

Aliphatische Flüssigkristalle, 8¹⁾**Bi- und Tercyclohexylderivate durch Claisen-Umlagerung**

Wolfgang Sucrow* und Günter Räderer

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

Eingegangen am 14. Juli 1987

Durch Claisen-Umlagerung der Acrylsäureester **7** und **21** wird die Konfiguration der Cyclohexenole *trans*-**2** und *trans*-**17** auf die Aldehyde **11** und **23** übertragen. Robinson-Anellierung führt von dort zu den Titelverbindungen **15a** und **27a**. Die Aufbaufolge ist über **14a, b** iterativ angelegt. Zwei Ester des *all-trans*-Tercyclohexylalkohols **27a** mit breiten smektischen Phasenbereichen werden beschrieben.

Unter den aliphatischen Flüssigkristallverbindungen beanspruchen 4,4'- bzw. 4,4''-disubstituierte Bi-²⁾ und Tercyclohexylderivate^{3,4)} in neuerer Zeit besonderes Interesse. Sie wurden bisher durch Anfügen eines Benzolringes und nachfolgende Hydrierung dargestellt.

Im Gegensatz dazu bemühen wir uns um die stereoselektiv und schrittweise erfolgende Anknüpfung von Cyclohexylresten¹⁾ und berichten hier über die Anwendung der Claisen-Umlagerung von Vinylcyclohexenylethern zu diesem Zweck.

Als Ausgangsmaterial für die erste Aufbaufolge wählten wir *trans*-6-Pentyl-2-cyclohexen-1-ol (*trans*-**2**), das wir anfangs durch Reduktion des ungesättigten Ketons **1**⁵⁾ zu erhalten hofften. Dabei wird erwartungsgemäß ein Gemisch der Stereoisomeren *trans*-*cis*-**2** (66:34 mit LiAlH₄, Schema 1) erhalten, dessen chromatographische Trennung nur mit geringen Substanzmengen gelang. Deshalb wichen wir auf das isomere 4-Pentyl-2-cyclohexen-1-on (**3**)⁶⁾ aus, das bei der Reduktion mit LiAlH₄ ein säulenchromatographisch mühelos trennbares Gemisch der beiden Cyclohexenole *trans*- und *cis*-**4** mit Ausbeuten von 67 bzw. 29% ergibt.

Das einheitliche *trans*-**4** wurde nach Sharpless⁷⁾ stereospezifisch zum Epoxyalkohol **5** und dieser mit Chromtrioxid in Pyridin nach Ratcliffe⁸⁾ zum Epoxyketon **6** oxidiert. Reduktion von **6** mit Hydrazin nach Wharton⁹⁾ führt nun zum ebenfalls einheitlichen Zielprodukt *trans*-**2** (Schema 1). Im Gegensatz zu den zwei vorausgehenden Stufen (zusammen 76%, bezogen auf *trans*-**4**) verläuft die letzte mit geringerer Ausbeute (60%).

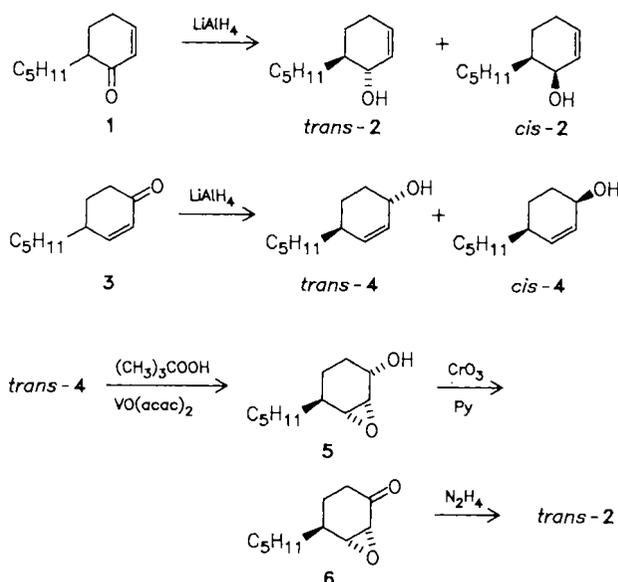
Die Vinylierung von *trans*-**2** zu **9** war schlecht reproduzierbar, und die Claisen-Umlagerung von **9** zu **10** mußte nach Burgstahler und Nordin¹⁰⁾ im Bombenrohr durchgeführt werden. Wesentlich glatter verläuft demgegenüber die Addition von *trans*-**2** an Propiolsäure-methylester¹¹⁾ zum Acrylsäureester **7**, dessen Claisen-Umlagerung¹²⁾ zum Formylessigester **8** führt. Die Spaltung und Decarboxylierung

Aliphatic Liquid Crystals, 8¹⁾. — Bi- and Tercyclohexyl Derivatives by Claisen Rearrangement

Claisen rearrangement of the acrylic esters **7** and **21** transfers the configuration of the cyclohexenols *trans*-**2** and *trans*-**17** to the aldehydes **11** and **23**. Robinson annelation converts the latter to the title compounds **15a** and **27a**. The synthetic sequence is designed to be iterative via **14a, b**. Two esters of the *all-trans*-tercyclohexyl alcohol **27a** with broad smectic phase ranges are described.

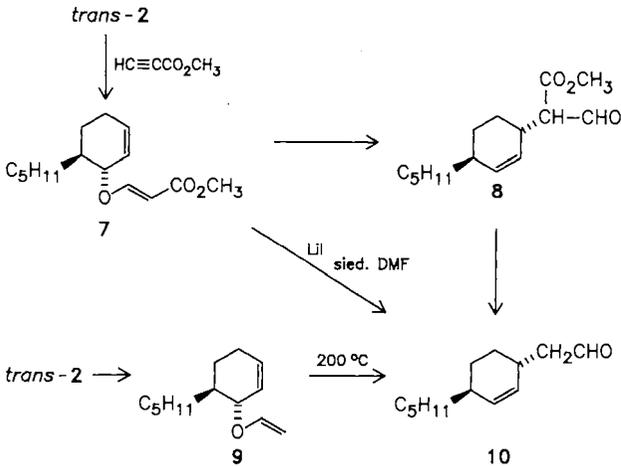
von **8** gelang nur mit Lithiumiodid¹³⁾, aber die Bedingungen der Halolyse in siedendem DMF genügen auch für die Claisen-Umlagerung, so daß der Ester **7** in einem Schritt in den Cyclohexenylacetaldehyd **10** übergeführt werden kann. Die Konfiguration von *trans*-**2** wird auf diese Weise stereospezifisch und mit einer Ausbeute von zusammen 86% übertragen (Schema 2).

