

## 176. Säurekatalysierte Umlagerungen von 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-olen<sup>1)</sup>

von Gabriele Mukherjee-Müller, Paul Gilgen<sup>2)</sup>, Janos Zsindely und Hans Schmid<sup>3)</sup>

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(26.IV.77)

### Acid Catalysed Rearrangement of 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ols

#### Summary

The tricyclic alcohols **2**, **3**, **4** and **6** (*Scheme 1*) are synthesized by the reaction of the tricyclic ketone **1** with sodiumborohydrid or metalloorganic reagents. Their configuration at C(8) is determined by NMR. in the presence of Eu(fod)<sub>3</sub>. The *exo*-attack of **1** by the nucleophil forming the *endo*-alcohol is favored, the  $\pi$ -electrons of C(3)=C(4) hindering the *endo*-attack. On treatment with sulfuric acid in dioxane/water at 25° the tertiary alcohols yield aryl-substituted ketones. **3** gives in 78.5% yield a mixture of the 3-(dimethylphenyl)-2-butanones **12** and **13**, in addition to 16.5% of (2,3,4-trimethylphenyl)-2-propanon (**14**) (*Scheme 2*). The alcohols **4** and **6** yield mixtures of the 2-(dimethylphenyl)-3-pentanones **19** and **20** (72%), and 2-(dimethylphenyl)-propiophenones **21** and **22** (68%), respectively (*Scheme 2*). In the case of the secondary alcohol **2** mainly products derived from hydration at the C(6),C(9) double bond are formed, namely the mixture of diols **23** and **24** (21%), and the mixture of the isomeric 2-(dimethylphenyl)propanals **25**, **26** and **27** (3%) (*Scheme 3*). – The structures of **12–14**, **19/20**, **21/22**, **23/24** and **25/26/27** were established by spectroscopic data. In the case of **12** and **13** the degradation of their mixture to the known 1-(dimethylphenyl)ethanols **17/18** confirmed the assignment. – The most probable mechanism for the rearrangement of **3** is shown in *Schemes 4* and *5*. The reaction proceeds from **3** through **a**, **b** and **g** to **12** and **13**; **14** is formed *via e*, *f* and *i*. In the case of **4** and **6** only the reaction analogue to **3** → **a** → **b** → **g** → **12/13** takes place. The isomeric aldehyds **25–27** formed from **2** could have the structures **s**, **t**, and **v**. The former two could be generated in a similar way as **12/13** from **3**, the latter one as shown in *Scheme 8*.

**1. Einleitung.** – Tricyclische Ketone vom Typ des 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-ons<sup>4)</sup> (**1**) [1] zeigen eine Reihe bemerkenswerter Um-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von Gabriele Mukherjee-Müller, Universität Zürich 1975.

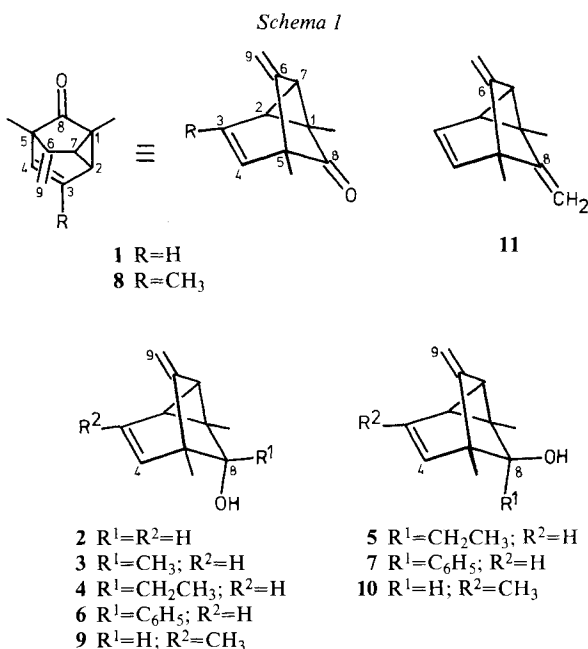
<sup>2)</sup> Neue Adresse: Zentrale Forschung, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel.

<sup>3)</sup> Prof. Dr. H. Schmid ist am 19. Dezember 1976 verstorben.

<sup>4)</sup> Korrekt wäre **1** als 5,7-Dimethyl-8-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-on zu bezeichnen.

lagerungs- und Additionsreaktionen. So wird **1** mit Fluorsulfonsäure in 1,2,4-Trimethyltropyliumsalz [2], mit Ameisensäure in ein Gemisch von im Kern trimethylierten Phenyllessigsäuren [3] und beim Erhitzen mit Natriummethylat in 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-carbonsäure-methylester und 2-(2,3-Dimethylphenyl)propionsäure-methylester umgewandelt [4]. Mit Chlorsulfonylisocyanat reagiert **1** unter 1,6-Addition und Ausbildung eines Azatricycus [5a], mit Brom unter 1,4-Addition und unter Öffnen des Cyclopropanrings und Bildung eines neuen Cyclopropanrings [5b]. Durch Erhitzen gibt **1** 1,4-Dimethyl-2-indanon [6]. Auch photochemische Umwandlungen von **1** sind bekannt [6]. Kürzlich wurde über die durch Erhitzen mit Natriummethylat bewirkte Umwandlung des 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8*endo*-ols<sup>4</sup>) (**9**, *Schema 1*) in 2-(2,3,5-Trimethylphenyl)-1-propanol und 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-1-propanol berichtet; Zwischenprodukte sind die entsprechenden Aldehyde [4]. Die vorliegende Arbeit handelt von der säurekatalysierten Umwandlung des 1,5,8-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8*endo*-ols<sup>4</sup>) (**3**) und analogen Verbindungen, die mit dem voranstehenden Alkohol **9** verwandt sind.

**2. Synthese der Ausgangsmaterialien.** - Die tricyclischen Alkohole 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8*endo*-ol (**2**)<sup>5</sup>), 1,5,8-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8*endo*-ol (**3**), 8*exo*-Äthyl-1,5-dimethyl-6-methyl-



<sup>5</sup>) **2** kann als Derivat des Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5*endo*-ols und **5** als Derivat des entsprechenden 5*exo*-Isomeren betrachtet werden. *Endo*-Konfiguration an C(8) bedeutet, dass der damit charakterisierte Substituent der C(3), C(4)-Doppelbindung zugewandt ist (eine solche Anordnung könnte auch mit «syn» bezeichnet werden).

iden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-*endo*-ol (**4**), 1,5-Dimethyl-6-methyliden-8-*exo*-phenyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-*endo*-ol (**6**) sowie der Tricyclus 1,5-Dimethyl-6,8-dimethyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en (**11**) [7] wurden ausgehend vom Keton 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**1**) [1] synthetisiert (*Schema 1*).

Der sekundäre Alkohol **2** wurde schon früher durch Reduktion des Ketons **1** mit Natriumborhydrid erhalten [1]. Durch Reaktion von **1** mit Methylmagnesiumjodid in Äther entstand der tertiäre Alkohol **3** (79,5%). Bei der *Grignard*-Reaktion von Äthylmagnesiumbromid mit **1** bildete sich in 45% Ausbeute ein Gemisch, das sich aus 94% **4** (Smp. 85°) und 6% 8-*endo*-Äthyl-1,5-dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-*exo*-ol (**5**)<sup>5</sup>) zusammensetzte. Ebenfalls zwei Epimere, nämlich **6** und 1,5-Dimethyl-6-methyliden-8-*endo*-phenyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-*exo*-ol (**7**) im Verhältnis 89:11, wurden bei der Umsetzung von **1** mit Phenyllithium in Benzol/Äther in 54% Ausbeute gebildet.

Die Konstitution der erhaltenen Alkohole wird durch die NMR.-Spektren<sup>6</sup>) bestätigt. Die Konfiguration an C(8) der verschiedenen Alkohole lässt sich aus den NMR.-Spektren nach Zugabe von Eu(fod)<sub>3</sub> ableiten. In der Verbindung **2** absorbieren die 2H an C(9) als *s* bei 4,61 ppm und in **3** als *s* bei 4,60 ppm. Bei Zugabe von Eu(fod)<sub>3</sub> tritt Komplexbildung des Europiumreagens<sup>7</sup> mit der Hydroxylgruppe [8] ein, wobei in den Spektren von **2** und **3** das Vinylproton an C(4) wesentlich stärker nach tieferem Feld verschoben wird als die zwei Vinylprotonen an C(9);  $\Delta\delta$  beträgt für **2** 1,49 bzw. 1,70 ppm und für **3** 1,15 bzw. 1,35 ppm beim Zusatz von ca. 35 mol% Eu(fod)<sub>3</sub> (s. *Tab. 1* und *5* im exper. Teil).

Bei der Behandlung von 1,3,5-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**8**) mit Natriummethylat in Methanol entstanden u.a. die beiden Alkohole **9** und **10**, die sich deutlich in den NMR.-Spektren unterscheiden und eindeutig zuordnen lassen [4]. Die NMR.-Spektren der *endo*-Alkohole **2** und **3** sind denjenigen von **9** sehr ähnlich, nicht aber denjenigen des *exo*-Alkohols **10**.

Während im NMR.-Spektrum von **2** und **3** die zwei Protonen an C(9) dieselbe chemische Verschiebung aufweisen (4,61 bzw. 4,60 ppm), macht sich im Spektrum von **4** ein abschirmender Einfluss der Äthylgruppe auf das näher zu ihr stehende Proton an C(9) bemerkbar: ein H-C(9) absorbiert unverändert bei 4,61, das andere hingegen bei 4,56 ppm. Im NMR.-Spektrum des 8-*exo*-Hydroxy-Isomeren **5** absorbieren die zwei H-Atome an C(9) wegen der Nähe der Hydroxylgruppe bei tieferem Feld als im Epimeren **4**, und zwar als zwei *s* bei 4,77 und 4,72 ppm. Eine ähnliche Entschirmung der 2H-C(9) durch die *exo*-ständige OH-Gruppe wurde auch im NMR.-Spektrum des Alkohols **10** festgestellt [4].

Im Alkohol **5** mit *exo*-ständiger, von der C(3),C(4)-Doppelbindung abgewandter Hydroxylgruppe, absorbiert H-C(3) bei 5,78 ppm und H-C(4) bei 5,34 ppm. Im Isomeren **4** mit *endo*-ständiger Hydroxylgruppe ist die Absorption von H-C(4) nur wenig verschoben (5,29 ppm), H-C(3) hingegen erfährt eine deutliche Verschiebung nach tieferem Feld (6,10 ppm,  $\Delta\delta = 0,32$  bezüglich **5**). Auch im Alkohol **3** absorbiert H-C(3) bei ca. 6,15 ppm, während H-C(4) bei ca. 5,3 ppm

<sup>6</sup>) NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz in CCl<sub>4</sub>-Lösung.  $\delta$ -Werte in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard (=0 ppm), Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *qa*=Quartet, *m*=Multiplett, br.=breit. Eu(fod)<sub>3</sub>-Reagens wurde zu 4-40 mol% zugesetzt.

erscheint. Das NMR.-spektroskopische Verhalten von **4** in bezug auf die relativen Verschiebungen der 2H an C(9) und des H an C(4) bei portionenweiser Zugabe des Europiumreagens<sup>7</sup> ist dasselbe wie in den Verbindungen **2** und **3** (s. Tab. 2, exper. Teil).

