

- [26] H. Hikino, Y. Hikino, S. Koakutsu & T. Takemoto, *Phytochemistry* 11, 2097 (1972).  
 [27] R. V. H. Jones & M. D. Sutherland, *Chem. Commun.* 1968, 1229.  
 [28] N. N. Gerber, *Tetrahedron Letters* 1968, 2971; J. A. Marshall & A. R. Hochstetler, *J. org. Chemistry* 33, 2593 (1968).  
 [29] R. Kaiser & P. Naegeli, *Tetrahedron Letters* 1972, 2009.  
 [30] D. F. MacSweeney, R. Ramage & A. Sattar, *Tetrahedron Letters* 1970, 557.  
 [31] E. B. Hershberg, *J. org. Chemistry* 13, 542 (1948).  
 [32] F. J. McQuillin & J. D. Parrack, *J. chem. Soc.* 1956, 2973.

## 236. Intramolekulare Diels-Alder-Additionen in 6-(But-3-enyl)-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on-Systemen; eine neue Synthese von Twistanderivaten

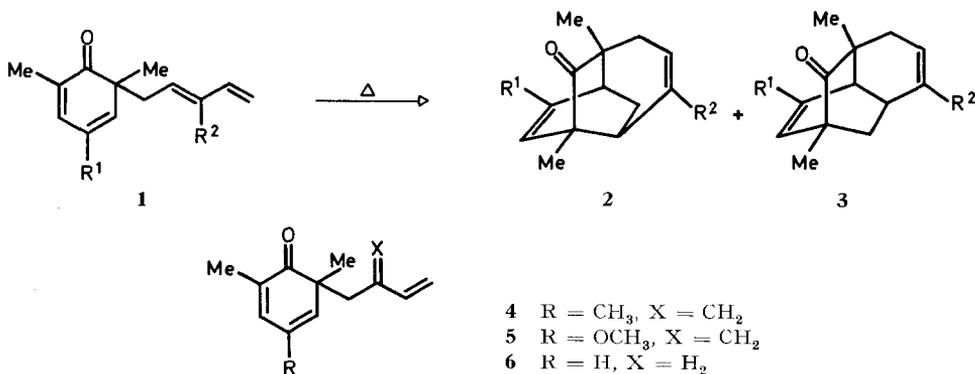
von H. Greuter [1] und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(25. VIII. 72)

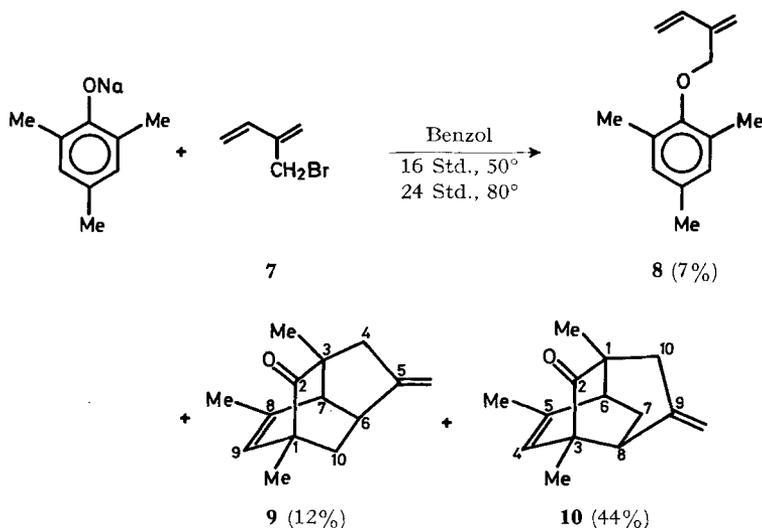
*Summary.* Alkylation of the sodium salt of mesitol with 2-bromomethyl-buta-1,3-diene (**7**) in benzene and subsequent refluxing of the reaction mixture gave 7% 2-methylene-3-butenyl-mesitylether (**8**), 12% 5-methylene-1,3,8-trimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-one (**9**) and 44% 9-methylene-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-one (**10**), a twistane derivative. The same procedure, when applied to the sodium salt of 2,6-dimethyl-4-methoxyphenol, gave in 73% yield a 26:18:54 mixture of 2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl-(2-methylene-3-butenyl)-ether (**11**), 1,3-dimethyl-8-methoxy-5-methylene-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-one (**12**), and 1,3-dimethyl-5-methoxy-9-methylene-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-one (**13**). The tricyclic ketones **9** and **10**, or **12** and **13**, were also obtained on heating **8** or **11** respectively at 176° in decane solution. Alkylation of the sodium salt of 2,6-dimethylphenol with 3-butenylbromide in boiling toluene gave 1,3-dimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-one (**17**) as the only tricyclic product in 8% yield. The structures of the twistane derivatives **10** and **13** as well as those of the ketones **9**, **12** and **17** were mainly deduced from spectroscopic data. Furthermore, the ketones **10** and **13** could be converted to the twistane derivatives **20** and **22**, possessing C<sub>2</sub>-symmetry. On the other hand, compounds **9** and **17** gave only the asymmetric derivatives **18** and **21**.

Die Beobachtung, dass Dienone des Typus **1** beim Erhitzen eine intramolekulare *Diels-Alder*-Addition eingehen und dabei die Homotwistanderivate **2** und die Ketone



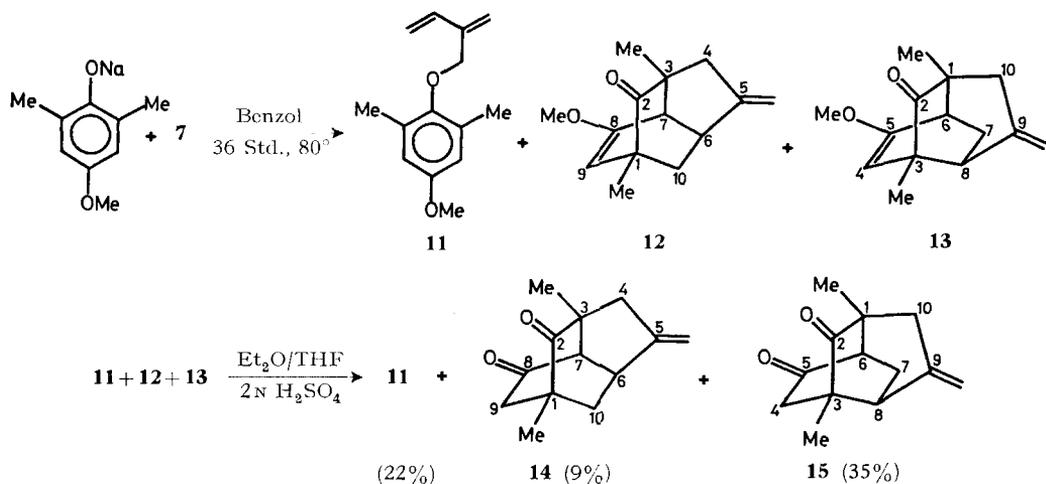
**3** liefern [2], legte nahe, das thermische Verhalten von weiteren, ähnlichen Dienonen zu studieren. Besonders reizvoll erschien in diesem Zusammenhang die Untersuchung der Dienone **4** bis **6**, da diese bei analoger Reaktionsweise u.a. Twistanderivate [3] ergeben könnten.

Das für die Herstellung von **4** und **5** benötigte 2-Brommethylbuta-1,3-dien (**7**) [4] wurde durch Bromierung von 3-Methyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid mit N-Bromsuccinimid und anschliessender Pyrolyse des Rohproduktes bei 160–170°/12 Torr in 28proz. Gesamtausbeute erhalten. Umsetzung des Natriumsalzes von Mesityl mit **7** in Benzol während 16 Std. bei 50° und anschliessendes 24stdg. Rückflusskochen ergab nach der üblichen Aufarbeitung in 69proz. Gesamtausbeute ein Gemisch der Produkte **8**, **9** und **10** im Verhältnis 11:20:69. 2-Methylen-3-butenyl-mesityläther (**8**) liess sich in 7proz. präparativer Ausbeute gewinnen, während die Ausbeuten an 5-Methylen-1,3,8-trimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**9**) und 9-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-on (**10**) 12% bzw. 44% betragen. Die Verbindung **10** stellt ein Twistanderivat dar.

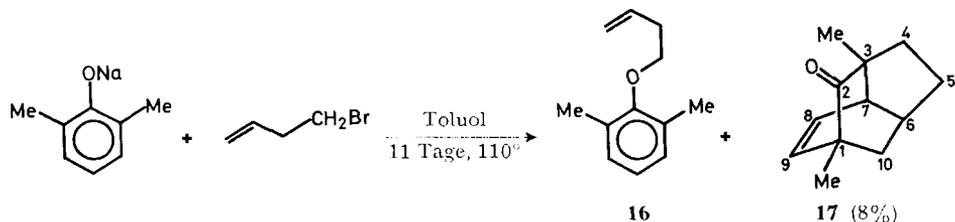


Das Natriumsalz von 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenol [5] ergab mit **7** nach 36stdg. Rückflusskochen in Benzol in 73proz. Rohausbeute ein Gemisch von **11**, **12** und **13** im Verhältnis 26:18:54. Die Spaltung der Enolätherfunktion der tricyclischen Ketone **12** und **13** erfolgte durch 16stdg. Rühren der Mischung bei Raumtemperatur mit 2N Schwefelsäure in Äther/Tetrahydrofuran. Die anschliessende Isolierung ergab 22% 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenyl-(2-methylen-3-butenyl)-äther (**11**) sowie die Diketone 1,3-Dimethyl-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]decan-2,8-dion (**14**) und 1,3-Dimethyl-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]decan-2,5-dion (**15**) in 9proz. bzw. 35proz. präparativer Ausbeute.

Mehrtägiges Kochen von But-3-enylbromid mit dem Natriumsalz von 2,6-Dimethyl-phenol in Toluol ergab nach der üblichen Aufarbeitung in 58proz. Gesamtausbeute den Äther **16** sowie 1,3-Dimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**17**) im



Verhältnis 85:15. **17** konnte in 8proz. Ausbeute isoliert werden; weitere Reaktionsprodukte (> 0,2%) liessen sich gas-chromatographisch nicht nachweisen.



Die Ketonpaare **9/10** und **12/13** sind in guter Ausbeute auch durch *Claisen*-Umlagerung der entsprechenden  $\beta$ -Vinylallyläther **8** bzw. **11** zugänglich. Erhitzen von **8** als 2,5proz. Lösung in Decan, *N,N*-Diäthylanilin bzw. Sulfolan bei 155° bzw. 171° in Pyrexbombenröhrchen ergab die in den Tab. 1 und 2 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 1. *Thermische Umlagerung von 2-Methylen-3-butenyl-mesityläther (8) bei 155°<sup>a)</sup>*

Lösungsmittel	Std.	<b>8</b> (%)	<b>9</b> (%)	<b>10</b> (%)
Decan	5	62,5	7,2	8,7
	16	28,4	16,7	18,2
	46	5,4	26,4	22,8
<i>N,N</i> -Diäthylanilin	24	5,7	16,5	21,6
Sulfolan	5	28,9	4,9	19,7
	22	2,8	11,9	26,8

<sup>a)</sup> Gas-chromatographische Auswertung mit Hexamethylbenzol als internem Standard.

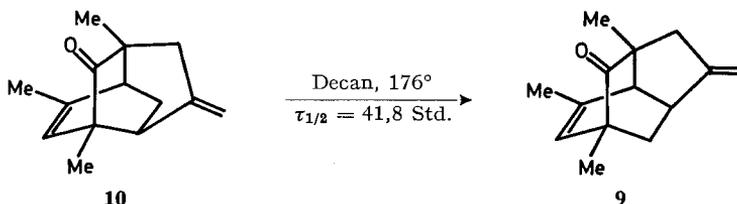
Auffallenderweise änderte sich das Verhältnis **9:10** im Verlaufe des Erhitzens zugunsten von **9**, was auf eine Isomerisierung **10** → **9** schliessen liess. Tatsächlich konnte beim Erhitzen der reinen Komponenten **9** und **10** als 2,5proz. Lösung in Decan auf

Tabelle 2. *Thermische Umlagerung von 8 bei 171°<sup>a)</sup>*

Lösungsmittel	Std.	8 (%)	9 (%)	10 (%)
Decan	5	34,6	16,6	17,9
	17	6,0	31,0	24,5
N,N-Diäthylanilin	5	13,9	14,0	19,5
	17	–	23,1	18,5
Sulfolan	5	10,0	11,6	32,0

a) Vgl. Fussnote <sup>a)</sup> bei Tab. 1.