Schema 1



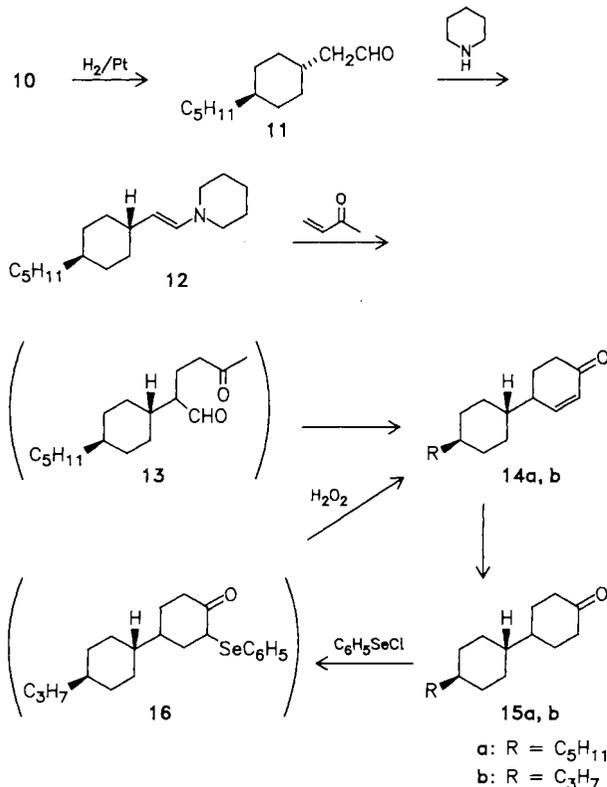
Die Hydrierung von **10** mit Palladium-Katalysator verlief unter teilweiser Isomerisierung zum *cis*-konfigurierten Produkt, bei Verwendung von Platin erhält man aber einheitlich *trans*-konfiguriertes **11**. Dieses bildet mit Piperidin das Enamin **12**, Behandlung von **12** mit 3-Buten-2-on und dann mit Alkali führt über den nicht isolierten Oxoaldehyd **13** zum ungesättigten Bicyclohexylketon **14a**. Katalytische Re-

Schema 2



duktion von **14a** schließlich liefert das bekannte¹⁴ 4-(*trans*-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexanon (**15a**) (Schema 3), das die erwartete Anzahl von 13 Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum aufweist und in Schmelzpunkt und Gaschromatogramm mit einer authentischen Probe¹⁵ übereinstimmt. Die Ausbeute von **15a** über vier Stufen aus **10** betrug 35%.

Schema 3

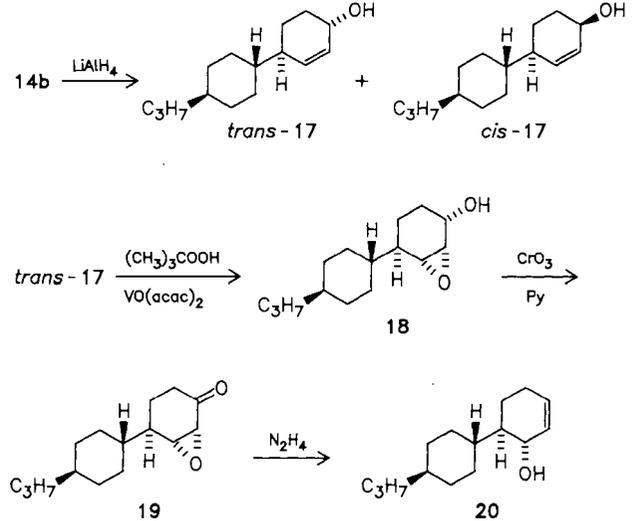


Reduktion von **14a** würde nun ein der Verbindung *trans*-4 entsprechendes Cyclohexenol ergeben, mit dem der ganze Reaktionszyklus bis zum Tercyclohexylderivat wiederholt werden kann. Wegen der mit den Optimierungsbemühungen in beiden Cyclen verbundenen Verluste haben wir es jedoch vorgezogen, das kommerzielle 4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)-

cyclohexanon (**15b**)¹⁵ als Relaissubstanz einzuschalten. Dieses wurde durch C₆H₅SeCl zum nichtisolierten **16**, Oxidation zum Phenylselenoxid und Eliminierung¹⁶ in 4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)-2-cyclohexen-1-on (**14b**) umgewandelt, das an Stelle von **14a** in die Folgereaktionen eintritt (Schema 3).

LiAlH₄-Reduktion von **14b** gibt das Gemisch der säulenchromatographisch gut trennbaren Stereoisomeren *trans*- und *cis*-**17** mit 72 und 25% Ausbeute.

Schema 4



Der einheitliche Allylalkohol *trans*-**17** wird – wie vorher *trans*-**4** – mit dem Sharpless-Reagens⁷ zu **18** und dieses mit Chromtrioxid in Pyridin nach Ratcliffe⁸ zu **19** in einer Gesamtausbeute von 82% oxidiert. Die Reduktion von **19** zu **20** mit Hydrazin nach Wharton⁹ verläuft hier mit 66% Ausbeute (Schema 4).

