

zur oben erwähnten Stabilitätsreihe gilt somit für die binuclearen, OH-verbrückten  $O_2$ -Addukte:  $\beta$  stabiler als  $\alpha$ . Aus verdünnten neutralen Lösungen von  $\alpha, \beta[Co_2(trien)_2\mu(O_2, OH)]^{3+}$  konnten wir nach sehr langer Zeit  $\beta-[Co_2(trien)_2\mu(OH)_2]^{4+}$  isolieren. Das entsprechende  $\alpha$ -Isomere ist nie beobachtet worden.

Wie eingangs erwähnt wurde, sind für die  $\beta$ -*cis*-Konfiguration mit zwei Chelatringen in einer Ebene (siehe Fig. 1) zwei Anordnungen b und c möglich. Aufgrund der bisherigen Resultate kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob in unserem Präparat Form b, c oder ein Gemisch der beiden vorliegt. Ebensovienig kennen wir die diastereoisomere Gesamtkonfiguration der binuclearen Komplexe.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.051.73) und der *Ciba-Geigy AG*. Herrn Prof. Dr. P. Diehl danken wir für sein Entgegenkommen. Die Verbrennungsanalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der *Ciba-Geigy AG* (Dr. W. Padowitz) ausgeführt, wofür ebenfalls bestens gedankt sei. Herrn K. Aegerter (Institut für Organische Chemie) danken wir für die sorgfältige Aufnahme der IR.-Spektren und Herrn Dr. B. Prijs für wertvolle Anregungen bei der Abfassung des Manuskripts.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. A. House & C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. 88, 2156 (1966); Inorg. Chemistry 5, 12 (1966); ibid. 6, 2 (1967).
- [2] A. M. Sargeson & G. H. Searle, Inorg. Chemistry 6, 787 (1967).
- [3] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 55, 1691 (1972).
- [4] M. Zehnder & S. Fallab, Helv. 57, 1493 (1974).
- [5] D. A. Buckingham & O. Jones, Inorg. Chemistry 4, 1387 (1965).
- [6] A. M. Sargeson & G. H. Searle, Inorg. Chemistry 6, 2172 (1967).
- [7] G. F. Svatos, C. Curran & J. L. Quagliano, J. Amer. chem. Soc. 77, 6159 (1955).
- [8] J. Chatt, L. D. Duncanson & L. M. Venanzi, J. chem. Soc. 1956, 2712.
- [9] D. J. Hewkin & W. P. Griffith, J. chem. Soc. A 1966, 472.
- [10] M. Mori & J. A. Weil, J. Amer. chem. Soc. 89, 3732 (1967).
- [11] S. Fallab, Chimia 23, 177 (1969).

### 3. Die durch Lewis-Säuren katalysierte Cyclisierung von Geranylaceton

von Karl H. Schulte-Elte und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(24. X. 74)

*Summary.* Geranylacetone (**1a**, **1b**) in the presence of a Lewis acid, undergoes a novel cyclization reaction to yield the two diastereomers 9-oxabicyclo[3.3.1]nonene **2** and **3** as main products. The formation of **2** and **3** is not stereospecific, i.e. both isomers **1a** and **1b** produce the same product mixture (**2/3** ~ 2:1 ratio).

This is in contrast to the known Brønsted-acid catalyzed cyclization of **1**, leading exclusively to the chromenes **4** and **5** in a stereospecific reaction.

The reaction mechanisms and the structural assignments are discussed.

Nach eingehenden Untersuchungen verschiedener Arbeitskreise geht Geranylaceton **1** in Gegenwart von starken Brønsted-Säuren zum überwiegenden Teil in die

bicyclischen Äther **4** und **5** über [1]. Daneben entstehen die Dihydrojonone **6-8** und als deren Folgeprodukte die bicyclischen Kohlenwasserstoffe **9** und **10** [2]. Die Cyclisierungsreaktion zu **4** und **5** erfolgt auf stereospezifische Weise, wobei das *trans*-Tetramethylhexahydrochromen **5** aus dem *trans*-Geranylacetone **1a** gebildet wird, während die *ψ*-Verbindung **1b** mit (*Z*)-konfigurierter Doppelbindung das *cis*-verknüpfte Cyclisierungsprodukt **4** liefert [1] [3].

Die in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen über den Ablauf der Cyclisierungsreaktion von **1** mittels *Lewis*-Säuren sind dagegen wenig eindeutig, zum Teil sogar widersprüchlich. Während *Smit et al.* [4]  $H_2SO_4$  und  $BF_3$  als gleichwertige Cyclisierungskatalysatoren beschreiben, erhielten *Naves et al.* [5] bei der durch  $BF_3$ -Ätherat katalysierten Cyclisierung von **1** in Diäthyläther nur 17% an **4** und **5**. Nach eigenen Untersuchungen hat man jedoch bei Einsatz von  $BF_3$ -Ätherat mit noch geringeren Ausbeuten ( $\leq 2-4\%$ ) an Chromenderivaten **4** und **5** zu rechnen (vgl. Tabelle). Wie wir fanden, stellen vielmehr die diastereomeren 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonanderivate **2** und **3** die Hauptreaktionsprodukte der Einwirkung von *Lewis*-Säuren auf die stereoisomeren Geranylacetone **1a** und **1b** dar.