In der *8endo*-Hydroxy-*8exo*-phenyl-Verbindung **6** ist die Phenylgruppe wegen der räumlichen Nähe zur Methylgruppe an C(5) nicht frei drehbar. Im NMR.-Spektrum von **6** wird bei 7,69 ppm ein  $d \times m$  ( $J(2',3') \approx 7$  Hz,  $J(2',4') \approx J(2',6') \approx 2$  Hz) des aromatischen H-C(2') beobachtet, während die restlichen aromatischen Protonen im Bereich von 7,4-6,9 ppm absorbieren. Die Entschirmung des H-C(2') ist durch die Hydroxylgruppe an C(8) bedingt. Der *exo*-ständige Phenylkern bewirkt auch eine Verschiebung eines Protons an C(9) um *ca.* 0,2 ppm nach tieferem Feld (die 2H an C(9) werden als zwei *s* bei 4,81 und 4,60 ppm beobachtet); die Protonen der Methylgruppe an C(5) befinden sich im abschirmenden Bereich des Phenylsubstituenten, was eine Verschiebung des *s* dieser Protonen nach höherem Feld zur Folge hat (0,74 ppm). Bei Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  erfährt das H-C(2') im Vergleich zu den übrigen aromatischen Protonen eine viel grössere Verschiebung nach tieferem Feld; dasselbe gilt auch für H-C(4) im Vergleich zu den 2H an C(9), wie dies schon bei den stereochemisch analogen Verbindungen **2**, **3** und **4** beobachtet wurde ( $\Delta\delta = 1,34$  bzw. 0,39 und 0,45 ppm, s. Tab. 3 im exper. Teil). Im diastereomeren *exo*-Alkohol **7** ist die Phenylgruppe aufgrund des Modells frei drehbar. Entsprechend erscheinen im NMR.-Spektrum von **7** die aromatischen H-Atome als *m* im Bereich von 7,4-7,1 ppm. Erwartungsgemäss absorbieren die 2H an C(9) bei deutlich tieferem Feld (zwei *s* bei 4,91 und 4,86 ppm) als die 2H an C(9) in **6**. Nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  werden die zwei äquivalenten aromatischen Protonen an C(2') und C(6') im Vergleich zu den restlichen Aromatenprotonen stärker nach tieferem Feld verschoben. Die Verschiebungen für das Proton an C(4) und die 2H an C(9) sind nun im Gegensatz zu den Verhältnissen in **6** ähnlicher (bei Zugabe von 40 mol%  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ :  $\Delta\delta = 1,07$  bzw. 1,42 und 0,80 ppm, s. Tab. 4 im exper. Teil).

Die Alkohole **3**, **4** und **6** zeigen im IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) die charakteristische Absorption der *exo*-ständigen Methylidengruppe in den Bereichen von 1665-1663 und 880-875  $\text{cm}^{-1}$ , und diejenige der 3-ständigen Doppelbindung im Bereich von 1625-1618  $\text{cm}^{-1}$  (entsprechende Werte für **2** [1]: 1663 und 873  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1616  $\text{cm}^{-1}$ ). Für die OH-Gruppe von **3**, **4** und **6** wird eine einzige Bande bei *ca.* 3560  $\text{cm}^{-1}$  (3540  $\text{cm}^{-1}$  für **2** [1]) beobachtet, was der OH-Schwingung in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke (Verdünnung) mit der C(3), C(4)-Doppelbindung entspricht.

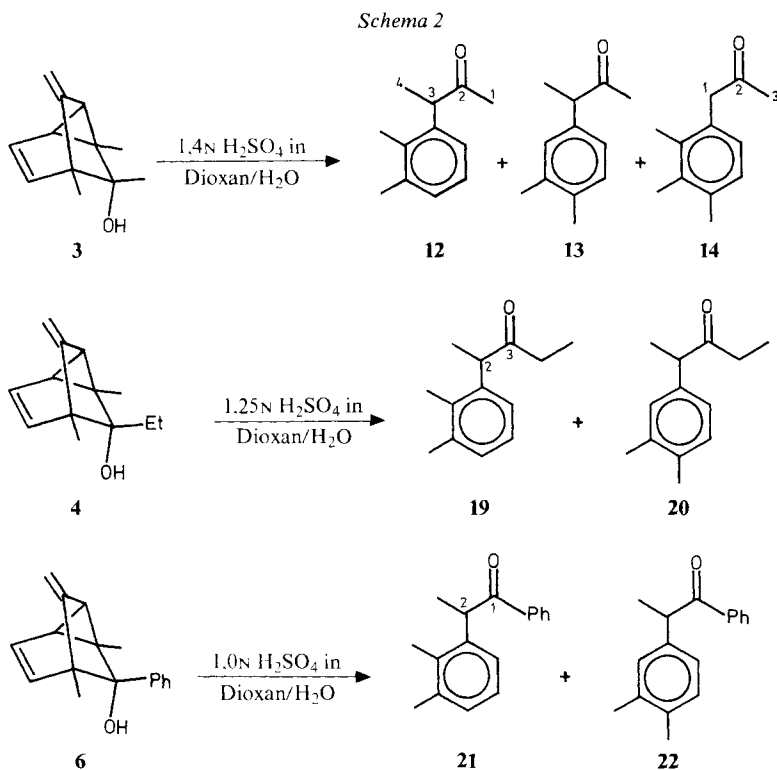
Der Alkohol **9** zeigt diese Bande bei 3560  $\text{cm}^{-1}$  neben der freien OH-Bande bei 3630  $\text{cm}^{-1}$ ; der *exo*-Alkohol **10** weist die Absorption der OH-Gruppe in intramolekularer H-Brücke mit der C(6), C(9)-Doppelbindung bei 3570  $\text{cm}^{-1}$  und diejenige der freien OH-Gruppe bei 3630  $\text{cm}^{-1}$  auf [4], vgl. auch [9-11].

Der Dimethyliden-tricyclus **11** wurde durch Wittig-Reaktion aus dem Keton **1** nach [7] gewonnen.

**3. Säurekatalysierte Umlagerungen der tricyclischen Alkohole **2** bis **7**.** - Die im Titel genannten Alkohole wurden durch 2-3tägiges Rühren mit 1-1,5N Schwefel-

säure in Dioxan/Wasser bei 25° vollständig umgelagert (mit Ausnahme von **2**). Die jeweilige Aufarbeitung ist im exper. Teil angegeben.

3.1. 1,5,8-Trimethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol (**3**). Dieser Alkohol gab in 95% Ausbeute ein Gemisch der aryl-substituierten Ketone **12-14** (Schema 2). Das Propanonderivat **14** liess sich durch präp. DC. in 16,5% Ausbeute isomerenfrei erhalten. Die Ketone **12** und **13** fielen als Gemisch im Verhältnis von 1:1 an (78,5% Ausbeute). Dieses Gemisch liess sich durch präp. GC. nur sehr mühsam auftrennen. Das Verhältnis **12/13** war unabhängig vom Umsatz (GC.), d.h. die Bildung von **12** und **13** ist kinetisch kontrolliert, da **13** zweifellos das thermodynamisch begünstigtere Produkt ist.



Bei der Behandlung von **3** mit wasserfreier Ameisensäure (25°, 2,5 Std.) oder wasserfreier Essigsäure (70°, 19 Std.) entstanden nur die Ketone **12** und **13** im Verhältnis von ca. 2:3; **14** wurde nicht aufgefunden (GC.-Evidenz).

Die Konstitution des (2',3',4'-Trimethylphenyl)-2-propanons (**14**) lässt sich aus den spektralen Daten mit Sicherheit ableiten. Im IR.-Spektrum (CS<sub>2</sub>) tritt die Ketonbande bei 1715 cm<sup>-1</sup> und die «aus der Ebene»-Schwingung der aromatischen Protonen bei 815 cm<sup>-1</sup> auf, welche typisch für tetrasubstituierte Benzolderivate mit zwei benachbarten H-Atomen ist. Der Basispik (M-COCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> im MS. von **14** zeigt, dass es sich um ein Arylpropanon-Derivat handelt. Diesen Kriterien genügen zwei

Formeln, nämlich **14** und (2',3',6'-Trimethylphenyl)-2-propanon, zwischen denen anhand des NMR.-Spektrums ein Entscheid getroffen werden kann. Das Spektrum von **14** zeigt ein *s* bei 3,57 ppm (2H-C(1)), 3 *s* bei 2,28, 2,21 und 2,15 ppm (drei aromatische CH<sub>3</sub>), sowie das *s* von 3H an C(3) bei 1,98 ppm. Die zwei aromatischen H-Atome geben ein schmales *m* bei 6,96-6,74 ppm. Nach Zugabe von Eu(dpm)<sub>3</sub> wird das *s* einer aromatischen CH<sub>3</sub>-Gruppe und das Signal eines aromatischen Protons deutlich nach tieferem Feld verschoben (bei Zugabe von 10 mol% Eu(dpm)<sub>3</sub>;  $\Delta\delta = 0,30$  bzw. 0,28 ppm; s. Tab. 6 im exper. Teil). Dies ist nur mit Struktur **14** vereinbar. Ausserdem lassen sich jetzt im Spektrum zwei *d*-artige Signale ( $J(A, B) = 8$ ) bei 7,10 (H-C(6')) und 6,98 ppm (H-C(5')) erkennen.

Dass es sich bei den Verbindungen **12** und **13** um 3-(Dimethylphenyl)-2-butanone handelt, folgt aus den IR.-Spektren (CS<sub>2</sub>), Carbonylabsorption bei 1715 bzw. 1717 cm<sup>-1</sup>, dem (M-COCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>-Basispik im jeweiligen MS. und aus den NMR.-Spektren; für **12** sind die folgenden Signale charakteristisch: 3,81 (*q*,  $J = 7$ , H-C(3)), 1,88 (CH<sub>3</sub>CO) und 1,27 ppm (*d*,  $J = 7$ , 3H-C(4)). Ähnliche Signale zeigt auch das Isomere **13** (ausgenommen für H-C(3)). Beide Verbindungen enthalten noch zwei nicht äquivalente aromatische Methylgruppen. Da **12** im IR.-Spektrum (CS<sub>2</sub>) eine Bande bei 785 cm<sup>-1</sup> zeigt, die auf die Anwesenheit von drei benachbarten aromatischen H-Atomen hinweist, kann **12** die Struktur 3-(2',3'-Dimethylphenyl)-2-butanon zugewiesen werden. Im NMR.-Spektrum des Isomeren **13** lässt sich ein *s* (6,85 ppm) für ein aromatisches Proton und ein *AB*-System ( $J = 8,5$ ) für zwei benachbarte aromatische H-Atome erkennen. Da das benzyliche H-C(3) in **13** um ca. 0,3 ppm bei höherem Feld absorbiert als in **12**, dürfen C(2') und C(6') nicht gleich substituiert sein wie in **12**. Daraus lässt sich für **13** die Struktur 3-(3',4'-Dimethylphenyl)-2-butanon ableiten.