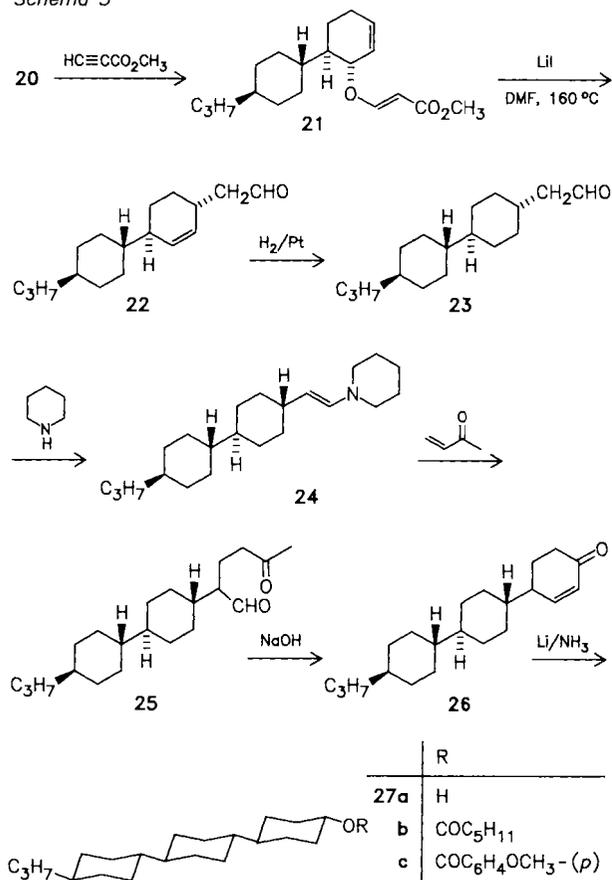
Der isomere Allylalkohol **20** wird nun – wie vorher *trans*-**2** – an Propiolsäure-methylester zu Verbindung **21** addiert, die bei der Claisen-Umlagerung in siedendem DMF bei Gegenwart von Lithiumiodid direkt den ungesättigten Aldehyd **22** ergibt. Dessen Hydrierung an Platin führt zum gesättigten Aldehyd **23**. Mit Piperidin erhält man daraus das Enamin **24**, das bei Behandlung mit 3-Buten-2-on zunächst den hier isolierbaren Ketoaldehyd **25** liefert (Schema 5, Ausbeute 59%, bezogen auf **20**). Erst bei Behandlung mit Natronlauge cyclisiert **25** in mäßiger Ausbeute zum Tercyclohexylketon **26**. Dieses könnte im Prinzip mit LiAlH₄ reduziert und abermals in einen Aufbaucyclus eingeführt werden. Die zunehmende Schwerlöslichkeit der Produkte hielt uns jedoch davon zurück.

Wir haben Verbindung **26** einer Birch-Reduktion in zwei Schritten¹⁷ unterworfen und auf diese Weise den Tercyclohexylalkohol **27a** erhalten, der schon als Hydrierungsprodukt von 4-[4-(4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]phenol in einem japanischen Patent³ beschrieben wurde. Die Schmelzpunkte stimmen überein. Wir haben zwei neue Ester von **27a** dargestellt (Schema 5), die bemerkenswerte flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen.

Das Hexanoat **27b** geht bei 75.3°C vom kristallinen Zustand in eine smektische B-Phase über, die erst bei 246.8°C

isotrop wird. Ist schon der Schmelzpunkt von **27b** im Polarisationsmikroskop schwer zu erkennen, so ist dies beim Anisat **27c** vollends unmöglich. In der DSC-Kurve gibt sich der Übergang vom kristallinen zum smektischen Zustand aber bei 74.6°C durch beträchtliche Wärmeaufnahme zu erkennen. Wir halten diese mesomorphe Phase für eine smektische G-Phase. Sie geht bei 238°C unter Zersetzung in eine nematische Phase über, die erst bei >300°C isotrop wird.

Schema 5



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. E. Merck, Darmstadt, für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. W. Kuczynski, Posen, z. Z. als Gast bei Herrn Prof. Dr. H. Stegemeyer, Paderborn, für die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen. Herrn Dipl.-Chem. P. Pudlo, Münster, verdanken wir die Durchführung von einigen Versuchen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177, Film. — ¹H-NMR: Varian EM 390, CDCl₃, TMS als innerer Standard. — ¹³C-NMR: Bruker WM 250. — Schmelz- und Klärpunkte: Mettler FP 52, verbunden mit dem Polarisationsmikroskop Ortholux der Fa. Leitz und DSC 2 der Fa. Perkin-Elmer, sonst Büchi SMP 20. — Säulenchromatographie: (1) Dichlormethan, (2) CH₂Cl₂/Essigester (9:1), (3) CH₂Cl₂/Essigester (98:2), (4) CH₂Cl₂/Essigester (8:2), (5) Cyclohexan/Essigester (9:1). — DC: Merck-Fertigplatten Aluminiumfolie F₂₅₄, Lösungsmittelsysteme wie oben. — GC: Hewlett-Packard 5720 A, 25-m-Kapillarsäule SE 52, Programme (1) 100–280°C, (2)

150–280°C, (3) 200–280°C, alle mit 12°C/min, (4) 280°C, Retentionszeiten (*R_t*) in min.

LiAlH₄-Reduktion von 6-Pentyl-2-cyclohexen-1-on (1): Zur Suspension von 1.0 g LiAlH₄ in 50 ml absol. Ether tropfte man bei 0°C unter Rühren in 30 min die Lösung von 4.2 g **1** in 10 ml Ether. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., zersetzte mit Wasser und verd. Salzsäure, trocknete die Etherphase über Magnesiumsulfat, dampfte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand bei 0.1 Torr und 90°C (Bad) in einem Kugelrohr: 4.0 g (94%), *R_t*(1) = 3.8 min ohne Aufspaltung, *R_t*(1) *cis*-2 = 0.11, *trans*-2 = 0.09. Kleinere Mengen *cis*- und *trans*-2 konnten durch Chromatographie mit (5) an Aluminiumoxid (Akt.-St. II)¹⁸ aufgetrennt werden. — ¹H-NMR (*cis*-2): δ = 0.90 (t; 3H, CH₃), 4.03 (m; 1H, 1-H), 5.90 (schmales m; 2H, 2-, 3-H). — ¹³C-NMR: δ = 14.03 (C-5'), 22.69, 22.94, 25.91, 26.79, 31.32, 32.23, 39.32 (C-6), 66.00 (C-1), 129.13 (d; C-3), 131.31 (d; C-2). Spektroskopische Daten von *trans*-2 siehe unten. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Reduktion läßt sich das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-2 mit 66:34 festlegen.

cis- und *trans*-4-Pentyl-2-cyclohexen-1-ol (*cis*-4, *trans*-4): Man reduzierte 5.0 g **3**⁹ mit 1.7 g LiAlH₄ wie bei **1**, chromatographierte den Rückstand nach der Aufarbeitung mit (2) an 500 g Kieselgel und eluierte 1.45 g (29%) *cis*-4 und anschließend 3.39 g (67%) *trans*-4, das bei 0.8 Torr/125°C (Bad) in einem Kugelrohr destilliert wurde, *R_t*(1) = 5.9 und 6.0 min, *R_t*(2) = 0.49 und 0.38. — ¹H-NMR (*cis*-4): δ = 0.90 (t; 3H, CH₃), 4.13 (m; 1H, 1-H), 5.77 (schmales d; 2H, 2-, 3-H). — ¹H-NMR (*trans*-4): δ = 0.90 (t; 3H, CH₃), 2.63 (s; 1H, OH), 4.20 (verbreitertes m; 1H, 1-H), 5.70 („s“; 2H, 2-, 3-H). — ¹³C-NMR (*cis*-4): δ = 13.95 (q, C-5'), 22.57, 24.16, 26.66, 30.52, 32.02, 35.54 (d; C-4), 35.62, 64.71 (d; C-1), 128.55 (d; C-2), 136.14 (d; C-3). — ¹³C-NMR (*trans*-4): δ = 13.84 (q; C-5'), 22.45, 26.33, 26.83, 31.81, 31.89, 35.27 (d; C-4), 35.80, 66.80 (d; C-1), 130.23 (d; C-2), 134.28 (d; C-3).