Die nähere gas-chromatographische Verfolgung des Reaktionsablaufs (Tabelle) zeigte dann, dass zwar die Chromenderivate **4** und **5** zu Beginn der Umsetzung in

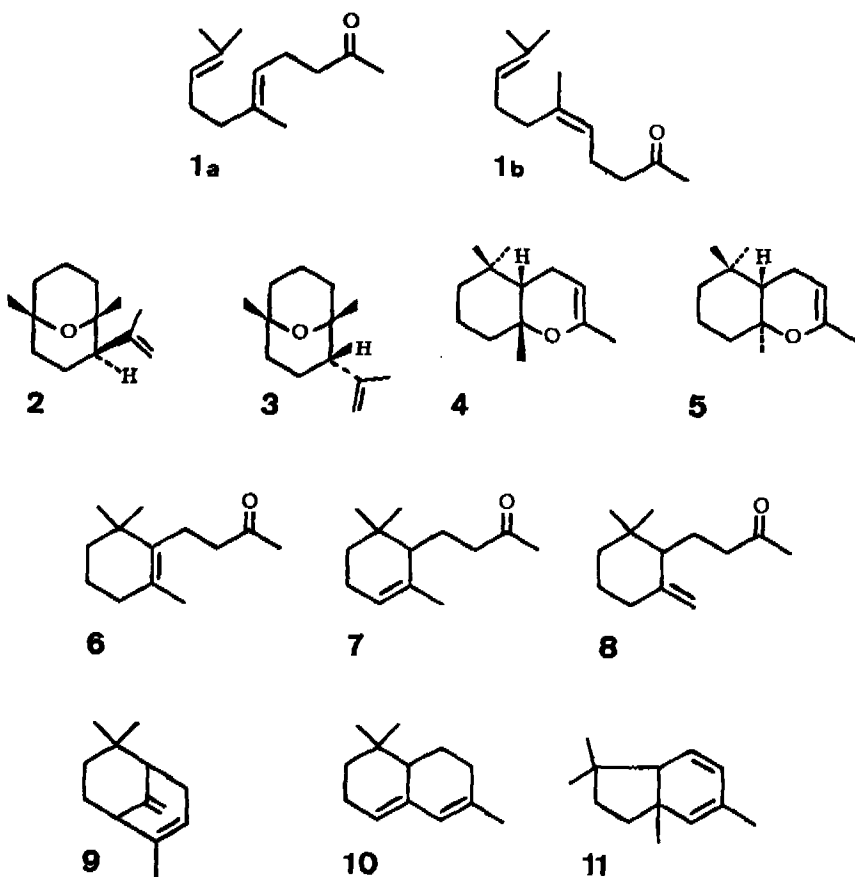


Tabelle. Verlauf der durch  $BF_3$ -Äther katalysierten Cyclisierung der Geranylacetone<sup>1)</sup>

Reaktionsdauer (Std.)	Ausgangsmaterial		prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsmischung (Destillat) <sup>2)</sup>											Gesamtausbeute (Destillat) %
	1a	1b	2	3	4	5	6	7	9	10	11	nicht identifiziert		
1	51	31	6	3	2	1,5	2	1	1	-	0,5	-	2	-95
2	41	20	12	12	2	1	6	2	1	1	1	-	2	-90
3	30	16	15	17	1	1	9	4	2	2	2	-	2	-85
4	17	10	15	25	1	1	14	7	3	3	3	0,5	3	-75
5	10	5	14	29	0,5	0,5	16	10	4	5	5	0,5	5	-60
10	7	3	10	33	0,2	0,2	19	9	7	5	5	0,5	6	-55
20	3	1	6	38	-	-	20	5	11	6	3	3	7	-55
40	1	-	2	38	-	-	23	1	4	6	5	5	20	-55

1) *trans,cis*-Gemisch (60:40); Beschreibung der Versuchsbedingungen dieses Ansatzes vgl. exper. Teil, Versuch 1.

2) Die Ermittlung der Zusammensetzung wurde gas-chromatographisch an Carbowax und SE-30-Glaskolonne durchgeführt.

gleichem Masse wie **2** und **3** gebildet werden, dass ihre Konzentrationen im Reaktionsgemisch jedoch mit 1–2% annähernd stationär bleiben, während der Anteil der neuen Äther **2** und **3** stetig bis auf ca. 40% weiter anwächst. Offensichtlich unterliegen **4** und **5** bereits unter Bildungsbedingungen einer raschen, durch Hydrolyse eingeleiteten Sekundärreaktion, die zu den Dihydrojononen **6–8** bzw. ihren Folgeprodukten **9–11** führt [2].

Ebenfalls als instabil gegenüber  $\text{BF}_3$ -Ätherat zeigte sich der neue *cis*-Äther **2**. Seine Konzentration im Reaktionsgemisch stieg trotz deutlich bevorzugter Bildungstendenz (vgl. Tabelle) nur bis zu ca. 15% an und war nach Beendigung der Umsetzung von **1** bereits auf wenige Prozente abgesunken. Dann lag praktisch nur noch das wesentlich stabilere *trans*-Isomere **3** (~38%) vor. Die Folgeprodukte von **2** wurden noch nicht untersucht. Jedoch konnte durch Versuche mit reinem Äther **2** sichergestellt werden, dass unter Bildungsbedingungen keine Umlagerung in sein Isomeres **3** erfolgt.

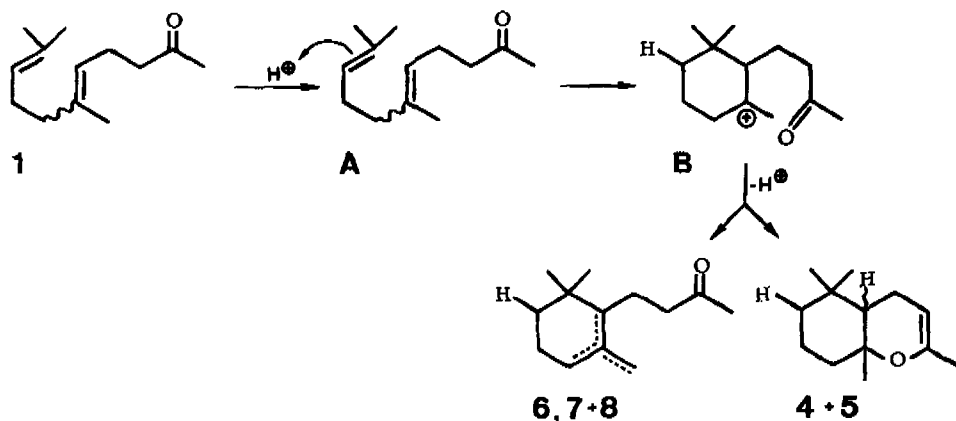
Der Ablauf der Cyclisierung zu **2** und **3** ist, wie wir weiter feststellen konnten, nicht stereospezifisch. Bei getrenntem Einsatz von reinem **1a** oder **1b** zur durch  $\text{BF}_3$ -Ätherat katalysierten Cyclisierung bildeten sich stets die beiden Äther im gleichen Verhältnis (~2:1) aus.

