

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 2 · SEITE 387–770

Dieses Heft wurde am 4. Februar 1986 ausgegeben.



Aliphatische Flüssigkristalle, 7<sup>1)</sup>

## Einige mesogene Tercyclohexylderivate

*Wolfgang Sucrow\** und *Herbert Wolter*

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule Paderborn,  
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 28. Mai 1985

Aus dem Bicyclohexyl-4-on **1** wird über die Acetylderivate **3a, b** das Tercyclohexyl-3-on **6** aufgebaut, daraus durch Methoxycarbonylierung der Ketoester **12**, der einerseits zu den Estern **15a, b** und **17–20** und den Nitrilen **21a, b**, andererseits zu den methylierten Ketoestern **23a, b** und **24a, b** umgesetzt wird. Aus **23a** erhält man den Ester **26** mit axialer 1-Methylgruppe. Fast alle Produkte sind mesogen.

Aliphatic Liquid Crystals, 7<sup>1)</sup>

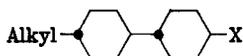
Some Mesogenic Tercyclohexyl Derivatives

Starting from bicyclohexyl-4-one **1** the tercyclohexyl-3-one **6** is synthesized via the acetyl derivatives **3a, b**. Methoxycarbonylation of **6** gives the keto ester **12** which on the one hand is transformed to the esters **15a, b** and **17–20** and the nitriles **21a, b**, on the other hand to the methylated keto esters **23a, b** and **24a, b**. From **23a** the ester **26** with an axial 1-methyl group is obtained. Nearly all the products are mesogenic.

Die von *Eidenschink* und Mitarbb.<sup>2)</sup> eingeführten Bicyclohexylderivate haben die Anwendung und Untersuchung aliphatischer Flüssigkristallverbindungen wesentlich stimuliert. Sowohl die Nitrile vom Typ **A** wie auch die Carbonsäureester **B**<sup>3)</sup> und die Acyloxyderivate **C**<sup>3)</sup> weisen nematische und smektische Mesophasen mit niedrigen Schmelzpunkten auf.

Chem. Ber. **119**, 387–400 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986  
0009–2940/86/0202–0387 \$ 02.50/0



**A:** X = CN   **B:** X = CO<sub>2</sub>Alkyl   **C:** X = OCOAlkyl

Da noch nicht überschaubar war, wie sich die Einreihung eines weiteren *trans*-1,4-Cyclohexylen-Gliedes auf die mesomorphen Eigenschaften auswirken würde, wandten wir uns der Synthese von Tercyclohexylderivaten mit den Substitutionsmustern der Verbindungstypen **A** und **B** zu.

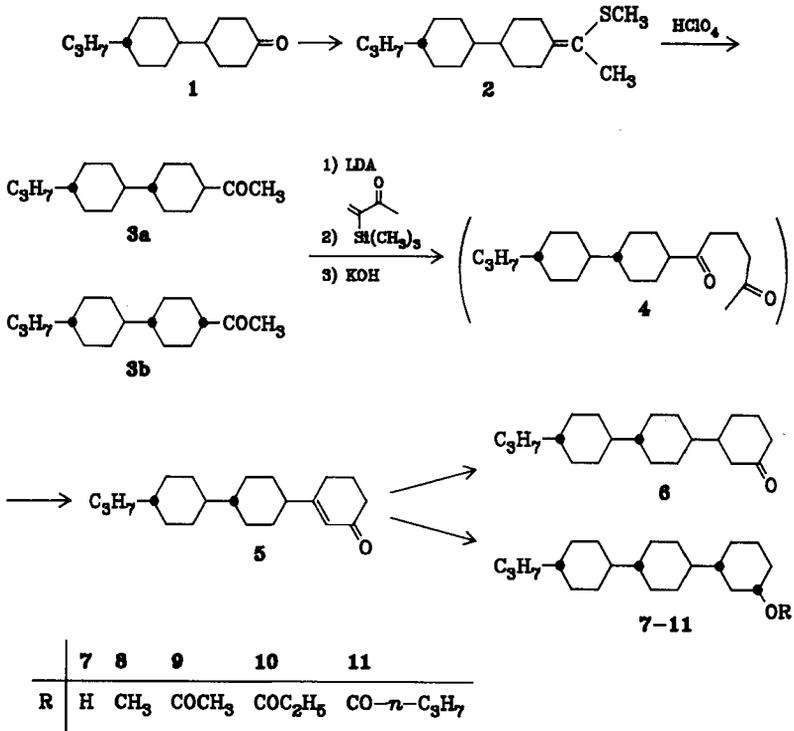
Noch vor Abschluß unserer Untersuchungen erschienen in der Patentliteratur Mitteilungen über die Herstellung von Tercyclohexylnitrilen<sup>4)</sup>, -carbonsäuren und ihren Estern<sup>5)</sup> sowie -alkoholen und ihren Acylderivaten<sup>6)</sup>. Alle wurden durch Anfügen eines Benzolringes an das Bicyclohexylsystem und nachfolgende Hydrierung gewonnen.

Demgegenüber hatten wir uns einen schrittweise und stereoselektiv verlaufenden Aufbau des dritten Ringes zum Ziel gesetzt, Zwischenstufen mit günstig gelegenen Oxogruppen sollten eine Äquilibrierung zu äquatorial am vorhandenen Ringsystem angeordneten Substituenten ermöglichen. 4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexanon (**1**)<sup>7)</sup> gibt bei der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit einem Überschuß an [1-(Methylthio)ethyl]phosphonsäure-diethylester<sup>8)</sup> in guter Ausbeute den Enthiolether **2**, der glatt zum Gemisch der stereoisomeren Acetylderivate **3a**, **b** verseift werden kann. Dieses fällt im gleichen, thermodynamisch bedingten Verhältnis von *trans*- (**3a**) zu *cis*-Form (**3b**) wie 89:11 an wie bei der basenkatalysierten Äquilibrierung der reinen Stereoisomeren **3a** oder **3b**.

Diese können durch chromatographische Trennung kristallin erhalten werden. Während das *cis*-Isomere **3b** mit axialer Acetylgruppe einen isotropen Schmelzpunkt aufweist, besitzt das *trans*-Isomere **3a** eine smektische Mesophase zwischen 38°C und 51°C. Die Zuordnung der Stereoisomeren stützt sich auf ihre unterschiedliche Polarität und auf die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Das polarere **3a** zeigt das axiale 1-H bei höherem Feld ( $\delta = 2.25$ ) als das weniger polare **3b** das dort äquatorial stehende 1-H ( $\delta = 2.50$ ). Diese charakteristischen Unterschiede konnten in der vorliegenden Arbeit bei allen vergleichbaren Stereoisomeren-Paaren beobachtet werden.

Für die folgende Ringschlußreaktion kann das aus Methanol kristallisierte Gemisch (*trans*-Anteil etwas mehr als 95%) eingesetzt werden, denn die kinetisch kontrollierte Deprotonierung mit Lithium-diisopropylamid<sup>9)</sup> bei -80°C tritt nur an **3a** ein. Michael-Addition des Carbanions an 3-(Trimethylsilyl)-3-buten-2-on<sup>10)</sup> und nachfolgende Behandlung mit methanolischer Kalilauge gibt das ungesättigte Keton **5** mit einer Ausbeute von 77%.