176° (Pyrexbombenröhrchen, gas-chromatographische Untersuchung mit Hexamethylbenzol als internem Standard) eine langsame Isomerisierung **10** → **9** beobachtet werden (Halbwertszeit = 41,8 Std.), während **9** unter den gleichen Bedingungen stabil war.



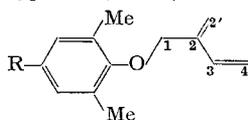
Die Umlagerung des Äthers **11** erfolgte durch Rückflusskochen einer 1,8proz. Lösung in Decan ( $T_s = 174^\circ$ ). Das rasche Verschwinden dieses Äthers ( $k = (3,73 \pm 0,04) 10^{-1} \text{ Std.}^{-1}$ , Halbwertszeit 1,86 Std.) wurde mit Hexamethylbenzol als internem Standard gas-chromatographisch verfolgt, wobei nach 12 Std. Erhitzen 12% 2,6-Dimethyl-4-methoxyphenol, 28,0% **12** und 40,2% **13** gebildet wurden. Eine geringe Verschiebung des Verhältnisses **12**:**13** zugunsten von **12** liess sich auch hier erkennen (1:1,58 nach 1 Std. Erhitzung, 1:1,43 nach 12 Std.). Aus dem Umlagerungsgemisch konnte **12** in 25proz. präparativer Ausbeute und **13** in 32proz. Ausbeute gewonnen werden.

Die Struktur der Äther **8** und **11** folgt aus deren NMR-, IR- und Massen-Spektren (vgl. Tab. 3 sowie den exp. Teil).

Die IR- und UV-Spektren der Ketone mit dem Tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]decan-Grundgerüst (**9**, **12**, **17**) sind in Tab. 4 zusammengefasst, während Tab. 5 die Daten der Ketone **10** und **13** (Tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]decan-Grundgerüst) enthält.

Aus den beiden Tabellen ist eine weitgehende Übereinstimmung der IR- und insbesondere der UV-Spektren innerhalb des gleichen Verbindungstyps ersichtlich; die Ketobande der stärker gespannten Ketone **10** und **13** erscheint bei höheren Wellenzahlen als diejenige der weniger stark gespannten Verbindungen **9**, **12** und **17**. Die UV-Spektren weisen die für  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone typischen Merkmale auf, nämlich eine starke Ladungstransferbande im 220-nm-Bereich und die relativ intensive  $n \rightarrow \pi^*$  Bandengruppe in der 300-nm-Region [6].

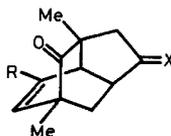
Von grösster Bedeutung für die Ableitung der Struktur der Tricyclen waren deren NMR-Spektren. Einzig **9** und **12** ergeben gut aufgelöste NMR-Spektren, die nach

Tabelle 3. NMR.-Spektren (100 MHz, CCl<sub>4</sub>)<sup>a)</sup> von 2-Methylen-3-butenyl-mesityl-äther (**8**) und 2,6-Dimethyl-4-methoxyphenyl-(2-methylen-3-butenyl)-äther (**11**)

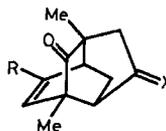
	arom. H-3	H-3	H <sub>a</sub> -2' <sup>b)</sup>	H <sub>b</sub> -2' <sup>b)</sup>	H <sub>a</sub> -4	H <sub>b</sub> -4	H <sub>2</sub> -1	R	Me
R = CH <sub>3</sub>	6,68 (s)	6,35 (d × d) <i>J</i> <sub>tr4,3</sub> = 18 <i>J</i> <sub>c3,4</sub> = 11	5,49 (br. s)	5,17 (br. s)	5,13 (d) <i>J</i> <sub>tr3,4</sub> = 18	5,01 (d) <i>J</i> <sub>c3,4</sub> = 11	4,35 (br. s)	2,18 (s)	2,18 (s)
R = OCH <sub>3</sub>	6,41 (s)	6,35 (d × d) <i>J</i> <sub>tr3,4</sub> = 18 <i>J</i> <sub>c3,4</sub> = 11	5,48 (br. s)	5,16 (br. s)	5,14 (d) <i>J</i> <sub>tr3,4</sub> = 18	5,01 (d) <i>J</i> <sub>c3,4</sub> = 11	4,32 (br. s)	3,61 (s)	2,18 (s)

a) Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0; s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett, tr = trans, c = cis; Kopplungskonstanten in Hz.

b) Es wurde keine Zuordnung getroffen.

Tabelle 4. IR.- und UV.-Spektren der tricyclischen Ketone **9**, **12** und **17**

	Carbonylfrequenz (cm <sup>-1</sup> ) in den IR.-Spektren (als Film)	Maxima (nm, (ε)) der UV.-Spektren (in Hexan)
<b>9</b> : R = CH <sub>3</sub> , X = CH <sub>2</sub>	1721	219 (2570), 295 (181), 304 (174), 315 (109, Sch)
<b>12</b> : R = OCH <sub>3</sub> , X = CH <sub>2</sub>	1718	220 (3450), 297 (226), 304 (234), 315 (156, Sch)
<b>17</b> : R = H, X = H <sub>2</sub>	1717	216 (1850), 295 (138), 304 (138), 315 (87, Sch)

Tabelle 5. IR.- und UV.-Spektren der tricyclischen Ketone **10** und **13**

	Carbonylfrequenz (cm <sup>-1</sup> ) in den IR.-Spektren (in CCl <sub>4</sub> )	Maxima (nm, (ε)) der UV.-Spektren (in Hexan)
<b>10</b> : R = CH <sub>3</sub> , X = CH <sub>2</sub>	1730	220 (2460), 291 (349)
<b>13</b> : R = OCH <sub>3</sub> , X = CH <sub>2</sub>	1726	213 (4620), 291 (409)

1. Ordnung analysiert werden konnten (vgl. Fig. 1 sowie Tab. 6). Die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe von Doppel- und Tripelresonanzexperimenten; die Kopplung zwischen Protonen mit ähnlicher chemischer Verschiebung wurde mittels INDOR-Experimenten [7] bestimmt. Diese Experimente liessen, ausgehend vom Vinylproton bei 5,52 ppm in **9** bzw. 4,50 ppm in **12**, eine Sequenz miteinander koppelnder Protonen erkennen. Unter Berücksichtigung der beobachteten chemischen Verschiebungen ist diese Sequenz zwanglos vereinbar mit der für die Strukturen **9** und **12** erwarteten Folge H-9, H-7, H-6, H-10<sub>b</sub>, H-10<sub>a</sub>, H-6. Die bei **9** ermittelten Kopplungskonstanten stimmen gut mit den aus Modellbetrachtungen anhand einer *Karplus*-Beziehung [8] errechneten überein:  $J_{6,7} = 4,8$  Hz (ber. 4,5 Hz),  $J_{6,10a} =$  klein,  $\neq 0$  (ber. 0,5 Hz),  $J_{6,10b} = 10,0$  Hz (ber. 8,0 Hz). Eine ähnliche gute Übereinstimmung gilt auch für **12** (vgl. Tab. 6).

Die NMR.-Spektren von **10** und **13** zeigen im aliphatischen Bereich komplizierte, durch Überlagerung mehrerer Protonen entstandene Multiplette (vgl. Fig. 2). Es war jedoch im Falle der Verbindung **10** möglich, mit Hilfe von INDOR-Experimenten

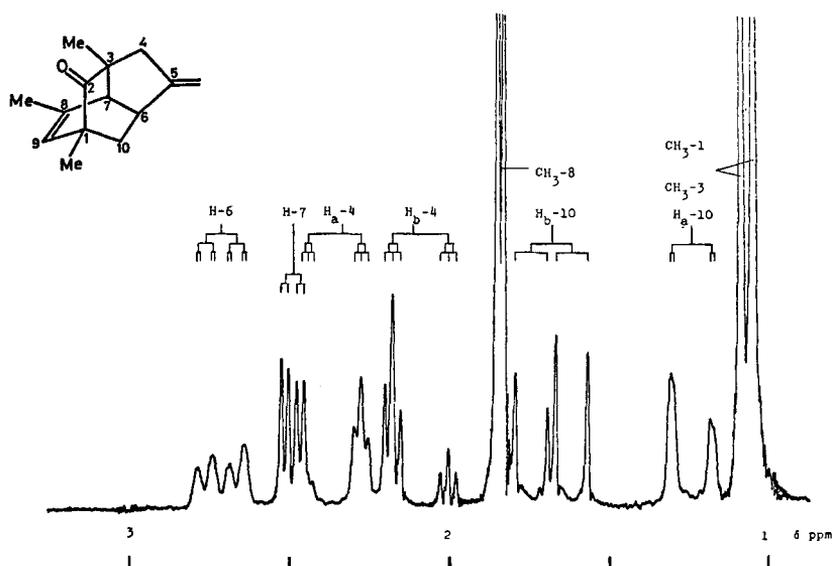
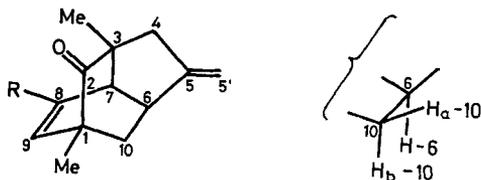


Fig. 1. Ausschnitt aus dem NMR.-Spektrum (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) von 5-Methylen-1,3,8-trimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**9**)

eine genaue Analyse durchzuführen, wobei eine Sequenz koppelnder Protonen erkennbar wurde, die sehr gut mit der erwarteten Folge H-4, H-6, H<sub>a</sub>-7, H<sub>b</sub>-7, H-8 übereinstimmte. Die dabei ermittelten Kopplungskonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit berechneten Werten:  $J_{6,7b} =$  sehr klein (ber. 0 Hz),  $J_{6,7a} = 5,6$  Hz (ber. 6,5 Hz),  $J_{7a,8} =$  sehr klein (ber. 0 Hz),  $J_{7b,8} = 6,2$  Hz (ber. 6,5 Hz), (vgl. Tab. 7).