C₁₁H₂₀O (168.3, *trans*-4) Ber. C 78.51 H 11.98
Gef. C 78.55 H 12.07

(*RS*)-(1*l*,2*l*,3*u*,4*l*)-2,3-Epoxy-4-pentylcyclohexanol (**5**): Zur Lösung von 27 mg Vanadyl-acetylacetonat in 30 ml Benzol tropfte man unter N₂ und Rühren 3.0 g *trans*-4 in 15 ml Benzol und anschließend 3.0 g *tert*-Butylhydroperoxid in 15 ml Benzol. Man rührte 48 h bei 40°C, fügte 50 ml 30proz. Eisen(II)-sulfat-Lösung zu, schüttelte mit Ether aus, trocknete über Natriumsulfat, chromatographierte den Rückstand mit (4) an 300 g Kieselgel und eluierte 0.45 g **3** und 2.73 g (83%) **5**, das bei 0.4 Torr/140°C (Bad) in einem Kugelrohr destilliert wurde, *R_t*(1) = 8.5 min, *R_t*(4) = 0.22. — ¹H-NMR: δ = 0.90 (t; 3H, CH₃), 3.03, 3.28 (2 dd; 2H, 2-, 3-H), 3.93 (m; 1H, 1-H). — ¹³C-NMR: δ = 13.63 (q; C-5'), 22.38, 26.63, 26.93, 31.71, 33.22, 33.63, 56.16 (d; C-3), 59.88 (d; C-2), 68.50 (d; C-1).

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.60 H 10.84

(*RS*)-(2*l*,3*l*,4*u*)-2,3-Epoxy-4-pentylcyclohexanon (**6**): Man trug vorsichtig 16.25 g Chromtrioxid bei 0°C unter Stickstoff in ein Gemisch von 25.8 g Pyridin und 340 ml Dichlormethan ein, rührte 15 min bei Raumtemp., gab 5.0 g **5** in 30 ml Dichlormethan zu und rührte weitere 15 min. Nach Dekantieren dampfte man i. Vak. ein, nahm mit Ether auf, wusch mit verd. Natronlauge, trocknete mit Natriumsulfat und chromatographierte den Rückstand mit (2) an 500 g Kieselgel, dampfte i. Vak. ein und destillierte bei 0.4 Torr/130°C (Bad): 4.55 g (92%), *R_t*(1) = 7.4 min, *R_t*(2) = 0.68. — ¹H-NMR: δ = 0.90 (t; 3H, CH₃), 3.20 (d; 1H, 2-H), 3.34 (dd; 1H, 3-H). — ¹³C-NMR: δ = 13.81 (q; C-5'), 22.33, 23.56, 26.78, 30.54, 31.65, 32.66, 33.08, 54.97 (d; C-3), 60.86 (d; C-2), 206.45 (s; C-1).

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.95 Gef. C 72.24 H 10.15

trans-6-Pentyl-2-cyclohexen-1-ol (trans-2): Zur Lösung von 4.4 g **6** in 45 ml Ethanol gab man bei 0°C unter Stickstoff 3.3 g Hydrazinhydrat und anschließend 0.35 ml Eisessig und rührte 90 min bei Raumtemp. Man arbeitete mit Ether und Wasser auf, trocknete die Etherphase über Natriumsulfat, chromatographierte den Rückstand mit (3) an 440 g Kieselgel, sammelte die Fraktionen mit *trans-2*, dampfte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand bei 0.1 Torr/90°C (Bad) in einem Kugelrohr: 2.43 g (60%), $R_f(1) = 5.1$ min, $R_f(5)$ auf $Al_2O_3 = 0.23$. — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 3.83 (m; 1H, 1-H), 5.70 (schmales m; 2H, 2-, 3-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 14.01$ (q; C-5'), 22.62, 24.45, 24.99, 26.57, 31.95, 32.16, 41.91 (d; C-6), 71.32 (d; C-1), 129.64 (d; C-3), 130.19 (d; C-2).

$C_{11}H_{20}O$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.36 H 12.18

trans-3-(trans-6-Pentyl-2-cyclohexen-1-yloxy)acrylsäure-methylester (7): Zur Lösung von 1.5 g Propiolsäure-methylester in 8 ml Ether tropfte man bei 0°C unter Stickstoff 1.8 g 4-Methylmorpholin in 8 ml Ether und anschließend 2.3 g *trans-2* in 8 ml Ether und rührte 20 h bei Raumtemp. Nach Abdampfen des Ethers i. Vak. chromatographierte man mit (1) an 250 g Kieselgel, konnte jedoch nicht destillieren, da sonst Umlagerung zu **8** eintrat. Man erhielt 3.40 g (99%) **7**, $R_f(2) = 4.3$ min, $R_f(1) = 0.43$. — IR: 1715 cm^{-1} (CO_2CH_3), 1640, 1615 ($CH=CH$). — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, 5'- CH_3), 3.62 (s; 3H, OCH_3), 4.14 (m; 1H, 1-H), 5.21 (d; 1H, 2-H, $J = 12$ Hz), 5.71 (m; 2H, 2', 3'-H), 7.52 (d; 1H, 3-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 13.89$ (q; C-5'), 22.46, 24.02, 24.59, 26.27, 31.50, 31.91, 38.39 (d; C-6'), 50.79 (q; OCH_3), 81.97 (d; C-1'), 97.07 (d; C-2), 124.86 (d; C-3'), 132.62 (d; C-2'), 161.74 (d; C-3), 168.33 (s; CO).

$C_{15}H_{24}O_3$ (252.4) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.36 H 9.63

2-(4-Pentyl-2-cyclohexen-1-yl)formylsäure-methylester (8): Man erhitzte 0.27 g **7** in einem unter Vakuum verschlossenen Glasrohr 1 h lang auf 200°C. Nach Abkühlen und Öffnen des Rohres chromatographierte man mit (1) an 30 g Kieselgel und destillierte den Rückstand des Eluats im Kugelrohr bei 0.2 Torr/165°C (Bad): 0.23 g (85%), $R_f(1) = 0.42$. — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 3.80 (s; 3H, OCH_3), 5.57 (m; 2H, 2-, 3-H), Formylform: 9.78 (d; 0.4H, CHO, $J = 4.2$ Hz), Enolform: 7.07 (d; 0.3H, (Z)- $OCH=$, $J = 13.5$ Hz), 11.6 (d; 0.3H, (E)- $OCH=$, $J = 13.5$ Hz).