Die den Ketonen **12** und **13** zugeschriebenen Strukturen wurden durch Abbaureaktionen, die wegen der schwierigen Trennbarkeit mit einem (1:1)-Gemisch vorgenommen wurden, gestützt: mit *m*-Chlorperbenzoesäure entstand ein (42:58)-Gemisch von Essigsäure-[1-(2,3-dimethylphenyl)äthyl]ester (**15**) und Essigsäure-[1-(3,4-dimethylphenyl)äthyl]ester (**16**) (73% Ausbeute). Im NMR.-Spektrum des Gemisches treten zwei *qa* für das CH<sub>3</sub>CH auf, wovon dasjenige bei 6,04 ppm dem Acetat **15** und das bei 5,70 ppm dem Isomeren **16** zugeordnet wird. Mit Lithiumaluminiumhydrid bildete sich aus **15/16** das Gemisch von 1-(2',3'-Dimethylphenyl)äthanol (**17**) und 1-(3',4'-Dimethylphenyl)äthanol (**18**). Durch präp. GC. wurden letztere getrennt und voll charakterisiert (s. exper. Teil). **17** zeigt das *qa* für H-C(1) bei 4,88 ppm und **18** bei 4,58 ppm. **17** und **18** wurden auch durch direkten Vergleich mit den Reduktionsprodukten der bekannten 2,3- bzw. 3,4-Dimethylacetophenone [12] identifiziert (vgl. exper. Teil). Zusammen mit den erwähnten spektralen Befunden beweist der Abbau die Strukturen der Ketone **12** und **13**.

Im Zusammenhang mit der säurekatalysierten Umlagerung von **3** erwies es sich als notwendig, das Verhalten der tricyclischen Verbindung **11** zu untersuchen. Diese gab mit Schwefelsäure/Dioxan/Wasser ein Gemisch der aromatischen Ketone **12**, **13** und **14** im Verhältnis von ca. 1:1:1. Das **12/13** Gemisch wurde in 52%, das Propanon **14** in 27% Ausbeute isoliert. Beim Verfolgen der Reaktion durch DC. wurde das Auftreten von polaren Zwischenstufen, sehr wahrscheinlich von Wasseranlagerungsprodukten, beobachtet.

3.2. *8exo-Äthyl-1,5-dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol* (**4**). Der Alkohol **4**, der 6% des an C(8) isomeren Alkohols **5** enthielt, gab bei der säurekatalysierten Umlagerung in 72% Ausbeute ein (38:62)-Gemisch der beiden Ketone 2-(2',3'-Dimethylphenyl)-3-pentanon (**19**) und 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-3-pentanon (**20**) (*Schema 2*). Eine Trennung wurde nicht vorgenommen. Aufgrund der physikalischen Daten von **12** und **13** lassen sich aber den Pentanonen eindeutig die angegebenen Strukturen zuteilen. Charakteristisch (vgl. **13** und **12**) sind im IR. (CS<sub>2</sub>) die Carbonylbande bei 1715 cm<sup>-1</sup> und die Banden bei 822 cm<sup>-1</sup> (**20**) und 780 cm<sup>-1</sup> (**19**). Im NMR.-Spektrum erscheinen die Absorptionen von drei aromatischen Protonen, zwei aromatischen Methylgruppen und zwei *qa*. bei 3,85 ppm (**19**) und 3,54 ppm (**20**) (das letztere ist intensiver als das erstere) sowie noch die Signale der Methylgruppen an C(2) und C(4); die Absorption der 2H-C(4) fällt mit derjenigen der aromatischen Methylgruppen zusammen. Basispek im MS. des Gemisches ist (M-COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>.

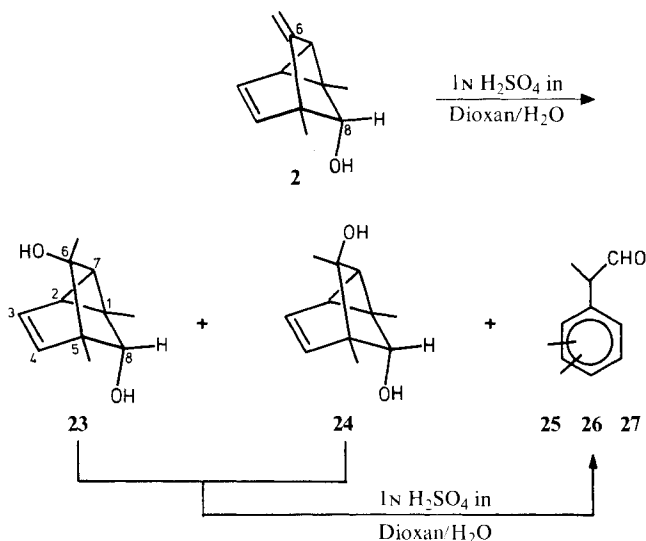
3.3. *1,5-Dimethyl-6-methyliden-8exo-phenyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol* (**6**). Bei der säurekatalysierten Umlagerung von **6**, der noch 11% des Epimeren **7** enthielt, entstand ein Gemisch von 2-(2'',3''-Dimethylphenyl)propiophenon (**21**) und 2-(3'',4''-Dimethylphenyl)propiophenon (**22**) (*Schema 2*)<sup>7)</sup>. Eine Trennung wurde unterlassen. Das in ca. 68% Ausbeute isolierte Gemisch enthielt die beiden Isomeren im Verhältnis 2:3 und zeigte im IR.-Spektrum (Film) die Carbonylbande bei 1685 cm<sup>-1</sup> (aromatisches Keton) sowie Banden bei 810 cm<sup>-1</sup> (**22**), 785 cm<sup>-1</sup> (**21**) und 730 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in **21** und **22**). Im NMR.-Spektrum finden sich drei Gruppen aromatischer Protonen: H-C(2') und -C(6') des unsubstituierten Phenylrestes bei 7,95-7,65 ppm, H-C(3'), -C(4') und -C(5') desselben bei 7,45-7,05 ppm und die drei H-Atome des substituierten Phenylrestes bei 7,05-6,60 ppm. Das *qa* bei 4,65 ppm schreiben wir **21** und dasjenige bei 4,46 ppm **22** zu. Intensive Pike im MS. des Gemisches sind (M-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> und (COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>.

3.4. *1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol* (**2**). Dieser Alkohol reagiert in Schwefelsäure/Dioxan/Wasser langsamer als die vorangehend erwähnten. Nach 20 Std. Reaktionsdauer bei 25° wurden 21% eines Gemisches von 1,5,6-Trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6endo,8endo-diol (**23**) und 1,5,6-Trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6exo,8endo-diol (**24**) im Verhältnis von 2:3 isoliert sowie 3% eines Gemisches aus drei 2-(Dimethylphenyl)propionaldehyden (**25-27**) im Verhältnis von ca. 6:3:1. Wurde das Diolgemisch **23/24** mit 1N Schwefelsäure 65 Std. bei 25° behandelt, so entstand das gleiche Aldehydgemisch in 11,5% Ausbeute; daneben wurden 22% unverändertes Diolgemisch zusammen mit 5% eines nicht identifizierten Gemisches flüchtiger Substanzen zurückisoliert (*Schema 3*).

Die 2-Arylpropionaldehyd-Struktur von **25-27** folgt aus den IR.- und NMR.-Spektren des Gemisches. Letztere zeigen unter anderem je ein *qa* mit  $J \approx 7$  Hz für die drei H an C(2); Einstrahlung in die benachbarten Methylgruppen ergab drei

<sup>7)</sup> Der isomere Alkohol **7** gab bei der säurekatalysierten Umlagerung drei unbekannte Verbindungen A (34%), B (15%) und C (20%), sowie **21** (5%) und **22** (4%) (GC.-Evidenz); infolge von Materialmangel wurde diese Reaktion nicht näher untersucht.

Schema 3



schmale *d*-artige Signale bei 3,74, 3,66 und 3,40 ppm. Im MS. des Gemisches ist wiederum der Pik (*M*-CHO)<sup>+</sup> charakteristisch.

Im IR.-Spektrum des Diolgemisches **23/24** fehlt die Absorption einer Carbonylgruppe und diejenige der Methylidengruppierung des Ausgangsmaterials. Die Struktur der beiden Verbindungen lässt sich aus dem NMR.-Spektrum des Gemisches herleiten. Charakteristisch für **23** sind die Signale der Vinylprotonen an C(3) und C(4). Während H-C(4) eine ähnliche Verschiebung besitzt wie im Ausgangsmaterial **2**, absorbiert H-C(3) in **23** bei 6,52 ppm, in **2** hingegen bei ca. 6,2 ppm. Wie früher erwähnt, bewirkt die *endo*-ständige OH-Gruppe an C(8) in **4** eine Verschiebung von H-C(3) um 0,32 ppm nach tieferem Feld im Vergleich zu **5** mit *exo*-ständiger OH-Gruppe. In **23** ist H-C(3) symmetrisch zu den Hydroxylgruppen an C(6) und C(8) angeordnet, weshalb ein additiver Effekt der Hydroxylgruppen auf den  $\delta$ -Wert dieses Protons zu erwarten ist. Wird als Standard der  $\delta$ -Wert von H-C(3) in **5** (5,78 ppm) gewählt, so wird die zu erwartende chemische Verschiebung von H-C(3) in **23** 6,42 (= 5,78 + (2 × 0,32)) ppm betragen, in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 6,52 ppm.

Im Diol **24** muss H-C(3) eine sehr ähnliche chemische Verschiebung aufweisen wie in **2**, was auch zutrifft (6,18 ppm)<sup>8</sup>. Charakteristisch für **24** ist der  $\delta$ -Wert von H-C(8) (3,73 ppm), der gegenüber demjenigen von H-C(8) in **23** (3,30 ppm; ähnlich wie in **2**) um 0,43 ppm bei tieferem Feld erscheint, was durch die *exo*-ständige Hydroxylgruppe an C(6) bedingt ist. Das im Spektrum des Gemisches bei höchstem Feld erscheinende Methylsingulett (0,93 ppm) ordnen wir der Methyl-

<sup>8</sup>) Eine 6-ständige *endo*-Methoxylgruppe bewirkt keine Verschiebung der  $\delta$ -Wertes von H-C(3); sowohl in der *endo*- als auch *exo*-Form von 6-Methoxy-1,5,6-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on absorbiert H-C(3) bei ca. 6,0 ppm [3].



gruppe an C(6) in **24** zu, die im abschirmenden Bereich der C(3),C(4)-Doppelbindung liegt<sup>9)</sup>.