Kalilauge spaltet die Si,C-Bindung nach der Michael-Addition und bewirkt die intramolekulare Aldolkondensation des als Zwischenprodukt postulierten Diketons **4**. Dabei wird sicher auch **4** unter dem Einfluß der dem tertiären Zentrum benachbarten Carbonylgruppe zu dem thermodynamischen Gleichgewicht mit hohem all-äquatorialen *trans*-Anteil äquilibriert. Ein Stereoisomeres von **5** wird nur in Spuren beobachtet. — Ein Teil des Ketons **3** bleibt stets unumgesetzt, kann aber zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden (16%).



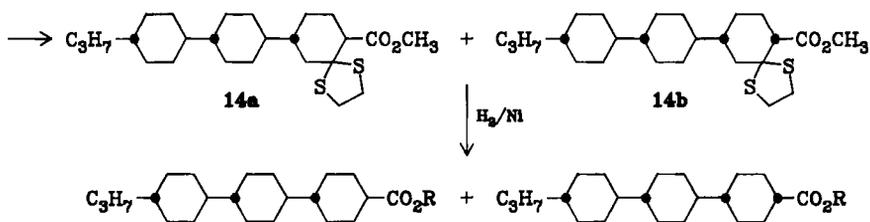
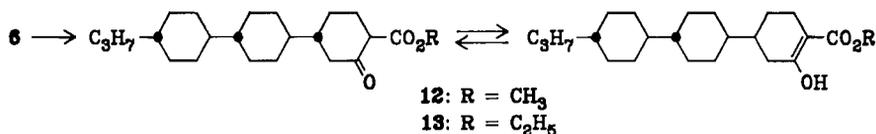
Das ungesättigte Keton **5** ist monotrop smektisch und nematisch. Durch katalytische Hydrierung erhält man das gesättigte Keton **6**, das bei 66 °C smektisch wird und erst bei 151 °C in den isotropen Zustand übergeht (Tab. 1). Birch-Reduktion in zwei Schritten<sup>11)</sup> ergibt den *cis*-Alkohol **7** in sterisch einheitlicher Form, seine Ester sind, beginnend mit dem Propionat **10**, smektisch. Bemerkenswert ist der vergleichsweise breite smektische Bereich des Ketons **6**, obwohl die Oxogruppe quer zur Moleküllängsachse ausgerichtet ist.

#### 1. Schmelz- und Klärpunkte sowie smektische Bereiche der Verbindungen **6–11**<sup>\*)</sup>

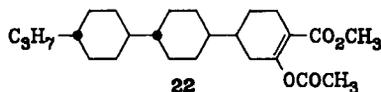
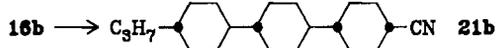
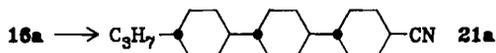
Verbindung	$T_{K/S}$ (°C)	$T_{S/I}$ (°C)	$T_{K/I}$ (°C)	$\Delta T$
<b>6</b>	66	151		85
<b>7</b>			217	
<b>8</b>			151	
<b>9</b>			128	
<b>10</b>	87	100		13
<b>11</b>	68	92		24

<sup>\*)</sup> K = kristallin, S = smektisch, I = isotrop,  $\Delta T$  = smektischer Bereich.

Die zur Funktionalisierung in Richtung der Moleküllängsachse vorgenommene Esterkondensation von **6** mit Kohlensäure-dimethyl- und -diethylester verläuft entgegen unserer Erwartung streng regiospezifisch. Es werden nur die Ketoester **12** bzw. **13** gebildet, die in hohem Maße enolisiert sind; aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** läßt sich ein Enolisierungsgrad von ca. 90% ablesen. Der Methylester **12** wird bei  $154^\circ\text{C}$  nematisch und klärt bei  $180\text{--}192^\circ\text{C}$  zur isotropen Schmelze, der Ethylester **13** ist nur monotrop nematisch, beiden gemeinsam ist der relativ breite Klärbereich, der mit der überlagerten Keto-Enol-Tautomerie zusammenhängen dürfte.



	R	
<b>15a</b>	CH <sub>3</sub>	<b>15b</b>
<b>16a</b>	H	<b>16b</b>
<b>17</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
<b>18</b>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
<b>19</b>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
<b>20</b>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	



Zur Entfernung der Oxogruppe von **12** wird diese zunächst in die Dithiolan-Gruppierung umgewandelt. Man erhält die stereoisomeren Dithioacetale **14a** und **b** im Verhältnis von 3:1, von denen das polarere **14a** das 1-H im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei höherem Feld zeigt ( $\delta = 2.70$ ) als **14b** ( $\delta = 3.03$ ), mithin steht die Estergruppe in **14a** äquatorial und **14b** ist das *cis*-Isomere mit axialer Estergruppe. Da keines von beiden mesogen ist, wurde für die Weiterverarbeitung auf eine Trennung verzichtet und das Gemisch **14a, b** der Hydrogenolyse mit Raney-Nickel

Tab. 2. Schmelz- und Klärpunkte sowie smektische Bereiche der Verbindungen 17–20\*)

Verbindung	$T_{K/S}$ (°C)	$T_{S/I}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
17	48	242	194
18	41	238	197
19	42	229	187
20	51	224	173

\*) K = kristallin, S = smektisch, I = isotrop,  $\Delta T$  = smektischer Bereich.

unterworfen. Dabei fällt das Gemisch der Ester **15a, b** etwa im gleichen Verhältnis an, wie bei **14a, b** beobachtet. Es wird chromatographisch aufgetrennt. Der Ester **15a** ist polarer als **15b** und weist das 1-H bei höherem Feld auf ( $\delta = 2.17$ ) als **15b** (2.52), also ist **15a** die all-*trans*-Verbindung. Diese zeigt nun tatsächlich ein ausgeprägt flüssigkristallines Verhalten, sie schmilzt bei 70°C zu einer smektischen Phase, die bei 242°C in eine nematische übergeht, diese klärt bei 250°C (vgl. dazu Lit.<sup>5)</sup>). Selbst das *cis*-Isomere **15b**, das bei 119°C schmilzt, besitzt eine smektische Phase von 12°C.

Der *trans*-Ester **15a** wurde zu der kürzlich beschriebenen *trans*-Säure **16a**<sup>4)</sup> verseift, die wir wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht näher untersucht haben, sie wurde aber zu den Estern 17–20 umgesetzt, die alle niedrige Schmelzpunkte und breite smektische Phasen besitzen (Tab. 2). Alle Ester sind gaschromatographisch einheitlich, das beweist, daß unter den Bedingungen der Verseifung von **15a** keine Äquilibrierung eintritt. Anschließend haben wir durch Verseifung des *cis*-Ésters **15b** auch die axiale Carbonsäure **16b** dargestellt, die immer noch einen smektischen Bereich von 64°C aufweist. Beide Carbonsäuren geben bei der Umsetzung mit Harnstoff und Amidosulfonsäure<sup>12)</sup> Gemische der stereoisomeren Nitrile **21a, b**, die sich glatt chromatographisch trennen ließen. Das polarere all-*trans*-Nitril **21a** zeigt das 1-H bei höherem Feld ( $\delta = 2.13$ ) als die *cis*-Verbindung **21b** ( $\delta = 2.86$ ) und hat auch eine breitere smektische Phase als **21b** sowie zusätzlich eine nematische<sup>4)</sup> (Tab. 3). Aber auch **21b** besitzt noch eine beachtliche smektische Phase von 80°C, die breiter ist als die der axialen bicyclischen Nitrile mit äquatorialer Alkylgruppe von *Eidenschink* und Mitarbb.<sup>13)</sup>

