

1. Die Thermolyse von 2,2,6,7-Tetramethyl- 1,7-epidioxibicyclo[4.3.0]non-8-en

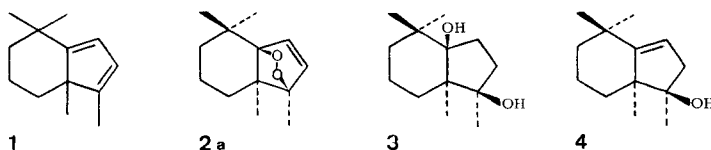
von **Werner Skorianetz** und **Günther Ohloff**

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

(25. IX. 75)

Thermolysis of 2,2,6,7-Tetramethyl-1,7-epidioxibicyclo[4.3.0]non-8-ene. – *Summary.* Dye-sensitized photooxygenation of the cyclopentadiene derivative **1** gives three products: the peroxide **2a** and the monocyclic ketones **5** and **8**. **5** and **8** are probably formed by rearrangement of the unstable peroxide **2b**. Thermolysis of **2a** gives, besides **5** and **8**, the furyl-ketone **9** and the cyclooctenone derivative **10**. The structures of the new compounds have been established by means of spectroscopic methods and chemical transformations. A reaction mechanism for the formation of **5**, **8**, **9** and **10** from **2a** is proposed. Irradiation of **10** leads to the two diastereoisomeric *trans* cyclooctenones **12a** and **12b**.

Die vorangegangenen Untersuchungen [1] über Darstellung und Photochemie des tricyclischen Endoperoxids **2a** liessen eine Reihe interessanter Fragen über dessen reaktives Verhalten offen, deren Beantwortung Ziel der vorliegenden Mitteilung ist. Ausserdem hofften wir, durch die Aufklärung der Konfiguration von **2a** sowie durch die Identifizierung weiterer Produkte der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung des bicyclischen 1,3-Diens **1** unsere Kenntnisse über den Verlauf der Reaktion von Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_gO_2$) mit dem Akzeptorsystem substituierter Cyclopentadiene zu erweitern [4] [5].

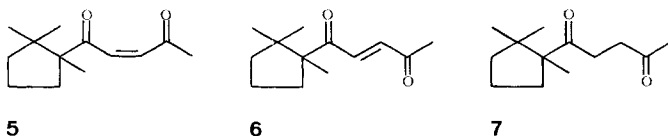


Racemisches Endoperoxid **2a** konnte durch katalytische Hydrierung praktisch vollständig in das gesättigte Diol **3** überführt werden. Die schonende Dehydratisierung von **3** in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure lieferte in fast quantitativer Ausbeute den β,γ -ungesättigten Alkohol **4**, der mit authentischem Material [2] verglichen wurde¹⁾. Unter energischen säurekatalysierten Bedingungen ging **3** in das Dien **1** über²⁾. Mit dieser Folge von Reaktionen sind die Verbindungen **2a**, **3** und **4** strukturell und stereochemisch miteinander verknüpft.

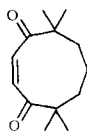
1) Wir danken Herrn Dr. *H. Wolf* für die Überlassung einer Probe von **4** sowie für ein 100 MHz-NMR.-Vergleichsspektrum.

2) Die Überführung von **3** in **1** ist ebenfalls von *H. Wolf et al.* [2] durchgeführt worden.

Neben 50% Endoperoxid **2a** wurden unter den Photooxygenierungsprodukten von **1** nun noch zusätzlich die beiden monocyclischen Diketone **5** und **8** in einer Ausbeute von 30 bzw. 10% isoliert. Die Struktur von **5** ergab sich aus der Überführung in die bereits beschriebenen [3] Diketone **6** und **7** durch photochemische Isomerisie-

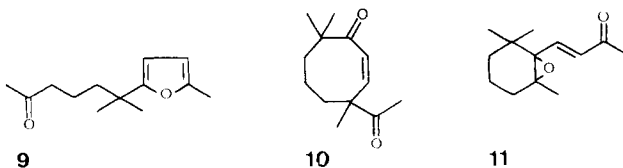


rung bzw. katalytische Hydrierung. Einen eindeutigen Beweis der Struktur von **8** brachte die Kernresonanzspektroskopie. Als symmetrische Verbindung zeigte **8** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei Singulette bei 6,15, 1,62 und 1,11 ppm im Verhältnis von

**8**

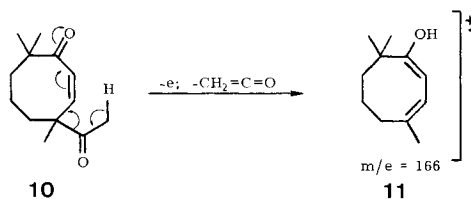
1:3:6, die den Protonen der Doppelbindung, der Methylen- und Methylgruppen entsprechen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich sechs Resonanzstellen für die sechs spektroskopisch verschiedenen Kohlenstoffatome. Die Multiplizität und Intensität dieser Signale sind in Übereinstimmung mit Struktur **8**.

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Ursprung der beiden Photooxygenierungsprodukte **5** und **8** erschien uns eine eingehende Untersuchung der thermischen Isomerisierung von **2a** von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu anderen Endoperoxiden gleichen Typs [4–6] überrascht die relativ hohe thermische Stabilität von **2a**. So lässt sich das Endoperoxid **2a** unzersetzt bei $110^\circ/0,05$ Torr destillieren, und auch nach mehrstündigem Erhitzen in siedendem Cyclohexan wird es unverändert zurückgewonnen. Erst die Gasphasenpyrolyse bei $300^\circ/0,1$ Torr führt zur vollständigen Umlagerung des Endoperoxids **2a**. Nach gas-chromatographischer Analyse an einer Kapillarsäule waren dabei mindestens acht neue Verbindungen entstanden, von denen die vier Hauptprodukte **5** (30%), **8** (9%), **9** (12%) und **10** (35%) durch Säulenchromatographie in reiner Form isoliert wurden. Das Furylketon **9** hatten wir bereits

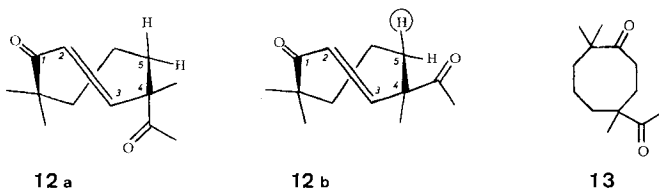


als Hauptprodukt bei der Bestrahlung von **2a** in Gegenwart von Farbstoffen gefunden [1]. β -Jonon-5,6-epoxid (**11**), das Zwischenprodukt der Photofragmentierung von **2a**, fand sich nicht unter den Pyrolyseprodukten. Da **11** bei den angewendeten Temperaturen (300°) stabil ist, tritt es auch nicht als Zwischenprodukt bei der thermischen Isomerisierung von **2a** auf.