$C_{15}H_{24}O_3$ (252.4) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.47 H 9.77

(6-Pentyl-2-cyclohexen-1-yl)vinylether (9): Zur Mischung von 0.60 g *trans-2* und 6 ml frisch destilliertem Ethylvinylether gab man unter Stickstoff 0.10 g Quecksilber(II)-acetat und erwärmte 2 h lang auf 75°C (Bad). Danach und nach einer weiteren Stunde wurden nochmals je 0.05 g Quecksilber(II)-acetat zugefügt. Man kochte noch 1 h, dampfte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand bei 0.1 Torr/80–85°C (Bad): 0.51 g (85%), $R_f(1) = 4.4$ min, $R_f(5) = 0.62$. — IR: 3120 cm^{-1} , 3035, 1635, 1610, 820, 680 (Vinyl und Ring- $CH=CH$). — 1H -NMR: $\delta = 0.89$ (t; 3H, CH_3), 4.03 (m; 2H, 1-H und Vinyl-2-*cis*-H), 4.28 (dd; 1H, $J = 1.5$ und 14.2 Hz, Vinyl-2-*trans*-H), 5.70 (aufgespaltenes dd; 1H, $J = 4.5$ und 10.1 Hz, 2-H), 5.86 (dt; 1H, $J = 3.1$ und 10.1 Hz, 3-H), 6.38 (dd; 1H, $J = 6.7$ und 14.2 Hz, Vinyl-1-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 13.96$ (q; C-5'), 22.60, 24.29, 25.04, 26.51, 31.83, 32.15, 38.48 (d; C-6), 78.53 (d; C-1), 88.15 (t; = CH_2), 126.33 (d; C-3), 131.06 (d; C-2), 150.78 (d; $OCH=$).

$C_{13}H_{22}O$ (194.3) Ber. C 80.35 H 11.41 Gef. C 80.44 H 11.36

2-(4-Pentyl-2-cyclohexen-1-yl)acetaldehyd (10): a) In einem Glasrohr schmolz man 0.48 g **9** unter Stickstoff ein und erhitzte 1 h lang im Ölbad auf 200°C. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der Inhalt mit (1) an 50 g Kieselgel chromatographiert, man destillierte den Rückstand des Eluats bei 0.1 Torr/85°C (Bad) in einem Kugelrohr und erhielt 0.28 g (58%), $R_f(1) = 5.0$ min, $R_f(1) = 0.49$. — IR: 3020 cm^{-1} (=CH), 1730 (CHO). — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 2.35 (m; 2H, 2-H), 5.60 (m; 2H, 2-, 3'-H), 9.85 (t; 1H, CHO). —

^{13}C -NMR: $\delta = 13.98$ (q; C-5'), 22.57, 26.39, 28.71, 29.13, 30.89, 32.01, 35.26, 36.19, 50.16 (t; C-2), 129.20, 133.55 (2d; C-2', -3'), 202.16 (d; CHO). Wegen der Empfindlichkeit der Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

b) Die Lösung von 3.3 g **7** und 11.2 g Lithiumiodid-Hydrat in 130 ml DMF wurde 1 h unter Stickstoff gekocht. Man verdünnte mit 130 ml Wasser, schüttelte mit Ether aus, trocknete die Etherphase über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit (1) an 330 g Kieselgel und destillierte den Rückstand des Eluats bei 0.5 Torr/135°C (Bad) in einem Kugelrohr: 2.21 g (87%), Eigenschaften wie unter a).

c) Die Lösung von 0.16 g **8** und 0.54 g Lithiumiodid-Hydrat in 5.0 ml DMF wurde unter Stickstoff gekocht. Man arbeitete wie unter b) auf und erhielt 0.11 g (89%), Eigenschaften wie unter a).

2-(4-Pentylcyclohexyl)acetaldehyd (11): Die Lösung von 2.2 g **10** in 50 ml Essigester wurde mit 0.22 g Platinoxid unter Wasserstoff 1 h gerührt. Man dampfte i. Vak. ein, nahm mit Methanol auf, filtrierte, chromatographierte den Rückstand des Filtrats mit (1) an 220 g Kieselgel und destillierte den Rückstand des Eluats bei 0.5 Torr/135°C (Bad): 2.09 g (94%), $R_f(1) = 4.9$ min, $R_f(1) = 0.40$. — IR: 1730 cm^{-1} (CHO). — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 2.22 (dd; 2H, 2-H), 9.69 (t; 1H, CHO). — ^{13}C -NMR: $\delta = 14.01$ (q; C-5'), 22.62, 26.54, 32.13, 32.92, 33.16, 37.22, 51.31 (t; C-2), 202.74 (d; CHO).

1-[trans-2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)vinyl]piperidin (12): Zu 2.0 g **11** tropfte man bei -5°C unter Stickstoff 4.1 ml Piperidin, gab 2.6 g Kaliumcarbonat hinzu und rührte 16 h bei Raumtemp. Nach Verdünnen mit Ether und Filtration dampfte man i. Vak. ein und destillierte bei 0.3 Torr/220°C (Bad): 1.66 g (62%). — IR: 1660 cm^{-1} ($CH=CH$), kein CO. — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 2.72 (m; 4H, NCH_2), 4.34 (dd; 1H, 2-H, $J = 6.5$ und 15 Hz), 5.85 (d; 1H, 1-H). Da die Verbindung empfindlich war und nicht gut gereinigt werden konnte, mußte auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden.

4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-cyclohexen-1-on (14a): Man gab 1.6 ml 3-Buten-2-on bei -5°C unter Stickstoff zu 1.64 g **12**, rührte 6 h bei 60°C, kühlte auf Raumtemp. ab, gab 20 ml 15proz. Salzsäure zu, rührte 16 h bei Raumtemp. und 30 min bei 60°C, arbeitete mit Ether und Wasser auf, trocknete die Etherphase mit Natriumsulfat, chromatographierte mit (1) an 200 g Kieselgel und destillierte den Rückstand des Eluats bei 0.4 Torr/160°C (Bad): 0.96 g (62%), $R_f(3) = 3.15$ min, $R_f(1) = 0.23$. — IR: 1685 cm^{-1} . — 1H -NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH_3), 6.03 (dd; 1H, 2-H, $J = 4$ und 12 Hz), 6.97 (aufgefächertes d; 1H, 3-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 13.97$ (q; C-5'), 22.59, 25.56, 26.52, 29.83, 30.10, 32.10, 33.19, 37.18, 37.40, 37.57, 41.75, 41.83, 129.39 (d; C-2), 154.38 (d; C-3), 199.86 (s; CO).