Dagegen ist das Eintreten dieser neuen Cyclisierungsweise von Geranylaceton spezifisch an die Einwirkung von Lewis-Säuren gebunden. In verschiedenen mit Brønsted-Säuren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , gewonnenen Cyclisierungsansätzen haben wir auch bei sorgfältiger Nachuntersuchung keinen der Äther **2** oder **3** nachweisen können. Es entstanden praktisch immer nur die bekannten Chromene **4** und **5**.

An Lewis-Säuren setzten wir neben  $\text{BF}_3$ -Ätherat den Komplex  $\text{BF}_3$ -Nitropropan und  $\text{SnCl}_4$  in ätherischer oder benzolischer Lösung ein, die unter den eingehaltenen Reaktionstemperaturen (0–20°) jeweils die gleichen Produktgemische lieferten. Unterschiede beobachtete man lediglich in der Reaktionsgeschwindigkeit. So erwies sich der  $\text{BF}_3$ -Komplex gegenüber  $\text{SnCl}_4$  als 2- bis 3mal reaktiver, während  $\text{BF}_3$  in Nitropropan sogar eine um ca. 5mal schnellere Umsetzung bewirkte.

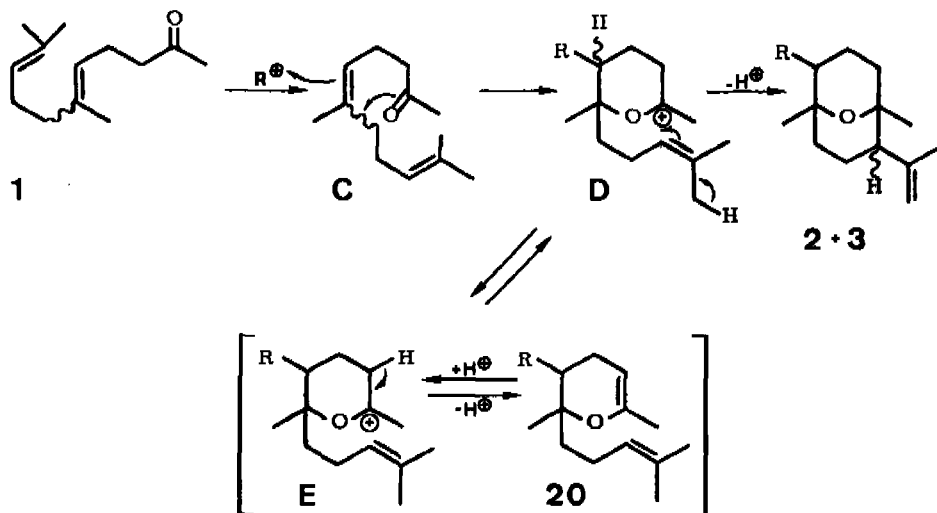
**Reaktionsmechanismus.** – Der erste Schritt der durch Brønsted-Säuren katalysierten Cyclisierungsreaktion von Geranylaceton **1** spielt sich nach bekanntem

Schema 1. Verlauf der Geranylaceton-Cyclisierung mit Brønsted-Säuren



Muster innerhalb des 1,5-Diensystems ab, wobei die Reaktion durch Protonierung der Isopropylidendoppelbindung am C(9) eingeleitet wird (Schema 1). **A** geht in das monocyclische isomere Kation **B** über, das entweder mit der Carbonylgruppe reagiert und nach Deprotonierung die bicyclischen Äther **4** und **5** liefert oder sich unter direktem Verlust eines Protons zu den isomeren Dihydrojononen **6–8** stabilisiert. Die hohe Stereospezifität der Bicyclisierung erklärt sich aus dem ausserordentlich schnell-

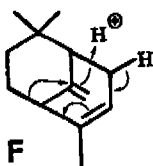
Schema 2. Verlauf der Geranylaceton-Cyclisierung mit Lewis-Säuren



len Verlauf der letzten Stufe, d.h. dem Übergang vom Kation **B** zu den Enoläthern **4** bzw. **5** [1].