Die Struktur von Verbindung **10** wurde mit Hilfe spektroskopischer und chemischer Methoden gesichert. Ein AB -System bei 5,97 und 5,77 ppm ($J_{AB} = 12$ Hz) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie Absorptionen bei 1640 und 747 cm^{-1} im IR.-Spektrum bestätigen die *cis*-Doppelbindung. Das Vorliegen einer isolierten und einer konjugierten Carbonylfunktion wird durch Absorption bei 1710 und 1690 cm^{-1} angezeigt. Die Acetylgruppe erscheint als Singulett bei 2,14 ppm, die drei Methylgruppen als Singulette bei 1,24, 1,15 und 1,11 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnten alle dreizehn Kohlenstoffatome nachgewiesen und durch 'off resonance' -Technik identifiziert werden. Danach besitzt **10** zwei Carbonyl-C-Atome (Singulette bei 215,2 und 210,0 ppm), eine Doppelbindung (Dublette bei 138,0 und 126,4 ppm), zwei quartäre C-Atome (Singulette bei 55,3 und 47,3 ppm), drei Methylengruppen (Triplette bei 35,9, 29,2 und 21,5 ppm) sowie vier Methylgruppen (Quartette bei 25,4, 25,1, 23,6 und 22,8 ppm). Auch das MS.-Spektrum steht in Einklang mit Struktur **10**: Das



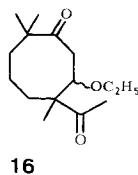
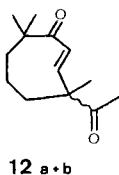
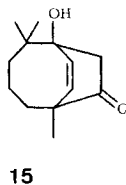
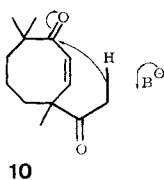
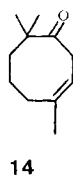
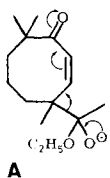
Fehlen des Molekularpiks kann zwanglos durch die leichte Eliminierung von Keten aus **10** unter Bildung des Schlüsselbruchstückes $m/e = 166$ (57%) erklärt werden. Betrachtungen an Molekelmodellen zeigen, dass in **10** die Carbonylgruppe und Doppelbindung im Ring fast senkrecht aufeinander stehen und so nur schwach konjugiert sein können. In Übereinstimmung damit liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 220 nm mit einer Extinktion von $\epsilon = 2400$ und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 301 nm ($\epsilon = 270$)³⁾. Durch Bestrahlen mit einem Quecksilberhochdruckbrenner in Gegenwart eines Farbstoffes konnte **10** in die diastereoisomeren *trans*-Verbindungen **12a** (Smp. 81–82°) und **12b** (Smp. 93–95°) übergeführt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Diastereoisome-



ren **12a** und **12b** besitzt jetzt das AB -System der olefinischen Protonen den für eine *trans*-Doppelbindung charakteristischen Wert von 19 Hz. Während die MS.-Spektren von **12a** und **12b** identisch sind, weisen sowohl die ^1H - als auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren charakteristische Unterschiede auf, die eine Strukturzuordnung der beiden Diastereoisomeren möglich machen. In **12a** ist die Methylgruppe am C(4) durch die Doppelbindung stark abgeschirmt und erscheint im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei hohem Feld (16,3 ppm), während in **12b** die vier Methylsignale in dem für Methylgruppen

³⁾ Vgl. das UV.-Spektrum von Cyclooct-2-enon: 230 nm ($\epsilon = 7700$), 310 nm ($\epsilon = 80$) [7].

charakteristischen Bereich von 22–26 ppm liegen. Dafür ist in **12b** durch die Wechselwirkung der Acetylgruppe mit der Doppelbindung das *AB*-System der olefinischen Protonen nach hohem Feld verschoben (6,43 und 5,65 ppm gegenüber 6,76 und 5,81 ppm für **12a**). Zusätzlich ist in **12b** ein Proton am C(5) durch die Acetylgruppe stark entschirmt und erscheint als Multiplett (wahrscheinlich ein doppeltes Dublett mit $J = 14$ und 12 Hz) bei 2,56 ppm. Wie Molekelmodelle zeigen, sind **12a** und **12b** – im Gegensatz zu **10** – völlig starr, und die Ringcarbonylgruppe und Doppelbindung stehen senkrecht aufeinander. Entsprechend erscheint im IR.-Spektrum von **12a** und **12b** nur noch eine Carbonylschwingungsbande bei 1705 cm^{-1} (!), und im UV.-Spektrum liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 220 nm ($\epsilon = 2100$) und der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 290 ($\epsilon = 80$). Dieser vollständigen Dekonjugation von Carbonylgruppe und Doppelbindung verdanken **12a** und **12b** ihre leichte photochemische Bildung. Die *cis*-Verbindung **10**, bei der noch eine geringe Konjugation besteht, wird durch wesentlich energieärmeres Licht angeregt als **12a** und **12b**⁴⁾. Durch katalytische Hydrierung gingen **10**, **12a** und **12b** in das gesättigte Diketon **13** über, dessen Struktur mit seinen spektroskopischen Daten in Einklang steht. Bekanntlich addieren *trans*-Cyclooct-2-enone spontan Alkohole unter Bildung von 3-Alkoxy-cyclooctanon [9], *cis*-Cyclooct-2-enone dagegen nur in Gegenwart von Basen [10]. Überraschenderweise sind die beiden *trans*-Cyclooct-2-enone **12a** und **12b** in Äthanol bei Raumtemperatur stabil. Ebenso erhielt man bei der Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxidlösung auf **10** nicht das erwartete Additionsprodukt **16**. **10** ging dabei durch basenkatalysierte



⁴⁾ Dieses Prinzip der «Einweg-sensibilisierten-geometrischen Isomerisierung» wurde zum erstenmal von Liu *et al.* zur Darstellung energiereicher *cis*- aus den entsprechenden *trans*-Verbindungen angewendet [8].

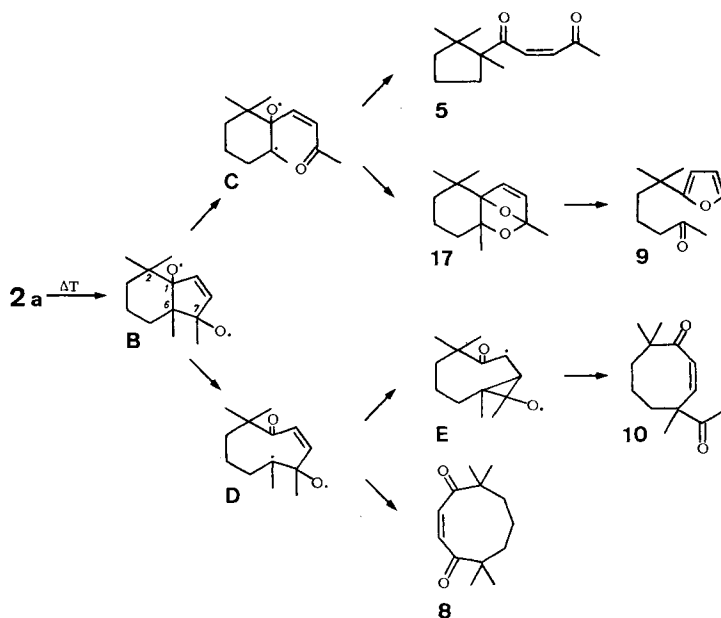
«vinyloge 1,3-Diketonspaltung» wahrscheinlich über das Zwischenprodukt **A** in **14** (15%) bzw. durch eine intramolekulare Aldoladdition in das bicyclische Aldol **15** (71%) über. Erst bei der Reaktion von **12a** und **12b** mit alkoholischem Kaliumhydroxid wurde das 3-Äthoxycyclooctanon **16** in 65proz. Ausbeute neben **14** (11%) und **15** (24%) erhalten.