$C_{17}H_{28}O$ (248.4) Ber. C 82.20 H 11.36 Gef. C 82.31 H 11.41

4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)cyclohexanon (15a): Die Lösung von 0.84 g **14a** in 30 ml Essigester wurde mit 0.1 g 10proz. Palladium auf Kohle unter Wasserstoff 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und erhielt 0.83 g (98%), aus Ethanol Schmp. 31°C, $R_f(3) = 3.07$ min (Vergleichsprobe¹⁹ 30°C, 3.07 min), $R_f(1) = 0.26$. — IR: 1725 cm^{-1} . — ^{13}C -NMR: $\delta = 14.01$ (q; C-5'), 22.63, 26.57, 29.80, 30.19, 32.15, 33.39, 37.29, 37.69, 41.07, 41.67, 41.98, 212.40 (s; CO).

$C_{17}H_{30}O$ (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.57 H 12.17

4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-cyclohexen-1-on (14b): Zur Lösung von 17.4 g 4-(*trans-4*-Propylcyclohexyl)cyclohexanon (**15b**) in 400 ml Essigester gab man unter Stickstoff 18.1 g Benzolselenenylchlorid, rührte 30 min bei Raumtemp., wusch zweimal mit wenig Wasser, setzte 190 ml THF hinzu und bei 0°C tropfenweise 23 ml

35proz. Wasserstoffperoxid. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit Wasser und Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und in zwei Portionen mit (1) an je 800 g Kieselgel chromatographiert. Der Rückstand der Eluate wurde bei 0.4 Torr/150°C (Bad) destilliert: 8.97 g (52%), $R_f(2) = 4.72$ min, $R_f(1) = 0.23$. — IR: 1685 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 6.03 (dd; 1H, 2-H, $J = 4$ und 12 Hz), 6.97 (aufgefächertes d; 1H, 3-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.30$ (q; C-3''), 19.95, 25.60, 29.86, 30.12, 33.19, 37.32, 37.44, 39.56, 41.78, 41.86, 129.43 (d; C-2), 154.38 (d; C-3), 199.82 (s; CO).

C₁₅H₂₄O (220.0) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.62 H 10.91

LiAlH₄-Reduktion von 14b: 7.05 g **14b** wurden mit 1.8 g LiAlH₄ wie bei **1** reduziert, man chromatographierte das Rohprodukt mit (2) an 700 g Kieselgel und eluierte 1.80 g (25%) *cis*-**17** und anschließend 5.10 g (72%) *trans*-**17**, Kristalle aus Methanol, Schmp. 78°C, $R_f(2) = 4.0$ und 4.1 min, $R_f(2) = 0.57$ und 0.41. — ¹H-NMR (*cis*-**17**): $\delta = 0.90$ (t, 3H, CH₃), 4.12 (m; 1H, 1-H), 5.83 (schmales m; 2H, 2-, 3-H). — ¹³C-NMR (*cis*-**17**): $\delta = 14.28$ (q; C-3''), 19.92, 20.48, 29.72, 30.09, 30.80, 33.33, 37.42, 39.63, 41.06, 42.22, 64.14 (d; C-1), 128.73 (d; C-2), 134.98 (d; C-3). — ¹H-NMR (*trans*-**17**): $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 4.23 (m; 1H, 1-H), 5.75 (schmales m; 2H, 2-, 3-H). — ¹³C-NMR (*trans*-**17**): $\delta = 14.34$ (q; C-3''), 19.99, 23.89, 29.65, 30.06, 32.70, 33.41, 37.54, 39.72, 40.98, 42.52, 67.39 (d; C-1), 130.96 (d; C-2), 133.20 (d; C-3).

C₁₅H₂₆O (222.4, *trans*-**17**) Ber. C 81.02 H 11.79
Gef. C 81.13 H 11.91

(*RS*)-(11,21,3u,4u)-2,3-Epoxy-4-(*trans*-4-propylcyclohexyl)cyclohexanol (**18**): Man oxidierte 5.2 g *trans*-**17** mit 4.0 g *tert*-Butylhydroperoxid in 60 ml Benzol bei Gegenwart von 30 mg Vanadylacetylacetonat wie bei **5**, arbeitete wie dort auf und erhielt 0.77 g **14b** und 4.62 g (83%) **18**, Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 87°C, $R_f(2) = 5.5$ min, $R_f(4) = 0.25$. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 3.17, 3.30 (2 dd; 2H, 2-, 3-H), 3.93 (m; 1H, 1-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.28$ (q; C-3''), 19.92, 23.72, 27.24, 29.54, 30.26, 33.22, 37.36, 38.65, 39.57, 41.09, 56.39 (d; C-3), 59.12 (d; C-2), 69.06 (d; C-1).

C₁₅H₂₆O₂ (238.4) Ber. C 75.58 H 10.99 Gef. C 75.69 H 10.82

(*RS*)-(21,31,41)-2,3-Epoxy-4-(*trans*-4-propylcyclohexyl)cyclohexanon (**19**): Man oxidierte 4.60 g **18** mit 11.6 g Chromtrioxid wie bei **6**, arbeitete wie dort auf und destillierte bei 0.4 Torr/165°C (Bad): 4.52 g (99%), $R_f(2) = 5.0$ min, $R_f(2) = 0.67$. — IR: 1715 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 3.20 (d; 1H, 2-H), 3.53 (dd; 1H, 3-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.20$ (q; C-3''), 19.81, 22.57, 30.39, 30.66, 32.91, 33.78, 37.14, 38.38, 39.15, 39.42, 55.25 (d; C-3), 60.69 (d; C-2), 207.10 (s; CO).

C₁₅H₂₄O₂ (236.4) Ber. C 76.23 H 10.24 Gef. C 76.28 H 10.20

6-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)-2-cyclohexen-1-ol (**20**): Man reduzierte 4.50 g **19** mit 2.50 g Hydrazinhydrat wie bei *trans*-**2**, arbeitete wie dort auf, chromatographierte, destillierte bei 0.4 Torr/150°C (Bad) und erhielt 2.80 g (66%), $R_f(2) = 3.9$ min, $R_f(5)$ auf Al₂O₃ = 0.33. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 4.10 (m; 1H, 1-H), 5.77 (schmales m; 2H, 2-, 3-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.28$ (q; C-3''), 19.92, 21.94, 25.39, 27.80, 31.36, 33.35, 33.54, 37.43, 37.60, 39.68, 47.48, 68.27 (d; C-1), 129.29 (d; C-3), 131.08 (d; C-2).