Die endgültigen Beweise für die angegebenen Strukturen basieren auf der Tatsache, dass die Twistanabkömmlinge **10** und **13** durch geeignete Operationen in Verbindungen mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie überführbar sein sollten, im Gegensatz zu **9**, **12** und **17**,

Tablle 6. NMR.-Spektren (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ )<sup>a</sup>) von 5-Methylen-1,3,8-trimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**9**) und 1,3-Dimethyl-8-methoxy-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**12**)



	R = CH <sub>3</sub> ( <b>9</b> )	R = OCH <sub>3</sub> ( <b>12</b> )		R = CH <sub>3</sub>	R = OCH <sub>3</sub>
H-9	5,52 ( <i>d</i> × <i>g</i> ) $J_{9,7} = 2,0$ $J_{9, \text{CH}_3-8} = 1,7$	4,50 ( <i>d</i> ) $J_{9,7} = 2,8$	H-7	2,48 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{7,6} = 4,8$	2,51 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{7,6} = 4,8$
H <sub>a</sub> -5' <sup>b</sup> )	4,88 ( <i>m</i> ) $J_{5'a,4a} = 2,5$ $J_{5'a,4b} = 2,0$	4,91 ( <i>m</i> ) $J_{5'a,4a} = 2,0$ $J_{5'a,4b} = 2,5$	H <sub>a</sub> -4; <sup>b</sup> )	2,45–1,95 ( <i>m</i> )	2,50–1,98 ( <i>m</i> )
H <sub>b</sub> -5' <sup>b</sup> )	4,66 ( <i>m</i> ) $J_{5'b,4a} = 2,5$ $J_{5'b,4b} = 2,0$	4,69 ( <i>m</i> ) $J_{5'b,4a} = 2,0$ $J_{5'b,4b} = 2,0$	H <sub>b</sub> -4	$J_{4a,4b} = 18,0$	$J_{4a,4b} = 18,0$
H-6	2,69 ( <i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{6,10b} = 10,0$ $J_{6,7} = 4,8$ $J_{6,10a} \neq 0$	2,81 ( <i>d</i> × <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{6,10b} = 10,0$ $J_{6,7} = 4,8$ $J_{6,10a} = 1,3$	R-8	1,82 ( <i>d</i> ) $J_{\text{CH}_3-8,9} = 1,7$	3,52 ( <i>s</i> )
			H <sub>b</sub> -10	1,67 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{10b,10a} = 12,4$ $J_{10b,6} = 10,0$	1,77 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{10b,10a} = 12,5$ $J_{10b,6} = 10,0$
			H <sub>a</sub> -10	1,22 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{10a,10b} = 12,4$ $J_{10a,6} \neq 0$	1,27 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) $J_{10a,10b} = 12,5$ $J_{10a,6} = 1,3$
			CH <sub>3</sub> -1; <sup>b</sup> )	1,08 ( <i>s</i> )	1,12 ( <i>s</i> )
			CH <sub>3</sub> -3	1,04 ( <i>s</i> )	1,09 ( <i>s</i> )

a) Vgl. <sup>a</sup>) bei Tab. 3.

b) Es wurde keine Zuordnung getroffen.

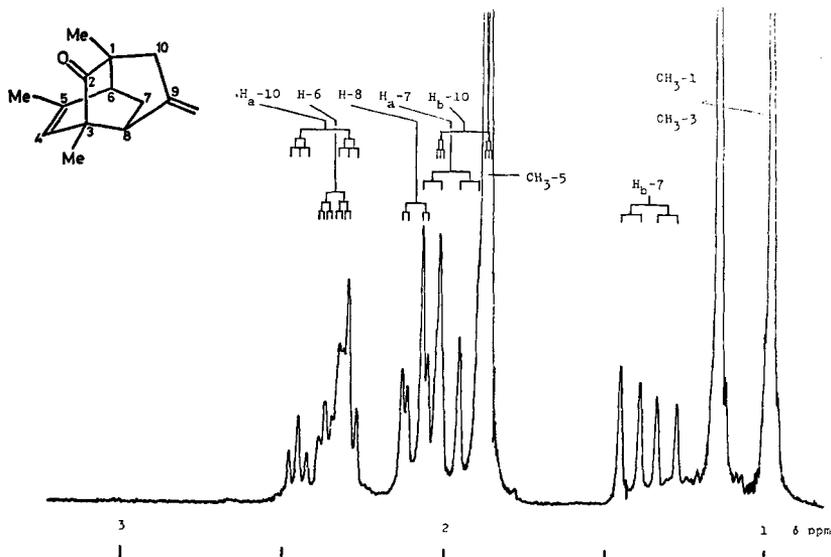
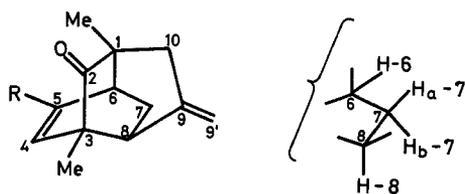


Fig. 2. Ausschnitt aus dem NMR.-Spektrum (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ) von 9-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-on (**10**)

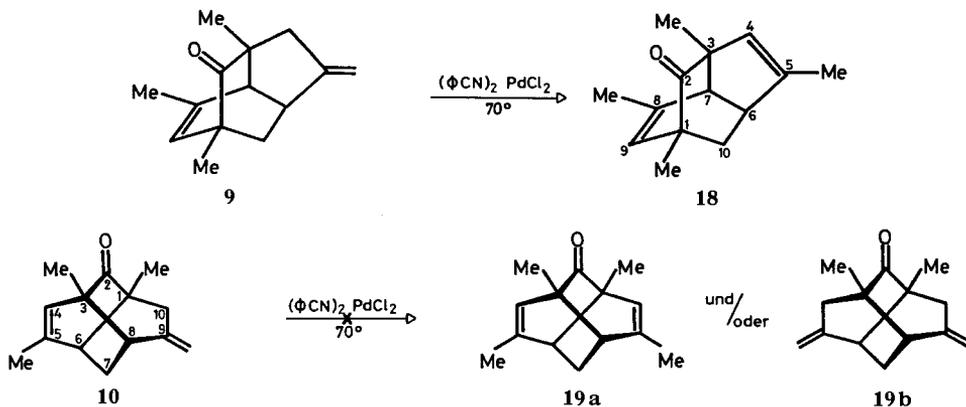
Tabelle 7. NMR.-Spektren (100 MHz, CCl<sub>4</sub>)<sup>a)</sup> von 5-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>β,8</sup>]-4-decen-2-on (**10**) und 1,3-Dimethyl-5-methoxy-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>β,8</sup>]-4-decen-2-on (**13**)


	R = CH <sub>3</sub> ( <b>10</b> )	R = OCH <sub>3</sub> ( <b>13</b> )	R = CH <sub>3</sub>	R = OCH <sub>3</sub>
H-4	5,18 ( <i>d</i> × <i>q</i> ) <i>J</i> <sub>4,6</sub> = 2,7 <i>J</i> <sub>4,CH<sub>3</sub>-5</sub> = 1,5	4,15 ( <i>d</i> ) <i>J</i> <sub>4,6</sub> = 2,9	H-8 2,12–1,84 ( <i>m</i> ) <i>J</i> <sub>8,7b</sub> = 6,2 <i>J</i> <sub>8,6</sub> = 1,6 <i>J</i> <sub>8,7a</sub> ≠ 0	
H <sub>a</sub> -9' b)	4,73 ( <i>m</i> ) <i>J</i> <sub>9'a,10a</sub> = 2,8 <i>J</i> <sub>9'a,10b</sub> = 1,4	4,72 ( <i>m</i> )	H <sub>a</sub> -7 <i>J</i> <sub>7a,7b</sub> = 11,5 <i>J</i> <sub>7a,6</sub> = 5,6 <i>J</i> <sub>7a,8</sub> ≠ 0	
H <sub>b</sub> -9' b)	4,58 ( <i>m</i> ) <i>J</i> <sub>9'b,10a</sub> = 2,5 <i>J</i> <sub>9'b,10b</sub> = 1,3	4,58 ( <i>m</i> )	H <sub>b</sub> -10 b) <i>J</i> <sub>10b,10a</sub> = 15,2	
H <sub>a</sub> -10 b)	2,46–2,24 ( <i>m</i> )	2,45–1,82 ( <i>m</i> )	R-5 1,86 ( <i>d</i> ) 3,49 ( <i>s</i> ) <i>J</i> <sub>CH<sub>3</sub>-5,4</sub> = 1,5	
H-6	<i>J</i> <sub>10a,10b</sub> = 15,2 <i>J</i> <sub>6,7a</sub> = 5,6 <i>J</i> <sub>6,8</sub> = 1,6 <i>J</i> <sub>6,7b</sub> ≠ 0		H <sub>b</sub> -7 1,36 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) 1,55 ( <i>d</i> × <i>d</i> ) <i>J</i> <sub>7b,7a</sub> = 11,5 <i>J</i> <sub>7b,7a</sub> = 11,5 <i>J</i> <sub>7b,8</sub> = 6,2 <i>J</i> <sub>7b,3</sub> = 6,0	
			CH <sub>3</sub> -1; b) 1,14 ( <i>s</i> ) 1,14 ( <i>s</i> ) CH <sub>3</sub> -3 0,98 ( <i>s</i> ) 0,98 ( <i>s</i> )	

a) Vgl. a) bei Tab. 3.

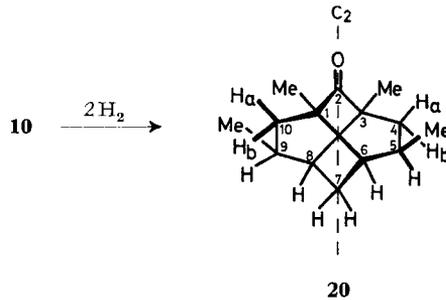
b) Es wurde keine Zuordnung getroffen.

von denen nur asymmetrische Derivate gebildet werden können. Isomerisierung von **9** mittels Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid (vgl. z.B. [9]) lieferte in guter Ausbeute ein Tetramethylderivat, dem aufgrund der im 100 MHz-NMR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) bei 1,83 ppm und 1,73 ppm erscheinenden Methylidublette (CH<sub>3</sub>-8 und CH<sub>3</sub>-5)

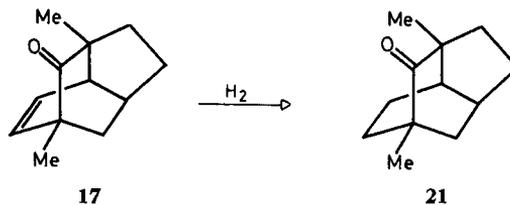


sowie der bei 1,10 ppm und 1,00 ppm zentrierten Methylsingulette ( $\text{CH}_3$ -1,  $\text{CH}_3$ -3) die asymmetrische Struktur **18** zugeordnet wurde. Versuche, **10** in gleicher Weise in die Twistanderivate **19a** und/oder **19b** umzuwandeln, schlugen fehl.

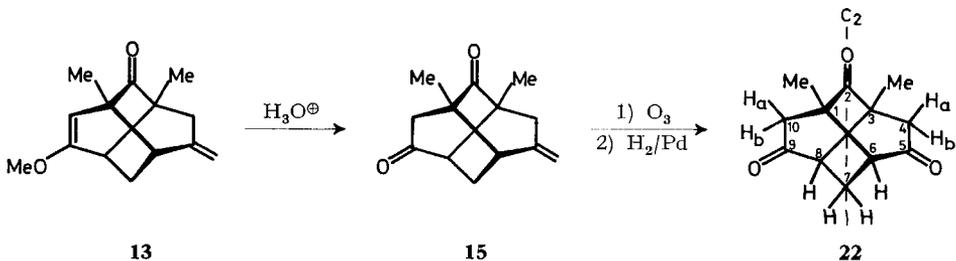
**10** konnte hingegen durch Hydrierung mit 2proz. Palladium auf Calciumcarbonat in Hexan in das Tetrahydroderivat **20** mit  $\text{C}_2$ -Symmetrie überführt werden. Die zwei äquivalenten Methylgruppen  $\text{CH}_3$ -1 und  $\text{CH}_3$ -3 dieser Verbindung erscheinen bei 1,03 ppm als Singulett, während die äquivalenten Methylgruppen an C(5) und C(9) bei 0,90 ppm ein Dublett mit  $J = 7,1$  Hz ergeben. Die *syn*-Stellung letzterer bezüglich der C(6)/C(1)- und der C(8)/C(3)-Brücke folgt aus der Kopplung  $J_{4b,5} = J_{10b,9} = 9,7$  Hz der bei 2,13 ppm erscheinenden Protonen  $\text{H}_b$ -4 und  $\text{H}_b$ -10 sowie der Kopplung  $J_{4a,5} = J_{10a,9} = 0$  der Protonen  $\text{H}_a$ -4 und  $\text{H}_a$ -10 bei 1,05 ppm.



Die Hydrierung von **17** mit 10proz. Palladium auf Kohle in Hexan lieferte ein Dimethylderivat, dem aufgrund der bei 1,12 ppm und 0,86 ppm absorbierenden Methylgruppen die asymmetrische Struktur **21** zuzuordnen ist.