Nach Kenntnis der durch Thermolyse bzw. Photolyse von **2a** gebildeten Produkte drängt sich die Vermutung auf, dass die aus den Photooxygenierungsgemischen von **1** isolierten Diketone **5** und **8** Umlagerungsprodukte eines Diastereoisomeren von **2a** darstellen. Wahrscheinlich kann die [4 + 2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff

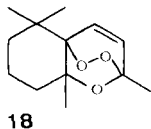


an das 1,3-Diensystem von **1** sowohl von der β - als auch von der α -Seite der Molekel erfolgen. Im ersten Falle bildet sich das fassbare *endo*-Peroxid **2a**, während sich im andern Falle das stark gehinderte Diastereoisomere **2b** sofort nach seiner Entstehung auf thermischem Wege unter Bildung der beiden Diketone **5** und **8** (zusammen 40%) stabilisiert.

Als ersten Schritt der thermischen Umlagerungsreaktion von **2a** hat man die Homolyse der Peroxybindung anzusehen. Das Dialkoxydiradikal **B** ist nun in der Folge zur Lösung der Bindung zwischen C(6) und C(7) zu **C** oder zwischen C(1) und C(6) zu **D** befähigt. **C** stabilisiert sich entweder nach vorangegangener Homolyse der C(1)/C(2)-Bindung und anschliessender Rekombination der Radikalstellen C(2)/C(6)



unter Bildung von **5**, oder es reagiert direkt mit seiner Carbonylgruppe zum intramolekularen Acetal **17**, was seinerseits durch eine *retro-Diels-Alder*-Reaktion Furylketon **9** liefert. Die Umlagerung **17** \rightarrow **9** wird durch die Beobachtung, dass das Peroxyacetal **18** [11] sowohl bei der katalytischen Hydrierung als auch bei der Reduktion mit Triphenylphosphin neben anderen Produkten⁵⁾ in **9** übergeht, gestützt. Die Bil-



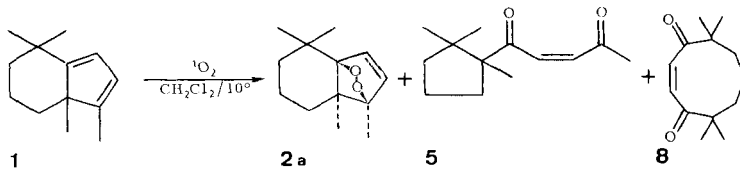
dung von **8** aus **D** ist durch eine [1,2]-Methylverschiebung erklärbar. Die Ringverengung in **D** zum 8-Ring erfolgt wahrscheinlich über die Cyclopropanzwischenstufe **E**, aus der durch Öffnung des Cyclopropanringes **10** gebildet wird.

Wir danken Prof. *A. Eschenmoser* und Dr. *R. Keese*, ETH Zürich, für die Diskussion der Reaktionsmechanismen, Prof. *W. von Philipsborn*, Universität Zürich, für die Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-NMR.-Spektren, Dr. *B. Willhalm* und *W. Thommen* für die Aufnahme und Interpretation der 90-MHz-NMR.-Spektren und Herrn *Th. Umiker* für seine Mitarbeit im Laboratorium.

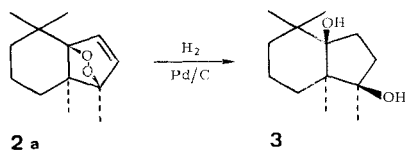
Experimenteller Teil

1. Allgemeines, vgl. [3]. Für die Durchführung der photochemischen Reaktionen vgl. [1]. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel G (*Merck*) verwendet. CH = Cyclohexan, EE = Essigester. Es wurde unter einem Überdruck von 1 atm. chromatographiert. Die physikalischen und spektroskopischen Daten der neu dargestellten Verbindung sind im Abschnitt 3 des exper. Teils zusammengefasst.

2. Beschreibung der Versuche. – *Sensibilisierte Photooxygenierung von 1* (vgl. [1]). Durch Säulenchromatographie (CH/EE 8:2) der nach [1] erhaltenen Oxygenierungsgemische wurden bei mehreren Ansätzen 50% **2a**, 30% **5** und 10% **8** erhalten.

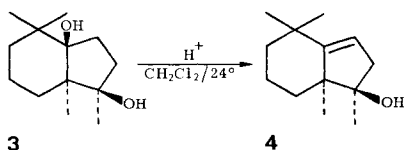


2,2,6,7-Tetramethylbicyclo[4.3.0]nonan-1,7-diol (3). 2 g (9,6 mmol) **2a** wurden in 50 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 300 mg 10proz. Pd/C hydriert. Aufnahme: 375 ml Wasserstoff (80%). Filtrieren und Eindampfen im Vakuum gab 1,953 g eines teilweise kristallinen Rückstandes. Durch Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) erhielt man 1,5 g (73%) **3** als farblose Kristalle vom Smp. 113°.



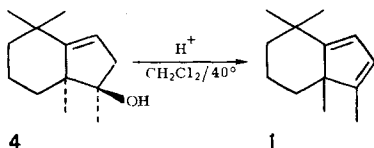
⁵⁾ Mit ihrer Strukturaufklärung sind wir zur Zeit beschäftigt.

2,2,6,7-Tetramethylbicyclo[4.3.0]non-1-en-7-ol (**4**) [2]. Eine Lösung von 0,497 g (2,35 mmol) **3** in 30 ml Methylenchlorid wurde mit einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt



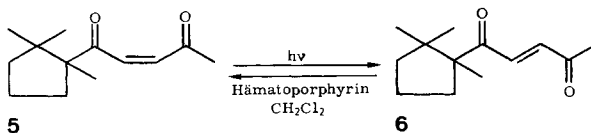
und bei RT. gerührt. Nach etwa 4 Std. liess sich im DC. (CH/EE 1:1) kein **3** mehr nachweisen. Man versetzte mit je einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat (wasserfrei) und liess über Nacht weiterrühren. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde bei 90°/0,1 Torr im Kugelrohr destilliert. Ausbeute: 0,440 g (97%) **4** als farbloses Öl; identisch im GC., DC. und 100 MHz-NMR. mit einer authentischen Probe.