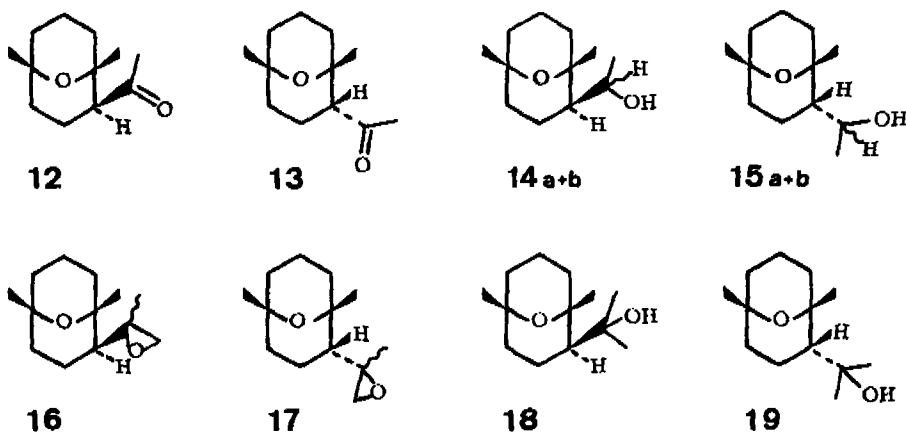
Aus dem Reaktionsverlauf mit *Lewis-Säuren* ist zu schliessen, dass die elektrophile Species  $R^+$  in diesem Falle zunächst die mittelständige  $\Delta^5$ -Doppelbindung angreift, um dann, wie dies durch das Formelbild **C** (Schema 2) veranschaulicht wird, mit der Carbonylgruppe in Reaktion zu treten. Danach erfolgt entsprechend **D** Deprotonierung am C(11) unter gleichzeitiger Beteiligung der Isopropylidengruppe. Die abschliessende cyclisierende Deprotonierung (**D**) entspricht hierbei formal einer carboanalogen *Prins*-Reaktion, die, wie die bevorzugte Bildung des weniger stabilen *cis*-Äthers **2** zeigt, unter kinetischer Kontrolle verläuft. Monocyclische Ätherbildung wurde bei diesen Umsetzungen nicht beobachtet, was jedoch nicht die zwischenzeitliche, reversible Entstehung des monocyclischen Enoläthers **20** durch Deprotonierung ( $E \rightleftharpoons 20$ ) ausschliesst.

Die Kohlenwasserstoffe **9** und **10** sind als Dehydratisierungsprodukte der entsprechenden bicyclischen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Alkohole bekannt [2], deren Entstehung



über eine intramolekulare *Prins*-Reaktion aus Dihydro- $\alpha$ -jonon **6** bzw. Dihydro- $\gamma$ -jonon **8** erklärt werden kann. Das bisher nicht bekannte Tetrahydroindenderivat **11** ist als Produkt einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung von **9** anzusprechen, die durch das Formelschema **F** angedeutet werden soll. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt vollständig auf der Seite von **11**, was durch den getrennten Einsatz der Dienkohlenwasserstoffe **9** und **11** überprüft worden ist.

**Strukturzuordnung der neuen Verbindungen 2, 3 und 11.** – Die auf gaschromatographischem Wege gereinigten Äther **2** und **3** konnten mit Hilfe der IR.- und NMR.-Spektroskopie sowie aufgrund chemischer Befunde als diastereoisomere 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonanderivate identifiziert werden. Die Beschreibung ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Zur Sicherung der Konfiguration wurden **2** und **3** getrennt einer Ozon-



behandlung unterworfen, die nach Aufarbeitung in Dimethylsulfid zu den Methylketonen **12** und **13** führte. Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte daraus jeweils zwei gaschromatographisch trennbare diastereoisomere, sekundäre Alkohole **14a/b** und **15a/b**. Die durch Peressigsäurebehandlung von **2** und **3** gewonnenen Gemische der diastereoisomeren Epoxyderivate **16** und **17** liessen sich durch  $\text{LiAlH}_4$  glatt in die beiden tertiären Hydroxyäther **18** bzw. **19** überführen. Sowohl die sekundären Alkohole **14a** und **14b** als auch der tertiäre Alkohol **18** waren nach den IR.-spektroskopischen Befunden zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbildung befähigt, während **15a** und **15b** sowie **19** ausschliesslich intermolekulare Wasserstoffbrücken zeigten. Damit ist auf chemischem Wege erwiesen, dass in der bicyclischen Verbindung **2** die Isopropenylgruppe in *cis*-Stellung zur Ätherbrücke angeordnet ist, während **3** das *trans*-Derivat darstellen muss.

Dienkohlenwasserstoff **11** liefert glatt ein bei  $112\text{--}113^\circ$  schmelzendes Maleinsäureanhydrid-Addukt. Stammverbindung **11** und Derivat zeigen alle die für ihre Struktur erforderlichen spektralen Merkmale.

Wir danken den Herren Dr. *W. Skorianetz* und Dr. *B. Willhalm* für ihre Mithilfe bei der Strukturzuordnung und Spektreninterpretation.

## Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von *M. Freiburghaus*)

*Allgemeines.* – Spektren: Die IR.-Spektren wurden mit dem *Perkin-Elmer-21* als Film aufgenommen und die Absorptionsmaxima in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Zur Anfertigung der NMR.-Spektren diente ein *Hitachi Perkin-Elmer R-20B* und *Bruker HFX-90*. Lösungsmittel:  $\text{CCl}_4$ ; interner Standard:  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Die chemischen Verschiebungen sind in ppm ( $\delta$ -Skala) angegeben. Als Massenspektrometer verwendeten wir ein *Atlas CH4*; Einlasstemperatur *ca.*  $150^\circ$ ; Elektronen von *ca.* 70 eV. In den Massenspektren (MS.) wird nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals. Die mitvermerkten gas-chromatographischen Retentionszeiten (Rt relat. in Min.) wurden alle in einem *Varian A-700* an 3 m langen Glaskolonnen ( $\varnothing \sim 2$  mm) bei  $125^\circ$  und einem Flow von 15 ml  $\text{N}_2$ /Min. ermittelt. Stationäre Phasen: polar = Carbowax 20 M/5% auf Chromosorb W 95; apolar = SOMB-30/5% auf Chromosorb W 95. Die als Cyclisierungskatalysatoren eingesetzten Reagenzien ( $\text{BF}_3$ -Ätherat,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{BF}_3$ ) wurden von *Fluka AG*, Buchs bezogen. Das Geranylaceton (Herkunft: *BASF*) bestand aus den *trans-cis*-Isomeren **1a** und **1b** im Verhältnis 60:40. Die Isomeren liessen sich destillativ jeweils bis zu einer Reinheit von  $\geq 95\%$  anreichern.