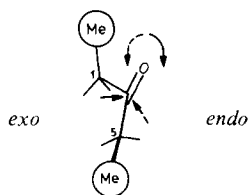
**4. Diskussion.** - 4.1. *Reduktion des tricyclischen Ketons 1.* Es ist auffällig, dass das Keton **1** bei der Reduktion mit Natriumborhydrid ausschliesslich den Alkohol **2** mit *endo*-ständiger Hydroxylgruppe ergibt. Aufgrund eines Modelles ist diese Stereospezifität nicht ohne weiteres ersichtlich. Ein wichtiger Faktor könnte darin bestehen, dass der *endo*-Angriff des Hydridions an das elektrophile Zentrum durch die abschirmende Wirkung der  $\pi$ -Wolke der C(3),C(4)-Doppelbindung gehindert wird. Nach neueren Untersuchungen greift ein Nucleophil in der Ebene der  $\pi$ -Elektronen das C-Atom der Carbonylgruppe nicht senkrecht zur C,O-Bindung, sondern in einem Winkel von *ca.* 107-120° an [13]. Dann müsste aber ein von der *endo*-Seite angreifendes Nucleophil die  $\pi$ -Wolke der C(3),C(4)-Doppelbindung durchdringen. Die Störung eines entsprechenden *exo*-Angriffs durch die  $\pi$ -Elektronen der C(6),C(9)-Doppelbindung ist wesentlich geringer, wie aus dem Modell ersichtlich ist. Die  $\pi$ -Ebene der C,O-Doppelbindung schneidet wohl diejenige der C(3),C(4)-Doppelbindung, nicht aber die der C(6),C(9)-Doppelbindung<sup>10)</sup>. Diese Art der Abschirmung könnte auch bedeutsam sein für die Beobachtung, wonach Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-on mit Lithiumaluminiumhydrid [14] oder Natriumborhydrid [15] bevorzugt Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-*endo*-ol bildet (Verhältnis *endo*- zu *exo*-Alkohol = 7:3). Im Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on ist dem Modell gemäss die Abschirmung des elektrophilen Zentrums durch die  $\pi$ -Bindung wesentlich geringer als in **1** und in Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5-on; dafür schirmen nun die beiden *exo*-ständigen H-Atome an C(5) und C(6) die *exo*-Seite stärker ab, so dass das Reduktionsprodukt Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-*exo*-ol ist [16]. Analog verhält sich Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid [17].

Ähnlich wie bei der Reduktion mit Natriumborhydrid verhält sich das Keton **1** auch gegenüber metallorganischen Reagentien, wobei mit Methylmagnesiumjodid unter *exo*-Angriff ausschliesslich der *endo*-Alkohol entsteht. Mit Äthylmagnesiumbromid beträgt bei den gebildeten Alkoholen das *endo/exo*-Verhältnis 94:6 und mit Phenyllithium 89:11.

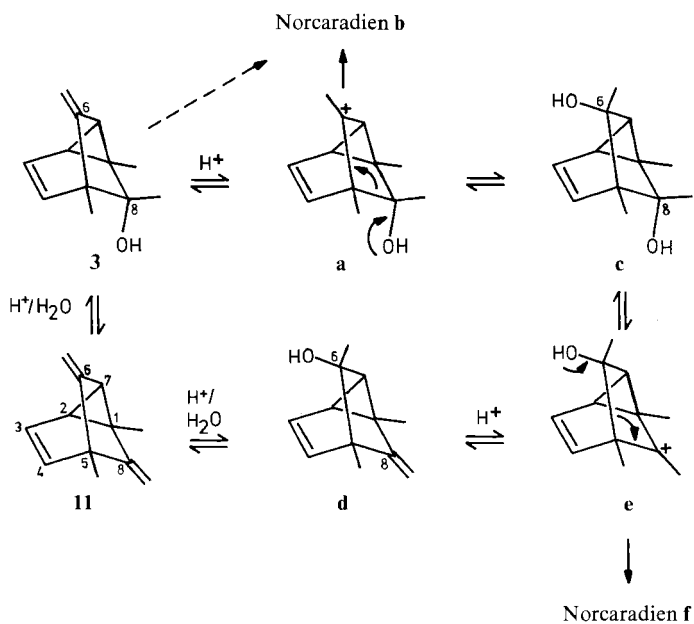
4.2. *Säurekatalysierte Umlagerung der tricyclischen Alkohole.* Die Umlagerung der tricyclischen Alkohole mit Schwefelsäure in Dioxan/Wasser bei Raumtemperatur sei am Beispiel des *endo*-Alkohols **3** diskutiert. Nach Protonierung der Methylidendoppelbindung durch die Schwefelsäure bilden sich

<sup>9)</sup> Auch im 6-*exo*-Methoxy-1,5,6-trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on absorbiert die Methylgruppe an C(6) bei 0,98 ppm [3].

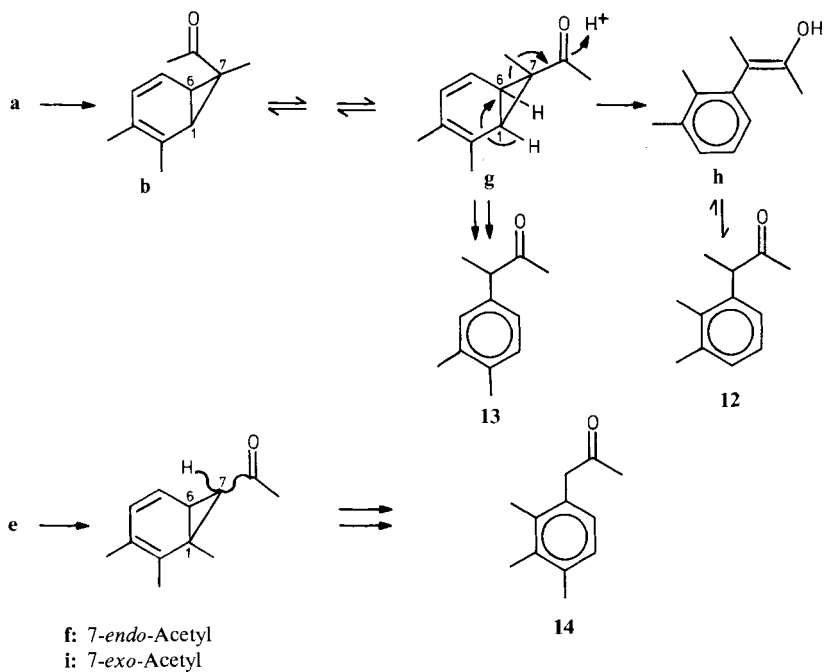
<sup>10)</sup> Möglicherweise könnte noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: wie aus der unten stehenden Figur ersichtlich ist, müsste bei einem *endo*-Angriff die sich bildende (C-O<sup>-</sup>)-Gruppe zwischen den benachbarten Methylgruppen an C(1) und C(5) durchschwingen. Bei einem *exo*-Angriff ist dies nicht der Fall.



Schema 4



Schema 5

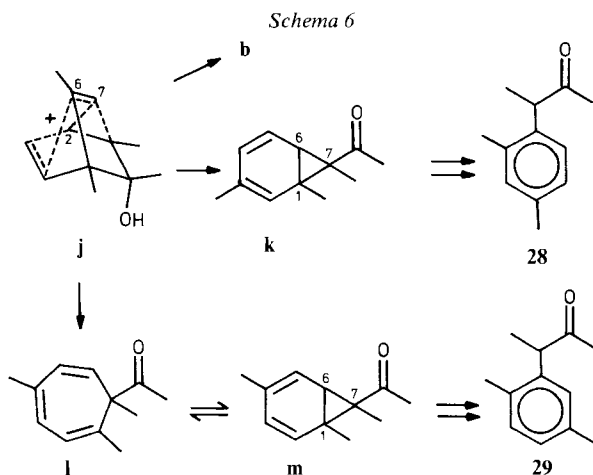


zunächst über die Zwischenstufen **a** bzw. **e** zweifellos die Norcaradienderivate 2,3,7-Trimethylnorcaradien-7-*endo*-yl-methylketon (**b**) und 1,2,3-Trimethylnorcaradien-7-*endo*-yl-methylketon (**f**) (*Schemata* 4 und 5), die aber nie direkt nachgewiesen werden konnten. **b** und **f** gehen dann schliesslich in die Ketone **12** und **13** bzw. **14** über (*Schema* 5).

In einfachster Weise wird das Zwischenprodukt **b** durch Fragmentierung des 8-*endo*-Hydroxy-1,5,6,8-tetramethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-yl-kations (**a**) gebildet, wobei das Antiparallelitätsprinzip von *Grob* [18] voll erfüllt ist.

Eine dem Reaktionsschritt **a** → **b** vergleichbare Fragmentierung stellt die säurekatalysierte Umwandlung des *anti*-1,3,5,5-Tetramethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-ols in 1,3,5,5-Tetramethyl-3-cyclohexen-1-carbaldehyd und 1,3,5,5-Tetramethyl-2-cyclohexen-1-carbaldehyd dar [19]. Verwandte Reaktionsschritte werden auch bei der durch Säure bewirkten Umwandlung von Campher [20] oder Fenchon [21] in 3,4-Dimethylacetophenon formuliert. Ähnliche Umlagerungsschritte kommen auch bei der säureinduzierten Reaktion des tricyclischen Ketons **1** in Trimethylphenylessigsäuren [3] vor (siehe später).

Das Kation **a** liesse sich auch als nichtklassisches Carbeniumion **j** (*Schema* 6) mit partiellen positiven Ladungen an C(2), C(6) und C(7) formulieren. Unter Wahrung des Prinzips der geringsten Bewegung («least motion») und Berücksichtigung des Antiparallelitätsprinzips [18] könnte **j** in **b** sowie in 1,3,7-Trimethylnorcaradien-7-yl-methylketon (**k**) und 1,2,5-Trimethyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl-methylketon (**l**; im Gleichgewicht mit dem Norcaradien **m**) übergehen (*Schema* 6). Von den beiden letztgenannten Norcaradienen **k** und **m** würden sich 3-(2,4-Dimethylphenyl)-2-butanon (**28**) bzw. 3-(2,5-Dimethylphenyl)-2-butanon (**29**) ableiten (s. *Schema* 6). Diese Ketone treten aber im Umlagerungsgemisch nicht auf (<0,5%).