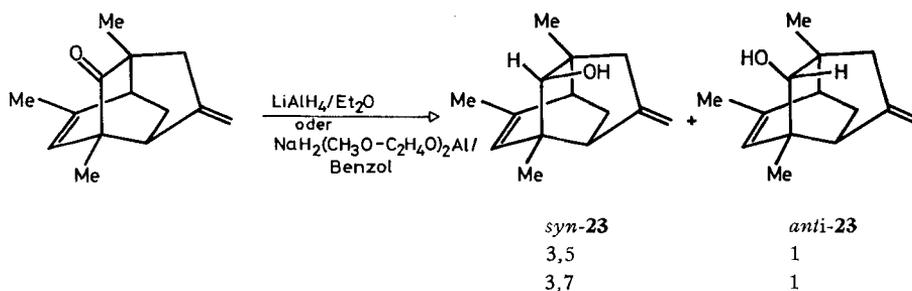


Das Keton **13** wurde durch Spaltung der Enolätherfunktion in das Diketon **15** überführt. Ozonolyse des letzteren lieferte in sehr guter Ausbeute ein Triketon, dem aufgrund des NMR.-Spektrums die Struktur **22** zugeordnet wird. Das sehr einfache

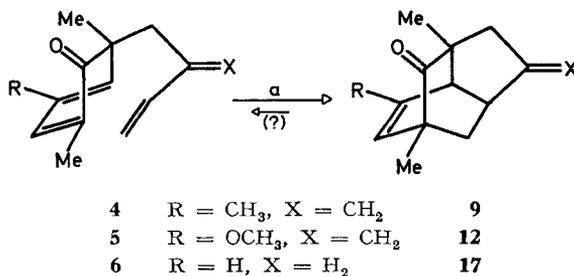


Spektrum zeigt die folgenden Signale: ein AB-System der äquivalenten Protonen an C(4) und C(10) mit Absorptionen bei 2,94 ppm und 2,15 ppm ( $J_{4a,4b} = J_{10a,10b} = 18$  Hz), ein schmales Multiplett der äquivalenten Protonen an C(6) und C(8) bei 2,72 ppm, ein schmales Multiplett der äquivalenten Protonen an C(7) bei 2,38 ppm sowie ein Singulett der äquivalenten Methylgruppen an C(1) und C(3) bei 1,15 ppm.

Reduktion von **10** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther ergab in sehr guter Ausbeute ein Gemisch der an C(2) epimeren Alkohole *syn*- und *anti*-**23** im Verhältnis 3,5:1. Die gleichen Alkohole im Verhältnis 3,7:1 wurden durch Umsetzen von **10** mit Natriumdihydro-bis(2-methoxyäthoxy)-aluminat in Benzol erhalten. Die Konfigurationszuordnung von *syn*- und *anti*-**23**, die durch Chromatographie an säurefreiem Kieselgel getrennt werden konnten, erfolgte durch Aufnahme der 60 MHz-NMR.-Spektrn unter Zusatz von Tris(dipivaloylmethanato)-europium(III) ( $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ) [10]. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, werden in *syn*-**23** die Protonen  $H_a$ -10 und  $H_b$ -10 sehr stark beeinflusst und nach tieferem Feld verschoben. Das Proton H-4 sowie die Methylgruppe an C(5), die auf dem der Hydroxylgruppe abgewandten Molekülteil liegen, erfahren jedoch nur eine geringe Verschiebung nach tieferem Feld, im Gegensatz zu *anti*-**23**, wo die chemischen Verschiebungen dieser Protonen infolge der Nähe der Hydroxylgruppe eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  zeigen.



Obwohl keine Versuche unternommen wurden, die Dienone **4**, **5** und **6** bei der Alkylierung der entsprechenden Phenole zu isolieren und in reiner Form zu erhitzen, beweist doch die Struktur der Ketone **9/10**, **12/13** und **17**, dass die tricyclischen Verbindungen durch intramolekulare *Diels-Alder*-Additionen in **4**, **5** und **6** entstanden sind. Es werden dabei zwei Wege beschriftet: Addition nach a führt zu **9**, **12** und **17**:



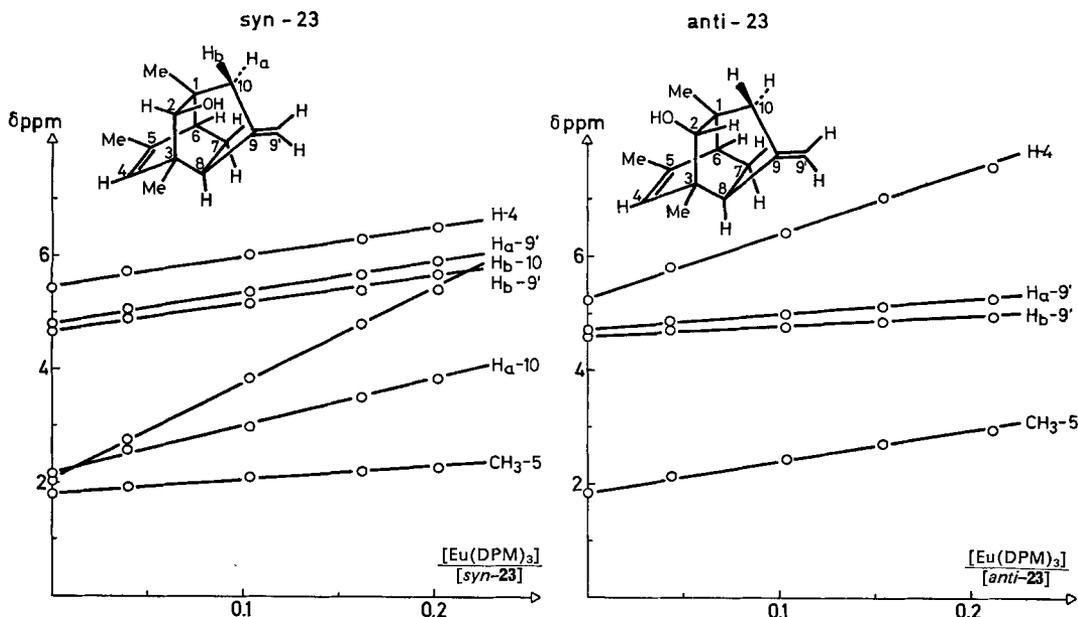
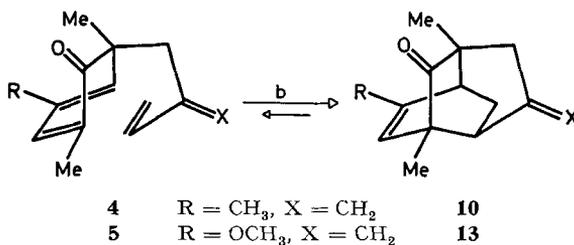


Fig. 3. Chemische Verschiebung der Protonen in *syn*- und *anti*-9-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo-[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-ol (*syn*- und *anti*-**23**) in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ .  
Konzentrationen [*syn*-**23**] = [*anti*-**23**] = 0,98 m in  $\text{CCl}_4$ .

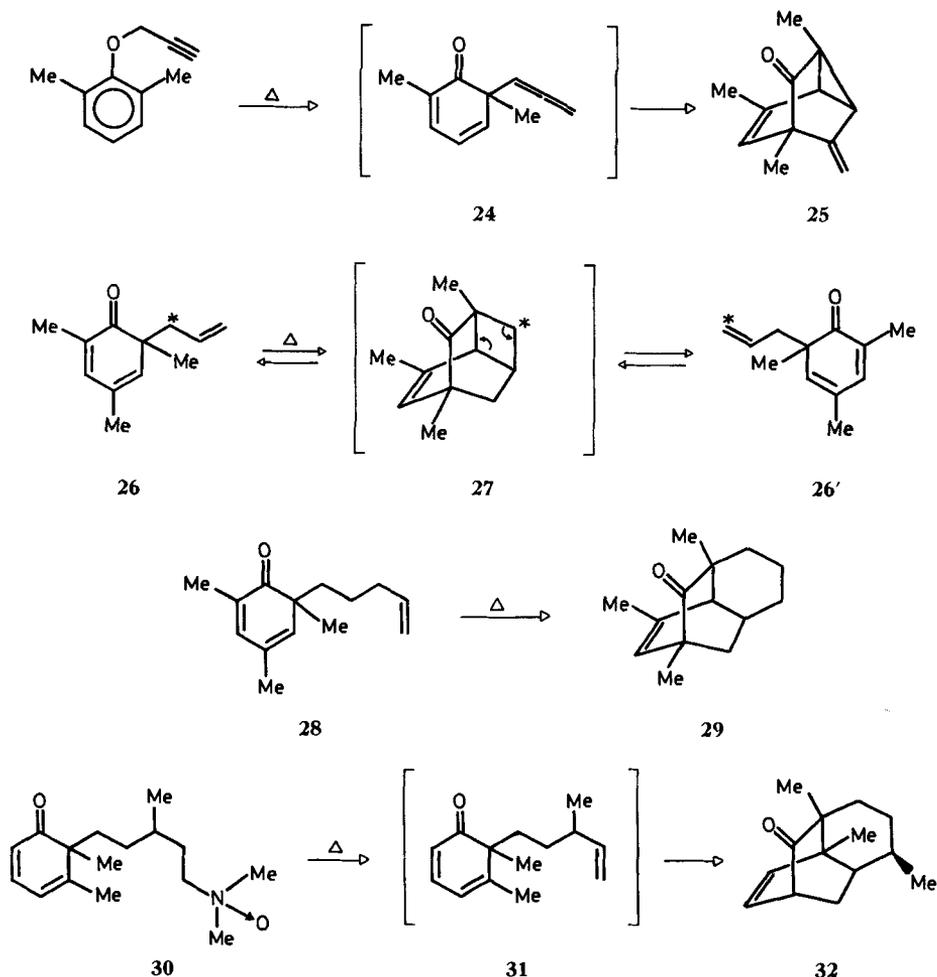
Addition nach b ergibt **10** und **13**:



Die Isomerisierung **10** → **9** beim längeren Erhitzen auf 176° zeigt, dass zumindest die Reaktion b reversibel ist, wobei aus **10** über das Dienon **4** zuletzt das thermodynamisch stabilere **9** entsteht. Für die bei niedriger Temperatur begünstigte Bildung von **10** und **13** scheint ein kinetischer Effekt verantwortlich zu sein; Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass im Übergangszustand der Reaktion b die Konjugation im Diensystem der Seitenkette weitgehend erhalten bleibt, während der Übergangszustand der Reaktion a eine starke Verdrehung des Diensystems erfordert. Das Dienon **6**, bei dem dieser Effekt nicht auftreten kann, reagiert nach a; ein Produkt, das der «überkreuzten» Bildungsweise b entsprechen hätte, wurde jedenfalls nicht gefunden.

Beispiele für intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen von 6-Alkenyl-6-methylcyclohexa-2,4-dien-1-onen sind schon seit längerer Zeit bekannt. So ergibt das durch

thermische [3s, 3s]-sigmatrope Umlagerung von 2,6-Dimethyl-phenyl-propargyl-äther intermediär entstehende Dienon **24** das tricyclische Keton **25** [11]. Von 6-Allyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on konnten bisher noch keine intramolekularen *Diels-Alder*-Additionsprodukte gefasst werden; die Reaktionsfolge **26** → **27** → **26'** wurde aber als Ursache der beim längeren Erhitzen von Mesitylallyläther auftretenden *o,o'*-Umlagerung postuliert [12]. Als weitere Beispiele seien die Herstellung des Ketons **29** genannt, das bei der Alkylierung des Natriumsalzes von Mesityl mit Pent-4-enylbromid in siedendem Benzol via das Dienon **28** erhalten worden ist [2], sowie die Synthese von Norseychellanon **32** durch Pyrolyse des N-Oxids **30**, wobei intermediär das Dienon **31** auftritt [13].