**1. Cyclisierungsreaktionen der Geranylacetone 1a und 1b.** – a) mit  $\text{BF}_3$ -Ätherat in *Diisopropyläther*. Zu einer auf  $0^\circ$  gekühlten Mischung von 60 g Geranylaceton (**1a** und **1b**,  $\sim 60:40$ ) in 50 ml abs. Diisopropyläther tropfte man unter Rühren und  $\text{N}_2$  18 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 20 ml Diisopropyläther und liess die Temperatur auf  $20^\circ$  ansteigen. Der Verlauf der Reaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt. Zur Isolierung der Produkte hat man die Reaktionslösung zu der 10fachen Menge einer gut gerührten Mischung aus Eis und Na-Acetat 10:1 getropft und dann wie üblich durch Extraktion mit Äther, Waschen der organischen Phase mit Hydrogencarbonatlösung und Destillation (bis  $110^\circ/10^{-1}$  Torr) aufgearbeitet. Die so bei einer Serie von gleichen Ansätzen für verschiedene Reaktionsdauer ermittelten Produktzusammensetzungen und Ausbeuten sind in der Tabelle zusammengefasst. Der Anteil von **2** und **3** erreicht unter diesen Bedingungen nach *ca.* 5 Std. Reaktionsdauer mit *ca.* 40% ein Maximum. Äther **2**, der zwar schneller gebildet wird als sein Isomeres **3**, ist ebenso wie **4** und **5** unter diesen Bedingungen instabil und wird weiter umgewandelt. Während als Folgeprodukt aus **4** und **5** die Ketone **6** und **7** sowie die Olefine **9–11** in einem weiteren Versuch nachgewiesen werden konnten, hat man die Umwandlungsprodukte von **2** und **3** noch nicht untersucht. In Parallelversuchen mit reinem **2** oder **3** konnte jedoch ausgeschlossen werden, dass diese Äther sich unter Bildungsbedingungen ineinander umwandeln.

b) mit  $\text{SnCl}_4$  in *Toluol*. Zu einer Mischung von 60 g Geranylaceton (**1a** und **1b**,  $\sim 60:40$ ) und 60 ml Toluol tropfte man unter Eiskühlung und  $\text{N}_2$  langsam 30 g  $\text{SnCl}_4$ , hielt anschliessend auf *ca.*  $20\text{--}25^\circ$  und kontrollierte den Verlauf der Reaktion gas-chromatographisch.

Nach 5 Std. waren *ca.* 50% **1** umgesetzt. In dem nach üblicher Aufarbeitung (wie vorstehend unter **1a** beschrieben) erhaltenen Produktgemisch (75% dest. Ausbeute) lagen laut gas-chromatographischer Analyse vor: 23% **1a**, 25% **1b**, 14% **2**, 13% **3**, 3% **4**, 2% **5**, 9% **6**, 4% **7** und 2% **10**. Vollständigen Umsatz von **1a** und **1b** stellte man hierbei nach 24 Std. Reaktionsdauer fest. Dann enthielt das destillierte Produktgemisch (48% d.Th. Gesamtausbeute): 48% **3**, 2% **4**, 2% **5**, 23% **6**, 5% **7**, 7% **9**, 3% **10** und 10% unbekannte Verbindungen. Bei einer über 24 Std. hinaus verlängerten Reaktionsdauer traten neue, bisher nicht untersuchte Produkte auf.

c) mit  $\text{BF}_3$  in *Nitropropan*. Zu einer unter  $\text{N}_2$  und Aussenkühlung auf  $0^\circ$  bereiteten Lösung von 4,0 g  $\text{BF}_3$  in 20 ml Nitropropan tropfte man unter Rühren 20 g Geranylaceton **1a** und **1b** in 20 ml Nitropropan und hielt die Mischung bei  $5\text{--}10^\circ$ . Der gas-chromatographisch verfolgte Reaktionsablauf war mit dem vorn unter **1a**) für das System  $\text{BF}_3$ -Ä/Diäthyläther beschriebenen vergleichbar. Nach 1 Std. Reaktionsdauer lagen neben Ausgangsmaterial **1** (72%) die Äther **2**, **3**, **4** und **5** zu 9%, 3%, 8% bzw. 5% vor. Die Umsetzung war nach  $4\frac{1}{2}$  Std. vollständig. Dann ergab die Aufarbeitung wie oben unter **1a**) beschrieben 12,2 g Destillat ( $\sim 60\%$  d.Th.) folgender Zusammensetzung: 12% **2**, 29% **3**, 2% **4**, 5% **5**, 31% **6**, 3% **9**, 7% **10** und 2% **11**.

d) mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *Diäthyläther*. Man gab zu 150 g auf  $-20^\circ$  gekühlte und stark gerührte konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter  $\text{N}_2$  tropfenweise eine Lösung von 50 g **1a** und **1b** (60:40) in 50 ml Äther, hielt

30 Min. bei gleicher Temperatur und goss vorsichtig unter Rühren auf ein frisch vorbereitetes Gemisch aus 300 g Eis und 300 g Na-Acetat. Dann wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und wieder Wasser gewaschen, darauf getrocknet und destilliert. Nach Vertreiben des Äthers gingen bei 92–100°/12 Torr insgesamt 33 g Produkt über, das nach GC. zu über 90% reines Gemisch der isomeren Chromene **4** und **5** darstellte. Die Äther **2** und **3** konnten gas-chromatographisch nicht nachgewiesen werden.

**2. Cyclisierung von *trans*- oder *cis*-Geranylaceton (**1a** bzw. **1b**) mit  $\text{BF}_3$ -Ätherat.** – Man gab zu je 6 g der zu  $\geq 95\%$  einheitlichen Geranylacetone **1a** oder **1b** in 20 ml Äther unter  $\text{N}_2$  bei Eisbadkühlung tropfenweise eine Lösung von 2 g  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 2 ml abs. Äther und liess anschliessend die Temperatur auf  $\sim 20^\circ$  steigen. Die gas-chromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufs zeigte in beiden Fällen praktisch identische Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktbildung wie oben für das Gemisch **1a** und **1b** gefunden an.