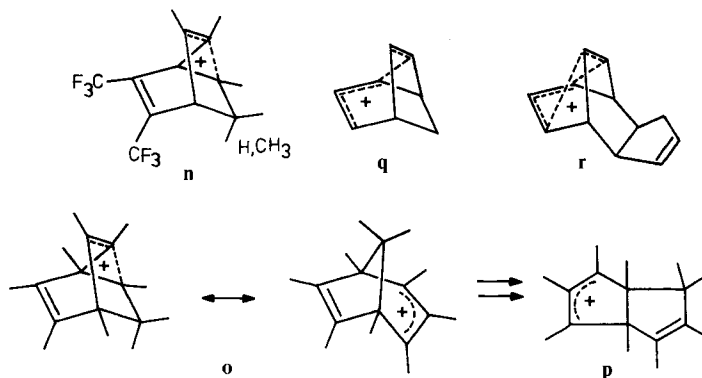
Verwandt mit dem Kation **j** ist das substituierte Bicyclo[2.2.2]octadienyl-kation **n** (*Schema* 7), das aus 2,3,5,6-Tetramethyl-7,8-bis(trifluoromethyl)bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  mit  $\text{HF/SbF}_5$  bei  $-70^\circ$  entsteht [22].

Ebenfalls verwandt mit **j** ist das Nonamethyl-bicyclo[3.2.1]octadien-2-yl-kation **o** (*Schema* 7), das aus Permethyl-tetracyclo[3.3.0<sup>1,4</sup>.0<sup>2,6</sup>.0<sup>5,7</sup>]octan-3-ol in  $\text{FSO}_3\text{H/SO}_2\text{Cl}$  bei  $-60^\circ$  erhalten wurde [23]. Bei dieser Temperatur geht **o** reversibel degenerierte Umlagerungen («Hcrumwandern der  $sp^2$ -Zentren um die Brücke») (circumambulation, Karussellumlagerung) und 1,2-Brückenverschiebung ein [23]. Bei *ca.*  $-40^\circ$  liefert **o** irreversibel als Umlagerungszwischenstufe das Permethyl-1,3a,6,6a-tetrahydropentalen-1-yl-kation (**p**, *Schema* 7), aus welchem sich nach Zugabe von Wasser die beiden Pentalenderivate Permethyl-1-methyliden-1,3a,6,6a-tetrahydropentalen und Permethyl-1-methyliden-1,3a,4,6a-

tetrahydropentalen bilden [24]. Das Auftreten von Cycloheptatrien-, Norcaradien- oder von *via* subsequente Semibenzolumlagerung denkbaren aromatischen Verbindungen wurde nicht beobachtet.

Bei der Solvolyse von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-yl-*p*-nitrobenzoat [25] oder *exo*-Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]oct-3-yl-*p*-nitrobenzoat [26] entstehen Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-4-ol- und Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-6-ol-Derivate. Das nichtklassische Ion **q** (Schema 7) könnte hierbei teilweise eine Rolle spielen. Wiederum wird weder das Auftreten von Cycloheptatrien- noch Norcaradien- oder Styrolabkömmlingen beobachtet. Ähnlich könnte auch das *endo*-Tricyclo[4.4.2.0<sup>1,7</sup>]dodeca-4,9,11-trien-3-yl-kation, das durch Cycloaddition von Tropylium-Ion und Cyclopentadien [27] entstanden ist, nichtklassisch formuliert werden (**r**, Schema 7).

Schema 7



Zu diskutieren wäre noch ein konzertierter Übergang von **3** in **b**. Das Auftreten des Ketons **14** spricht aber zumindest gegen eine überwiegende Beteiligung eines solchen Mechanismus.

Die Umwandlung des postulierten Norcaradiens **b** in die beiden Ketone **12** und **13** lässt sich gemäss Schema 5 formulieren. Das primär gebildete Norcaradien **b** mit *endo*-ständiger Acetylgruppe an C(7) erleidet *via* das valenztautomere Cycloheptatrienderivat eine Isomerisierung zum Norcaradien **g** mit *exo*-ständiger Acetylgruppe. Norcaradiene mit *exo*-ständiger Carboxylgruppe (oder deren Derivaten wie Ester, Amid, Nitril) an C(7) sind thermodynamisch stabiler als die entsprechenden *7endo*-Verbindungen (vgl. [4] und dort zitierte Lit.). Dasselbe Verhalten ist auch für Norcaradiene mit 7-ständiger Acetylgruppe zu erwarten. Im Vergleich zur Isomerisierung  $\mathbf{b} \rightleftharpoons \mathbf{g}$  erfolgt die Aromatisierung von **g** zweifellos langsamer<sup>11)</sup>. Zahlreiche Beispiele sind für die säurekatalysierte Isomerisierung von Norcaradienen bzw. Cycloheptatrienen in Aromaten beschrieben ([3] [4] [28] [30] und dort zitierte Lit., [31]): z.B. wandelt sich 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-methylketon in 10proz. alkoholischer Salzsäure bei 50° innerhalb weniger Minuten in Phenyl-2-propanon um [30]. In unserem Fall würde für die Umwandlung  $\mathbf{g} \rightleftharpoons \mathbf{12}$  das Enol **h**, vermutlich mit (*E*)-Konfiguration (vgl. [32]), als Zwischenprodukt auftreten. Analoges gilt für

<sup>11)</sup> Das 3,5-Dinitrobenzoat von Norcaradien-7-yl-methanol wird in 60proz. wässrigem Aceton bei 100° mit einer spezifischen Geschwindigkeit von  $ca. 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  in Styrol umgelagert [28], während für die (entartete) Topoisomerisierung von 2,5-Bis(difluoromethyl)norcaradien-7,7-dicarbonitril bei Zimmertemperatur eine Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung von  $ca. 5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  aus den Aktivierungsparametern [29] abgeschätzt wurde.

die Reaktion  $g \rightleftharpoons 13$ . Die Umlagerungsgeschwindigkeiten von **g** nach **12** und **13** sind gleich gross. Denkbar ist auch eine sigmatropische ( $\sigma 2_s + \sigma 2_s + \pi 2_s$ ) [1,5]-H-Umlagerung (vgl. [33]), die *via* zu **h** analoge (*Z*)-Enole zu **12** und **13** führen würde<sup>12</sup>). Gegen einen sigmatropischen Umlagerungsmechanismus spricht die Beobachtung, wonach 2,3,7-Trimethyl-norcaradien-7-*exo*-carbonsäure-methylester (in Formel **g** Methoxycarbonyl anstelle von Acetyl) beim 18stdg. Erhitzen auf 182° zu 5% 2-(3',4'-Dimethylphenyl)propionsäure-methylester bildet [4]. Hingegen geht der oben genannte Norcaradiencarbonsäureester nach sechstägigem Stehen bei 25° in 45,5% Ausbeute in ein Gemisch aus 2-(2',3'-Dimethylphenyl)propionsäure-methylester und 2-(3',4'-Dimethylphenyl)propionsäure-methylester über [4]. Die Aromatisierung von Norcaradien-7-carbaldehyden oder Norcaradien-7-yl-methylketonen erfolgt demnach sehr viel rascher als die der Ester, was auf die grössere Beständigkeit eines Enols aus einem Aldehyd oder Keton im Vergleich zu dem eines Esters zurückzuführen sein kann.

Die Bildung des Ketons **14** (neben **12** und **13**) bei der Säurebehandlung des Alkohols **3** kann über die in *Schemata* 4 und 5 aufgezeigten Wege erfolgen. Zwischenprodukte sind die über **e** gebildeten Norcaradienabkömmlinge **f** und **i**. Behandlung des Alkohols **3** mit wasserfreier Ameisen- oder Essigsäure, also unter Bedingungen, unter denen eine Umwandlung in das zu **a** isomere *6endo*-Hydroxy-1,5,6,8-tetramethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-yl-kation (**e**, *Schema* 4) sehr unwahrscheinlich erscheint, bilden sich tatsächlich nur die sich vom Norcaradien **b** ableitenden Ketone **12** und **13**. Auf der anderen Seite liefert die Dimethylidenverbindung **11** mit Schwefelsäure in Dioxan/Wasser wie erwähnt nach Hydratisierung einer Doppelbindung ein Gemisch von **12/13** und **14** (*Schema* 4) in einem Verhältnis von 2:1, während von **3** ausgehend das Verhältnis 4,75:1 beträgt.

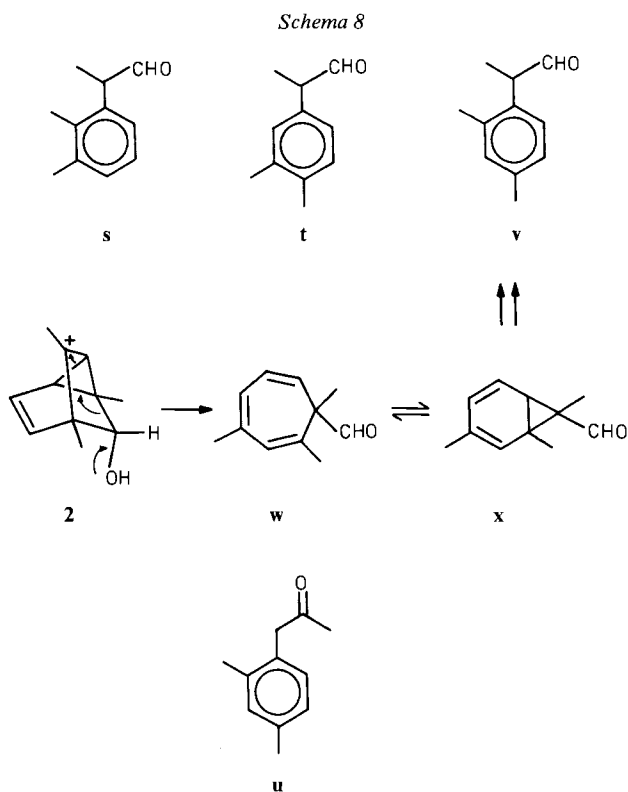
Abschliessend sei erwähnt, dass die durch Ameisensäure bewirkte Umwandlung des Ketons **1** in ein Gemisch von 2,4,5-Trimethyl-, 2,4,6-Trimethyl- und 2,3,5-Trimethylphenylessigsäure [3] das Analogon zur Umwandlung des Alkohols **3** in die aryl-substituierten Ketone **12**, **13** und **14** darstellt.

Die beiden Alkohole **4** und **6** geben mit Säure nur Produkte, die dem Weg  $3 \rightarrow a \rightleftharpoons 12/13$  entsprechen (siehe *Schema* 2). Zwischenprodukte vom Typ **e** treten demnach nicht auf. Dies könnte darauf beruhen, dass die Fragmentierung entsprechend  $a \rightarrow b$  durch die im Vergleich zu **3** grösseren Substituenten an C(8) (Äthyl, Phenyl) wegen des «Entspannungseffektes» sehr gefördert wird. Möglich ist auch, dass durch die Substituentenwirkung die Hydratisierung zum **e**-Analogon bzw. die Dehydratisierung zum **11**-Analogon (nur bei **4** möglich) verlangsamt wird. In Übereinstimmung mit dem stereospezifischen Fragmentierungsmechanismus  $a \rightarrow b$  liefert der zu **6** epimere Alkohol **7** bei der Säurebehandlung neben unbekanntem Produkten nur sehr geringe Mengen der Ketone **21** und **22** (vgl. Fussnote 7)).