Interessanterweise konnte in keinem der beschriebenen Fälle ein Produkt beobachtet werden, das durch «überkreuzte» Addition der dienophilen Seitenkette an das Dienonsystem hätte entstehen können. Die Anwesenheit einer Seitenkette mit

konjugierten Doppelbindungen begünstigt hingegen diesen Additionsmodus, womit ein neuer Zugang zu Twistan- oder Homotwistan-Derivaten (vgl. [2]) ermöglicht wird.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern Dr. *R. Wagner* und dipl. chem. *R. Hollenstein* für die Durchführung der NMR.-Analysen bestens. Die vorliegende Arbeit wurde in verdankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds* unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Bestimmung der Smp. auf dem *Mettler* FP-2-Gerät. – UV.-Spektren in Hexan oder 95proz. Feinsprit; Angaben in nm ( $\epsilon$ ). – IR.-Spektren als Film, in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CS}_2$ ; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR.-Spektren in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 60 oder 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *m* = Multiplett. Angegeben werden die beobachteten Kopplungskonstanten. Bei Entkopplungsexperimenten Angabe des Einstrahlungsortes in ppm  $\rightarrow$  beobachtete Region (ppm, neue Multiplizität). Bei INDOR-Experimenten Angabe des Einstrahlungsortes in ppm  $\rightarrow$  positive (+), negative (–) INDOR-Signale (ppm). Massenspektren (MS.) an einem *CEC-21-110B*-Gerät bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%). – Abdampfoperationen mit Rotationsverdampfer bei 20–40°/12 Torr. – Destillation kleiner Substanzmengen im Kugelrohr (Luftbad). – Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoff destilliert. – Analytische Dünnschichtchromatogramme an Kieselgel  $\text{HF}_{254}$  (*Merck*); Sprühreagens: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung. – Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an den *C. Erba* Geräten *Fractovap D* (FID) und *Fractovap GI* (FID) unter Verwendung der folgenden Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [14]: 26 m  $\times$  0,33 mm, beladen mit F-50, 22 m  $\times$  0,35 mm, beladen mit 4,5% XE-60 und 1,5% Emulphor, 25 m  $\times$  0,39 mm, beladen mit Emulphor; Trägergas Wasserstoff. Bei Gemischen sind die Komponenten nach zunehmender Retentionszeit angeordnet. Die quantitative Auswertung erfolgte mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). – Analytische thermische Umlagerungen wurden im Hochvakuum ( $10^{-2}$  Torr) in Pyrexbombenröhrchen, die ausgedämpft und mit bidestilliertem Wasser gespült worden waren, vorgenommen. Die Temperaturkonstanz im Bombenofen betrug  $\pm 0,5^\circ$ .

**1. 2-Bromomethyl-buta-1,3-dien (7).** – 1.1. *3-Bromomethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxyd*: 100 g 3-Methyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxyd (0,76 Mol), 135 g N-Bromsuccinimid (0,76 Mol) und 10 g Dibenzoylperoxid wurden nach den Angaben der Literatur [4a] in 1,15 l trockenem Chloroform umgesetzt. Man erhielt 77,3 g (48%) Rohprodukt vom Smp. 77–83°. NMR. (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,15 (schmales *m*, H-4), 4,10 (br. *s*; 2 Methylen-H), 4,90 (schmales *m*; 4 Methylen-H).

1.2. *Pyrolyse* (vgl. [4b]): 37,5 g des rohen Bromids wurden bei 160–170°/12 Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde anschliessend bei 50–56°/65 Torr destilliert und ergab 15,25 g (58%) reines 2-Bromomethyl-buta-1,3-dien (7). NMR. (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 6,60–6,05 (*d*  $\times$  *d*, *J*<sub>trans 3,4</sub> = 17 Hz, *J*<sub>cis 3,4</sub> = 11 Hz; H-3), 5,60–5,05 (*m*; 4 endständige Vinyl-H), 4,05 (*s*; 2 Methylen-H).

**2. Alkylierung von Mesitol.** – 12,0 g einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 0,25 FG. Natriumhydrid) wurden durch Waschen mit trockenem Benzol vom Mineralöl befreit und in 100 ml Benzol aufgeschlämmt. Nun versetzte man langsam mit einer Lösung von 32,5 g Mesitol (0,239 Mol) in 250 ml trockenem Benzol. Nach einer Std., als die heftige Reaktion beendet war, gab man 10,0 g **7** (0,068 Mol) in einem Guss zu und führte den Ansatz über Nacht bei 50° in Stickstoffatmosphäre. Hierauf kochte man 24 Std. am Rückfluss. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 500 ml Wasser und nahm in 5mal 200 ml Pentan auf. Die organische Phase wurde mit total 300 ml 10proz. Natronlauge sowie mit 200 ml *Claisenlauge* gewaschen, mit Wasser neutralgewaschen, getrocknet und eingengt. Nach der Destillation im Kugelrohr bei 60–80°/0,02 Torr erhielt man 10,41 g eines schwach gelblichen Öls, das im GC. das folgende Produkteverhältnis erkennen liess: 17,9% *5-Methylen-1,3,8-trimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>8,7</sup>]-8-decen-2-on* (**9**), entsprechend einer Ausbeute von 14% bez. auf eingesetztes **7**, 62,4% *9-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>8,8</sup>]-4-decen-2-on* (**10**), entsprechend 47%, und 10,5% *2-Methylen-3-butenyl-mesityläther* (**8**), entsprechend 8%. Nach Stehen über Nacht bei –18° kristallisierte der grösste Teil des entstandenen **10** aus. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei –18° erhielt man 4,78 g (35%) reines (> 99,5%) **10**. Durch Chromatographie der Mutterlauge an 200 g Kieselgel

mit Methylchlorid wurde der zuerst eluierte Äther **8** vollständig abgetrennt und im Kugelrohr bei 65°/0,02 Torr destilliert. Die verbleibenden Produkte wurden mit Äther aus der Säule gewaschen, das Eluat eingedampft, und zur Entfernung der noch in sehr geringer Menge vorhandenen Dienone in 100 ml Benzol in Gegenwart von 7,5 g Kieselgel über Nacht am Rückfluss gekocht. Das dabei entstandene phenolische Produkt wurde durch Ausschütteln mit *Claisenlauge* entfernt. Nachdem man mit Wasser neutralgewaschen hatte, trocknete man über Natriumsulfat, dampfte ein und chromatographierte den Rückstand an 200 g Kieselgel mit Pentan/2% Äther. Man erhielt 1,61 g **9** (12%) sowie weitere 1,26 g **10** (9%, Gesamtausbeute an **10**: 44%).

2.1. *2-Methylen-3-butenyl-mesitylläther (8)*: Ausbeute nach Destillation im Kugelrohr bei 65°/0,02 Torr 955 mg (7%) farbloses Öl. UV. (95proz. Feinsprit),  $\lambda_{\max}$ : 229 (8460), 269 (569), 277 (573). IR. (Film): 1600 (Aromat), 1225, 1150 (C—O), 1020, 1000, 990, 905 (konj. Dien). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,68 (s, 2 arom. H), 6,35 ( $d \times d$ ,  $J_{\text{trans } 3,4} = 18$  Hz,  $J_{\text{cis } 3,4} = 11$  Hz; H-3), 5,49 (s mit Feinstruktur; 1H an C(2')), 5,17 (s mit Feinstruktur; 1H an C(2')), 5,13 ( $d$ ,  $J_{\text{trans } 4,3} = 18$  Hz; 1H an C(4)), 5,01 ( $d$ ,  $J_{\text{cis } 4,3} = 11$  Hz, 1H an C(4)), 4,35 (s mit Feinstruktur; H<sub>2</sub>-1), 2,18 (s; 3 arom. Methylgruppen). MS. ( $m/e$ ): 202 ( $M^+$ , 30%), 135 ( $M-67$ , 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,32 H 9,06%

2.2. *5-Methylen-1,3,8-trimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (9)*: Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 55–65°/0,01 Torr 1,61 g (12%), campherartig riechendes Produkt mit Smp. 34–37°. Eine Probe wurde zweimal aus Pentan bei –18° umkristallisiert: Smp. 39,2–39,8°. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\max}$ : 219 (2570), 295 (181), 304 (174), 315 (109, Sch.). IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1721 (C=O), 1660, 1655 (C=C), 885 (C=CH<sub>2</sub>). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 5,52 (schmales  $m$ ,  $J_{9,7} = 2,0$  Hz,  $J_{9,\text{CH}_3-8} = 1,7$  Hz; H-9), 4,88 (schmales  $m$ ,  $J_{5a,4a} = 2,5$  Hz,  $J_{5a,4b} = 2,0$  Hz; H<sub>a</sub>-5'), 4,66 (schmales  $m$ ,  $J_{5b,4a} = 2,5$  Hz,  $J_{5b,4b} = 2,0$  Hz; H<sub>b</sub>-5'), 2,69 ( $d \times d$  mit Linienverbreiterung,  $J_{6,10b} = 10,0$  Hz,  $J_{6,7} = 4,8$  Hz,  $J_{6,10a} \neq 0$ ; H-6), 2,48 ( $d \times d$ ,  $J_{7,6} = 4,8$  Hz,  $J_{7,9} = 2,0$  Hz; H-7), 2,45–1,95 (ABXY-System), AB-Teil,  $J_{4a,4b} = 18,0$  Hz,  $J_{4a,5a} = 2,5$  Hz,  $J_{4a,5b} = 2,5$  Hz,  $J_{4b,5a} = 2,0$  Hz,  $J_{4b,5b} = 2,0$  Hz; H<sub>a</sub>-4 und H<sub>b</sub>-4), 1,82 ( $d$ ,  $J_{\text{CH}_3-8,9} = 1,7$  Hz; CH<sub>3</sub>-8), 1,78–1,56 ( $d \times d$ ,  $J_{10b,10a} = 12,4$  Hz,  $J_{10b,6} = 10,0$  Hz; H<sub>b</sub>-10), 1,24 ( $d$  mit Linienverbreiterung,  $J_{10a,10b} = 12,4$  Hz,  $J_{10a,6} \neq 0$ ; H<sub>a</sub>-10), 1,08 und 1,04 (je ein  $s$ ; CH<sub>3</sub>-1 und CH<sub>3</sub>-3). Entkopplungen: 5,52 → 2,48 ( $d$ +1,82 ( $s$ ); 2,48+1,82 → 5,52 ( $s$ ); 4,88 → 2,45–2,22 ( $d \times d$ ) und 2,22–1,95 ( $d \times d$ ); 4,66 → 2,45–2,22 ( $d \times d$ ) und 2,22–1,95 ( $d \times d$ ); 2,69 → 1,67 ( $d$ ) und 1,24 (Verschärfung). INDOR-Experimente: 2,52 → –2,78, +2,73, –2,68, +2,63; 1,57 → +2,78, +2,73, –2,68, –2,63 und +1,30, –1,18. MS. ( $m/e$ ): 202 ( $M^+$ , 25%), 174 ( $M-28$ , 20%), 159 ( $M-43$ , 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,21 H 9,00%