C₁₅H₂₆O (222.4) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 81.19 H 11.75

trans-3-[*trans*-6-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)-2-cyclohexen-1-yl]oxy]acrylsäure-methylester (**21**): Man addierte 1.85 g **20** bei Gegenwart von 1.10 g 4-Methylmorpholin wie bei **7** an 0.91 g Propionsäure-methylester, arbeitete auf, chromatographierte wie dort und erhielt 2.24 g (88%) öliges **21**, $R_f(1) = 0.41$; der R_f -Wert konnte nicht bestimmt werden, da bei der Säulentemperatur bereits Umlagerung eintrat. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 3.73 (s; 3H,

OCH₃), 4.52 (m; 1H, 1-H), 5.37 (d; 1H, 2-H, $J = 12$ Hz), 5.83 (m; 2H, 2', 3'-H), 7.68 (d; 1H, 3-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.33$ (q; C-3''), 19.96, 21.86, 25.01, 28.24, 30.95, 33.25, 33.39, 37.45, 37.51, 39.61, 43.89, 50.90 (q; OCH₃), 79.17 (d; C-1'), 97.12 (d; C-2), 125.54 (d; C-3'), 132.64 (d; C-2'), 161.65 (d; C-3), 168.43 (s; CO).

C₁₉H₃₀O₃ (306.5) Ber. C 74.47 H 9.87 Gef. C 74.42 H 9.87

2-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)-2-cyclohexen-1-yl]acetaldehyd (**22**): Man verfuhr mit 3.60 g **21** wie bei **10**, Methode b), chromatographierte wie dort, destillierte bei 0.15 Torr/130°C (Bad) in einem Kugelrohr und erhielt 2.65 g (91%) **22**, das beim Erkalten kristallisierte (Schmp. 30°C), aber nicht umkristallisiert werden konnte, $R_f(3) = 2.5$ min, $R_f(1) = 0.48$. — IR (KBr): 3020 cm⁻¹, 1725. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 2.34 (m; 2H, 2-H), 5.63 (m; 2H, 2', 3'-H), 9.87 (t; 1H, CHO). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.34$ (q, C-3''), 19.98, 25.49, 29.51, 29.68, 29.93, 31.02, 33.43, 37.55, 39.72, 40.97, 42.63, 50.27 (t; C-2), 129.83, 132.23 (2 d; C-2', -3'), 202.22 (d; CHO).

C₁₇H₂₈O (248.4) Ber. C 82.20 H 11.36 Gef. C 82.04 H 11.56

2-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]acetaldehyd (**23**): Man hydrierte 1.50 g **22** wie bei **11**, chromatographierte wie dort, destillierte bei 0.15 Torr/130°C (Bad) in einem Kugelrohr und erhielt 1.42 g (94%) **23**, das beim Erkalten kristallisierte (Schmp. 67°C), aber nicht umkristallisiert werden konnte, $R_f(2) = 5.2$ min, $R_f(1) = 0.47$. — IR (KBr): 1720 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 2.27 (dd; 2H, 2-II), 9.83 (t; 1H, CHO). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.28$ (q; C-3''), 19.92, 29.69, 29.98, 32.98, 33.42, 33.51, 37.55, 39.71, 42.86, 43.27, 51.27 (t; C-2), 202.57 (d; CHO).

C₁₇H₃₀O (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.39 H 12.18

1-[*trans*-2-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-vinyl]piperidin (**24**): Man tropfte die Lösung von 1.40 g **23** in 14 ml Ether bei 0°C unter Stickstoff zur Suspension von 1.4 g Kaliumcarbonat in 1.9 g Piperidin, rührte 16 h bei Raumtemp., filtrierte und dampfte i. Vak. ein: 1.47 g (83%). — IR (KBr): 1650 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 2.73 (m; 4H, NCH₂), 4.37 (dd; 1H, 2-H, $J = 6$ und 15 Hz), 5.87 (d; 1H, 1-H). Da die Verbindung empfindlich war und sich nicht umkristallisieren ließ, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

5-Oxo-2-[*trans*-4-(*trans*-4-propylcyclohexyl)cyclohexyl]hexanal (**25**): Zur Lösung von 1.40 g **24** in 2 ml Benzol tropfte man bei -5°C unter Stickstoff 0.8 g 3-Buten-2-on, rührte 6 h bei 60°C, setzte 10 ml 5proz. Salzsäure zu, rührte 30 min bei Raumtemp., schüttelte mit Ether aus, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und erhielt 1.34 g (95%) rohes **25**, $R_f(3) = 5.5$ min, $R_f(1) = 0.16$. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 2.17 (s; 3H, 6-H), 9.68 (d; 1H, CHO). Wegen der Empfindlichkeit der Substanz wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

4-[*trans*-4-(*trans*-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]-2-cyclohexen-1-on (**26**): Zur Lösung von 1.20 g **25** in 100 ml Benzol tropfte man unter Stickstoff 3 ml 2 N NaOH und kochte 3 h am Wasserabscheider. Nach Neutralisation mit 5proz. Salzsäure trennte man die organische Phase ab, schüttelte mit Ether aus, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit (1) an 120 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Ethanol: 0.62 g (55%), Schmp. 97°C, $R_f(3) = 5.8$ min, $R_f(1) = 0.14$. — IR (KBr): 1685 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t; 3H, CH₃), 6.03 (dd; 1H, 2-H, $J = 3$ und 12 Hz), 6.97 (aufgefächertes d; 1H, 3-II). — ¹³C-NMR: $\delta = 14.34$ (q; C-3'') 19.98, 25.60, 30.01, 30.07, 30.14, 30.39, 33.56, 37.42, 37.60, 39.77, 41.77, 41.89, 43.24, 43.31, 129.49 (d; C-2), 154.40 (d; C-3), 199.87 (s; CO).