**3. Beschreibung der Cyclisierungsprodukte.** – Die aus den Cyclisierungsgemischen nach destillativer Anreicherung auf gas-chromatographischem Wege rein isolierten neuen Verbindungen **2**, **3** und **11** zeigten folgende Eigenschaften:

a) *cis*-1,5-Dimethyl-2-isopropenyl-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**2**).  $n_D = 1,4852$ ,  $d^{20} = 0,9380$ ,  $R_t = 3,8$  Min. (polar) bzw. 7,1 Min. (apolar). – IR.: 888 (1795), 1645 und 3080  $\text{cm}^{-1}$  (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>, s); 1050 (C–O, s). – NMR.: 2 –O–CCH<sub>3</sub>: 0,99 bzw. 1,08 (je 1 s, 6 H); CII<sub>2</sub>–CCH<sub>3</sub>: 1,75 (schmales m, J =  $\sim 2$  Hz, 3 H) und 4,63 (schmales m, 2 H). – MS.: M<sup>+</sup> 194 (18); m/e: 176 (3), 151 (14), 136 (20), 109 (62), 93 (35), 68 (100), 58 (22), 43 (90).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,57 H 11,58%

b) *trans*-1,5-Dimethyl-2-isopropenyl-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**3**).  $n_D = 1,4861$ ,  $d^{20} = 0,9401$ ,  $R_t = 4,2$  Min. (polar) bzw. 7,3 Min. (apolar). – IR.: 890 (1790), 1645 und 3080 (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>, s); 1050  $\text{cm}^{-1}$  (C–O, s). – NMR.: 2 –O–CCH<sub>3</sub>: 1,04 und 1,09 (je 1 s, 6 H); CH<sub>2</sub>–CCH<sub>3</sub>: 1,78 (schmales m, J =  $\sim 2$  Hz, 3 H) bzw. 4,8 (breitcs m, 2 H). – MS.: M<sup>+</sup> 194 (15); m/e: 176 (7), 161 (12), 136 (20), 109 (60), 93 (40), 68 (100), 58 (25), 43 (98).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,3) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,57 H 11,58%

c) 1,1,2,6-Tetramethylbicyclo[4.3.0]nonadien-3,5 (**11**).  $n_D = 1,4848$ ,  $d^{20} = 0,8806$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  256  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = \sim 9000$  in Äthanol),  $R_t = 1,6$  Min. (polar) bzw. 3,5 Min. (apolar). – IR.: 727 (–CH=CH–, *cis*); 895 (C=CH); 1598, 1635, 1665 (2 C–C–, konj.). – NMR.: C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0,75 und 0,96 (je 1 s, 6 H); –CCH<sub>3</sub>: 1,09 (s, 3 H); C=CCII<sub>2</sub>: 1,72 (schmales m, J =  $\sim 2$  Hz, 3 H); –CH=CHCII–C: 5,1 (m, 1 H); 5,66 ( $\bar{d} \times \bar{d}$ , J = 10 bzw. 4 Hz, 2 H) und 5,84 (1  $\bar{d}$ , J  $\sim 4$  Hz). – MS.: M<sup>+</sup> 176 (20); m/e: 161 (6), 120 (25), 106 (100), 91 (42), 55 (25), 41 (30).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$  (176,2) Ber. C 88,56 H 11,44% Gef. C 87,90 H 11,66%

**11** lieferte beim Erwärmen mit Maleinsäureanhydrid in Benzol glatt ein Monoaddukt mit Smp. 112–114° (Kristalle aus Petroläther). – NMR.: C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 0,94 und 1,05 (je 1 s, 6 H); –CCII<sub>2</sub>: 1,24 (s, 3 H); C–CCH<sub>3</sub>: 1,85 ( $\bar{d}$ , J =  $\sim 2$  Hz, 3 H); für 4 l. II 4 m bei 2,75, 3,0, 3,13 und 3,42; C=CH: 5,8 ( $\bar{d}$ , J =  $\sim 5$  Hz).

Die anderen aus den Cyclisierungsansätzen abgetrennten Verbindungen (**4**, **5**, **6**, **7**, **9** und **10**) sind aus der Literatur bekannt und wurden durch Spektrenvergleich mit authentischen Substanzproben identifiziert.

**4. Umwandlungsprodukte und Reaktionen der Äther **2** und **3**.** a) Die Ketone **12** und **13** durch Ozonierung von **2** bzw. **3**. Man leitete in eine auf  $-15^\circ$  gehaltene Lösung von 30 g Äthergemisch **2** und **3** ( $\sim 1:1$ ) in 250 ml Methanol so lange einen  $\text{O}_3$ -haltigen Sauerstoffstrom bis kein  $\text{O}_3$  mehr absorbiert wurde, reduzierte anschliessend durch tropfenweise Zugabe von 10 ml Dimethylsulfid bei  $-0^\circ$  und arbeitete durch Destillation auf. Aus dem Rückstand gingen 26 g Ketongemisch **12** und **13** ( $\sim 1:1$ ) mit Sdp. 90–95°/12 Torr über. Die Ketone liessen sich gas-chromatographisch an Carbowax-Kolonnen leicht auftrennen und man erhielt auf diese Weise reines *cis*-1,5-Dimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl-methylketon (**12**).  $n_D = 1,4763$ ,  $d^{20} = 1,010$ ,  $R_t = 11,5$  Min. (apolar). – IR.: 1050 (C–O); 1710 (C=O). – NMR.: 2 –OCCH<sub>3</sub>: 1,01 und 1,12 (je 1 s, 6 H); COCH<sub>2</sub>: 2,1 (s, 3 H). – MS.: M<sup>+</sup> 196 (5); m/e: 178 (2), 138 (7), 125 (6), 111 (30), 95 (18), 71 (38), 43 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (196,3) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,43 H 10,44%