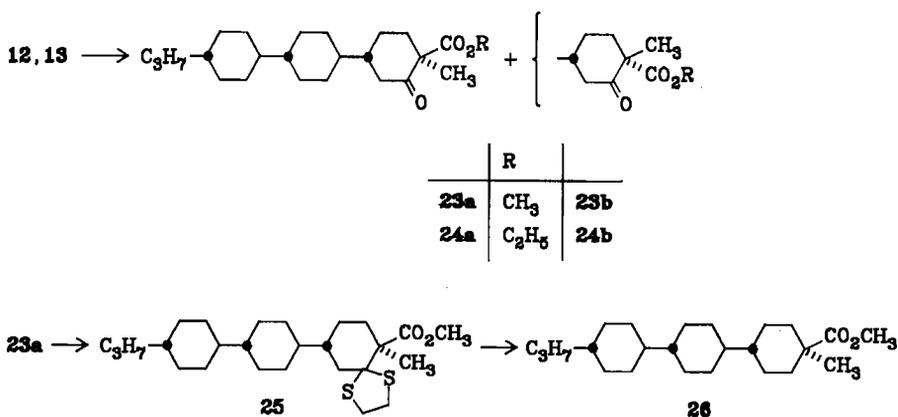
Selbst das aus der Enolform von **12** erhältliche Enolacetat **22** bildet zwischen dem Schmelzpunkt von 93°C und dem Klärpunkt von 113°C eine stabile smektische Mesophase aus.

Tab. 3. Phasenumwandlungspunkte von **21a**\*)

	$T_{K/S}$ (°C)	$T_{S/N}$ (°C)	$T_{N/I}$ (°C)	$\Delta T_S$ (°C)	$\Delta T_N$ (°C)
diese Arbeit	95	197	236	102	39
Lit. <sup>4)</sup>	96	210	244	114	34

\*) K = kristallin, S = smektisch, N = nematisch, I = isotrop,  $\Delta T_S$  = smektischer Bereich,  $\Delta T_N$  = nematischer Bereich.

Schließlich haben wir die Anionen der Ketoester **12** und **13** methyliert. Aus **12** erhält man mit Natriumhydrid und Methyljodid überwiegend den polareren Ketoester **23a** mit axialer Methylgruppe. Diese weist ein Singulett im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tieferem Feld<sup>14)</sup> ( $\delta = 1.40$ ) als im weniger polaren Stereoisomeren **23b** mit äquatorialer Methylgruppe auf ( $\delta = 1.30$ ). *O*-Alkylierung tritt trotz aproptischer Bedingungen nicht ein. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Ethylestern **24a, b**.



Die methylierten Ketoester **23a, b, 24a, b** zeigen als Besonderheit im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei Protonen im Bereich zwischen 2.1 und 2.6 ppm mit z. T. auffallenden Kopplungen. Wir konnten diesen Teil des Spektrums nicht analysieren und nehmen an, daß unsere Verbindungen wie der von *Nerdel* und Mitarbb. untersuchte *5-tert*-Butyl-1-methyl-2-oxocyclohexancarbonsäure-ethylester<sup>15)</sup> einen in Folge des hohen Substitutionsgrades gewisteten Cyclohexanring enthalten.

Die methylierten Ketoester **23a, b** und **24a, b** weisen smektische Mesophasen auf, die in Tab. 4 angegeben sind.

Der Ketoester **23a** wird in das Dithioacetal **25** umgewandelt, das in einheitlicher Form anfällt. Nach der Entschwefelung mit Raney-Nickel erhält man den Ester

Tab. 4. Schmelz- und Klärpunkte sowie smektische Bereiche der Verbindungen **21b, 23a, b, 24a, b** und **26**<sup>\*)</sup>

	$T_{K/S}$ (°C)	$T_{S/I}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
<b>21b</b>	102	182	80
<b>23a</b>	115	142	27
<b>23b</b>	107	116	9
<b>24a</b>	95	129	34
<b>24b</b>	85	92	7
<b>26</b>	56	215	159

<sup>\*)</sup> K = kristallin, S = smektisch, I = isotrop,  $\Delta T$  = smektischer Bereich.

**26** mit axialer Methylgruppe zusammen mit geringen Anteilen einer Verunreinigung, von der er jedoch durch Kristallisation aus Methanol befreit werden kann. Mit seinem tiefen Schmelzpunkt und der breiten smektischen Mesophase (Tab. 4) ähnelt er in seinem flüssigkristallinen Verhalten der Stammverbindung **15a**. Unseres Wissens waren bisher keine Mesogene mit äquatorialer funktioneller und axialer Alkylgruppe am selben C-Atom bekannt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der Fa. *E. Merck*, Darmstadt, für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Frau *C. Lünig*, Paderborn, für die Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177, KBr-Preßlinge. — UV: Varian Techtron 635 M; Methanol „Uvasol“. —  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 390 oder Bruker WM 250,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : WM 250. — MS: Varian MAT 311 A; 70 eV, 220°C. — Schmelz- und Klärpunkte: Mettler FP 52, verbunden mit dem Polarisationsmikroskop Ortholuxe der Fa. Leitz und DSC 2 der Fa. Perkin-Elmer, sonst Büchi SMP 20. — Säulenchromatographie: (1) Petroleumbenzin (50–70°C)/20%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (2) Petroleumbenzin/5% Ether, (3) Petroleumbenzin/40%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (4) Petroleumbenzin/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (65:30:5), (5)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /40% Petroleumbenzin, (6) Petroleumbenzin/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether (50:35:15) an Kieselgel 60. — DC: Merck-Fertigplatten, Aluminiumfolie F<sub>254</sub>, Lösungsmittelsysteme wie oben. — GC: Hewlett-Packard 5720 A, 25 m-Kapillarsäule SE-52, Programme (1) 200–280°C, 6°C/min, (2) 200–280°C, 12°C/min, (3) 220–280°C, 12°C/min, Retentionszeiten ( $R_t$ ) in min.

4-[1-(Methylthio)ethyliden]-1-(4-propylcyclohexyl)cyclohexan (**2**): Zur Lösung von 35 g (0.165 mol) [1-(Methylthio)ethyl]phosphonsäure-diethylester<sup>8)</sup> in 600 ml absol. THF tropfte man bei –80°C unter Stickstoff in 30 min 86 ml (0.138 mol) 1.6 M Butyllithium (in Hexan), rührte 4.5 h bei –70°C, fügte 13.7 g (62 mmol) frisch destilliertes  $\text{I}^7$  in 100 ml absol. Ether zu und rührte 1 h bei –70°C. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde 15 h auf 45°C erhitzt, abgekühlt, mit 0.9 l Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Man extrahierte die wäßrige Phase mit Ether, vereinigte den Extrakt mit der organischen Phase der ersten Trennung, wusch mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit (1) an 280 g Kieselgel und setzte ihn wegen seiner Empfindlichkeit gegen Luft als Rohprodukt in die Folgereaktion ein; 12.6 g (73%),  $R_F(1) = 0.70$ ,  $R_t(1) = 5.4$  min. — IR: 1625  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.00$  (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 2.20 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{S}$ ).

1-[4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]ethanon (**3a, b**): Zur Lösung von 5.5 g (19.6 mmol) **2** in 250 ml Toluol gab man 80 ml 60proz. Perchlorsäure und erhitzte unter kräftigem Rühren 10 min zum Sieden. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 0.4 l Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch sie mit Wasser, gab die Etherextrakte der wäßrigen Phase hinzu, trocknete über Natriumsulfat und dampfte das Filtrat i. Vak. ein. 4.30 g (88%),  $R_F(5) = 0.42$  (**3a**) und 0.51 (**3b**),  $R_t(1) = 3.1$  (**3a**) und 3.0 (**3b**) min im Verhältnis 89:11. Bei der Chromatographie mit (5) an 280 g Kieselgel eluierte man zunächst reines *cis*-Keton **3b**, dann Mischfraktion und schließlich reines *trans*-Keton **3a**. Kristallisation des Rohprodukts aus Methanol ergab ein Gemisch mit mehr als 95% **3a**.