C₂₁H₃₄O (302.5) Ber. C 83.38 H 11.33 Gef. C 83.27 H 11.35

trans-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexanol (27a): Die Lösung 0.60 g **26** in 1 ml Ethanol und 3 ml THF tropfte man zu 50 ml flüssigem Ammoniak, versetzte mit 0.11 g Lithium in kleinen Stücken und rührte 45 min. Nach Zusatz von Ammoniumchlorid ließ man das Ammoniak verdampfen, nahm mit Ether auf, filtrierte, chromatographierte den Rückstand des Filtrats mit (2) an 60 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Essigester: 0.34 g (56%), Schmp. 234°C (vgl. Lit.³⁾), $R_f(3) = 5.4$ min, $R_f(2) = 0.36$. — ¹³C-NMR: $\delta = 14.65$ (q, C-3''), 20.36, 28.87, 30.51, 30.77, 30.92, 34.01, 36.92, 38.01, 40.19, 43.02, 43.43, 43.86, 70.74 (d, C-1).

C₂₁H₃₈O (306.5) Ber. C 82.29 H 12.50 Gef. C 82.39 H 12.76

trans-4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)cyclohexyl]cyclohexyl-hexanoat (27b) und *-4-methoxybenzoat (27c)*: Zur Suspension von 0.26 mmol **27a** in 3 ml Pyridin gab man bei 0°C unter Stickstoff 0.52 mmol Säurechlorid und rührte 3 h bei Raumtemp. Nach Aufarbeitung mit Ether und verd. Salzsäure chromatographierte man mit (1) an 10 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Ethanol.

27b: $T_{K/SB} = 75.3^\circ\text{C}$, $T_{Sb/l} = 246.8^\circ\text{C}$, $R_f(4) = 5.10$ min, $R_f(1) = 0.55$.

C₂₇H₄₈O₂ (404.7) Ber. C 80.14 H 11.96 Gef. C 80.00 H 11.90

27c: $T_{K/K} = 70.0^\circ\text{C}$, $T_{K/Sg} = 74.6^\circ\text{C}$, $T_{Sg/N} = 238^\circ\text{C}$, $T_{N/l} > 300^\circ\text{C}$, $R_f(4) = 16.08$ min, $R_f(1) = 0.46$.

C₂₉H₄₄O₃ (440.7) Ber. C 79.04 H 10.06 Gef. C 78.66 H 10.23

CAS-Registry-Nummern

1: 63606-79-1 / *trans-2*: 110568-26-8 / *cis-2*: 110568-27-9 / 3: 98789-91-4 / *trans-4*: 110568-28-0 / *cis-4*: 110568-29-1 / 5: 110568-30-4 / 6: 110568-31-5 / 7: 110568-32-6 / 8: 110568-33-7 / 9: 110568-34-8 / 10: 110568-35-9 / 11: 95925-58-9 / 12: 110568-36-0 / 13: 110568-37-1 / **14a**: 110568-39-3 / **14b**: 110568-38-2 / **15a**: 84868-02-0 / **15b**: 82832-73-3 / **16**: 110568-40-6 / *trans-17*: 110568-41-7 / *cis-17*: 110657-95-9 / **18**: 110568-42-8 / **19**: 110568-43-9 / **20**: 110568-44-0 / **21**: 110568-45-1 / **22**: 110568-46-2 / **23**: 110568-48-4 / **24**: 110568-47-3 / **25**: 110568-49-5 / **26**: 110568-50-8 / **27a**: 88639-46-7 / **27b**: 110568-51-9 / **27c**: 110568-52-0

- ¹⁾ 7. Mitteilung: W. Sucrow, H. Wolter, *Chem. Ber.* **119** (1986) 387.
- ²⁾ R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **90** (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 133; Merck Pat. GmbH (Erf. R. Eidenschink, J. Krause), D.O.S. 3 206 269 (1. Sept. 1983) [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 130 024].
- ³⁾ Chisso Corp. (Erf. S. Sugimori, T. Kojima), Europ. Pat. 90 671 (5. Okt. 1983) [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 148 624].
- ⁴⁾ Chisso Corp. (Erf. S. Sugimori, T. Kojima), Europ. O.S. 84 974 (3. Aug. 1983) [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 191 435]; Chisso Corp., Jpn. O.S. 59 42 343 (8. März 1984), 59 82 356 (12. Mai 1984), 59 82 347 (12. Mai 1984), 59 95 242 (1. Juni 1984), 59 78 148 (4. Mai 1984), 59 110 653 (26. Juni 1984), 59 128 356 (24. Juli 1984), 59 65 063 (13. April 1984), 59 141 540 (14. Aug. 1984), 59 157 056 (6. Sept. 1984), 59 161 348 (12. Sept. 1984) [*Chem. Abstr.* **101** (1984) 54 618, 110 559, 110 560, 170 897, 191 365, 210 754, 210 755; *Chem. Abstr.* **101** (1984) 191 357, **102** (1985) 45 632, 95 409, 112 938].
- ⁵⁾ S. C. Goyal, S. M. Gupta, *Ann. Chim.* **2** [15] 57 (1977); J. P. Genet, J. Ficini, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1499.
- ⁶⁾ W. Sucrow, H. Minas, H. Stegemeyer, P. Geschwinder, H.-R. Murawski, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3332.
- ⁷⁾ K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6136; T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, *ebenda* **101** (1979) 159.
- ⁸⁾ R. Ratcliffe, R. Rodehorst, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 4000.
- ⁹⁾ P. S. Wharton, D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 3615; E. Klein, G. Ohloff, *Tetrahedron* **19** (1963) 1091.
- ¹⁰⁾ A. W. Burgstahler, I. C. Nordin, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 198.
- ¹¹⁾ E. Winterfeldt, H. Preuss, *Chem. Ber.* **99** (1966) 450.
- ¹²⁾ P. Cresson, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276** (1973) 1473.
- ¹³⁾ J. McMurry, *Org. React.* **24** (1976) 187; P. D. G. Dean, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6655.
- ¹⁴⁾ Chisso Corp., Jpn. O.S. 57 183 727 (12. Nov. 1982) [*Chem. Abstr.* **98** (1983) 106 945].
- ¹⁵⁾ Wir danken der Fa. E. Merck für die großzügige Überlassung einer Substanzprobe.
- ¹⁶⁾ K. B. Sharpless, R. F. Lauer, A. Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6137.
- ¹⁷⁾ D. Caine, *Org. React.* **23** (1967) 1; P. de Clercq, D. van Haver, D. Tavernier, M. Vandewalle, *Tetrahedron* **30** (1974) 55.
- ¹⁸⁾ R. S. Brown, R. W. Marcinko, A. Tse, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 1890; P. L. Barili, G. Bellucci, G. Berti, M. Golfarini, F. Marioni, V. Scartonì, *Gazz. Chim. Ital.* **104** (1974) 107; A. L. J. Beckwith, G. Phillipou, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 1277.

[202/87]