2,2,6,7-Tetramethyl[4.3.0]non-1,7-dien (**1**). 0,216 g (1,1 mmol) **4**, in 10 ml Methylenchlorid gelöst, wurden in Gegenwart von einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat während



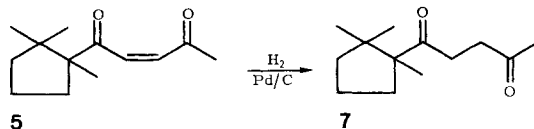
15 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Versetzen mit je einer Spatelspitze Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfat (wasserfrei) wurde die trübe Lösung sofort klar. Nach Filtration destillierte man im Kugelrohr bei 100°/15 Torr. Ausbeute: 0,167 g (85%) **1**, identifiziert durch IR., MS. und n_D^{20} [12].

1-(1,2,2-Trimethylcyclopentyl-1)-pent-2(trans)-en-1,4-dion (**6**) [3]. 1,41 g (6,78 mmol) **5** wurden in 350 ml Methylenchlorid gelöst und in Gegenwart von 100 mg Hämatoporphyrin bis zur Ein-



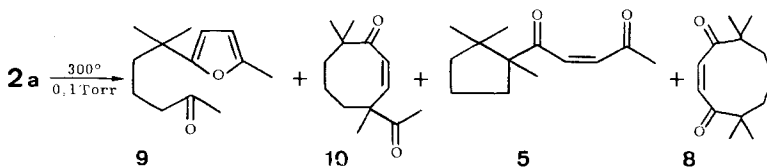
stellung des Gleichgewichtes (ca. 20 Std.) bestrahlt (15°, Magnetrührung, Stickstoff, HPK 125W). Die Bildung von **7** liess sich gas- (190°) und dünnschichtchromatographisch (CH/EE 8:2) verfolgen. Nach dem Eindampfen wurde das Gemisch durch Säulenchromatographie (CH/EE 8:2) aufgetrennt. Ausbeute: 0,570 g (40%) **6** (identifiziert durch IR., NMR., MS. [3]) und 0,770 g (55%) **5**.

1-(1,2,2-Trimethylcyclopentyl-1)-pentan-1,4-dion (**7**) [3]. 0,720 g (3,46 mmol) **5** in 200 ml Äthanol wurden in Gegenwart von 0,100 g 10proz. Pd/C hydriert. Aufnahme: 93 ml (112%).



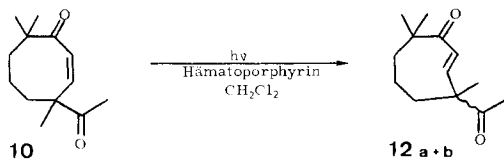
Nach Filtration und Eindampfen destillierte man im Kugelrohr (110°/0,01 Torr). Rohausbeute: 0,635 g (88%). Durch präparative Gas-Chromatographie (1 m Carbowax, 15%, 175°) wurde **7** rein isoliert und durch IR., NMR. und MS. [3] identifiziert.

Gasphasenpyrolyse von 2a. Die zur Pyrolyse von **2a** verwendete Apparatur [13] bestand aus einem Zweihalskolben mit Dosiertrichter und einem aufsteigenden, stufenlos heizbaren Quarzrohr (Länge 50 cm, Durchmesser 1,5 cm, gefüllt mit *Raschig*ringen aus Quarz), das abgewinkelt in einer auf -80° gekühlten Falle endete. Die Kühlfalle war direkt an die Vakuumpumpe angeschlossen. Der Zweihalskolben wurde auf 110° erhitzt. 3,92 g (18,9 mmol) **2a** wurden langsam



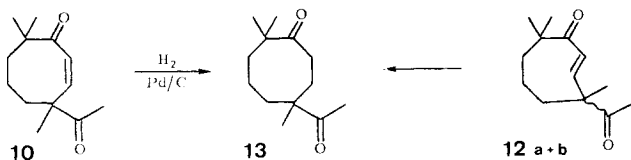
in den auf 110 – 115° erwärmten Vorlagekolben getropft. Man achtete darauf, dass vor neuer Zugabe immer alles **2a** verdampft war. Pyrolysetemperatur: 300° ; Druck: $0,1$ – $0,4$ Torr. Ausbeute: 3,92 g (100%) Pyrolysat. Im DC. (CH/EE 8:2) erschienen 5 verschiedene Flecke. Dieses Gemisch liess sich dagegen nicht mit den verwendeten gepackten Säulen gas-chromatographisch vollständig auftrennen. Ein GC. an einer Kapillarsäule (40 m UCON HB, nach *K. Grob*; 100 – 160° , $2^{\circ}/\text{Min.}$) zeigte das Vorliegen von mindestens 8 verschiedenen Substanzen an. Das Pyrolysegemisch wurde durch Säulenchromatographie (CH/EE 8:2) aufgetrennt. In der folgenden Reihe wurden eluiert: 0,545 g (14%) **9**, 0,869 g (22%) reines **10**, 1,300 g (33%) Gemisch aus **10** und **5**, 0,845 g (21%) reines **5** und 0,300 g (8%) **8**. *trans*- β -Jononepoxid **11** konnte weder dünn-schicht- noch gas-chromatographisch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

4,8,8-Trimethyl-4-acetylcyclooct-2(trans)-enon (12a und 12b). 0,790 g (3,8 mmol) **10** wurden in 400 ml Methylenchlorid gelöst und in Gegenwart von 0,100 g Hämatorporphyrin bestrahlt



(*Philips* HPK 125 W, 15° , Stickstoffatmosphäre, Magnetrührung). Die Reaktion wurde gas-chromatographisch verfolgt (190°). Nach 22 Std. betrug das Verhältnis von **10** zu **12a** und **12b** (die beiden Diastereoisomeren erscheinen im GC. als ein Pik) etwa 1:6. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft. Den teilweise kristallinen Rückstand extrahierte man mehrmals mit Petroläther (30 – 50°). Nach erneutem Eindampfen erhielt man 820 mg rötlich angefärbte Kristalle, die auf einer Säule chromatographiert wurden (CH/EE 8:2)⁶⁾. Es wurden in der folgenden Reihe eluiert: 0,210 g (27%) **12b** (Smp. 93 – 95°), 0,270 g (34%) eines Gemisches (*ca.* 1:1) aus **10** und **12b** und 0,160 g (20%) **12a** (Smp. 81 – 83°). Die Diastereoisomeren **12a** und **12b** wurden aus Pentan umkristallisiert.

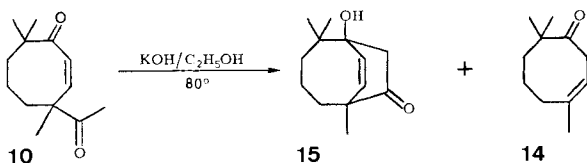
4,8,8-Trimethyl-4-acetylcyclooctanon (13). 1) 0,326 g (1,57 mmol) **10** wurden in 15 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 50 mg 10proz. Pd/C hydriert. Wasserstoffaufnahme: 37 ml (98%).