1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]ethanon (**3a**): Aus Methanol  $T_{K/S} = 38^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 51^\circ\text{C}$ . — IR: 1703  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.13$  (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.25 (m; 1H,  $\text{CHCO}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.20$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 19.90 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 27.60 ( $\text{COCH}_3$ ), 28.75, 29.34,

30.04 (C-2,3,5,6, C-2',6'), 33.55 (C-3',5'), 37.64 (C-4'), 39.76 (CH<sub>2</sub>CH), 42.74, 43.33 (C-4, C-1'), 51.91 (C-1), 211.90 (CO). — MS:  $m/z = 250$  (85%, M<sup>+</sup>), 235 (4, M - CH<sub>3</sub>), 232 (100, M - H<sub>2</sub>O), 192 (44, M - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.68 H 12.12

*1-[cis-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]ethanon (3b)*: Aus Methanol Schmp. 43°C. — IR: 1703 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.15 (s; 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.50 (m; 1H, CHCO). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.30 (q; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 19.98 (t; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 26.05, 26.71 (2 t; C-2,3,5,6), 27.79 (q; COCH<sub>3</sub>), 30.44 (t; C-2',6'), 33.56 (t; C-3',5'), 37.62 (d; C-4'), 39.80 (t; CH<sub>2</sub>CH), 40.84, 41.74 (2 d; C-4, C-1'), 48.73 (d; C-1), 211.24 (s; CO). — MS:  $m/z = 250$  (81%, M<sup>+</sup>), 235 (11, M - CH<sub>3</sub>), 232 (100, M - H<sub>2</sub>O), 192 (66, M - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO).

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.45 H 11.99

*Basenkatalysierte Äquilibriumierung der Ketone 3a, b*: Man löste 25 mg reines **3a** oder reines **3b** in je 2 ml Methanol, gab je 0.1 mmol Kaliumhydroxid zu und kochte 3 h unter Stickstoff. Anschließend wurde mit Ether und Wasser aufgearbeitet, die Etherphase über Natriumsulfat getrocknet, das Filtrat eingengt und im GC überprüft. In beiden Proben betrug das Verhältnis **3a**:**3b** = 88:12. Längeres Erhitzen ergab keine zusätzliche Veränderung.

*3-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-cyclohexen-1-on (5)*: Zur LDA-Lösung aus 7.42 ml (52.9 mmol) Diisopropylamin und 33.1 ml (53 mmol) 1.6 M Butyllithium (in Hexan) in 45 ml Ether tropfte man bei -85°C unter Stickstoff in 75 min die Lösung von 8.28 g (33 mmol) **3** (**3a**-Anteil größer als 95%) in 120 ml Ether und rührte 15 min bei -85°C. Anschließend kühlte man auf -95°C und fügte 7.80 g (55 mmol) 3-(Trimethylsilyl)-3-buten-2-on<sup>16)</sup> in 70 ml Ether zu, rührte 30 min bei -95°C und ließ unter weiterem Rühren über Nacht auf Raumtemp. kommen. Nach Zusatz von 80 ml 10proz. methanolischer Kalilauge wurde 1 h gerührt, mit 15proz. Salzsäure neutralisiert und mit 200 ml Wasser versetzt. Man trennte die organische Phase ab, schüttelte die wäßrige mit Ether aus, vereinigte die Etherphasen, wusch mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknete über Natriumsulfat und dampfte das Filtrat i. Vak. ein. Man chromatographierte den Rückstand mit (6) an 500 g Kieselgel und eluierte zuerst 1.28 g (16%) unumgesetztes **3a** ( $R_F(6) = 0.75$ ) mit wenig **3b** ( $R_F(6) = 0.81$ ), eine geringe Menge eines Stereoisomeren von **5** ( $R_F(6) = 0.60$ ) und schließlich 6.48 g (77%, bezogen auf unumgesetztes **3a, b**) **5**; aus Methanol Schmp. 96°C, monotrop nematisch bei 92°C, monotrop smektisch bei 83°C,  $R_F(6) = 0.57$ ,  $R_I(2) = 6.5$  min. — IR: 1665, 1620 cm<sup>-1</sup>. — UV:  $\lambda_{max}$  (lg ε) = 239 nm (4.24). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 5.90 (s; 1H, =CH). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.33 (q; CH<sub>3</sub>), 20.01 (t; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 23.03, 28.42 (2 t; C-4,5), 29.92, 30.16, 31.36 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.65 (t; C-3'',5''), 37.67 (C-4'', C-6), 39.83 (t; CH<sub>2</sub>CH), 43.04, 43.44 (C-4'', C-1''), 46.42 (d; C-1''), 124.13 (d; C-2), 170.61 (s; C-3), 199.90 (s; CO). — MS:  $m/z = 303$  (100%, M + 1), 284 (31, M - H<sub>2</sub>O).

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O (302.5) Ber. C 83.38 H 11.33 Gef. C 83.12 H 11.55

*3-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexanon (6)*: Man rührte die Lösung von 6.48 g (21 mmol) **5** in 275 ml Ethanol mit 1.7 g 5proz. Palladium auf Calciumcarbonat 100 min unter Wasserstoff, filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte aus Ethanol; 6.26 g (96%),  $T_{K/S} = 66^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/1} = 151^\circ\text{C}^{17)}$ ,  $R_F(6) = 0.74$ ,  $R_I(2) = 6.9$  min. — IR: 1715 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.1–2.5 (m; 4H, CH<sub>2</sub>CO). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.33 (CH<sub>3</sub>), 20.03 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 25.56 (C-5), 28.65 (C-4), 30.24 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.73 (C-3'',5''), 37.77 (C-4''); 39.88 (CH<sub>2</sub>CH), 41.56 (C-6), 42.97, 43.53, 44.64, 45.68 (C-2,3, C-1',4', C-1''), 212.06 (CO). — MS:  $m/z = 304$  (100%, M<sup>+</sup>), 286 (20, M - H<sub>2</sub>O).

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O (304.5) Ber. C 82.83 H 11.92 Gef. C 82.64 H 11.81

*cis-3-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexanol (7)*: Zur Lösung von 55 mg (7.9 mmol) Lithium in 150 ml flüssigem Ammoniak tropfte man 0.25 g (0.83 mmol) **5** in 9 ml absol. THF und rührte 90 min, dann setzte man 2 ml Methanol und weiteres Lithium bis zum Wiederauftreten der blauen Farbe zu (ca. 250 mg) und rührte noch 1 h. Nun neutralisierte man mit 1 g Ammoniumchlorid, fügte 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu, ließ das Ammoniak verdampfen, filtrierte, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und chromatographierte mit (4) an 30 g Kieselgel; 0.15 g (59%), aus Ether Schmp. 217°C,  $R_F(6) = 0.43$ ,  $R_t(2) = 6.5$  min. – IR: 3320  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.55$  (m; 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.33$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.04 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 24.42 (C-5), 29.12, 30.27, 30.45, 30.56 (C-4, C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.77 (C-3'',5''), 36.15 (C-6), 37.82 (C-4''), 39.92 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 39.92, 42.16, 43.36, 43.65 (C-2,3, C-1',4', C-1''), 71.50 (C-1). – MS:  $m/z = 288$  (100%, M –  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}$  (306.5) Ber. C 82.29 H 12.50 Gef. C 82.36 H 12.49