*trans-1,5-Dimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl-methylketon (13)*.  $n_D = 1,477$ ,  $d^{20} = 1,016$ ,  $R_t = 9$  Min. (apolar). -- IR.: 1050 (C—O); 1710 (C=O). -- NMR.: C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1,06 und 1,09 (je 1 s, 6 H); --COCH<sub>3</sub>: 2,15 (s, 3 H). -- MS.:  $M^+$  196 (5);  $m/e$ : 178 (2), 138 (7), 111 (28), 95 (14), 71 (32), 43 (100). C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196,3) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,38 H 10,23%

b) Die Alkohole **14a/b** und **15a/b** durch Reduktion von **12** bzw. **13**. Man tropfte die rein abgetrennten, vorstehend beschriebenen Ketone **12** und **13** (100 mmol) in abs. ätherischer Lösung (10 ml) zu der berechneten Menge LiAlH<sub>4</sub> (60 mmol) in 20 ml abs. Äther unter N<sub>2</sub> bei 0°, rührte 30 Min. nach und arbeitete wie üblich durch Zersetzen mit etwas NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Ausäthern auf.

Aus **12** erhielt man so die beiden diastereomeren Hydroxyäther **14a** und **14b** in 86% Ausbeute und einem Verhältnis von ~2:1. Sie konnten an der apolaren Gas-Chromatographic-Kolonnen rein abgetrennt werden.

*cis-1,5-Dimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl- $\alpha$ -Äthanol (14a)*.  $n_D = 1,4820$ ,  $d^{20} = 1,016$ ,  $R_t = 10,4$  Min. (apolar). -- IR.: 1050 (C—O); bei 3486 tritt in CCl<sub>4</sub> eine assoziierte OH-Bande auf, die bei Konzentrationsverminderung nicht aufbricht. -- NMR.: 2 —OCCCH<sub>3</sub>: 1,1 und 1,3 (je 1 s, 6 H); CHCH<sub>3</sub>: 1,08 (*d*,  $J = 7$  Hz, 3 H); CH<sub>2</sub>C(OH)H: 4,25 (*m*, 1 H). -- MS.:  $M^+$  198 (7);  $m/e$ : 180 (2), 122 (18), 108 (40), 93 (27), 84 (16), 71 (37), 43 (100).

*cis-1,5-Dimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl- $\alpha$ -Äthanol (14b, diastereomer mit 14a)*.  $n_D = 1,4816$ ,  $d^{20} = 1,010$ ,  $R_t = 12$  Min. (apolar). -- IR.: 1050 (C—O); die assoziierte OH-Bande bei 3748 (in CCl<sub>4</sub>) ist wie für **14a** konzentrationsunabhängig. -- NMR.: 2 —OCCCH<sub>3</sub>: 1,1 und 1,21 (je 1 s, 6 H); HOCHCH<sub>3</sub>: 1,18 (*d*,  $J = \sim 7$  Hz, 3 H) bzw. 3,9 (*m*, 1 H). -- Das MS. ist praktisch mit dem von **14a** identisch.

Die beiden aus **13** auf die gleiche Weise in 80% Ausbeute und einem Verhältnis von ~1:2 gewonnenen Alkohole **15a** und **15b** zeigten folgende Eigenschaften:

*trans-1,5-Dimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl- $\alpha$ -Äthanol (15a, diastereomer mit 15b)*.  $n_D = 1,4939$ ,  $d^{20} = 1,036$ ,  $R_t = 11,2$  Min. (apolar). -- IR.: 1050 (C—O); in CCl<sub>4</sub>-Lösung tritt eine freie OH-Valenzschwingung bei 3625 cm<sup>-1</sup> und eine entsprechende assoziierte Schwingung bei 3498 cm<sup>-1</sup> auf, von denen die letztere beim Verdünnen verschwindet. -- NMR.: 2 —OCCCH<sub>3</sub>: 1,08 und 1,1 (je 1 s, 6 H); HOCHCH<sub>3</sub>: 1,2 (*d*,  $J = 7$  Hz, 3 H) und 3,98 (*m*, 1 H). -- MS.:  $M^+$  198 (7);  $m/e$ : 180 (3), 122 (22), 108 (44), 93 (38), 71 (36), 43 (100).

*trans-1,5-Dimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl- $\alpha$ -Äthanol (15b, diastereomer mit 15a)*.  $n_D = 1,4957$ ,  $d^{20} = 1,040$ ,  $R_t = 12,8$  Min. (apolar). -- IR.: 1050 cm<sup>-1</sup> (C—O); in CCl<sub>4</sub>-Lösung tritt eine freie OH-Valenzschwingung bei 3620 cm<sup>-1</sup> und eine entsprechende assoziierte Schwingung bei 3492 cm<sup>-1</sup> auf. Letztere ist wie im Falle **15a** konzentrationsabhängig. -- NMR.: 2 —OCCCH<sub>3</sub>: 1,08 und 1,21 (je 1 s, 6 H); HOCHCH<sub>3</sub>: 1,14 (*d*,  $J = \sim 7$  Hz, 3 H) und 3,65 (*m*, 1 H). -- MS.:  $M^+$  198 (6); Spektrum praktisch identisch mit dem von **15a**.

