



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR, ¹³C-NMR: Varian XL 100 (CDCl₃ als Lösungsmittel und TMS als innerer Standard). – IR: Perkin-Elmer 125. – GC: Perkin-Elmer Sigma 3.

5-exo-[2-(Methoxycarbonyl)ethyl]-2-exo-methyl-2-endo,6-endo-norbornancarbolacton (7): 1.59 g (5.0 mmol) Quecksilberacetat wurden in 5 ml Methylenchlorid mit 1.52 g (10 mmol) 2-*exo*-Methyl-5-norbornen-2-*endo*-carbonsäure (6)⁵⁾ bei 20°C vereinigt und 1.08 g (5.0 mmol) gelbes Quecksilberoxid portionsweise dazugegeben. Die weitgehend entfärbte Lösung (Reaktionsdauer etwa 1 h) verdünnte man mit 95 ml Methylenchlorid, gab 8.6 g (100 mmol) Acrylsäure-methylester dazu und versetzte rasch mit 6.4 g (50 mmol) festem NaBH(OCH₃)₃. Es schied sich metallisches Quecksilber ab, das nach 1 h abfiltriert wurde. Destillation im Kugelrohr (140°C/0.03 Torr) lieferte 950 mg (40%) des farblosen Lactons 7, das in der Vorlage erstarrte (Schmp. 60–61°C). – ¹H-NMR: s δ = 1.19 (CH₃), d 2.73 (1-H, J = 5.0 Hz), s 3.68 (CO₂CH₃), d 4.29 (6-H, J = 5.0 Hz). – IR (KBr): 1760, 1730 cm⁻¹.

C₁₃H₁₈O₄ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.83 H 7.91

*5-Methyl-7-oxatricyclo[3.2.1.1^{3,8}]nonan-2-*exo*-propansäure-methylester (9)*: 1.15 g (3.6 mmol) Quecksilberacetat wurden in 7.5 ml Methylenchlorid mit 1.0 g (7.2 mmol) 2-*endo*-(Hydroxymethyl)-2-*exo*-methyl-5-norbornen (8)⁶⁾ bei 20°C vereinigt und mit 780 mg (3.6 mmol) gelbem Quecksilberoxid portionsweise versetzt. Nach 1 h gab man 6.2 g (72 mmol) Acrylsäure-methylester in 65 ml Methylenchlorid dazu und reduzierte mit 4.6 g (36 mmol) NaBH(OCH₃)₃. Filtration des abgeschiedenen Quecksilbers und Destillation des Rückstandes bei 100–105°C Badtemp./0.05 Torr lieferten 710 mg (44%) des farblosen Ethers 9. – ¹H-NMR: s δ = 1.08 (CH₃), s 3.66 (CO₂CH₃), verbr. d 3.95 (1-H, J = 5.5 Hz). – IR (Film): 1745 cm⁻¹.

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.99 Gef. C 69.70 H 9.02

Gemisch aus 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan-2-propansäure-methylester (11a) und 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-propansäure-methylester (11b): 1.59 g (5.0 mmol) Quecksilberacetat wurden in 5 ml Methylenchlorid mit 1.26 g (10 mmol) 5-Hydroxy-1-cycloocten (10)⁷⁾ bei 20°C vereinigt und mit 1.08 g (5.0 mmol) gelbem Quecksilberoxid portionsweise versetzt. Nach weitgehender Entfärbung gab man 8.6 g (100 mmol) Acrylsäure-methylester und 90 ml Methylenchlorid zu und reduzierte mit 6.4 g (50 mmol) NaBH(OCH₃)₃. Es schied sich metallisches Quecksilber aus, das nach 1 h abfiltriert wurde. Destillation lieferte bei 120–130°C Badtemp./0.05 Torr 1.49 g (67%) eines farblosen Öls, das nach Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums zu etwa 90% aus 11a und 10% 11b bestand. – Spektroskopische Daten von 11a: ¹H-NMR: s δ = 3.68 (CO₂CH₃), d 4.11 (1-H oder 6-H, J = 5.5 Hz), m 4.42 (1-H oder 6-H). – ¹³C-NMR: δ = 22.0 (C-4), 29.7, 30.8, 31.2, 32.0 und 33.3 (C-3, C-7, C-8, C-10, C-11), 36.4 (C-5), 45.6 (C-2), 54.1 (OCH₃), 78.3 (C-6), 81.8 (C-1), 174.1 (C=O). – IR (Film): 1745 cm⁻¹.