*r-1-Methoxy-cis-3-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexan (8)*: Man erhitze die Lösung von 16 mg (0.052 mmol) **7** in 2.5 ml THF 90 min mit ca. 0.2 mmol Kaliumhydrid-Suspension unter Stickstoff zum Sieden, kühlte auf Raumtemp., gab 0.1 ml Iodmethan zu und rührte 3.5 h. Man arbeitete mit Ether und Wasser auf, chromatographierte den Etherrückstand mit (5) an 10 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Methanol; 14 mg (84%), Schmp. 151°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.07$  (m; 1H, CHO), 3.37 (s; 3H,  $\text{OCH}_3$ ). – MS:  $m/z = 320$  (12%,  $\text{M}^+$ ), 288 (100, M –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}$  (320.6) Ber. C 82.43 H 12.58 Gef. C 82.12 H 12.89

*r-1-Acetoxy-cis-3-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexan (9)*: Man löste 12 mg (0.039 mmol) **7** und 20 mg (0.26 mmol) Acetylchlorid in 1.5 ml absol. Pyridin und rührte 15 h unter Stickstoff. Nach Zusatz von Eis fiel der Ester aus, wurde abgesaugt und in Ether gelöst. Man wusch die Lösung mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, filtrierte mit (1) über Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Ethanol; 12 mg (88%), Schmp. 128°C,  $R_F(1) = 0.26$ ,  $R_t(2) = 6.5$  min. – IR: 1722  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.03$  (s; 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 4.70 (m; 1H, CHO). – MS:  $m/z = 288$  (100%, M –  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_2$  (348.6) Ber. C 79.25 H 11.57 Gef. C 79.34 H 11.51

*r-1-(Propionyloxy)-cis-3-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexan (10)*: Aus 15 mg (0.049 mmol) **7** und 15 mg (0.16 mmol) Propionylchlorid wie bei **9**; aus Methanol 15 mg (85%),  $T_{K/S} = 87^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 100^\circ\text{C}$ ,  $R_F(3) = 0.38$ ,  $R_t(2) = 7.3$  min. – IR: 1728  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.26$  (q,  $J = 7.6$  Hz; 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 4.66 (m; 1H, CHO). – MS:  $m/z = 362$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 354 (78, M –  $\text{H}_2\text{O}$ ), 334 (37, M –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 288 (25, M –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_2$  (362.6) Ber. C 79.50 H 11.68 Gef. C 79.41 H 11.57

*r-1-(Butyryloxy)-cis-3-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexan (11)*: Aus 18 mg (0.059 mmol) **7** und 13 mg (0.12 mmol) Butyrylchlorid wie bei **9**; aus Ethanol 20 mg (90%),  $T_{K/S} = 68^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 92^\circ\text{C}$ ,  $R_F(1) = 0.35$ ,  $R_t(2) = 8.0$  min. – IR: 1730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.72$  (t,  $J = 7.5$  Hz; 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 4.72 (m; 1H, CHO). – MS:  $m/z = 376$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 358 (87, M –  $\text{H}_2\text{O}$ ), 348 (47, M –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 288 (35, M –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_2$  (376.6) Ber. C 79.73 H 11.78 Gef. C 79.55 H 11.88

*2-Oxo-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (12)*: Zur Lösung von 2.0 g (6.6 mmol) **6** und 40 ml Dimethylcarbonat in 40 ml

absol. THF gab man ca. 12 mmol Kaliumhydrid-Suspension und erhitzte 100 min unter Stickstoff zum Sieden. Nach dem Abkühlen wurde mit 20 ml 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert, mit 150 ml Wasser versetzt, mit verd. Salzsäure neutralisiert und mit Ether aufgearbeitet. Man chromatographierte das Rohprodukt mit (4) an 220 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Ethanol; 2,01 g (84%),  $T_{K/N} = 154^\circ\text{C}$ ,  $T_{N/I} = 180-192^\circ\text{C}$ ,  $R_F(4) = 0.58$ ,  $R_f(2) = 6.1$  min. — IR: Enolform 1670, 1630  $\text{cm}^{-1}$ , Ketoform 1742, 1716  $\text{cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 257$  nm (3.80). —  $^1\text{H-NMR}$ : Enolform  $\delta = 3.72$  (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 12.07 (s; 1H, OH); Ketoform  $\delta = 3.34$  (m; 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 3.71 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), aus der Integration der beiden Estersignale ergibt sich ein Enolgehalt von ca. 90%. —  $^{13}\text{C-NMR}$ : Enolform  $\delta = 14.38$  (q;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.01 (t;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 22.54, 26.01 (t; C-3,5), 30.06 (t), 30.36, 32.95 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.60 (C-3'',5''), 37.63 (C-4''), 38.95 (C-6), 39.81 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 42.11, 43.32, 43.42 (d) (C-4, C-1',4', C-1''), 51.24 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 97.38 (s; C-1), 172.20 (s; C-2), 172.91 (s; CO); Ketoform  $\delta = 51.95$  ( $\text{OCH}_3$ ), 57.24 (d; C-1), 170.46 (s; Ester-CO), 206.26 (s; Keton-CO). — MS:  $m/z = 362$  (2%,  $\text{M}^+$ ), 344 (2,  $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_3$  (362.6) Ber. C 76.20 H 10.56 Gef. C 76.12 H 10.58

2-Oxo-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-ethylester (13): Aus 0.20 g (0.66 mmol) **6** mit 4 ml Diethylcarbonat wie bei **12**, 10 min Kochen waren ausreichend. Aus Ethanol 0.19 g (77%), Schmp.  $162-175^\circ\text{C}$ , nematisch monotrop bis  $170^\circ\text{C}$ ,  $R_f(2) = 6.2$  min. — IR: Enolform 1655, 1620  $\text{cm}^{-1}$ , Ketoform 1735, 1710  $\text{cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 259$  nm (3.96). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.30$  (m;  $\text{CHCO}_2$ , Ketoform), 4.25 (q,  $J = 7.5$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 12.23 (s; OH, Enolform). — MS:  $m/z = 288$  (100%,  $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$  (376.6) Ber. C 76.55 H 10.71 Gef. C 76.65 H 10.79

2,2-(Ethylendithio)-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (14a, b): Zur Suspension von 0.50 g (1.38 mmol) **12** in 5 ml 1,2-Ethandithiol gab man unter Stickstoff 0.63 ml frisch destilliertes Bortrifluorid-Etherat und rührte 1 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 25 ml Methanol fiel das Produktgemisch aus. Es wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol geruchfrei gewaschen; 0.56 g (93%),  $R_F(4) = 0.38$  (14a) und 0.55 (14b), (5) = 0.26 (14a) und 0.51 (14b), Isomenverhältnis 14a:14b = 73:27 (GC, große schlecht reproduzierbare  $R_f$ -Werte, breite Signale, doch beide für sich einheitlich). Für die Desulfurierung zu **15a, b** wurde das Gemisch in dieser Form eingesetzt. Chromatographische Trennung von **14a** und **14b** gestaltete sich schwierig, weil unumgesetztes **12** im gleichen Polaritätsbereich auftritt. So konnte **14a** nur durch Chromatographie mit (4) an Kieselgel gewonnen werden, wo **14b** und **12** sich überdeckten, während **14b** mit (5) rein eluiert wird, wo **14a** mit **12** verunreinigt auftritt.