c) Gemisch der Epoxide **16** und **17**. 9,7 g 1:2-Gemisch der Äther **2** und **3** und 4 g Na-Acetat wurden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> und Rühren durch Zutropfen einer Mischung von 12 g 40 proz. Peressigsäure und 0,25 g wasserfreiem Na-Acetat bei 0–10° umgesetzt. Nachdem man die Reaktionsmischung noch über Nacht ausgerührt hatte, wurde durch Zersetzen mit Wasser, Waschen mit Hydrogencarbonat-Lösung und Destillation aufgearbeitet. Man erhielt 8,2 g Gemisch der Epoxide **16** und **17** (4 Diastereomere möglich) mit  $n_D = 1,4837$ ,  $d^{20} = 1,019$ ,  $R_t = 16$  Min. (apolar). -- IR.: 1050 cm<sup>-1</sup> (C—O). -- NMR.: Um 1,05–1,25 ppm Gruppe von 6 Singulett für Äthermethyl erkennbar. Bei 2,32–2,7 ppm mehrere sich überlagernde, nicht differenzierbare Signalgruppen der Epoxyprotonen. -- MS.:  $M^+$  210 (0,1);  $m/e$ : 182 (3), 159 (1), 134 (23), 121 (6), 107 (26), 93 (18), 71 (24), 55 (20), 43 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (210,3) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,50 H 11,49%

d) Die tert. Alkohole **18** und **19**. 4,2 g des vorstehend erhaltenen Epoxidgemisches (**16** und **17**, ~1:2) wurden in 10 ml abs. Diäthyläther zu einer unter N<sub>2</sub> gerührten Mischung von 0,8 g LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml Äther getropft und 24 Std. nachgerührt. Die übliche Aufarbeitung ergab 4,0 g Destillat (Kugelfrohr, 100°/0,1 Torr), das nach seiner gas-chromatographischen Analyse aus 2 neuen Verbindungen im Verhältnis von 1:2 bestand. Ihre präparative gas-chromatographische Auftrennung lieferte rein:

*cis- $\alpha,\alpha,1,5$ -Tetramethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl-methanol (18)*.  $n_D = 1,4915$ ,  $d^{20} = 1,010$ ,  $R_t = 16,3$  Min. (apolar). -- IR. (CCl<sub>4</sub>): 3610 (freie OH); 3478 (assoziierte OH-Bande, die beim

Verdünnen nicht aufbricht). - NMR.:  $2 \text{OCCH}_3$ : 1,1 und 1,25 (je 1 s, 6 H);  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2$ : 1,26 und 1,32 (je 1 s, 6 H). - MS.:  $M^+$  212 (3);  $m/e$ : 194 (10); sonst wie unten für das Isomere 19.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (212,2) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,42 H 11,50%

*trans*- $\alpha, \alpha, 1, 5$ -Tetramethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]non-2-yl-methanol (19).  $n_D = 1,429$ ,  $d^{20} = 1,027$ ,  $R_t = 17,6$  Min. - IR. (in  $\text{CCl}_4$ ): 3605 (freie OH); 3478 (assoziierte OH-Bande, die beim Verdünnen aufbricht). - NMR.:  $2 -\text{OCCH}_3$ : 1,06 und 1,21 (je 1 s, 6 H);  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2$ : 1,28 (2 s zusammenfallend, 6 H). - MS.:  $M^+$  212 (4);  $m/e$ : 194 (8), 151 (12), 136 (20), 108 (70), 93 (40), 83 (22), 71 (60), 59 (56), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (212,3) Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,36 H 11,51%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. A. Smit, A. W. Semenowski & W. F. Kutscherov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1959, 1848 [Chern. Zbl. 1960, 17 105]; vgl. dazu auch die Zusammenstellung der anderen aus diesem Arbeitskreis hierzu erschienenen Arbeiten bei B. C. Roest [6].
- [2] G. Büchi, K. Biemann, B. Vittimberg & M. Stoll, J. Amer. chem. Soc. 78, 2622 (1956); M. Stoll, C. F. Seidel, B. Willhalm & M. Hinder, Helv. 39, 183 (1956); M. Stoll, B. Willhalm & G. Büchi, Helv. 38, 1573 (1955).
- [3] V. F. Kucherov et al., 2. Intern. Symp. f. Naturstoffchemie, 27.8.-2.9.1962, Prag [Angew. Chem. 74, 947 (1962)].
- [4] V. A. Smit, A. V. Semenovskii, B. A. Rudenko & V. F. Kucherov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1963, 1782 [Chem. Abstr. 60, 4187c (1964)]; I. G. Mursakulov, A. V. Semenovskiy, W. A. Smit & V. F. Kucherov, Tetrahedron 23, 1621 (1967).
- [5] Y. R. Naves & P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France 1950, 1189.
- [6] B. C. Roest, Dissertation, Universität Amsterdam 1968.

## 4. Selektive Funktionalisierung von Polyenen

von Frank Kienzle und Rudolf E. Minder

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(4. XI. 1974)

**Summary.** The possibility to functionalize selectively various polyenes using hydroboration or a *Vilsmeier*-type formylation was demonstrated. Reversible sulfur dioxide addition may be used in some cases to protect two double bonds in a polyene system. Reactions with mercuric acetate, thallium(III) nitrate, bromine or peracetic acid were found useful only in some cases for the selective introduction of functional groups.

Die Reaktionsfähigkeit von Dienen, insbesondere diejenige des Butadiens und des Isoprens, ist schon seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen [1]. Die Chemie von höher ungesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen fand bis jetzt weniger Interesse, wenn man von Untersuchungen an Carotinoiden absieht, die ebenfalls zu dieser Verbindungsklasse zu zählen sind. Dies ist einerseits bedingt durch die schwerere Zugänglichkeit dieser Verbindungen, andererseits durch deren relative Unbeständigkeit. Da katalytische Oligomerisierungen von einfachen Olefinen zu höher ungesättigten, höhermolekularen Kohlenwasserstoffen durchaus im Bereich des Möglichen liegen [2], war das Ziel unserer Arbeit, einen näheren Einblick in die Reaktionsfähigkeit derartiger Molekeln zu gewinnen. Besonders interessiert