⁶⁾ Durch Umkristallisieren der Kristalle in Petroläther (30 – 50°) erhält man ein Gemisch der beiden Diastereoisomeren **12a** und **12b** (Smp. 64 – 84° , gas-chromatographisch einheitlich, im DC. zwei Verbindungen).

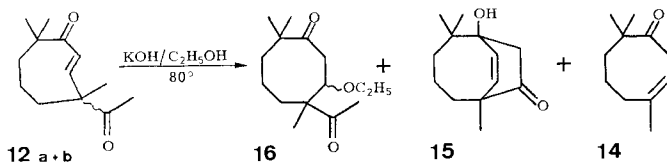
Es wurde filtriert, eingedampft und im Kugelrohr bei 115°/0,1 Torr destilliert. Ausbeute: 0,321 g (98%). Das Destillat kristallisierte beim Stehen durch. Die Kristalle wurden aus Petroläther (30–50°) bei –30° umkristallisiert. Smp. 39–40°, nach Sublimation (25°/0,01 Torr) Smp. 40°. – 2) 0,268 g (1,29 mmol) eines 1:1-Gemisches von **10** und **12a/12b** (2:3) wurden in 10 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 0,05 g 10proz. Pd/C hydriert. Ausbeute: 0,243 g (90%) **10**, identifiziert durch GC., DC., IR. und Smp.

Aldoladdition von 10. 1,480 g (7,1 mmol) **10** und 1,24 g (2,2 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxid wurden in 50 ml Äthanol während 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Im DC. (CH/EE 7:3) er-



schiene anstelle von **10** zwei neue Verbindungen. Man goss in 500 ml Wasser und extrahierte mit 200 ml Petroläther (30–50°). Der Extrakt wurde mit ges. Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 1,438 g gelbes Öl, das durch Säulenchromatographie (CH/EE 7:3) aufgetrennt wurde: 0,217 g (15%) **14** und 1,011 g (71%) **15**. **14** (ein farbloses Öl) wurde im Kugelrohr bei 90° und 0,01 Torr destilliert; **15** kristallisierte im Eisschrank durch. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) schmolz **15** bei 56–58°.

3-Äthoxy-4-acetyl-4,8,8-trimethylcyclooctanon (16, Diastereoisomerengemisch). 0,159 g (0,765 mmol) **12a** und **12b** und 0,120 g (0,2 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxid wurden 10 Min. unter













Rückfluss gekocht. Nach dem Aufarbeiten (siehe oben) wurde an einer Säule (CH/EE 7:3) chromatographiert. Es wurden in der folgenden Reihe eluiert: 0,018 g (11%) **14** (identifiziert durch GC. und DC.), 0,104 g (65%) **16** und 0,038 g (24%) **15** (identifiziert durch GC., DC. und IR.). **16** kristallisierte beim Stehen im Eisschrank durch. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) und Sublimation (45–50°/0,001 Torr) betrug der Smp. 53–54°.

3. Physikalische und spektroskopische Daten. – *Allgemeine Bemerkungen.* Für die Geräte, Aufnahmebedingungen und Abkürzungen vgl. [3]. Die IR.-Spektren von Flüssigkeiten und bis 90° schmelzenden Verbindungen wurden zwischen NaCl-Platten aufgenommen, die 60 MHz-NMR.-Spektren in CCl₄, die 90 und 100 MHz-NMR.-Spektren in CDCl₃ und die UV.-Spektren in C₂H₅OH, wenn nicht anders vermerkt.

2,2,6,7-Tetramethylbicyclo[4.3.0]nonan-1,7-diol (3). IR. (KBr): 3210s, 2940s, 1460m, 1425m, 1376m, 1332w, 1240w, 1228m, 1222w, 1192w, 1160m, 1140m, 1122w, 1110w, 1065m, 1032s, 1018s, 988w, 973w, 963w, 939s, 923w, 882s, 865w, 847m, 800m, 783m. – ¹H-NMR. (60 MHz): 4,61/s und 3,97/s/zusammen 2 H, verschwinden bei Zusatz von D₂O: 2 OH; um 1,8/m, br./~10 H: 5 CH₂; 1,14/s/3H: HO–C–CH₃; 1,04/s/3H: H₃C–C(6); 0,93/s/6H: 2 H₃C–C(2). – MS.: 212 (M⁺, fehlt), 43 (100), 121 (64), 161 (62), 41 (54), 123 (47), 95 (37), 55 (37), 69 (35), 136 (34), 82 (32), 81 (28), 107 (27), 179 (27), 109 (25), 176 (23), 93 (22), 119 (21). – UV.: Endabsorption bei 204.

1-(1,2,2-Trimethylcyclopent-1-yl)-pent-2(cis)-en-1,4-dion (5). IR.: 2940s, 1700/1680s (Dublett), 1610s, 1460s, 1385s, 1350m, 1318w, 1266w, 1170s, 1102w, 1038/1026s (Dublett), 980m, 935w, 902w, 860w, 792m, 768m, 703w. – ¹H-NMR. (90 MHz): um 6,38/AB-System: A-Teil: 6,49/d (12), B-Teil: 6,26/d (12)/zusammen 2 H. CH=CH; 2,30/s, darunter ein breites Signal/4H: H₃C–C=O

Tabelle. *Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen*

Verbindung	Elementarformel	Molekulargewicht	Elementaranalyse C ber. gef.	H ber. gef.	Smp. °C	n_D^{20}	d_4^{20} g/cm ³
3		C ₁₃ H ₂₄ O ₂	212, 32	73, 53 73, 71	11, 39 11, 36	113	
5		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208, 29	74, 96 74, 84	9, 68 9, 55	1, 4895	1, 003
8		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208, 29	74, 96 74, 78	9, 68 9, 66	86-88	
10		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208, 29	74, 96 74, 99	9, 68 9, 71	1, 4918	1, 016
12a		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208, 29	74, 96 74, 97	9, 68 ^{a)} 9, 69	81-82	
12b		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208, 29	74, 96 74, 97	9, 68 ^{a)} 9, 69	93-95	
13		C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210, 31	74, 24 74, 23	10, 54 10, 83	40	
14		C ₁₁ H ₁₈ O	166, 25	79, 46 79, 36	10, 92 10, 73	--	--
15		C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208, 29	74, 96 74, 88	9, 68 9, 63	56-58	
16		C ₁₅ H ₂₆ O ₃	254, 36	70, 83 70, 90	10, 30 10, 30	53-54	

a) Elementaranalyse des Diastereoisomerengemisches **12a** und **12b** (vgl. Fussnote 6).

b) Diastereoisomerengemisch.

und ein Ringproton; um 1,6/m, br./5H: Ringprotonen; 1,20/s/3H; 1,07/s/3H; 0,91/s/3H: 2 H₃C—C(2') und H₃C—C(1'). — ¹³C-NMR. (100 MHz): 206,4/s, 201,6/s: 2 C=O; 138,0/d, 133,0/d: 2 HC=; 58,9/s, 44,6/s: 2 quartäre C; 40,3/t, 34,4/t, 19,9/t: 3 CH₂; 29,5/q, 25,5/q, 24,4/q, 20,2/q: 4 CH₃. — MS.: 208 (M⁺, <1), 69 (100), 111 (70), 55 (69), 98 (61), 43 (57), 41 (35), 97 (24), 70 (11,7), 125 (11,2), 95 (10,3), 39 (10,3), 29 (10,3), 109 (8,8), 27 (8,8), 67 (8,3), 139 (6,3), 53 (5,9), 112 (5,4), 57 (4,9), 81 (4,4), 140 (3,4), 99 (2,9), 56 (2,4). — UV.: 220 (6600), 290 (145); in *n*-Hexan wird die längerwellige Absorption nach 306 (144) verschoben.