2.3. *9-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-on (10)*: Gesamtausbeute 6,04 g (44%), campherartig riechendes Produkt mit Smp. 64–65°. Die analytische Probe (Smp. 65,1–65,4°) erhielt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan bei –18°. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\max}$ : 220 (2460), 291 (349). IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1730 (C=O), 1655 (C=C), 890 (C=CH<sub>2</sub>). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 5,18 (schmales  $m$ ,  $J_{4,6} = 2,7$  Hz,  $J_{4,\text{CH}_3-5} = 1,5$  Hz; H-4), 4,73 (schmales  $m$ ,  $J_{9a,10a} = 2,8$  Hz,  $J_{9a,10b} = 1,4$  Hz,  $J_{9a,9b} = 1,3$  Hz; H<sub>a</sub>-9'), 4,58 (schmales  $m$ ,  $J_{9b,10a} = 2,5$  Hz,  $J_{9b,10b} = 1,3$  Hz,  $J_{9b,9a} = 1,3$  Hz; H<sub>b</sub>-9'), 2,46–2,24 ( $m$  der sich überlagernden H<sub>a</sub>-10 und H-6;  $J_{10a,10b} = 15,2$  Hz,  $J_{10a,9a} = 2,8$  Hz,  $J_{10a,9b} = 2,5$  Hz;  $J_{6,7a} = 5,6$  Hz,  $J_{6,4} = 2,7$  Hz,  $J_{6,8} = 1,6$  Hz,  $J_{6,7b} \neq 0$ ), 2,12–1,84 ( $m$  der sich überlagernden Signale von H-8; H<sub>a</sub>-7 und H<sub>b</sub>-10;  $J_{7b} = 6,2$  Hz,  $J_{8,6} = 1,6$  Hz;  $J_{7a,7b} = 11,5$  Hz,  $J_{7a,6} = 5,6$  Hz;  $J_{10b,10a} = 15,2$  Hz,  $J_{10b,9a} = 1,4$  Hz,  $J_{10b,9b} = 1,3$  Hz), 1,86 ( $d$ ,  $J_{\text{CH}_3-5,4} = 1,5$  Hz; CH<sub>3</sub>-5), 1,46–1,26 ( $d \times d$ ,  $J_{7b,7a} = 11,5$  Hz,  $J_{7b,6} = 6,2$  Hz; H<sub>b</sub>-7), 1,14 und 0,98 (je ein  $s$ ; CH<sub>3</sub>-1 und CH<sub>3</sub>-3). Entkopplungen: 5,18 → 2,38–2,24 (Veränderung) und 1,86 ( $s$ ); 2,31 und 1,86 → 5,18 ( $s$ ); 4,73 → 2,43 ( $d \times d$ ) und 2,38–2,24 (Veränderung) und 2,12–1,84 (Veränderung); 4,58 → 2,43 ( $d \times d$ ) und 2,38–2,24 (Veränderung) und 2,12–1,84 (Veränderung). INDOR-Experimente: 2,46 → –2,03, –1,88 (H<sub>b</sub>-10); 2,41 → –2,01, +1,85 (H<sub>b</sub>-10); 2,37 → –2,12, +2,10, –2,05, +2,03 (H-8) und –2,05, +2,00, –1,95, +1,89 (H<sub>a</sub>-7); 2,12 → –2,37, +2,35, –2,34, +2,32, –2,31, +2,29, –2,28, +2,27 (H-6) und –1,45, +1,39, –1,33, +2,27 (H<sub>b</sub>-7); 1,45 → –2,21, –2,10, +2,05, +2,03 (H-8) und –2,06, –2,01, +1,95, +1,89 (H<sub>a</sub>-7). MS. ( $m/e$ ): 202 ( $M^+$ , 51%), 187 ( $M-15$ , 22%), 174 ( $M-28$ , 30%), 159 ( $M-43$ , 87%), 39 ( $M-143$ , 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,90 H 9,22%

**3. 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenol.** – 50,0 g 2,6-Dimethyl-hydrochinon wurden in 500 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit 50 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach beendeter Zugabe kochte man eine Std. unter Rückfluss und goss die abgekühlte Lösung auf 500 g Eis. Man nahm in 4mal 200 ml Äther auf, wusch mit Wasser und ges. Kochsalzlösung und trocknete anschliessend über Natriumsulfat. Nach dem Eindampfen erhielt man 52,2 g (95%) leicht gelblich gefärbter Kristalle vom Smp. 76–77° (Lit. Smp. 77–78,5°, [5]). IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3600 (O–H). NMR. (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,50 (s; 2 arom. H), 4,95 (s; O–H), 3,79 (s; O– $\text{CH}_3$ ), 2,25 (s; 2 arom. Methylgruppen).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (152,19) Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 71,28 H 8,10%

**4. Alkylierung von 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenol.** – Der Ansatz von 1,65 g mit Benzol gewaschener 50proz. Natriumhydrid-Dispersion (entsprechend 0,0344 FG. Natriumhydrid), 5,0 g 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenol (32,9 mMol) und 4,0 g (27,2 mMol) wurde 36 Std. in 80 ml trockenem Benzol unter Rückfluss gekocht. Danach wurde wie unter 2. aufgearbeitet. Nach dem Eindampfen erhielt man 4,35 g eines Gemisches, das im GC. drei Produkte, nämlich 1,3-Dimethyl-8-methoxy-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**12**), 1,3-Dimethyl-5-methoxy-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-5-decen-2-on (**13**) und 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenyl-(2-methylen-3-butenyl)-äther (**11**) im Verhältnis 18:54:26 erkennen liess. Beim Versuch, durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid den Äther **11** abzutrennen, erfolgte eine teilweise Spaltung der Enolätherfunktion in **12** und **13**. Die Produkte wurden daher mittels Äther aus der Säule gewaschen, eingedampft, in 100 ml Äther und 50 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 30 ml 2N Schwefelsäure über Nacht gerührt. Nach dem Neutralisieren, Trocknen und Eindampfen chromatographierte man an 80 g Kieselgel mit Pentan/5% Äther bis zur vollständigen Elution von **11**; das Gemisch der Diketone 1,3-Dimethyl-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]decan-2,8-dion (**14**) und 1,3-Dimethyl-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]decan-2,5-dion (**15**) eluierte man anschliessend mit Äther. Aus dem Gemisch der letzteren, das laut GC. **14** und **15** im Verhältnis 1:3 enthielt, konnte durch mehrmaliges Kristallisieren aus Pentan/Äther 1:1 bei –18° insgesamt 1,96 g **15** (35%) in 99% Reinheit abgetrennt werden. Durch Chromatographie der Mutterlaugen an 60 g Kieselgel mit Pentan/20% Äther erhielt man nach Destillation im Kugelrohr bei 70°/0,02 Torr 503 mg (9%) des zuerst eluiereten öligen **14**.

4.1. 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenyl-(2-methylen-3-butenyl)-äther (**11**): Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 70°/0,02 mm 1,36 g (22%) farbloses Öl. UV. (95proz. Feinsprit),  $\lambda_{\text{max}}$ : 221 (21500), 280 (2130). IR. (Film): 1606, 1595 (Aromat), 1205, 1150 (C–O), 1013, 1000, 902 (konj. Dien). NMR. (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 6,50–6,21 ( $d \times d$ ,  $J_{\text{trans}3,4} = 18$  Hz,  $J_{\text{cis}3,4} = 11$  Hz; H–3'), 6,41 (s; 2 arom. H), 5,48 (s mit Feinstruktur; 1 Vinyl-H), 5,26–4,92 (m; 3 Vinyl-H), 4,32 (s mit Feinstruktur; H<sub>2</sub>–1), 3,61 (s; O– $\text{CH}_3$ ), 2,18 (s; 2 arom.  $\text{CH}_3$ ). MS. ( $m/e$ ): 218 ( $M^+$ , 13%), 151 ( $M-66$ , 100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,96 H 8,28%

4.2. 1,3-Dimethyl-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]decan-2,8-dion (**14**): Ausbeute 503 mg (9,1%) farbloses Öl. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\text{max}}$ : 212 (2080), 288 (89). IR. (Film): 1720 (C=O). NMR. (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4,78 (schmales *m*; H<sub>a</sub>–5'), 4,60 (schmales *m*; H<sub>b</sub>–5'), 2,75–1,00 (*m*; 8H), 0,99 und 0,82 (je ein *s*;  $\text{CH}_3$ –1 und  $\text{CH}_3$ –3). MS. ( $m/e$ ): 204 ( $M^+$ , 26%), 93 ( $M-101$ , 100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (204,26) Ber. C 76,44 H 7,90% Gef. C 76,54 H 8,13%

4.3. 1,3-Dimethyl-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]decan-2,5-dion (**15**): Ausbeute 1,96 g (35%) farblose Kristalle mit Smp. 80–81°. Die analytische Probe gewann man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan/Äther 1:1 bei –18°. Smp. 81,4–81,8°. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\text{max}}$ : 212 (2040), 294 (40). IR. ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ): 1741, 1732 (C=O). NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4,91 (schmales *m*; H<sub>a</sub>–9'), 4,78 (schmales *m*; H<sub>b</sub>–9'), 2,92–1,92 (*m*; 8H), 1,10 und 1,08 (je ein *s*;  $\text{CH}_3$ –1 und  $\text{CH}_3$ –3). MS. ( $m/e$ ): 204 ( $M^+$  100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (204,26) Ber. C 76,44 H 7,90% Gef. C 76,44 H 7,73%

**5. 1,3-Dimethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**17**).** – 2,16 g einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 0,045 FG. Natriumhydrid) wurden mit trockenem Benzol gewaschen und in 25 ml trockenem Toluol aufgeschlämmt. Man gab langsam eine Lösung von 5,5 g 2,6-Dimethylphenol (45 mMol) in 30 ml Toluol zu und versetzte, nachdem die heftige Reaktion beendet war, mit 5,05 g 4-Brom-1-buten (37,5 mMol). Nach Zugabe von 625 mg Hexamethyl-

benzol (als internem Standard) erhitze man am Rückfluss. Nach 11 Tagen, als die gas-chromatographische Untersuchung keinen Produktzuwachs mehr erkennen liess, wurde das abgekühlte Reaktionsgut mit Wasser versetzt. Man nahm mit 3mal 75 ml Pentan auf, zog die organische Phase mit 10proz. Natronlauge und anschliessend mit *Claisenlauge* aus, wusch mit Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Einengen des Extraktes wurde im Kugelrohr bei 50–60°/0,01 Torr destilliert. Man erhielt 3,8 g eines Produktes, das im GC. zwei Substanzen im Verhältnis 1:5,5 erkennen liess. Dem Hauptprodukt wurde auf Grund des NMR.-Spektrums der Mischung (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,85 (*s*; 2 arom. H), 6,35–5,50 (*m*; H–3), 5,30–4,90 (*m*; 2 endständige Vinyl-H), 3,75 (*t*, *J* = 6,8 Hz; 2H an C(1)), 2,70–2,25 (*m*; 2H an C(2)), 2,24 (*s*; 2 arom. CH<sub>3</sub>) die Struktur des 3-Butenyl-(2,6-dimethyl-phenyl)-äther (**16**) zugeordnet. Das zweite Produkt wurde durch zweimalige Chromatographie an je 100 g Kieselgel (Elution mit Methylchlorid) und Destillation im Kugelrohr bei 50–60°/0,01 Torr in reiner Form erhalten. Ausbeute 556 mg (8%) eines farblosen, campherartig riechenden Öls. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\max}$ : 216 (1850), 295 (138), 304 (138), 315 (87). IR. (Film): 1717 (C=O). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 6,20 (*d* × *d*, *J*<sub>8,9</sub> = 8,0 Hz, *J*<sub>8,7</sub> = 6,4 Hz; H–8), 5,84 (*d* × *d*, *J*<sub>9,8</sub> = 8,0 Hz, *J*<sub>9,7</sub> = 2,0 Hz; H–9), 2,57 (*d* × *d* × *d*, *J*<sub>7,8</sub> = 6,4 Hz, *J*<sub>7,6</sub> = 4,4 Hz, *J*<sub>7,9</sub> = 2,0 Hz; H–7), 2,38–2,10 (*m*; H–6), 2,10–1,30 (*m*; H<sub>a</sub>–4, H<sub>b</sub>–4, H<sub>a</sub>–5, H<sub>b</sub>–5, H<sub>a</sub>–10, H<sub>b</sub>–10), 1,12 und 1,01 (je ein *s*; CH<sub>3</sub>–1 und CH<sub>3</sub>–3). MS. (*m/e*): 176 (*M*<sup>+</sup>, 33%), 148 (*M*–28, 50%), 133 (*M*–43, 31%), 106 (*M*–70, 100%).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,53 H 9,11%

**6. Thermische Umlagerung von 2-Methylen-3-butenyl-mesityläther (8).** – Proben von **8** wurden als 2,5proz. Lösung in Decan, N,N-Diäthylanilin und Sulfolan bei 155° bzw. 171° in Pyrexbömbchen erhitzt. Die mit Hexamethylbenzol als internem Standard gas-chromatographisch ermittelten Ausbeuten sind in den Tab. 1 bzw. 2 zusammengefasst.