Analyse des Gemisches: C₁₂H₂₀O₃ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.49
Gef. C 67.94 H 9.79

9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-propansäure-methylester (11b): 1.8 g (4.6 mmol) des durch Umsetzung von 10 mit Quecksilbernitrat gebildeten 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl-quecksilbernitrats⁸⁾ wurden in 50 ml Methylenchlorid mit 4.3 g (50 mmol) Acrylsäure-methylester und 3.2 g (25 mmol) NaBH(OCH₃)₃ bei 20°C umgesetzt. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen Quecksilber abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Bei 150°C Badtemp./0.05 Torr destillierten 630 mg (62%) farbloses 11b über. – ¹H-NMR: s δ = 3.67 (CO₂CH₃), verbr. s 3.95 (1-H, 5-H). – ¹³C-NMR: δ 16.6 (C-7), 22.9 (C-3), 25.8, 29.8, 30.0, 30.1 und 32.1 (C-4, C-6, C-8, C-10, C-11), 37.5 (C-2), 51.5 (OCH₃), 66.5 (C-5), 71.5 (C-1), 174.1 (C=O). – IR (Film): 1745 cm⁻¹.

C₁₂H₂₀O₃ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.49 Gef. C 67.77 H 9.67

1-Propyl-2-piperidinbutansäure-methylester (**13**): 795 mg (2.5 mmol) Quecksilberacetat und 540 mg (2.5 mmol) gelbes Quecksilberoxid wurden 2 h bei 20°C mit 700 mg (5.0 mmol) *N*-Propyl-5-hexenylamin (**12**)⁹ umgesetzt. Zur Reaktionslösung gab man bei 10°C 4.3 g (50 mmol) Acrylsäure-methylester sowie 15 ml Methylenchlorid und reduzierte mit 190 mg (5.0 mmol) NaBH₄, aufgenommen in 0.5 ml Wasser. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen Quecksilber abfiltriert und nach Trocknen der Lösung über MgSO₄ destilliert. Bei 120°C Badtemp./0.05 Torr siedeten 370 mg einer farblosen Flüssigkeit, die 280 mg (25%) **13** enthielt (gaschromatographisch mit Pentadecansäure-methylester als Standard bestimmt). Die Reinigung von **13** erfolgte über Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Essigester als Laufmittel). – ¹H-NMR: δ = 3.70 (CO₂CH₃). – IR (Film): 1745 cm⁻¹.

C₁₃H₂₅NO₂ (227.3) Ber. C 68.68 H 11.08 N 6.16 Gef. C 68.70 H 10.92 N 5.91

4-Methoxy-cis-decalin-1-propansäure-methylester (**15**): 1.59 g (5.0 mmol) Quecksilberacetat wurden in 5 ml Methanol mit 1.36 g (10 mmol) *cis,trans*-1,5-Cyclododecadien (**14**) bei 20°C vereinigt und 1.08 g (5.0 mmol) gelbes Quecksilberoxid portionsweise dazugegeben. Nach 30 min destillierte man das Methanol ab, versetzte mit 8.6 g (100 mmol) Acrylsäure-methylester in 100 ml Methylenchlorid und reduzierte mit 6.4 g (50 mmol) NaBH(OCH₃)₃. Innerhalb von 1 h fiel Quecksilber aus, das abfiltriert wurde. Destillation der Lösung lieferte bei 84–85°C/0.05 Torr 1.31 g (52%) des *cis*-Decalins **15** als farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 3.31 (OCH₃), δ = 3.67 (CO₂CH₃). – IR (Film): 1745 cm⁻¹.

C₁₅H₂₆O₃ (254.4) Ber. C 70.83 H 10.30 Gef. C 70.88 H 10.54

- 1) ^{1a}) *B. Giese* und *K. Heuck*, Chem. Ber. **112**, 3759 (1979). – ^{1b}) *B. Giese* und *K. Heuck*, Tetrahedron Lett. **1980**, 1829.
- 2) *K. P. Zeller*, *H. Straub* und *H. Leditschke* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XIII/2b, Thieme, Stuttgart 1974.
- 3) *W. Levason* und *C. A. McAuliffe* in The Chemistry of Mercury (*C. A. McAuliffe*), 1. Aufl., S. 91, McMillan, London 1977.
- 4) *J. G. Traynham*, *G. R. Franzen*, *G. A. Knesel* und *D. J. Northington*, J. Org. Chem. **32**, 3285 (1967).
- 5) *K. Alder* und *W. Günzl*, Chem. Ber. **93**, 809 (1960).
- 6) *J. A. Berson*, *J. S. Walla*, *A. Remanick*, *S. Suzuki* und *D. Willner*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3986 (1961).
- 7) *A. C. Cope* und *P. E. Peterson*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1643 (1959).
- 8) *F. G. Bordwell* und *M. L. Douglas*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 993 (1966).
- 9) *J. M. Surzur*, *P. Tordo* und *L. Stella*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 111.

[386/80]