2,2-(Ethylendithio)-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (14a): Aus Methanol Schmp.  $130^\circ\text{C}$ ,  $R_F(4) = 0.38$ , (5) = 0.26. — IR: 1745  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.70$  (m; 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 3.26 (s; 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.68 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.32$  (q;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.00 (t;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 30.15, 30.20, 30.29, 30.38 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.70 (t; C-3'',5''), 37.75 (C-4''), 39.87 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 51.28 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 54.62 (d; C-1), 69.22 (s; C-2), 172.94 (s; CO); 28.08 (t), 29.82, 38.45, 39.58, 42.53, 42.93, 43.54 (2C), 49.93 (t). — MS:  $m/z = 438$  (37%,  $\text{M}^+$ ), 231 (100,  $\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{27}$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$  (438.7) Ber. C 68.44 H 9.65 Gef. C 68.16 H 9.62

2,2-(Ethylendithio)-cis-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (14b): Aus Methanol Schmp.  $111^\circ\text{C}$ ,  $R_F(4) = 0.55$ , (5) = 0.51. — IR: 1728  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.03$  (m; 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 3.28 (s; 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.70 (s;  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.34$  (q;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.02 (t;  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 30.22, 30.34, 30.41 (C-2',3',5',6',

C-2",6"), 33.74 (t; C-3",5"), 37.78 (C-4"), 39.89 (CH<sub>2</sub>CH), 51.36 (q; OCH<sub>3</sub>), 54.15 (d; C-1), 69.50 (s; C-2), 173.64 (s; CO); 23.96 (t), 28.93, 38.64 (2C), 41.92, 43.10, 43.24, 43.57, 43.63. — MS: *m/z* = 438 (70%, M<sup>+</sup>), 231 (100, M - C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (438.7) Ber. C 68.44 H 9.65 Gef. C 68.28 H 9.72

4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (**15a, b**): Zur Lösung von 0.92 g (2.1 mmol) Thioacetalgemisch **14a, b** in 400 ml warmem Methanol gab man ca. 20 g frisch bereitetes, hochaktives Raney-Nickel<sup>18)</sup> und rührte 2.5 h bei 55°C. Nun wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt, mit Ether und Wasser aufgearbeitet und der Rückstand der Etherphase mit (3) an 80 g Kieselgel chromatographiert. Man eluierte zunächst 0.13 g (18%) **15b** und dann 0.36 g (49%) **15a**.

*trans*-4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (**15a**): Aus Methanol *T*<sub>K/S</sub> = 70°C, *T*<sub>S/N</sub> = 242°C, *T*<sub>N/I</sub> = 250°C (Lit.<sup>5)</sup> 69.6°C, 232.8°C, 233°C), *R*<sub>F</sub>(3) = 0.29, *R*<sub>i</sub>(2) = 6.9 min. — IR: 1730 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.17 (m; 1H, CHCO<sub>2</sub>), 3.62 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.25 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 19.94 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 29.26, 29.36, 30.17, 30.35 (C-2,3,5,6, C-2',3',5',6', C-2",6"), 33.68 (C-3",5"), 37.72 (C-4"), 39.84 (CH<sub>2</sub>CH), 42.63, 43.40, 43.55, 43.61, 43.66 (C-1,4, C-1',4', C-1"), 51.22 (OCH<sub>3</sub>), 176.65 (CO). — MS: *m/z* = 348 (100%, M<sup>+</sup>), 317 (27, M - OCH<sub>3</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> (348.6) Ber. C 79.25 H 11.57 Gef. C 79.17 H 11.39

*cis*-4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (**15b**): Aus Methanol *T*<sub>K/S</sub> = 119°C, *T*<sub>S/I</sub> = 131°C, *R*<sub>F</sub>(3) = 0.36, *R*<sub>i</sub>(2) = 6.7 min. — IR: 1722 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.52 (m; 1H, CHCO<sub>2</sub>), 3.64 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 14.27 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 19.96 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 26.64, 26.85 (C-2,3,5,6), 30.15, 30.30, 30.60 (C-2',3',5',6', C-2",6"), 33.68 (C-3",5"), 37.71 (C-4"), 39.85 (CH<sub>2</sub>CH), 40.34, 41.45, 41.87, 43.54 (C-1,4, C-1',4', C-1"), 51.20 (OCH<sub>3</sub>), 176.00 (CO). — MS: *m/z* = 348 (100%, M<sup>+</sup>), 317 (28, M - OCH<sub>3</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> (348.6) Ber. C 79.25 H 11.57 Gef. C 78.93 H 11.80

*trans*-4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure (**16a**): Man kochte die Lösung von 0.33 g (0.95 mmol) **15a** und 1.5 ml Kaliumhydroxidlösung (10 ml enthalten 2.2 g Kaliumhydroxid, 3.3 ml Wasser und 6.0 ml Methanol) in 35 ml Ethanol 3.5 h unter Stickstoff, kühlte ab, gab 170 ml Wasser zu, filtrierte die ausgefallene Säure<sup>9)</sup> ab und wusch sie mit Wasser; 0.31 g (98%), wegen ihrer Schwerlöslichkeit wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. — IR: 1700 cm<sup>-1</sup>. — MS: *m/z* = 334 (100%, M<sup>+</sup>).

*cis*-4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure (**16b**): Man verseifte 0.13 g (0.37 mmol) **15b** wie bei **15a**; aus Methanol 0.12 g (96%), *T*<sub>K/S</sub> = 206°C, *T*<sub>S/I</sub> = 270°C. — IR: 1695 cm<sup>-1</sup>. — MS: *m/z* = 334 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (334.5) Ber. C 78.99 H 11.45 Gef., C 78.94 H 11.54

*trans*-4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-ethylester (**17**): Zur Suspension von 33 mg (0.1 mmol) **16a** in 8 ml absol. Benzol gab man bei 0°C 0.5 ml Oxalylchlorid und rührte 2.5 h unter Stickstoff. Nun wurde i. Vak. eingedampft, mit 6 ml Benzol aufgenommen, mit 0.1 ml Ethanol und etwas Kaliumcarbonat versetzt und 20 h unter Stickstoff gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. chromatographierte man das Produkt mit (3) an 10 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Ethanol; 23 mg (64%), *T*<sub>K/S</sub> = 48°C, *T*<sub>S/I</sub> = 242°C, *R*<sub>i</sub>(2) = 7.4 min. — IR: 1730 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.20 (m; 1H, CHCO<sub>2</sub>), 4.12 (q, *J* = 7.5 Hz; 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). — MS: *m/z* = 362 (100%, M<sup>+</sup>), 317 (42, M - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> (362.6) Ber. C 79.50 H 11.68 Gef. C 79.62 H 11.78

*trans-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-propylester (18)*: Mit 1-Propanol wie bei 17; aus Ethanol 24 mg (65%),  $T_{K/S} = 41^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 238^\circ\text{C}$ ,  $R_f(2) = 8.3$  min. – IR:  $1723\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.20$  (m; 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 4.03 (t;  $J = 6.7$  Hz; 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ). – MS:  $m/z = 376$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 317 (28,  $\text{M} - \text{OC}_3\text{H}_7$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_2$  (376.6) Ber. C 79.73 H 11.78 Gef. C 79.67 H 11.89