**7. Thermische Umlagerung von 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenyl-(2-methylen-3-butenyl)-äther (11).** – 1,173 g **11** wurden zusammen mit 292 mg Hexamethylbenzol (als internem Standard) in 65 ml Decan (Sdp. 174°) unter Rückfluss erhitzt. Proben nach 1, 2, 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 9<sup>1</sup>/<sub>2</sub> und 12 Std. ergaben für das Verschwinden von **11** eine Geschwindigkeit 1. Ordnung mit *k* = (3,73 ± 0,04) 10<sup>-1</sup> Std.<sup>-1</sup>, Halbwertszeit 1,86 Std. Für das Verhältnis 13:12 wurden dabei die folgenden Werte bestimmt: 1,58, 1,55, 1,54, 1,50, 1,47, 1,45, 1,43. Nach 12stdg. Erhitzen liess sich im GC. neben 1,1% **11** und 12,0% 2,6-Dimethyl-4-methoxy-phenol 28,0% **12** sowie 40,2% **13** erkennen. Die erkaltete Lösung versetzte man mit 100 ml Pentan, schüttelte mit 10proz. Natronlauge und anschliessend mit *Claisenlauge* aus, wusch mit Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Man dampfte am Rotationsverdampfer das Pentan ab und gab die verbleibende Decanlösung auf eine Säule mit 90 g säurefreiem Kieselgel. Man eluierte mit Pentan, bis das Decan vollständig herausgewaschen war und chromatographierte anschliessend mit Pentan/3% Äther. Nachdem geringe Mengen **11** eluiert waren, ergaben die nächsten Fraktionen nach Vereinigung und Destillation im Kugelrohr bei 70°/0,02 Torr 287 mg (25%) 1,3-Dimethyl-8-methoxy-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (**12**); aus den späteren Fraktionen liessen sich insgesamt 376 mg (32%) 1,3-Dimethyl-5-methoxy-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-5-decen-2-on (**13**) gewinnen.

**7.1. 1,3-Dimethyl-8-methoxy-5-methylen-tricyclo[4,3,1,0<sup>3,7</sup>]-8-decen-2-on (12):** Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 70°/0,02 Torr 287 mg (25%), farbloses Öl. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\max}$ : 220 (3450), 297 (226), 304 (234), 315 (156, Sch.). IR. (Film): 1718 (C=O), 1637 (C=C), 1232, 1126 (C–O). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 4,91 (schmales *m*; *J*<sub>5'a,4'b</sub> = 2,5 Hz, *J*<sub>5'a,4'a</sub> = 2,0 Hz; H<sub>a</sub>–5'), 4,69 (schmales *m*, *J*<sub>5'b,4'b</sub> = 2,0 Hz, *J*<sub>5'b,4'a</sub> = 2,0 Hz; H<sub>b</sub>–5'), 4,50 (*d*, *J*<sub>9,7</sub> = 2,8 Hz; H–9), 3,52 (*s*; CH<sub>3</sub>O–8), 2,92–2,70 (*m*, *J*<sub>6,10'b</sub> = 10,0 Hz, *J*<sub>6,7</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>6,10'a</sub> = 1,3 Hz, *J*<sub>4,6</sub> ≠ 0; H–6), 2,51 (*d* × *d*, *J*<sub>7,6</sub> = 4,8 Hz, *J*<sub>7,9</sub> = 2,8 Hz; H–7), 2,50–1,98 (ABXY-System, AB-Teil, *J*<sub>4'a,4'b</sub> = 18 Hz, *J*<sub>4'a,5'a</sub> = 2,0 Hz, *J*<sub>4'a,5'b</sub> = 2,0 Hz, *J*<sub>4'b,5'a</sub> = 2,5 Hz, *J*<sub>4'b,5'b</sub> = 2,0 Hz; H<sub>a</sub>–4 und H<sub>b</sub>–4), 1,90–1,65 (*d* × *d*, *J*<sub>10'b,10'a</sub> = 12,5 Hz, *J*<sub>10'b,6</sub> = 10,0 Hz; H<sub>b</sub>–10), 1,35–1,20 (*d* × *d*, *J*<sub>10'a,10'b</sub> = 12,5 Hz, *J*<sub>10'a,6</sub> = 1,3 Hz; H<sub>a</sub>–10), 1,12 und 1,09 (je ein *s*; CH<sub>3</sub>–1 und CH<sub>3</sub>–3). Entkopplungen: 4,91 → 2,50–2,24 (*d* × *d*) und 2,24–1,98 (*d* × *d*); 4,69 → 2,50–2,24 (*d* × *d*) und 2,24–1,98 (*d* × *d*); 4,91 + 4,69 → 2,50–2,24 (*d*) und 2,24–1,98 (*d*). INDOR-Experimente: 2,90 → –2,56, –2,53, +2,51, +2,48 und –1,76, +1,66 und +135, –1,22; 1,88 → –1,35, +1,22. MS. (*m/e*): 218 (*M*<sup>+</sup>, 25%), 190 (*M*–28, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,30 H 8,24%

7.2. 1,3-Dimethyl-5-methoxy-9-methylen-tricyclo[4,4,0,0<sup>8,8</sup>]-5-decen-2-on (**13**): Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 70°/0,02 Torr 376 mg (32%); farbloses Öl, das nach einigem Stehen erstarrte. Die analytische Probe gewann man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan bei -18°: Smp. 65,0–65,7°. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\text{max}}$ : 213 (4620), 291 (409). IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1726 (C=O), 1620 (C=C), 1219, 1120 (C—O). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 4,72 (schmales *m*; H<sub>a</sub>-9'), 4,58 (schmales *m*; H<sub>b</sub>-9'), 4,15 (*d*, *J*<sub>4,6</sub> = 2,9 Hz; H-4), 3,49 (*s*; CH<sub>3</sub>O-5), 2,45–1,82 (*m*; 5H), 1,66–1,44 (*d* × *d*, *J*<sub>7b,7a</sub> = 11,5 Hz, *J*<sub>7b,8</sub> = 6,0 Hz; H<sub>b</sub>-7), 1,14 und 0,98 (je ein *s*; CH<sub>3</sub>-1 und CH<sub>3</sub>-3). MS. (*m/e*): 218 (*M*<sup>+</sup>, 11%), 190 (*M* - 28, 92%), 151 (*M* - 67, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,24 H 8,28%

**8. Isomerisierungsversuche.** – 8.1. *Thermische Isomerisierungen*: Proben von **9** und **10** wurden in der 40fachen Menge (g/ml) Decan in Gegenwart von Hexamethylbenzol als internem Standard bei 175° in Pyrexbömbchen erhitzt. Die gas-chromatographische Untersuchung nach 5 Std., 16,5 Std., 2 Tg., 4 Tg. und 21 Tg. Erhitzungsdauer ergab die folgenden Ergebnisse:

für **9**: Nach 21 Tg. war noch (98,2 ± 1,5)% unverändertes **9** als einziges Produkt vorhanden; die Identität mit dem Ausgangsmaterial wurde an drei verschiedenen Kapillarsäulen bewiesen (vgl. *Allgemeine Bemerkungen*).

für **10**: Die Substanz lagerte mit *k* = (1,66 ± 0,01) 10<sup>-2</sup> Std.<sup>-1</sup> (Halbwertszeit 41,8 Std.) in **9** um; die Identität des Umlagerungsproduktes mit **9** wurde durch GC. an drei verschiedenen Kapillarsäulen bewiesen.

8.2. *Isomerisierungen mittels Bis-(benzonitril)-palladium(II)-chlorid*: 8.2.1. *Darstellung von 1,3,5,8-Tetramethyl-tricyclo[4,3,1,0<sup>8,7</sup>]deca-4,8-dien-2-on* (**18**): 152 mg **9** wurden zusammen mit 23 mg Palladiumkomplex über Nacht bei 70° in Substanz erhitzt. Danach nahm man in Äther auf und trennte den Katalysator durch Filtration über 1 g Kiesegel (Elution Äther) ab. Im Eluat liess sich gas-chromatographisch neben Benzonitril und 6% Ausgangsmaterial ein neues Hauptprodukt (67%) sowie zwei neue Produkte mit sehr langer Retentionszeit (18% und 9%) erkennen. Man dampfte ein und erhielt nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan bei -18° 71 mg (47%) farblose, bei 41,6–42,2° schmelzende Kristalle. UV. (*n*-Hexan),  $\lambda_{\text{max}}$ : 220 (4420), 297 (451), 306 (553), 316 (399). IR. (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>): 1711 (C=O). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 5,58 (schmales *m*, *J*<sub>9,7</sub> = 2,5 Hz, *J*<sub>9,CH<sub>3</sub>-8</sub> = 1,5 Hz; H-9), 5,11 (schmales *m*, *J*<sub>4,CH<sub>3</sub>-5</sub> = 1,5 Hz; H-4), 291 (*d* × *d*, *J*<sub>7,8</sub> = 5,0 Hz, *J*<sub>7,9</sub> = 2,5 Hz; H-7), 2,40–2,20 (*m*, *J*<sub>6,10b</sub> = 6,8 Hz, *J*<sub>6,7</sub> = 5,0 Hz, *J*<sub>6,10a</sub> = 2,7 Hz; H-6), 1,83 (*d*, *J*<sub>CH<sub>3</sub>-8,7</sub> = 1,5 Hz; CH<sub>3</sub>-8), 1,73 (*d*, *J*<sub>CH<sub>3</sub>-5,4</sub> = 1,5 Hz; CH<sub>3</sub>-5), 1,65–1,30 (*m*; H<sub>a</sub>-10 und H<sub>b</sub>-10), 1,10 und 1,00 (je ein *s*; CH<sub>3</sub>-1 und CH<sub>3</sub>-3). Entkopplungen: 5,58 → 2,91 (*d*) und 1,83 (*s*); 5,11 → 1,73 (*s*); 2,91 → 2,30 (*d* × *d*). INDOR-Experiment: 2,38 → -2,94, -2,92, +2,89, +2,87 und -1,50, +1,48, -1,38, +1,31. MS. (*m/e*): 202 (*M*<sup>+</sup>, 13%), 174 (*M* - 28, 37%), 159 (*M* - 43, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,95 H 9,02%

8.2.2. *Versuch der Isomerisierungen von 10*: 54 mg **10** und 7 mg Palladiumkomplex wurden über Nacht bei 70° in Substanz erhitzt. Das NMR.-Spektrum des rohen Gemisches (aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>) zeigte jedoch nur die Signale von unverändertem Ausgangsmaterial. Beim weiteren 15stdg. Erhitzen der eingedampften Probe mit zusätzlichen 20 mg Palladiumkomplex bildete sich ein Metallspiegel; das GC. des an 1 g Kiesegel in Äther filtrierten harzigen Produktes liess neben 42% Ausgangsmaterial die Anwesenheit von mindestens sechs neuen Produkten (drei davon mit sehr langer Retentionszeit, je ca. 7–12%) erkennen.

**9. Katalytische Hydrierungen.** – 9.1. *Katalytische Hydrierung von 10 mittels 10proz. Pd/C*: 45 mg **10** in 20 ml Hexan wurden in Gegenwart von 50 mg Palladium auf Kohle unter sehr rascher Aufnahme von 13,2 ml Wasserstoff hydriert. Das GC. liess drei Produkte (10%, 37%, 53%) erkennen.

