.1 - 1.6 (m, 7H), 1.75 (s, br, OH), 2.56 (s, CH_3 in Ts), 3.57, 3.97 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH_2OTs), 7.3, 7.7 (A_2B_2 -Spektrum, $J = 9$ Hz, 4 arom. H).

2,2,6-Trimethyl-6-[(4-methylphenylsulfonyloxy)methyl]cyclohexanon (**44**): Zu 11.0 g (43 mmol) **40** in 20 ml Aceton werden unter Eiskühlung 10 ml Jones-Reagenz getropft. Nach beende-

ter Reaktion (10 h) wird in kleinen Portionen festes NaHSO_3 zugegeben, bis die Acetonphase farblos ist, dann wird dekantiert, der verbliebene Schlamm 2mal mit Ether digeriert, die vereinigten Extrakte werden neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Ausb. 9.7 g (89%), Schmp. 53°C (aus Methanol). – IR (CHCl_3): 1695 (CO), 1600, 1190, 1175 cm^{-1} (OSO_2R). – $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03, 1.08, 1.12$ (3 s, 3 CH_3), 1.4–2.0 (m, 6H), 2.45 (s, CH_3 in Ts), 3.80, 4.13 (AB-Spektrum, $J = 9$ Hz, CH_2OTs), 7.3, 7.7 (A_2B_2 -Spektrum, $J = 9$ Hz, 4 arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Formelschema.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (324.4) Ber. C 62.94 H 7.46 S 9.88 Gef. C 62.79 H 7.41 S 9.63

Reaktion von **44** mit NaOH: 10.0 g (31 mmol) **44** werden mit 1.24 g (31 mmol) NaOH in 90 ml Methanol und 9 ml Wasser versetzt. Es wird 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Methanols wird wie für **5** beschrieben aufgearbeitet. Es werden 0.80 g Neutralteil isoliert, Sdp. $90-120^\circ\text{C}/12$ Torr (KRD), nach GC **41**: **42** = 25:75. Destillationsrückstand: 4.5 g (45%) **44**. – Das **41/42**-Gemisch wird durch PGC (STAP-Glassäule, Ofentemp. 120°C) getrennt. 2,2,6-Trimethylcyclohexanon (**41**) wird als 1. Fraktion aufgefangen. IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und GC übereinstimmend mit authentischem Material (aus **43** durch Verseifung und Decarboxylierung dargestellt). 2-(Methoxymethyl)-2,6,6-trimethylcyclohexanon (**42**), Sdp. $110-115^\circ\text{C}/12$ Torr (KRD), wird als 2. Fraktion isoliert. – IR: 1695 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}_{90}$: $\delta = 1.02, 1.03, 1.08$ (3 s, 3 CH_3), 1.3–2.3 (m, 6H), 2.98, 3.49 (AB-Spektrum, $J = 8.5$ Hz, CH_2O), 3.25 (s, OCH_3). – MS: $m/e = 184$ (M^+ , 2%), 169 (M – CH_3 , 1), 153 (M – OCH_3 , 4), 152 (31), 139 (3), 124 (6), 109 (19), 102 (100), 85 (31), 82 (41).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94

42: Gef. C 71.43 H 10.81

45: Gef. C 71.82 H 10.86

Aus dem sauren Extrakt werden nach Veresterung mit Diazomethan 0.14 g (2%) 2,2,6-Trimethyl-6-heptensäure-methylester (**45**), Sdp. $100-105^\circ\text{C}/12$ Torr (KRD) erhalten. – IR: 1730 (CO_2R), 3075, 1650 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$). – $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23, 1.25$ (2 s, 2 CH_3), 1.5 (mc, 4H), 1.73 (s, br, CH_3), 2.0 (mc, 2H), 3.70 (s, CO_2CH_3), 4.70 (s, br, $=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Formelschema. – MS: $m/e = 184$ (M^+ , 1%), 153 (M – OCH_3 , 3), 152 (2), 125 (10), 102 (100), 87 (41), 83 (55), 73 (50).