*trans-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-butylester (19)*: Mit 1-Butanol wie bei 17; aus Ethanol 25 mg (65%),  $T_{K/S} = 42^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 229^\circ\text{C}$ ,  $R_f(2) = 9.0$  min. – IR:  $1720\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.20$  (m; 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 4.05 (t,  $J = 6.6$  Hz; 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ). – MS:  $m/z = 390$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 317 (14,  $\text{M} - \text{OC}_4\text{H}_9$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$  (390.7) Ber. C 79.94 H 11.87 Gef. C 79.80 H 11.64

*trans-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-pentylester (20)*: Mit 1-Pentanol wie bei 17; aus Ethanol 32 mg (80%),  $T_{K/S} = 51^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 224^\circ\text{C}$ ,  $R_f(2) = 10.3$  min. – IR:  $1720\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.22$  (m; 1H,  $\text{CHCO}_2$ ), 4.05 (t,  $J = 6.6$  Hz; 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ). – MS:  $m/z = 404$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 317 (2,  $\text{M} - \text{OC}_5\text{H}_{11}$ ), 205 (62,  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}$ ), 197 (100,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_2$  (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 Gef. C 80.05 H 12.03

*trans-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexanarbonitril (21a)*: Ein Gemisch aus 20 mg (0.060 mmol) 16a, 37 mg (0.38 mmol) Amidosulfonsäure und 18 mg (0.30 mmol) Harnstoff wurde 75 min im Bombenrohr auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser und Chloroform aufgearbeitet und der Rückstand des Chloroformextrakts, der nach GC 21a:21b im Verhältnis 85:15 enthielt, mit (3) an 15 g Kieselgel chromatographiert. Als erstes eluierte man ca. 2 mg 21b (siehe unten), danach 21a; aus Methanol 11 mg (58%),  $T_{K/S} = 95^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/N} = 197^\circ\text{C}$ ,  $T_{N/I} = 236^\circ\text{C}$ ,  $R_f(3) = 0.26$ ,  $R_f(2) = 8.1$  min. – IR:  $2222\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.13$  (m; 1H,  $\text{CHCN}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.33$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.03 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 28.64 (C-1), 28.83, 30.26, 30.34 (C-2,3,5,6, C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.75 (C-3'',5''), 37.80 (C-4''), 39.89 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 42.09, 43.10, 43.60 (C-4, C-1',4', C-1''), 122.7 (CN). – MS:  $m/z = 315$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{N}$  (315.5) Ber. C 83.74 H 11.82 N 4.44 Gef. C 83.54 H 11.66 N 4.23

*cis-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexanarbonitril (21b)*: Man setzte 40 mg (0.12 mmol) 16b wie bei 21a um und erhielt ein Rohgemisch von 21a:21b im Verhältnis von 68:32. Chromatographie wie oben ergab als erstes Eluat 12 mg (33%) 21b;  $T_{K/K} = 95^\circ\text{C}$ ,  $T_{K/S} = 102^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 182^\circ\text{C}$ ,  $R_f(3) = 0.30$ ,  $R_f(2) = 7.9$  min. – IR:  $2225\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.86$  (m; 1H,  $\text{CHCN}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.34$  ( $\text{CH}_3$ ), 20.04 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 26.10, 28.83 (C-2,3,5,6), 27.49 (C-1), 30.37, 30.42 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.77 (C-3'',5''), 37.81 (C-4''), 39.92 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 42.66, 42.98, 43.65 (C-4, C-1',4', C-1''), 122.05 (CN). – MS:  $m/z = 315$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

*2-Acetoxy-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (22)*: Zur Lösung von 50 mg (0.138 mmol) 12 in 10 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan gab man 8.5 mg (0.21 mmol) 60proz. Natriumhydrid-Suspension und rührte 30 min unter Stickstoff. Nach Zugabe von einigen Tropfen Acetylchlorid rührte man noch 1 h, fügte dann 25 ml 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu, filtrierte, wusch den Niederschlag mit Wasser, chromatographierte ihn mit (6) an 18 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Methanol; 49 mg (88%),  $T_{K/S} = 93^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 113^\circ\text{C}$ , der Klärpunkt ist um  $10^\circ\text{C}$  unterkühlbar,  $R_f(6) = 0.70$ ,  $R_f(2) = 11.4$  min. – IR: 1765, 1755, 1721, 1701,  $1633\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.1-2.6$  (m; 4H, 3,6-H), 2.20 (s; 3H,  $\text{OCOCH}_3$ ), 3.70 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.33$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.03 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.88 ( $\text{OCOCH}_3$ ), 25.33,

25.44, 33.32, 39.24 (C-3,4,5,6), 30.18, 30.23, 30.28, 30.50 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.73 (C-3'',5''), 37.79 (C-4''), 39.88 (CH<sub>2</sub>CH), 42.11, 43.56 (C-1',4', C-1''), 51.35 (OCH<sub>3</sub>), 117.22 (C-1), 155.98 (C-2), 165.89 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 168.48 (OCO). — MS:  $m/z$  = 404 (2%, M<sup>+</sup>), 344 (100, M — CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H).

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (404.6) Ber. C 74.22 H 9.97 Gef. C 74.17 H 10.08

*1-Methyl-2-oxo-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (23a, b)*: Zur Lösung von 0.10 g (0.28 mmol) **12** in 2 ml Benzol und 3 ml DMF gab man 25 mg (0.63 mmol) Natriumhydrid und rührte 45 min unter Stickstoff. Nach Zusatz von 0.043 ml (0.69 mmol) Iodmethan wurde weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt, mit 60 ml Wasser hydrolysiert, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Ether aufgearbeitet. Nach Trocknen und Eindampfen der Etherphase erhielt man gemäß GC ein Gemisch von **23a** und **b** im Verhältnis von 79:21. Dieses wurde zur Auftrennung in die Stereoisomeren mit (2) an 20 g Kieselgel chromatographiert, dabei wurde **23b** vor **23a** eluiert.

*1-Methyl-2-oxo-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-r-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (23a)*: Aus Methanol 72 mg (69%);  $T_{K/K} = 96^\circ\text{C}$ ,  $T_{K/S} = 115^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 142^\circ\text{C}$ ,  $R_F(2) = 0.09$ ,  $R_t(3) = 7.8$  min. — IR: 1740, 1705 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.40 (s; 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.20–2.45 (m; 3H), 3.75 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 14.33 (q; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.01 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.45 (q; 1-CH<sub>3</sub>), 24.33, 34.38 (t; C-5,6), 30.04, 30.19, 30.44 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.68 (t; C-3'',5''), 37.74 (d; C-4''), 39.86 (t; CH<sub>2</sub>CH), 42.36 (t; C-3), 41.22 (d), 43.39, 43.45, 43.60 (C-4, C-1',4', C-1''), 52.18 (q; OCH<sub>3</sub>), 57.21 (s; C-1), 173.62 (s; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 209.22 (s; C-2). — MS:  $m/z$  = 376 (100%, M<sup>+</sup>), 358 (99, M — H<sub>2</sub>O), 345 (28, M — OCH<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (376.6) Ber. C 76.55 H 10.71 Gef. C 76.52 H 10.85

*1-Methyl-2-oxo-cis-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-r-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (23b)*: Aus Methanol 29 mg (28%);  $T_{K/S} = 107^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 116^\circ\text{C}$ ,  $R_F(2) = 0.14$ ,  $R_t(3) = 7.5$  min. — IR: 1718, 1712 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.30 (s; 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.10–2.63 (m; 3H), 3.73 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 14.34 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.03 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 21.10 (1-CH<sub>3</sub>), 26.62, 37.50 (C-5,6), 30.22 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.72 (C-3'',5''), 37.78 (C-4''), 39.89 (CH<sub>2</sub>CH), 43.28, 43.51, 44.69, 45.53 (C-3,4, C-1',4', C-1''), 52.24 (OCH<sub>3</sub>), 56.62 (C-1), 173.58 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 207.93 (C-2). — MS:  $m/z$  = 376 (71%, M<sup>+</sup>), 358 (91, M — H<sub>2</sub>O), 345 (13, M — OCH<sub>3</sub>), 182 (100, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (376.6) Ber. C 76.55 H 10.71 Gef. C 76.47 H 10.79

*1-Methyl-2-oxo-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexancarbonsäure-ethylester (24a, b)*: Man setzte 90 mg (0.24 mmol) **13** wie bei **23a, b** um und chromatographierte das Produkt mit (4) an 40 g Kieselgel.