Der sekundäre Alkohol **2** wird wie erwähnt mit Schwefelsäure wesentlich langsamer verändert: z.T. erfolgt Hydratisierung zu den Diolen **23** und **24** und z.T. Umlagerung in drei isomere 2-(Dimethylphenyl)propionaldehyde (*Schema* 3). Die

<sup>12</sup>) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd wandelt sich schon bei 0° ohne Zusatz eines Katalysators in Phenylacetaldehyd um [33].

selben Aldehyde bilden sich auch aus dem Diolgemisch. Die Art der Substitution im Arylrest liess sich nicht bestimmen. In Analogie zum Bildungsweg von **12** und **13** können für zwei der Aldehyde die Formeln **s** und **t** (*Schema 8*) in Betracht gezogen werden. Wahrscheinlich verläuft im Fall des sekundären Alkohols **2** die zu **3** → **b** bzw. **a** → **b** analoge Fragmentierung wesentlich langsamer als bei **3**, **4** und **6**. Dafür dürfte der bereits erwähnte Entspannungseffekt am Zentrum **8** verantwortlich sein. Die langsame Umwandlung in ein **b** entsprechendes Norcaradienderivat könnte dann andere Reaktionen ermöglichen. So liess sich ein zu **s** und **t** isomerer 2-(Dimethylphenyl)propionaldehyd **v** auf dem im *Schema 8* eingezeichneten Weg über **w** und **x** formulieren. Eine Umlagerung analog  $3 \rightleftharpoons e \rightleftharpoons 14$ , der das Keton **u** (*Schema 8*) geben würde, wurde nicht beobachtet. Ebenfalls trat kein Diol mit *exo*-ständiger Hydroxylgruppe an C(8) auf.



Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seiner Arbeitsgruppe für NMR.-Spektren und der analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn *H. Frohofer* für IR.-Spektren und Analysen. *G. M.-M.* dankt der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Basel, für ein Stipendium. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* - Siehe auch [4]. Bei analytischen GC. wurden ausserdem noch folgende Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [34] verwendet: 6% OV-101+0,015% Emulphor (40 m×0,3 mm) bei Verdampferblocktemperatur 200° und Trägergasdruck 0,25 atm (GC.-D); PG-400 (20 m×0,38 mm) bei Verdampferblocktemperatur 200° und Trägergasdruck 0,25-0,30 atm (GC.-E). Bedingungen für die präp. GC. auf XE-60, vgl. [4]: Injektortemperatur 230°, Detektortemperatur 205°.

**1. Synthese der Ausgangsmaterialien.** - 1.1. *Tricyclische Alkohole.* 1.1.1. *1,5,8-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol (3).* Zu einer *Grignard*-Lösung, hergestellt aus 0,7 g Magnesiumspänen und 4,0 g Methyljodid in 20 ml wasserfreiem Äther (unter Stickstoff), wurden langsam 1,6 g 1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-on (**1**) in 10 ml Äther getropft und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eis gegossen und das dabei ausgefallene Magnesiumsalz mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gelöst. Es wurde 3mal mit Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Chromatographie an 60 g Kieselgel mit Hexan/Äther 10:1 und Destillation bei 60°/0,004 Torr wurden 1,4 g (79,5%) **3** (nur *endo*-Isomeres) erhalten. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3564 (OH), 1665 (C(6)=C(9)), 1625 (C(3)=C(4)), 1068 (C-O), 875 (C=CH<sub>2</sub>). - IR. (CCl<sub>4</sub>, 4,5·10<sup>-3</sup>M): 3564 (OH in intramolekularer H-Brücke). -

Tabelle 1. NMR.-Signale (100 MHz) von 1,5,8-Trimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol (**3**); 10,9 mg **3** in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub>

	mg Eu(fod) <sub>3</sub>					
	-	2,5	6,8	11,5	17,3	24,8
mol Eu(fod) <sub>3</sub> / mol <b>3</b> = -		0,039	0,106	0,179	0,270	0,387
H-C(3)	6,22-6,05 (m)	6,45-6,28	6,76-6,55	7,10-6,95	7,58-7,40 <sup>a)</sup>	8,10-7,95
H-C(4)	5,38-5,22 (m)	5,68-5,52	6,12-5,96	6,64-6,48	7,28-7,12 <sup>b)</sup>	
2H-C(9)	4,60 (s)	4,80 (s); 4,78 (s)	5,06; 5,00	5,35; 5,25	5,72; 5,58	6,17; 5,97
H-C(2), -C(7)	1,80-1,70 (m)	2,10-1,98	2,44-2,32	2,84-2,74	3,44-3,24	4,1-3,7 <sup>c)</sup>
H <sub>3</sub> C-C(1), -C(5)	1,23 (s); 1,13 (s)	1,53; 1,42	1,97; 1,86	2,47; 2,37	3,10; 3,01	3,85; 3,77
H <sub>3</sub> C-C(8)	0,95 (s)	1,53	2,48	3,58	4,97	6,64
HO	1,32 (s)	3,75	7,98	12,70	-	-

a)  $d \times d$ ,  $J(3,4) = 8,5$ ,  $J(3,2) = 5$ .  
 b)  $d \times d$ ,  $J(4,3) = 8,5$ ,  $J(4,2) = 2$ .  
 c) Z.T. verdeckt.

NMR.: siehe *Tab. 1.* - MS.: 176 ( $M^+$ , 20), 174 (18), 161 (11), 159 (15), 158 (29), 146 (14,5), 143 (54), 141 (14,5), 134 (11), 133 (100), 131 (25), 129 (18), 128 (43), 127 (11), 119 (10), 118 (10), 117 (25), 116 (19), 115 (54), 106 (13), 105 (51), 104 (10), 103 (17), 102 (10), 92 (8,5), 91 (66).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,50 H 9,15%

1.1.2. *8exo-Äthyl-1,5-dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8-endo-ol (4).* Zu einer Äthylmagnesiumbromid-Lösung, hergestellt aus 4,0 g Magnesium und 13,6 g Äthylbromid in 30 ml Äther (unter Stickstoff), wurden 3,2 g **1** in 10 ml Äther getropft und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.1.1 beschrieben, wobei nach der Chromatographie an 110 g Kieselgel mit Pentan/Äther 9:1 und Destillation bei 40°/0,002 Torr 1,7 g (45%) des Diastereomeregemisches **4** und **5** erhalten wurden. - IR. (CCl<sub>4</sub>)<sup>13)</sup>: 3560 (OH), 1663 (C(6)=C(9)), 1620

<sup>13)</sup> Das IR.-Spektrum von **4** ist identisch mit dem (94:6)-Gemisch **4/5**.

(C(3)=C(4)), 1030 (C-O), 875 (C=CH<sub>2</sub>). - MS.: 190 (M<sup>+</sup>, 24), 175 (8), 162 (12,5), 161 (100), 157 (22), 146 (7), 143 (21), 142 (10), 134 (8), 133 (47), 131 (9), 129 (6), 128 (12), 119 (10), 117 (13), 115 (15), 105 (31), 103 (7), 91 (27).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (190,28) Ber. C 82,05 H 9,53% Gef. C 81,84 H 9,47%

Ca. 180 mg des Gemisches wurde durch präp. DC. aufgetrennt, wobei 160,3 mg *endo*-Alkohol **4** (Smp. 84-86°) und 11,0 mg *exo*-Alkohols **5** rein isoliert wurden (Rf(**4**) < Rf(**5**)), d.h. das relative Verhältnis **4/5** im Gemisch war 94:6. - **4**: NMR. (100 MHz): 6,10 (*d* × *d*, *J*(3,4) = 8, *J*(3,2) = 5, H-C(3)); 5,29 (*d* × *d*, *J*(4,3) = 8, *J*(4,2) = 2,5, H-C(4)); 4,61 und 4,56 (2*s*, 2H-C(9)); 1,89 (*d*, *J*(7,2) = 7,5, H-C(7)); 1,77-1,55 (*m*, z.T. verdeckt, H-C(2)); 1,61 (*qa*, *J* = 8, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,45 (*s*, HO); 1,23 und 1,18 (2*s*, H<sub>3</sub>C-C(1), -C(5)); 0,83 (*t*, *J* = 8, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); siehe auch *Tab. 2*. - **5**: NMR. (100 MHz): 5,78 (*d* × *d*, *J*(3,4) = 8, *J*(3,2) = 5, H-C(3)); 5,34 (*d* × *d*, *J*(4,3) = 8, *J*(4,2) = 2,7, H-C(4)); 4,77 und 4,72 (2*s*, 2H-C(9)); 1,85-1,65 (*m*, H-C(2)); 1,61 (*d*, *J*(7,2) = 7, H-C(7)); 1,44 (*qa* (überlagert), *J* ≈ 7,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,40 (*s*, HO); 1,22 und 1,09 (2*s*, H<sub>3</sub>C-C(1), -C(5)); 0,90 (*t*, *J* = 7,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

Tabelle 2. NMR.-Signale (100 MHz) von *8exo*-Äthyl-1,5-dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol (**4**); 12,1 mg **4** in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub>

	mg Eu(fod) <sub>3</sub>					
	-	3,0	7,1	12,1	18,3	25,8
mol Eu(fod) <sub>3</sub> = -		0,045	0,108	0,183	0,277	0,391
mol <b>4</b>						
H-C(3)	6,10	6,30	6,60	7,00	7,47	8,05 ( <i>d</i> )
H-C(4)	5,29	5,58	6,00	6,58	7,24	
2H-C(9)	4,61; 4,56	4,77; 4,70	5,00; 4,91	5,32; 5,18	5,68; 5,50	6,12; 5,88
H-C(7)	1,89	2,11	2,43	2,84	3,33	3,92
H-C(2)	1,77-1,54	2,0-1,8	2,35-2,10	2,76-2,56	3,28-3,10	3,9-3,7 <sup>a</sup> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1,61	2,41	3,58	5,55-4,75 (2 <i>m</i> )	7,40-6,95 ( <i>m</i> ) <sup>a</sup> ); 6,95-6,50 ( <i>m</i> )	9,8-9,2; 9,2-8,6
HO	1,45	3,97	-	-	-	-
H <sub>3</sub> C-C(1), -C(5)	1,23; 1,18	1,50; 1,45	1,89; 1,86	2,41; 2,38	3,00 ( <i>s</i> )	3,74
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0,83	1,07	1,42	1,88	2,43	3,10

<sup>a</sup>) Z.T. verdeckt.