5,5,9,9-Tetramethylcyclonon-2(cis)-en-1,4-dion (**8**). IR. (KBr): 2970 *s*, 1672 *s*, 1620 *w*, 1580 *w*, 1470/1450 *m* (Dublett), 1380 *m*, 1370/1362 *w* (Dublett), 1320 *m*, 1290 *w*, 1270 *w*, 1245 *w*, 1170 *m*,

1150 *m*, 1118 *w*, 1098 *m*, 1075 *m*, 1058 *s*, 1005 *m*, 985/978 *w* (Dublett), 963 *w*, 939 *w*, 924 *m*, 881 *w*, 848 *w*, 814 *s*, 770 *s*. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 6,15/*s*/2H: $\text{CH}=\text{CH}$; 1,62/*s*, br./6H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 1,11/*s*/12H: 4 CH_3 . – $^{13}\text{C-NMR}$. (100 MHz): 210,3/*s*: $\text{C}=\text{O}$; 130,8/*d*: $\text{HC}=\text{}$; 47,8/*s*: quartäres C; 35,6/*t*: CH_2 ; 24,7/*q*: CH_3 ; 20,1/*t*: CH_2 . – MS.: 208 (M^+ , 2,3), 125 (100), 124 (66), 41 (66), 69 (55), 82 (46), 55 (36), 43 (21), 126 (20), 39 (18,6), 27 (18,2), 29 (15,9), 97 (15,5), 165 (11,4), 111 (10,9), 81 (10,4), 54 (10,4), 56 (10,0), 109 (9,5), 53 (9,1), 193 (8,6), 83 (8,6), 67 (8,6), 42 (8,2), 95 (7,7), 96 (7,3), 123 (6,8), 70 (6,8), 107 (5,9), 79 (5,5), 137 (4,6), 152 (3,6), 68 (3,6), 93 (3,2), 57 (3,2). – UV.: 216 (5000), Schulter bei 224 (4800), 326 (365); in *n*-Hexan: 217 (5830), Schulter bei 224 (4500), 330 (360).

4,8,8-Trimethyl-4-acetylcyclooct-2(cis)-enon (**10**). IR.: 2940 *s*, 1710/1690 *s* (Dublett), 1640 *m*, 1460 *s*, 1382 *m*, 1355 *s*, 1310 *w*, 1285 *w*, 1260 *w*, 1241 *w*, 1203 *m*, 1172 *s*, 1140 *s*, 1093 *s*, 1060 *s*, 1010 *m*, 978 *w*, 940 *m*, 918 *w*, 878 *m*, 844 *w* (Schulter), 833 *s*, 803 *w*, 769 *m*, 747 *s*, 685 *w*. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 5,8/*AB*-System: *A*-Teil: 5,97/*d* (12), *B*-Teil: 5,77/*d* (12), zusammen 2 H: $\text{CH}=\text{CH}$; 2,14/*s*/3H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; \sim 1,8/*m*, br./6H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 1,24/*s*, 1,15/*s* und 1,11/*s* zusammen 9H: 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$. – $^{13}\text{C-NMR}$. (100 MHz): 215,2/*s*, 210,0/*s*: 2 $\text{C}=\text{O}$; 138,0/*d*, 126,4/*d*: 2 $\text{HC}=\text{}$; 55,3/*s*, 47,3/*s*: 2 quartäre C; 35,9/*t*, 29,6/*t*, 21,5/*t*: 3 CH_2 ; 25,4/*q*, 25,1/*q*, 23,6/*q*, 22,8/*q*: 4 CH_3 . – MS.: 208 (M^+ , fehlt), 43 (100), 41 (65), 166 (57), 98 (39), 95 (34), 55 (32), 69 (31), 81 (28), 123 (25), 151 (23), 67 (23), 82 (22), 39 (22), 27 (22), 110 (19,5), 109 (19,0), 53 (17,4), 125 (16,9), 29 (15,4), 111 (14,9), 79 (12,8), 70 (12,3), 107 (11,8), 96 (11,8), 126 (10,8). – UV.: 220 (2400), 301 (275); in *n*-Hexan: 217 (3200), Schulter bei 293 (232), 301 (265), 310 (260), Schulter bei 317 (201).

4,8,8-Trimethyl-4-acetylcyclooct-2(trans)-enon (**12a**, Smp. 81/82°). IR. (KBr): 3380 *w*, 2920 *m*, 1700 *s*, 1620 *m*, 1475 *m*, 1450 *m*, 1420 *w*, 1380 *w*, 1375 *w*, 1365 *w*, 1350 *m*, 1270 *w*, 1225 *m*, 1180 *w*, 1130 *w*, 1111 *m*, 1068 *m*, 1015/1003 *m* (Dublett), 957 *w*, 911 *w*, 890 *w*, 853 *w*, 838 *w*, 822 *m*, 788 *m*, 770 *w*, 712 *w*, 672 *w*. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 6,28/*AB*-System: *A*-Teil 6,76/*d* (18), *B*-Teil 5,81/*d* (18)/zusammen 2 H: $\text{CH}=\text{CH}$; 2,20/*s*/3H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 1,86/*m*, br. und 1,68/*m*, br./zusammen 6H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 1,34/*s*/3H, 1,25/*s*/3H, 1,07/*s*/3P: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ und 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$. – $^{13}\text{C-NMR}$. (90 MHz): 209,7/*s*, 207,8/*s*: 2 $\text{C}=\text{O}$; 138,8/*d*, 128,7/*d*: 2 $\text{HC}=\text{}$; 57,5/*s*, 53,5/*s*: 2 quartäre C; 44,7/*t*, 43,1/*t*, 19,7/*t*: 3 CH_2 ; 26,3/*q*, 26,0/*q*, 23,4/*q*, 16,2/*q*: 4 CH_3 . – MS.: 208 (M^+ , fehlt), 43 (100), 41 (53), 55 (45), 69 (41), 82 (40), 95 (36), 81 (33), 98 (29), 67 (25), 126 (22), 109 (21), 70 (19,9), 166 (19,2), 96 (17,2), 39 (17,1), 137 (15,8), 27 (15,8), 53 (14,4), 123 (13,0), 97 (13,0), 85 (12,3), 83 (12,3), 29 (11,6), 111 (9,6), 79 (9,6), 110 (8,9), 165 (8,2), 151 (8,2), 193 (4,1). – UV.: 208 (ca. 4000), 290 (110); in *n*-Hexan: 212 (4300), 294 (80).