9.2. *Katalytische Hydrierung von 10 mittels 2proz. Pd/CaCO<sub>3</sub>*: 154 mg **10** in 50 ml Hexan wurden in Gegenwart von 215 mg 2proz. Pd/CaCO<sub>3</sub> über Nacht hydriert. Das GC. liess die gleichen Produkte wie unter 5.1. erkennen, jedoch betrug das Verhältnis 0,1:6,4:93,5. Man filtrierte den Katalysator ab und dampfte ein. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Pentan bei -18° konnte das Hauptprodukt in 98proz. Reinheit erhalten werden. Ausbeute 64%, Smp. 54,0–55,5°. IR. (CCl<sub>4</sub>): 1719 (C=O). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 2,27–2,00 (*d* × *d*, *J*<sub>4b,4a</sub> = *J*<sub>10b,10a</sub> = 12,6 Hz, *J*<sub>4b,5</sub> =

$J_{10b,9} = 9,7$  Hz;  $H_b-4$  und  $H_b-10$ ), 2,00-1,55 ( $m$ ;  $H-5$  und  $H-9$ ,  $H-6$  und  $H-8$ ,  $H_a-7$  und  $H_b-7$ ), 1,05 ( $d$ ,  $J_{4a,4b} = J_{10a,10b} = 12,6$  Hz;  $H_a-4$  und  $H_a-10$ ), 1,03 ( $s$ ;  $CH_3-1$  und  $CH_3-3$ ) 0,90 ( $d$ ,  $J_{CH_3-5,5} = J_{CH_3-9,9} = 7,1$  Hz;  $CH_3-5$  und  $CH_3-9$ ). MS. ( $m/e$ ): 206 ( $M^+$ , 55%), 109, ( $M-97$ , 100%), 108 ( $M-98$ , 96%), 41 ( $M-165$ , 83%).

$C_{14}H_{22}O$  (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,90 H 10,89%

9.3. *Katalytische Hydrierung von 17*: 130 mg **17** in 60 ml Hexan wurden in Gegenwart von 50 mg 10proz. Pd/C unter Aufnahme von 19,2 ml  $H_2$  hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 55°/0,01 Torr destilliert. Ausbeute 128 mg (97%), farbloses Öl. IR. (Film): 1710 (C=O), 100 MHz,  $CCl_4$ ): 2,5-0,9 (unaufgelöste  $m$ ), 1,12 und 0,86 (je ein  $s$ ;  $CH_3-1$  und  $CH_3-3$ ). MS. ( $m/e$ ): 178 ( $M^+$ , 57%), 160 ( $M-28$ , 55%), 135 ( $M-43$ , 52%), 41 ( $M-137$ , 100%).

$C_{12}H_{18}O$  (178,25) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 81,01 H 10,21%

10. **1,3-Dimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]decan-2,5,9-trion (22)**. - 240 mg **15** wurden in 5 ml abs. Methanol und 5 ml Methylenchlorid gelöst und bei -78° bis zur Blaufärbung der Lösung mit Ozon behandelt. Indem man mit Argon überschüssiges Ozon austrieb, liess man auf Zimmertemperatur erwärmen und überführte schliesslich die Lösung zusammen mit weiteren 20 ml Methanol in einen Hydrierkolben. Nach Zugabe von 90 mg 5proz. Pd/C behandelte man so lange mit Wasserstoff, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte, filtrierte den Katalysator ab und dampfte ein. Man versetzte den Rückstand mit wenig Wasser und extrahierte mit Methylenchlorid. Nach dem Trocknen und Eindampfen des Extraktes kristallisierte man aus Äther bei -18°. Ausbeute 196 mg (81%) farblose Kristalle vom Smp. 180-181°. Die analytische Probe wurde durch eine weitere Kristallisation aus Äther bei -18° gewonnen: Smp. 182,0-182,6°. IR. ( $CHCl_3$ ): 1732 (C=O). NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 2,94 ( $d$ ,  $J_{4a,4b}$  bzw.  $J_{10a,10b} = 18$  Hz;  $H_a-4$  und  $H_a-10$ ), 2,72 ( $d \times d$ ,  $J_{6,7a}$  bzw.  $J_{8,7b} = 3,5$  Hz,  $J_{6,7b}$  bzw.  $J_{8,7a} = 3,0$  Hz;  $H-6$  und  $H-8$ ), 2,38 ( $m$ ;  $H_a-7$  und  $H_b-7$ ), 2,15 ( $d$ ,  $J_{4b,4a}$  bzw.  $J_{10b,10a} = 18$  Hz;  $H_b-4$  und  $H_b-10$ ), 1,15 ( $s$ ;  $CH_3-1$  und  $CH_3-3$ ). MS. ( $m/e$ ): 206 ( $M^+$ , 65%), 178 ( $M-28$ , 18%), 150 ( $M-56$ , 17%), 107 ( $M-99$ , 33%), 93 ( $M-113$ , 30%), 82 ( $M-124$ , 100%).

$C_{12}H_{14}O_3$  (206, 23) Ber. C 69,88 H 6,84% Gef. C 69,60 H 7,11%

11. *Darstellung von syn/anti-9-Methylen-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4,4,0,0<sup>3,8</sup>]-4-decen-2-ol (syn-23/anti-23)*. - 11.1. *Reduktion von 10 mittels Natrium-dihydro-bis-(2-methoxy-äthoxy)-aluminat*: 328 mg **10** (1,62 mMol) wurden in 6 ml trockenem Benzol gelöst und tropfenweise mit 0,80 g einer 70proz. Lösung des komplexen Hydrids in Benzol (entsprechend 5,55 mFG. Hydrid) versetzt. Nach 2 Tg. Stehen bei Raumtemperatur versetzte man vorsichtig mit gesättigter *Seignettesalz*lösung, nahm das Produkt in Äther auf, wusch mit Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr destilliert. Man erhielt 304 mg eines Öls (92%), das im GC. zwei Produkte im Verhältnis 3,7:1 erkennen liess.

11.2. *Reduktion von 10 mittels Lithiumaluminiumhydrid*: 1,09 g **10** (5,40 mMol) wurden in 15 ml trockenem Äther gelöst. Man versetzte mit 0,25 g Lithiumaluminiumhydrid (entsprechend 26,4 mFG. Hydrid) und rührte 1,5 Std. bei Raumtemperatur. Danach wurde wie unter 11.1. gearbeitet. Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 65-70°/0,02 Torr 1,04 g (95%) eines Öls, das im GC. die gleichen Produkte wie unter 11.1., jedoch im Verhältnis 3,5:1 erkennen liess.

11.3. *Auftrennung des Epimerengemisches*: Die Ansätze von 11.1. und 11.2. wurden vereinigt und an 30 g mit Ammoniak säurefrei gewaschenem und getrocknetem Kieselgel mit Pentan/3% Äther chromatographiert. Zuerst eluiert wurden 720 mg des reinen Hauptproduktes *syn-23*. Durch nochmalige Chromatographie an 30 g säurefreiem Kieselgel mit Pentan/3% Äther erhielt man zusätzliche 242 mg *syn-23* sowie 165 mg *anti-23*.

11.3.1. *syn-23*: Ausbeute 962 mg (67%) farbloses Öl. IR. ( $CCl_4$ ): 3560 (O-H). NMR. (100 MHz,  $CCl_4$ ): 5,45 (schmales  $m$ ;  $H-4$ ), 4,79 (schmales  $m$ ;  $H_a-9'$ ), 4,67 (schmales  $m$ ;  $H_b-9'$ ), 2,69 ( $d$ ,  $J_{2,0-H} = 11$  Hz;  $H-2$ ), 2,20-1,40 ( $m$ ; 9 aliphatische H) mit 1,77 ( $d$ ,  $J_{CH_3-5,4} = 1,8$  Hz;  $CH_3-5$ ), 1,28-1,05 ( $m$ ; 1H), 1,00 und 0,87 (je ein  $s$ ;  $CH_3-1$  und  $CH_3-3$ ). MS. ( $m/e$ ): 204 ( $M^+$ , 4%), 186 ( $M-18$ , 63%), 171 ( $M-33$ , 100).

$C_{14}H_{20}O$  (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,35 H 10,02%

11.3.2. *anti*-**23**: Ausbeute 165 mg (12%) farbloses Öl. IR. (CCl<sub>4</sub>): 3550 (O–H). NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 5,23 (schmales *m*; H–4), 4,72 (schmales *m*; H<sub>a</sub>–9'), 4,60 (schmales *m*; H<sub>b</sub>–9'), 2,95 (br. *s*; H–2), 2,41–2,18 (*m*; H<sub>b</sub>–10), 1,90 (*d*,  $J_{\text{CH}_3-5,4} = 1,8$  Hz; CH<sub>3</sub>–5), 1,98–1,58 (*m*; 5 aliphatische H), 1,15–0,95 (*m*; 1 H), 1,16 und 0,80 (je ein *s*; CH<sub>3</sub>–1 und CH<sub>3</sub>–3). MS. (*m/e*): 204 (*M*<sup>+</sup>, 56%), 189 (*M*–15, 34%), 186 (*M*–18, 13%), 149 (*M*–55,58%), 137 (*M*–67, 100%).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,11 H 10,11%

11.4. *Konfigurationszuordnung*: Die Zuordnung der Konfiguration erfolgte durch Aufnahme der 60 MHz-NMR.-Spektren unter Zusatz von Tris-(dipivaloyl-methanato)-europium (Eu(DPM)<sub>3</sub>). Zu je 60,0 mg *syn*-**23** bzw. *anti*-**23** in 0,3 ml CCl<sub>4</sub> wurden genau eingewogene Mengen Eu(DPM)<sub>3</sub> gegeben (je 5mal eine Zugabe von ca. 10 mg). Vgl. Fig. 3.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Greuter, Teil der Dissertation, Universität Zürich.
- [2] H. Greuter, Gy. Fräter & H. Schmid, *Helv.* **55**, 526 (1972).
- [3] a) H. W. Whitlock, Jr., *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3412 (1962); b) J. Gauthier & P. Deslongchamps, *Can. J. Chem.* **45**, 297 (1967); c) K. Adachi, K. Naemura & M. Nakazaki, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5467; d) A. Bélanger, J. Ponpart & P. Deslongchamps, *ibid.* **1968**, 2127; e) M. Tichy & J. Sicher, *ibid.* **1969**, 4609.
- [4] a) R. C. Krug & T. F. Yen, *J. org. Chem.* **21**, 1082, 1441 (1956); b) A. F. Thomas, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3281 (1969).
- [5] E. Bamberger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2040 (1903).
- [6] H. Labhart & G. Wagnière, *Helv.* **42**, 2219 (1969).
- [7] a) E. B. Baker, *J. chem. Physics* **37**, 911 (1962).; b) W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **83**, 470 (1970).
- [8] M. Karplus, *J. chem. Physics* **30**, 11 (1959).
- [9] N. R. Davies, A. D. Di Michiel & V. A. Pickles, *Austr. J. Chem.* **21**, 385 (1968).
- [10] a) K. J. Eisentraut & R. E. Sievers, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5254 (1965); b) C. C. Hinckley, *ibid.* **91**, 5160 (1969); c) J. K. M. Sanders & D. M. Williams, *ibid.* **93**, 641 (1971).
- [11] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1510 (1968).
- [12] P. Fahmi & H. Schmid, *Helv.* **42**, 1102 (1959).
- [13] N. Fukamiya, M. Kato & A. Yoshikoshi, *Chem. Commun.* **1971**, 1120.
- [14] K. Grob, *Helv.* **48**, 1362 (1965); **51**, 718 (1968).

## 237. The Effect of Solvent Variation on Nucleophilic Substitution Rates of Methyl Tosylate

by Paul Müller and Bernard Siegfried

Département de Chimie Organique de l'Université  
30, quai Ecole-de-Médecine, 1211 Genève 4

(4. VIII. 72)

*Summary.* Rates of the reactions between bromide ion and methyl tosylate have been determined in 12 solvents and extrapolated to infinite dilution. The data are correlated with *Parker's* solvent activity coefficients by means of an empirical equation of the type:  $\log k^s - \log k^0 = A \log^0 \gamma_1^s + B$  with the constants  $A = 0.788$  and  $B = 0,108$  and a correlation coefficient of 0.983.

**Introduction.** – Bimolecular reactions between anionic nucleophiles and neutral substrates are known to be accelerated by several orders of magnitude in certain dipolar aprotic compared with protic solvents [1] [2]. Two factors must be considered