1.1.3. 1,5-Dimethyl-6-methyliden-8exo-phenyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol (**6**). Zu 15 ml 2M Phenyllithiumlösung in Benzol/Äther 7:3 wurden unter Stickstoff 0,8 g **1** in 10 ml Äther getropft und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurde das Lithiumhydroxid mit gesättigter *Seignettesalz*lösung komplexiert und die organischen Produkte mit Äther extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Nach Säulenchromatographie an 60 g Kieselgel (Abtrennung von Biphenyl) und anschließender präp. DC. und Destillation bei 110°/0,002 Torr wurden 0,65 g (54%) Gemische **6** und **7** isoliert. - IR. (Film): 3550 (OH), 1665 (C(6)=C(9)), 1618 (C(3)=C(4)), 1606, 1499 (Aromat), 1058 (C-O), 877 (C=CH<sub>2</sub>), 752 und 704 (monosubst. Aromat). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3560 (OH), 1665 (C(6)=C(9)), 1618 (C(3)=C(4)), 1608, 1499 (Aromat), 1060 (C-O), 880 (C=CH<sub>2</sub>)<sup>14</sup>). - MS.: 238 (M<sup>+</sup>, 73), 223 (19), 221 (25), 220 (38), 205 (41), 195 (8), 179 (6), 178 (9), 172 (6), 165 (10), 161 (27), 133 (26), 117 (14), 115 (17,5), 105 (100), 103 (12), 91 (26).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O (238,33) Ber. C 85,67 H 7,61% Gef. C 85,59 H 7,58%

<sup>14</sup>) Das IR.-Spektrum von **6** ist identisch mit dem des **6/7**-Gemisches 89:11.



Ca. 120 mg Gemisch wurden durch präp. DC. aufgetrennt, wobei 100,0 mg *endo*-Alkohol **6** und 12,3 mg *exo*-Alkohol **7** ( $R_f(\mathbf{6}) > R_f(\mathbf{7})$ ) erhalten wurden, d.h. das Verhältnis **6**:**7** im Gemisch betrug 89:11. - **6**: NMR. (100 MHz): 7,69 ( $d \times \sim qa$ ,  $J(2',3') \approx 7$ ,  $J(2',4') \approx 2$ ,  $H-C(2')$ ); 7,4-6,9 ( $m$ ,  $H-C(3')$ ,  $-C(4')$ ,  $-C(5')$ ,  $-C(6')$ ); 6,35 ( $d \times d$ ,  $J(3,4) = 8$ ,  $J(3,2) = 5$ ,  $H-C(3)$ ); 5,55 ( $d \times d$ ,  $J(4,3) = 8$ ,  $J(4,2) = 2,5$ ,  $H-C(4)$ ); 4,81 und 4,60 ( $2s$ ,  $2H-C(9)$ ); 2,23 ( $d$ ,  $J(7,2) = 7,5$ ,  $H-C(7)$ ); 2,1-1,9 ( $m$ ,  $H-C(2)$ ,  $HO$ ); 1,16 ( $s$ ,  $H_3C-C(1)$ ); 0,74 ( $s$ ,  $H_3C-C(5)$ ); siehe auch *Tab. 3*. - **7**: (NMR. (100 MHz): 7,4-7,1 ( $m$ , arom. H); 6,00 ( $d \times d$ ,  $J(3,4) = 8$ ,  $J(3,2) = 5$ ,  $H-C(3)$ ); 5,03 ( $d \times d$ ,  $J(4,3) = 8$ ,  $J(4,2) = 2,5$ ,  $H-C(4)$ ); 4,91 und 4,86 ( $2s$ ,  $2H-C(9)$ ); 2,2-2,0 ( $m$ ,  $H-C(2)$ ); 1,87 ( $d$ ,  $J(7,2) = 7$ ,  $H-C(7)$ ); 1,43 ( $s$ ,  $HO$ ); 1,25 und 1,11 ( $2s$ ,  $H_3C-C(1)$ ,  $-C(5)$ ); siehe auch *Tab. 4*.

Tabelle 3. NMR.-Signale (100 MHz) von 1,5-Dimethyl-6-methyliden-8-exo-phenyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol (**6**); 14,0 mg **6** in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub>

	mg Eu(fod) <sub>3</sub>					
	-	2,4	4,7	8,4	14,8	21,9
mol Eu(fod) <sub>3</sub> =	-	0,039	0,077	0,138	0,243	0,359
mol <b>6</b>						
H-C(2')	7,69	7,85	8,04	8,4-8,2	8,8-8,6	9,15-8,95
H-C(6')						7,70 <sup>b)</sup>
H-C(3'), -C(4'), -C(5')	7,4-6,9	7,45-7,0	7,5-7,1	7,5-7,2	7,65-7,2	7,6-7,25
H-C(3)	6,35	6,43	6,52	6,66	6,90	7,06
H-C(4)	5,55	5,70	5,87	6,14	6,60	6,89
2H-C(9)	4,81; 4,60	4,85; 4,66	4,90; 4,71	4,98; 4,80	5,11; 4,95	5,20; 5,05
H-C(7)	2,23	2,29	2,37	2,48	2,66	2,79
H-C(2)	2,1-1,9	2,15-1,95 <sup>a)</sup>	2,2-2,0	2,3-2,1	2,45-2,25	2,55-2,35
H <sub>3</sub> C-C(1), -C(5)	1,16; 0,74	1,22; 0,82	1,30; 0,91	1,41; 1,04	1,57; 1,26	1,70; 1,42
HO	2,02	2,44	2,92	3,63	4,78	5,61

<sup>a)</sup>  $\delta$  5,70 ppm:  $m \rightarrow qa$ ,  $\delta$  6,43 ppm:  $m \rightarrow qa$ ,  $\delta$  5,70 und 6,43 ppm:  $m \rightarrow d$ ,  $J(2,7) \approx 7$ .

<sup>b)</sup>  $d$  mit Feinstr.,  $J(6',5') \approx 7$ .

Tabelle 4. NMR.-Signale (100 MHz) von 1,5-Dimethyl-6-methyliden-8-endo-phenyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8exo-ol (**7**); 9,0 mg **7** in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub>

	mg Eu(fod) <sub>3</sub>					
	-	1,3	3,4	6,4	10,7	16,3
mol Eu(fod) <sub>3</sub> =	-	0,033	0,087	0,163	0,273	0,416
mol <b>7</b>						
H-C(2'), -C(6')	7,4-7,1	7,5-7,1	7,82-7,64 ( $m$ )	8,22 <sup>a)</sup>	8,9-8,7 ( $m$ )	9,44
H-C(3'), -C(4'), -C(5')			7,4-7,1	7,4-7,2	7,45-7,2	7,55-7,25
H-C(3)	6,00	6,02	6,17	6,33	6,55	6,78
H-C(4)	5,03	5,07	5,26	5,48 <sup>b)</sup>	5,78 <sup>b)</sup>	6,10
2H-C(9)	4,91; 4,86	4,93; 4,91	5,08; 5,16	5,24; 5,46	5,47; 5,85	5,71; 6,28
H-C(2)	2,2-2,0	2,25-2,04	2,4-2,2	2,55-2,35	2,75-2,55	3,0-2,82
H-C(7)	1,87	1,90	2,07	2,26	2,53	( $m$ )
H <sub>3</sub> C-C(1), -C(5)	1,25; 1,11	1,28; 1,17	1,46; 1,28	1,80; 1,38	2,25; 1,73	2,74; 1,90

<sup>a)</sup>  $d$ -artig mit Feinstr.,  $J(2',3') \approx J(6',5') \approx 8$ .

<sup>b)</sup> Z. T. verdeckt.

1.1.4. *1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol (2)*. **1** wurde wie in [1] beschrieben mit Natriumborhydrid reduziert, wobei ausschliesslich das *endo*-Isomere **2** in 70% Ausbeute erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in [1] angegebenen überein; siehe auch *Tab. 5*.

Tabelle 5. NMR.-Signale (100 MHz) von *1,5-Dimethyl-6-methyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en-8endo-ol (2)*; 16,4 mg **2** in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub>

	mg Eu(fod) <sub>3</sub>					
	- <sup>a)</sup>	4,4	9,6	15,7	22,9	34,9
mol Eu(fod) <sub>3</sub> =	-	0,042	0,0915	0,150	0,218	0,333
mol <b>2</b>						
H-C(3)	6,25-6,15	6,50-6,34	6,90-6,70 <sup>b)</sup>	7,26-7,08	7,72-7,54	(~ 8,35) 8,50-8,15 ( <i>m</i> )
H-C(4)	5,30-5,14	5,70-5,50	6,15-6,00	6,70-6,54	7,34-7,18 <sup>c)</sup>	(~ 8,25)
2H-C(9)	4,61	4,81 ( <i>s</i> ); 4,77 ( <i>s</i> )	5,06; 4,99	5,34; 5,22	5,66; 5,50	6,15; 5,94
H-C(8)	3,16	4,52	6,25	8,22	10,42	13,85
H-C(2)	1,85-1,70	2,20-2,00	2,65-2,30 <sup>c)</sup>	3,2-2,95 <sup>c)</sup>	3,70-3,50 ( <i>m</i> )	4,6-4,4
H-C(7)				2,80 <sup>d)</sup>	3,26	3,97
H <sub>3</sub> C-C(1), -C(5)	1,34; 1,21	1,80; 1,60	2,41; 2,11	3,08; 2,67	3,84; 3,31	5,00; 4,30
HO	0,88					

a) Vgl. [1].

d)  $d, J(7,2) \approx 7$ .

b)  $d \times d, J(3,4) = 8, J(3,2) = 5$ .

e)  $d \times d, J(4,3) = 8, J(4,2) = 2$ .

c) Z.T. verdeckt.

1.2. *1,5-Dimethyl-6,8-dimethyliden-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en (11)*. - Die Wittig-Reaktion von **1** mit Triphenylphosphoniummethylid zu **11** erfolgte wie in [7] beschrieben. Die spektroskopischen Eigenschaften des in 50% Ausbeute isolierten Produktes waren mit den in [7] genannten identisch.