4,8,8-Trimethyl-4-acetylcyclooct-2(trans)-enon (**12b**, Smp. 93/95°). IR. (KBr): 3380 *w*, 2910 *s*, 2320 *w*, 1698 *s*, 1612 *m*, 1450 *m*, 1380 *m*, 1342 *m*, 1308 *w*, 1308 *w*, 1390/13 *w* (Dublett), 1228 *w*, 1201 *m*, 1170 *m*, 1137 *w*, 1108 *m*, 1087 *m*, 1068 *m*, 1045 *w*, 1012 *w*, 995/987 *m* (Dublett), 957 *m*, 943 *w*, 882 *m*, 822 *s*, 777 *s*, 704 *m*. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 6,04/*AB*-System: *A*-Teil 6,43/*d* (19), *B*-Teil 5,65/*d* (19)/zusammen 2H: $\text{CH}=\text{CH}$; 2,48/*m*/1H: ein abgeschirmtes Ringproton; 2,16/*s*/3H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; um 1,65/*m*, br./ \sim 5H: Ringprotonen; 1,36/*s*/3H, 1,17/*s*/3H, 1,03/*s*/3H: 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$. $^{13}\text{C-NMR}$. (90 MHz): 208,3/*s*, 207,0/*s*: 2 $\text{C}=\text{O}$; 140,2/*d*, 132,0/*d*: 2 $\text{HC}=\text{}$; 59,4/*s*, 53,3/*s*: 2 quartäre C; 45,1/*t*, 44,9/*t*, 21,6/*t*: 3 CH_2 ; 26,2/*q*, 25,9/*q*, 23,8/*q*, 22,9/*q*: 4 CH_3 . – MS.: 208 (M^+ , fehlt), 43 (100), 41 (51), 82 (49), 55 (43), 69 (42), 95 (38), 81 (34), 98 (31), 67 (25), 126 (24), 166 (23), 70 (22), 109 (21), 137 (17,4), 96 (17,4), 39 (15,9), 123 (14,3), 53 (13,8), 97 (13,3), 85 (13,3), 27 (13,2), 83 (12,8), 111 (10,2), 29 (10,2), 151 (9,7), 110 (9,7), 165 (8,7), 79 (8,7), 125 (8,2), 107 (8,2), 93 (8,2), 193 (5,1). – UV.: 210 (ca. 4000), 290 (115); in *n*-Hexan 209 (ca. 5000), 290 (90).

4,8,8-Trimethyl-4-acetylcyclooctanon (**13**). IR.: 3380 *w*, 2910 *s*, 1703 *s*, 1455 *s*, 1380 *m*, 1350 *s*, 1298 *w*, 1270 *w*, 1212 *w*, 1177 *m*, 1143 *m*, 1113/1100 *m* (Dublett), 1078 *w*, 1048 *m*, 1031 *w*, 1002 *m*, 976 *w*, 961 *w*, 904 *w*, 860 *m*, 833 *w*, 758 *m*, 738 *w*, 728 *w*. – $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz): 2,95/Quintuplett/1H; um 2,32/*m*/2H; 2,13/*s*/3H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 2,0–1,3/*m*, br./7H; 1,14/*s*/3H, 1,07/*s* mit Schulter/6H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ und 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$. Bei dem Quintuplett handelt es sich höchst wahrscheinlich um ein Proton einer zu einer Carbonylgruppe α -ständigen Methylengruppe, das geminal $J_{\text{gem}} = 19\text{--}20$ Hz gekoppelt ist und daneben noch zwei weitere vicinale Kopplungen aufweist. Entkopplungsversuche zeigten, dass es mit dem Multipllett bei 2,3 ppm gekoppelt ist, doch liess sich keine vollständige Entkopplung erreichen, da das Multipllett bei 2,3 zu breit ist. Es wurden deshalb eine Reihe von INDORE-Spektren aufgenommen. Man erkennt aus diesen Spektren, dass das Proton bei 2,95 ppm Teil eines 4-Spinsystems ist, d. h. einer isolierten CH_2-CH_2 -Gruppierung angehört.

Die Kopplungskonstanten, welche in den INDOR-Spektren auftreten, sind 20,10 und 8,5 Hz sowie eine weitere geminale Kopplung. Das vierte Proton dieses 4-Spinsystems befindet sich laut INDOR in dem breiten, zwischen 2,0 und 1,3 liegenden Berg. – ^{13}C -NMR. (100 MHz): 221,3/s, 213,6/s: 2 C=O; 51,1/s, 47,0/s: 2 quartäre C; 37,9/t, 36,5/t, 34,7/t, 32,5/t, 21,7/t: 5 CH_2 ; 26,4/q, 25,8/q (2 C-Atome), 23,2/q: 4 CH_3 . – MS.: 210 (M^+ , <1), 43 (100), 85 (68), 41 (68), 55 (57), 69 (55), 82 (39), 137 (38), 109 (25), 83 (23), 29 (23), 86 (22), 70 (22), 95 (21), 98 (20), 81 (19,8), 67 (19,8), 39 (19,3), 111 (18,8), 149 (18,4), 27 (17,9), 57 (17,8), 72 (15,9), 97 (15,8), 126 (15,6), 107 (15,4), 68 (14,4), 93 (13,4), 71 (12,9), 56 (11,8), 53 (10,9). – UV.: Endabsorption bei 204, 290 (52).

4,8,8-Trimethylcyclooct-3-enon (**14**). IR.: 3370 w, 2920 s, 2720 w, 1960 w, 1800 w, 1698 s, 1600 w, 1470 s, 1448 s, 1420 s, 1380 s, 1360 m, 1345 m, 1302 m, 1258 w, 1231 w, 1210/1192 s (Dublett), 1162 w, 1150 w, 1113 m, 1090 s, 1052 s, 1011 w, 985 m, 972 w, 941 w, 926 m, 910 m, 864 m, 848 s, 820 s, 800 m, 772 w, 712 m. – ^1H -NMR. (100 MHz): 5,24/q \times t (4; 2)/1 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$; 3,15/m/2 H: $=\text{C}-\text{CH}_2$; 2,0–1,5/m, br. mit m bei 1,68/zusammen 9 H: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$; 1,10/s/6 H: 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$. Entkopplungsexperimente: beim Einstrahlen bei 1,7 wird das m bei 5,2 zu einem t(4) und das m bei 3,15 zu einem d(4). – ^{13}C -NMR. (100 MHz): 213,6/s: C=O; 134,8/s: C= (quartär); 119,6/d: HC=; 47,8/s: quartäres C; 42,1/q: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$; 36,5/t, 28,9/t, 25,4/t, 22,9/t: 4 CH_2 ; 25,8/q (2 C-Atome): 2 CH_3 . – MS.: 166 (M^+ , 33), 68 (100), 69 (81), 67 (69), 95 (61), 41 (56), 82 (44), 55 (32), 94 (28), 81 (27), 39 (22), 123 (18,4), 53 (18,4), 27 (17,3), 70 (15,6), 79 (14,3), 29 (12,8), 96 (10,1), 42 (10,1), 109 (7,3), 83 (6,7), 43 (6,7), 56 (6,1). – UV.: Endabsorption bei 206, Schulter bei 220 (ca. 800), 278 (78).