Literatur

- 1) XXXII. Mitteil.: H. Marschall und W. B. Mühlenkamp, Chem. Ber. **109**, 2785 (1976).
- 2) S. Javeri, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1976.
- 3) ^{3a)} J. R. Wiseman und W. A. Pletcher, J. Am. Chem. Soc. **92**, 956 (1970). – ^{3b)} Moon-geu Kim und J. D. White, ebenda **99**, 1172 (1977). – ^{3c)} K. B. Becker, Helv. Chim. Acta **60**, 81 (1977). – ^{3d)} K. J. Shea und S. Wise, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6519 (1978). – ^{3e)} M. Nakazaki, K. Naemura und S. Nakahara, J. Org. Chem. **44**, 2438 (1979).
- 4) J. A. Marshall und H. Faubl, J. Am. Chem. Soc. **92**, 948 (1970).
- 5) ^{5a)} H. Marschall und F. Vogel, Chem. Ber. **107**, 2176 (1974). – ^{5b)} F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, ebenda **100**, 720 (1967). – ^{5c)} A. Eschenmoser und A. Frey, Helv. Chim. Acta **35**, 1660 (1952), sowie W. H. Brown, Ph. D. Thesis, Columbia Univ. 1959, zitiert in J. Am. Chem. Soc. **88**, 1995 (1966). – ^{5d)} P. F. Hudrlík und M. M. Mohtady, J. Org. Chem. **40**, 2692 (1975). – ^{5e)} F. Nerdel und U. Kretschmar, Liebigs Ann. Chem. **688**, 61 (1965). – ^{5f)} H. Gerdes, H. Marschall und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **108**, 3448 (1975).
- 6) C. A. Grob und P. W. Schieß, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1 (1967).
- 7) H. O. House, W. V. Phillips, T. S. B. Sayer und Cheu-Chung Yau, J. Org. Chem. **43**, 700 (1978).
- 8) J. E. Baldwin und L. I. Kruse, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 233.
- 9) E. Wenkert, P. Bakuzis, R. J. Baumgarten, C. L. Leicht und H. P. Schenk, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3208 (1971).

- ¹⁰⁾ P. Brownbridge, P. K. G. Hodgson, R. Shepherd und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2024.
- ¹¹⁾ ^{11a)} J. P. Schaefer, J. C. Lark, C. A. Flegal und L. M. Honig, J. Org. Chem. **32**, 1372 (1967).
– ^{11b)} K. H. Baggalay, J. R. Dixon, J. M. Evans und S. H. Graham, Tetrahedron **23**, 299 (1967).
- ¹²⁾ ^{12a)} F. Nerdel, H. Kaminski und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **102**, 3679 (1969). – ^{12b)} P. Weyerstahl, H. Kressin und F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. **725**, 106 (1969).
- ¹³⁾ W. B. Smith, J. Org. Chem. **44**, 1631 (1979).
- ¹⁴⁾ Vgl. die Lit.-Zusammenstellung in Lit.¹⁰⁾ unter Zitat¹⁸⁾.
- ¹⁵⁾ Teil der Dissertation H. Kaminski, Techn. Univ. Berlin 1968.
- ¹⁶⁾ Teil der Dissertation H. Gerdes, Techn. Univ. Berlin 1975.
- ¹⁷⁾ A. Heumann und H. Kohlshorn, Tetrahedron **31**, 1571 (1975).
- ¹⁸⁾ K. Taguchi und F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7413 (1973).
- ¹⁹⁾ ^{19a)} J. P. Ferris und N. C. Miller, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1325 (1963). – ^{19b)} O. A. Moe, D. T. Warner und M. J. Buckley, ebenda **73**, 1062 (1951).
- ²⁰⁾ F. Ramirez und A. P. Paul, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3337 (1955).
- ²¹⁾ ^{21a)} P. K. G. Hodgson und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 372. – ^{21b)} W. C. Lumma und O. H. Ma, J. Org. Chem. **35**, 2391 (1970).
- ²²⁾ H. C. Brown und Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3619 (1955).
- ²³⁾ Standard Oil Devel. Co. (Erf. J. C. Munday und A. H. Matuszak) US-Pat. 2490276 (6. Dez. 1946) [Chem. Abstr. **44**, P 6425 b (1950)].
- ²⁴⁾ W. L. Meyer und A. S. Levinson, J. Org. Chem. **28**, 2184 (1963).
- ²⁵⁾ G. Barraud, R. Cornubert und A. M. Lemoine-Tressont, Bull. Soc. Chim. Fr. **1957**, 1499.