*1-Methyl-2-oxo-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-r-1-cyclohexancarbonsäure-ethylester (24a)*: Aus Methanol 68 mg (73%);  $T_{K/K} = 74^\circ\text{C}$ ,  $T_{K/S} = 95^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 129^\circ\text{C}$ ,  $R_F(4) = 0.49$ ,  $R_t(3) = 8.4$  min. — IR: 1736, 1710 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.23 (t;  $J = 7.1$  Hz; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33 (s; 3H, CCH<sub>3</sub>), 2.28–2.39 (m; 3H), 4.17 (q,  $J = 7.1$  Hz; 2H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 14.07 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.33 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.03 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 20.50 (1-CH<sub>3</sub>), 24.38, 34.32 (C-5,6), 30.06, 30.11, 30.22, 30.47, 30.52 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.71 (C-3'',5''), 37.77 (C-4''), 39.88 (CH<sub>2</sub>CH), 41.08, 43.41, 43.48 (C-4, C-1',4', C-1''), 42.44 (C-3), 57.08 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 61.01 (C-1), 173.12 (CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 209.14 (C-2). — MS:  $m/z$  = 390 (69%, M<sup>+</sup>), 372 (100, M — H<sub>2</sub>O), 362 (90, M — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 345 (70, M — OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> (390.6) Ber. C 76.87 H 10.84 Gef. C 76.85 H 10.73

*1-Methyl-2-oxo-cis-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-r-1-cyclohexancarbonsäure-ethylester (24b)*: Aus Methanol 19 mg (20%);  $T_{K/S} = 85^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/I} = 92^\circ\text{C}$ ,  $R_F(4) =$

0,55,  $R_f(3) = 8.1$  min. – IR: 1722, 1711  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.23$  (s; 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.23 (t,  $J = 7.1$  Hz; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.21 (t,  $J = 13$  Hz; 1H), 2.42–2.52 (m; 2H), 4.16 (m; 2H,  $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.07$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.34 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 20.03 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 21.07 (1- $\text{CH}_3$ ), 26.57, 37.48 (C-5,6), 30.15, 30.23 (C-2',3',5',6', C-2'',6''), 33.72 (C-3'',5''), 37.78 (C-4''), 39.89 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 43.30, 43.52, 44.65, 45.60 (C-3,4, C-1',4', C-1''), 56.65 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 61.15 (C-1), 173.07 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2$ ), 208.10 (C-2). – MS:  $m/z = 390$  (92%,  $\text{M}^+$ ), 372 (100,  $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ), 362 (95,  $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ ), 345 (68,  $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_3$  (390.6) Ber. C 76.87 H 10.84 Gef. C 76.92 H 11.02

2,2-(Ethylendithio)-1-methyl-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-r-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (25): Zur Suspension von 20 mg (0.053 mmol) **23a** in 0.6 ml 1,2-Ethandithiol gab man unter Stickstoff 0.06 ml frisch destilliertes Bortrifluorid-Etherat und rührte 2.5 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 1.5 ml Methanol bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit kaltem Methanol geruchfrei gewaschen und mit (5) über 5 g Kieselgel filtriert, aber nicht näher charakterisiert wurde. Man erhielt 19 mg (82%),  $R_f(5) = 0.23$ ,  $R_f(3) = 22.7$  min. – IR: 1730  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.41$  (s; 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 3.19 (t,  $J = 2.5$  Hz; 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.66 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

1-Methyl-trans-4-[trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]-r-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (26): Man reduzierte 17.5 mg (0.0387 mmol) **25** mit Raney-Nickel wie bei **15a, b**, chromatographierte zur Abtrennung einer weniger polaren Verunreinigung mit (5) an 12 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats zweimal aus Methanol; 4 mg (29%),  $T_{K/S} = 56^\circ\text{C}$ ,  $T_{S/N} = 215^\circ\text{C}$ ,  $R_f(5) = 0.51$ ,  $R_f(2) = 8.0$  min. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.10$  (s; 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 3.59 (s; 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ). – MS:  $m/z = 362$  (100%,  $\text{M}^+$ ).

<sup>1</sup> 6. Mitteil.: W. Sucrow und S. Howard, Chem. Ber. **118**, 4341 (1985).

<sup>2</sup> R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl, Angew. Chem. **90**, 133 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 133 (1978).

<sup>3</sup> Merck Patent GmbH (Erf. R. Eidenschink und J. Krause), D.O.S. 3206269 (1. Sept. 1983) [Chem. Abstr. **100**, 130024 (1984)].

<sup>4</sup> Chisso Corp. (Erf. S. Sugimori, T. Kojima, T. Isoyama und K. Nigorikawa), Europ. Pat. 120627 (3. Okt. 1984); Jpn. O.S. 59161348 (12. Sept. 1984) [Chem. Abstr. **102**, 112938 (1985)].

<sup>5</sup> Chisso Corp., Jpn. O.S. 59141540 (14. Aug. 1984) [Chem. Abstr. **102**, 45632 (1985)].

<sup>6</sup> Chisso Corp., Jpn. O.S. 5982356 (12. Mai 1984) [Chem. Abstr. **101**, 110559 (1984)].

<sup>7</sup> Spende der Fa. E. Merck, Darmstadt.

<sup>8</sup> E. J. Corey und J. I. Shulman, J. Org. Chem. **35**, 777 (1970).

<sup>9</sup> H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Olmsteadt, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969).

<sup>10</sup> G. Stork und B. Ganem, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6152 (1973); R. K. Boeckman, ebenda **95**, 6867 (1973).

<sup>11</sup> D. Caine, Org. React. **23**, 1 (1967).

<sup>12</sup> J. Lücke und R. E. Winkler, Chimia **25**, 94 (1971).

<sup>13</sup> R. Eidenschink, G. Haas, M. Römer und B. S. Scheuble, Angew. Chem. **96**, 151 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 147 (1984).

<sup>14</sup> T. A. Spencer, T. D. Weaver, R. M. Villarica, R. J. Friary, J. Posler und M. A. Schwartz, J. Org. Chem. **33**, 712 (1968); T. A. Spencer, R. J. Friary, W. W. Schmiegel, J. F. Simeone und D. S. Watt, ebenda **33**, 719 (1968); M. E. Kuehne, ebenda **35**, 171 (1970).

<sup>15</sup> F. Nerdel, D. Frank und K. Rehse, Chem. Ber. **100**, 2978 (1967).

<sup>16</sup> R. K. Boeckman, D. M. Blum, B. Ganem und N. Halbey, Org. Synth. **58**, 152 (1978).

<sup>17</sup> Wir danken Herrn Dr. B. S. Scheuble, Darmstadt, für die Durchführung dieser Messung auf dem DSC Dupont 1090.

<sup>18</sup> Organikum, 15. Aufl., S. 804, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.