1-Hydroxy-2,2,6-trimethylbicyclo[4.2.2]dec-9-en-7-on (**15**). IR. (70°): 3480 s, 2920 s, 1708/1695 s (Dublett), 1650 w, 1450 s, 1407 m, 1382 m, 1360 m, 1330 w, 1300 w, 1283/1267 m (Dublett), 1250 w, 1208 m, 1170 m, 1160 w, 1100 s, 1072 m, 1037 s, 1008 s, 985 w, 970 w, 948 m, 927 w, 908 w, 875 w, 850 m, 818 w, 784 s, 719 m, 632 m. – ^1H -NMR. (100 MHz): um 5,8 AB-System: A-Teil: 6,06/d \times d (10; 2,9)/1 H, B-Teil: 5,54/d(10)/1 H: $\text{CH}=\text{CH}$; um 2,6 AB-System: A-Teil: 2,89/d \times d (17; 2,9)/1 H, B-Teil: 2,26/d (17)/1 H: $\text{OC}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; 2,00/s, br./ca. 1 H, verschiebt sich bei Erwärmen: OH; 2,0–1,2/m, br./ca. 6 H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 1,13/s/3 H, 1,03/s/3 H, 0,93/s/3 H: 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$. Entkopplungsexperiment: beim Einstrahlen bei 6,1 wird das d \times d bei 2,9 zu einem d(17). – ^{13}C -NMR. (100 MHz): 216,4/s: C=O, 137,6/d, 132,0/d, 2 HC=; 76,1/s: C–OH; 49,3/d \times d (kein t, da die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen -2,93 und 2,30 ppm – sehr verschieden sind): $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; 47,9/s, 42,8/s: 2 quartäre C; 45,6/t, 39,1/t, 20,1/t: 3 CH_2 ; 25,2/q (2 C-Atome), 22,0/q: 3 CH_3 . – MS.: 208 (M^+ , 6,3), 125 (100), 126 (74), 124 (52), 41 (34), 43 (32), 83 (24), 69 (23), 123 (20), 55 (20), 95 (19,4), 111 (18,9), 109 (14,9), 39 (12,0), 107 (10,9), 97 (10,3), 82 (10,3), 81 (10,3), 67 (10,3), 27 (9,7), 77 (8,6), 53 (8,6), 96 (8,0), 139 (7,4), 121 (7,4), 79 (7,4), 137 (6,9), 108 (6,3), 98 (5,7), 91 (5,7) sowie 193, 175, 165, 151, 138 (alle < 5). – UV.: Endabsorption bei 205, 292 (25).

3-Äthoxy-4-acetyl-4,8,8-trimethylcyclooctanon (**16**, Diastereoisomerengemisch). IR. (49°): 3360 w, 2900 s, 1700 s, 1465 s, 1380 m, 1348 s, 1290 w, 1260 m, 1235 w, 1188 m, 1142 m, 1092 s, 1048 m, 975 w, 958 w, 913 w, 903 w, 880 w, 866 w, 838 w, 815 w, 767 m, 751 m, 702 w, 676 w. – ^1H -NMR. (90 MHz): 3,45/m, Feinstruktur/3 H: $\text{HC}-\text{O}-\text{CH}_2$; 2,80/m, Feinstruktur/1 H: $\text{O}=\text{C}-\text{CH}(\text{H})-\text{C}-\text{O}$; 2,6/m, Feinstruktur/1 H: $\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{H})\text{H}-\text{C}-\text{O}$; 2,15/s/3 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 1,55/m, br./ca. 6 H: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 1,30/s, 1,17/t(7), 1,08/s, 1,05/s/zusammen 12 H: 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$. – MS.: 254 (M^+ , 4,8), 43 (100), 85 (93), 69 (51), 95 (46), 70 (45), 42 (44), 82 (36), 55 (31), 140 (29), 68 (24), 94 (23), 71 (23), 29 (23), 83 (21), 81 (21), 99 (20), 123 (19,2), 125 (18,6), 98 (17,4), 67 (16,8), 166 (15,6), 111 (13,2), 57 (13,2), 97 (12,2), 84 (11,4), 109 (10,8), 27 (10,2), 137 (9,6), 96 (9,6). – UV.: Endabsorption bei 206, 288 (55).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv.* **56**, 2151 (1973).
- [2] M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv.* **59**, 32 (1976).
- [3] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv.* **57**, 2439 (1974).
- [4] K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm & G. Ohloff, *Angew. Chem.* **81**, 1045 (1969).
- [5] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* **54**, 1913 (1971).

- [6] *H. Takeshita, H. Kanamori & T. Hatsui*, Tetrahedron Letters 1973, 3139.
 [7] *A. C. Cope, M. R. Kinter & R. T. Keller*, J. Amer. chem. Soc. 76, 2757 (1954).
 [8] *V. Ramamurthy, Y. Butt, C. Yang, P. Yang & R. S. H. Lui*, J. org. Chemistry 38, 1248 (1973).
 [9] *R. Noyori, Y. Watanabe & M. Katô*, Tetrahedron Letters 1968, 5443.
 [10] *P. Chamberlain & G. H. Whitham*, J. chem. Soc. (B) 1969, 1131.
 [11] *H. Etoh, K. Ina & M. Iguchi*, Agric. biol. Chemistry 37, 2241 (1973).
 [12] *G. Uhde & G. Ohloff*, Helv. 53, 531 (1970).
 [13] *G. Ohloff*, Chem. Ber. 93, 2673 (1960).

2. Ene-sulfides as Reaction Partners of Organometallic Compounds

by **Ramamurthi Muthukrishnan** and **Manfred Schlosser**

Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne

(24. X. 75)

Summary. A comparison of the reactivity of ene-sulfides and en-ethers towards organometallic reagents reveals some remarkable differences. With the thio compounds metallation at the olefinic site next to the hetero atom dominates clearly over the alternative deprotonation of an allylic position. Only with propenyl phenyl sulfide both exchange modes were observed simultaneously, whereas with all higher homologues of it as well as vinyl phenyl sulfide the metal was exclusively attached to the olefinic α -carbon atom.

While allyl ethers **1** [1-3] (as well as thio allyl ethers [1] [4]) are only metallated at the one position, which is flanked by the double bond and the hetero atom, en-ethers **2** were found to exhibit ambipositional reactivity. They may undergo hydrogen/metal exchange at an allylic position [1] [5] or at the olefinic position next to the oxygen atom [5] [6-9]. Thus, it results in either a mixture of α -substituted allylic compounds **3** and γ -substituted alkenyl derivatives **4** or, respectively, α -substituted alkenyl derivatives **5**.