**2. Säurekatalysierte Umlagerungen der Tricyclen 2-4, 6 und 11.** - 2.1. *Tricyclische Alkohole*. 2.1.1. *Umlagerung von 3*. 2.1.1.1. *In Gegenwart von Wasser*. 646,2 mg **3** wurden in 20 ml Dioxan gelöst und mit 50 ml wässriger 2N Schwefelsäure versetzt<sup>15)</sup>. Nach 2 Tagen Rühren bei 25° wurde aufgearbeitet. Die Produkte wurden mit Äther extrahiert, die Ätherphase wurde mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach präp. DC. wurden zwei Fraktionen erhalten, wobei sich die schneller wandernde als ein (1:1)-Gemisch (NMR. und GC. (GC.-C, 120°)) bestehend aus 3-(2,3-Dimethylphenyl)-2-butanon (**12**) und 3-(3,4-Dimethylphenyl)-2-butanon (**13**) erwies, welches nach der Destillation bei 60°/0,002 Torr in 78,5% (507,9 mg) Ausbeute isoliert wurde. Das Ketongemisch **12/13** liess sich durch präp. GC. (175-180°, 1,0 atm) in die reinen Komponenten auftrennen. Im analytischen GC. (100°) des Gemisches **12/13** betrug das Retentionszeitenverhältnis **12:13** 1,02 (GC.-D), 1,04 (GC.-C) bzw. 1,05 (GC.-E). - **12**: IR. (CS<sub>2</sub>): 1715 (CO), 785 (3 benachbarte arom. H). - NMR. (100 MHz): 7,00-6,70 (*m*, H-C(4'), -C(5'), -(6')); 3,81 (*qa*,  $J(3,4) = 7$ , H-C(3)); 2,28 und 2,22 (2*s*, H<sub>3</sub>C-C(2'), -C(3')); 1,88 (*s*, CH<sub>3</sub>CO); 1,27 (*d*,  $J(4,3) = 7$ , Einstrahlung bei 3,81 ppm:  $d \rightarrow s$ ; 3H-C(4)). - **13**: IR. (CS<sub>2</sub>): 1717 (CO), 821 (2 benachbarte arom. H). - NMR. (100 MHz): 6,96 (*d*-artig,  $J(A,B) \approx 8,5$ , H-C(5') oder -C(6')); 6,85 (*s*, H-C(2')); 6,84 (*d*-artig, z.T. verdeckt, H-C(6') oder -C(5')); 3,52 (*qa*,  $J(3,4) = 7$ , H-C(3)); 2,24; 2,22 (Spitzen für H<sub>3</sub>C-C(3')), -C(4')); 1,93 (CH<sub>3</sub>CO); 1,29 (*d*,  $J(4,3) = 7$ , Einstrahlung bei 3,52 ppm:  $d \rightarrow s$ ; 3H-C(4)).

Gemisch **12/13**: MS.: 176 (*M*<sup>+</sup>, 18), 134 (11), 133 (100), 131 (8), 117 (13), 115 (11), 105 (7), 91 (14).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 82,00 H 9,14%

<sup>15)</sup> Ähnliche Resultate wurden erzielt, wenn 2,9 g **3** in 30 ml Dioxan mit 50 ml 2N wässriger Schwefelsäure umgelagert wurden.

Die langsamer laufende DC.-Fraktion war reines (2,3,4-Trimethylphenyl)-2-propanon (**14**); GC.-einheitlich (GC.-D, 120°; GC.-E, 120°), welches bei 65-70°/0,002 Torr destillierte. Die Ausbeute betrug 107,1 mg (16,5%). - IR. (CS<sub>2</sub>): 1715 (CO), 815 (2 benachbarte arom. H). - NMR. siehe Tab. 6. - MS.: 176 (M<sup>+</sup>, 22), 134 (13), 133 (100), 117 (7), 115 (5), 91 (8).

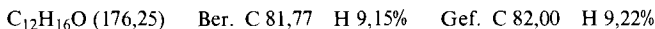


Tabelle 6. NMR.-Signale (100 MHz, CCl<sub>4</sub>) von (2,3,4-Trimethylphenyl)-2-propanon (**14**)

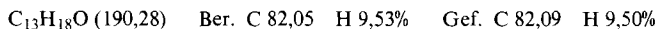
	mg <b>14</b>		
	29,8	29,8	26,3
mg Eu(dpm) <sub>3</sub>	-	3,6	11,3
mol Eu(dmp) <sub>3</sub>	-	0,031	0,111
mol <b>14</b>			
H-C(5')	(6,88) 6,96-6,74 (AB-m, J(5',6') ≈ 8)	6,89 (br. s)	6,98 AB-2 × d, J(5',6') = 8
H-C(6')	(6,82)		7,10
2H-C(1)	3,57 (s)	3,75	4,28
H <sub>3</sub> C-C(3'), -C(4')	2,28 (s); 2,21 (s)	2,29; 2,22	2,33; 2,27
H <sub>3</sub> C-C(2')	2,15 (s)	2,22	2,45
3H-C(3)	1,98 (s)	2,17	2,65

2.1.1.2. Unter Ausschluss von Wasser. 2.1.1.2.1. In wasserfreier Ameisensäure. 13,00 mg **3** und 16,16 mg 2,4,6-Trimethylacetophenon als internen Standard wurden in 1 ml Ameisensäure gelöst und bei 25° 2,5 Std. gerührt. Bei der Aufarbeitung wurde die Lösung in Wasser gegossen und die Produkte mit Pentan/Äther 1:1 extrahiert; die organische Phase wurde mit Wasser, Sproz. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Das GC. der Lösung (GC.-D, 100°) zeigte den Pik des Standards und, wie durch Zumischen gezeigt wurde, die Pike der Ketone **12** und **13** (26,5% GC.-Ausbeute; **12/13** = 2:3).

Kontrollversuch; Stabilität von 2,4,6-Trimethylacetophenon in Ameisensäure: Der Standard wurde in Ameisensäure gelöst und bei 25° 2,5 Std. gerührt. Nach Aufarbeiten wie oben war im GC. nur der Pik des unveränderten Acetophenons zu erkennen.

2.1.1.2.2. In wasserfreier Essigsäure. 16,46 mg **3** und 14,00 mg 2,4,6-Trimethylacetophenon wurden in ca. 2 ml Essigsäure (~1 Vol.-% Essigsäure-anhydrid enthaltend) 19 Std. bei 70° gerührt. Im GC. (GC.-D, 100°) einer aufgearbeiteten Probe war neben dem Pik des Standards und dem von **3** (12%) die Pike der Ketone **12** und **13** (30% GC.-Ausbeute; **12/13** = 36:64) beobachtbar.

2.1.2. Umlagerung von **4**. 1,49 g *endo*-Alkohol **4** (noch 6% *exo*-Alkohol **5** enthaltend) wurden in 30 ml Dioxan gelöst und mit 50 ml 2N wässriger Schwefelsäure bei 25° gerührt. Nach 3 Tagen Reaktionsdauer wurde analog 2.1.1.1 aufgearbeitet. Nach präp. DC. wurden 2 Fraktionen erhalten, wovon diejenige mit dem relativ grösseren Rf-Wert als ein Gemisch aus 2-(2',3'-Dimethylphenyl)-3-pentanon (**19**) und 2-(3',4'-Dimethylphenyl)-3-pentanon (**20**) identifiziert wurde, welches bei 80°/0,005 Torr destillierte. Die Ausbeute betrug 72% (1,07 g). Mit Hilfe der GC.-Analyse (GC.-C, 128°) wurde ein relatives Isomerenverhältnis **19/20** von 38:62 ermittelt (Retentionszeitenverhältnis: **19/20** = 1,03). Das Gemisch wurde nicht aufgetrennt. - IR. (CS<sub>2</sub>): 1715 (CO), 822 (2 benachbarte arom. H in **20**), 780 (3 benachbarte arom. H in **19**). - NMR. (100 MHz): 7,10-6,70 (*m*, H-C(4'), -C(5'), -C(6') bzw. H-C(2'), -C(5'), -C(6')); 3,85 (*qa*, J(2,1) = 7, H-C(2) in **19**); 3,54 (*qa*, J(2,1) = 7, H-C(2) in **20**); 2,45-2,00 (*m*, 2H-C(4)); 2,28, 2,22, 2,21 und 2,20 (Spitzen für H<sub>3</sub>C-C(2'), -C(3') bzw. -C(3'), -C(4')); 1,28 (*d*, J(1,2) = 7, 3H-C(1)); 0,92 und 0,91 (2t, J(5,4) = 7, 3H-C(5)). - MS.: 190 (M<sup>+</sup>, 15), 134 (11,5), 133 (100), 131 (7), 119 (19), 117 (24), 115 (8), 105 (7), 91 (12).



Das GC. (GC.-C, 144°) der unteren DC.-Fraktion (150 mg; 10%) bestand aus 6 Piken mit relativen Anteilen von 50, 16,5, 14,5, 4, 6,5 und 8,5%. Eine weitere Untersuchung dieser isomeren (MS.: 190

( $M^+$ , 40), 161 (100), 147 (74)) aromatischen (NMR.) Nebenprodukte (Ketone: IR. ( $CCl_4$ ): 1720) wurde unterlassen.

2.1.3. Umlagerung von **6**. 2.1.3.1. Präparative Umsetzung. 486,1 mg *endo*-Alkohol **6** (noch 11% *exo*-Isomeres **7** enthaltend) wurden in 40 ml Dioxan gelöst und 2 Tage bei 25° mit 50 ml 2N wässriger Schwefelsäure gerührt. Nach der Aufarbeitung (s. 2.1.1.1) und Reinigung durch präp. DC. und Destillation bei 110°/0,001 Torr wurden 332,0 mg (68%) eines Gemisches aus 2-(2'',3''-Dimethylphenyl)propiophenon (**21**) und 2-(3'',4''-Dimethylphenyl)propiophenon (**22**) im Verhältnis 2:3 (GC.-C, 180°, 0,4 atm, Retentionszeitenverhältnis **22/21**=1,05) isoliert. Das Gemisch wurde nicht getrennt. - IR. (Film): 1685 (konjug. CO), 1600, 1586, 1506 (Aromat), 810 (2 benachbarte arom. H in **22**), 785 (3 benachbarte arom. H in **21**), 730 und 691 (monosubst. Aromat). - NMR. (100 MHz): 7,95-7,65 (m, H-C(2'), -C(6')); 7,45-7,05 (m, H-C(3'), -C(4'), -C(5')); 7,05-6,60 (m, H-C(4''), -C(5''), -C(6'') bzw. -C(2''), -C(5''), -C(6'')); 4,65 (*qa*,  $J(2,3)=7$ , H-C(2) in **21**); 4,46 (*qa*,  $J(2,3)=7$ , H-C(2) in **22**); 2,36 und 2,28 (2s,  $H_3C-C(2'')$ , -C(3'') in **21**); 2,16 und 2,13 (2s,  $H_3C-C(3'')$ , -C(4'') in **22**); 1,43 (*d*,  $J(3,2)=7$ , 3H-C(3) in **22**); 1,39 (*d*,  $J(3,2)=7$ , 3H-C(3) in **21**). - MS.: 238 ( $M^+$ , 20), 134 (11), 133 (92,5), 117 (8), 115 (6), 106 (8), 105 (100), 91 (10).

$C_{17}H_{18}O$  (238,33) Ber. C 85,67 H 7,61% Gef. C 85,69 H 7,68%

2.1.3.2. GC.-analytische Untersuchung. 2.1.3.2.1. 6,3 mg isomerenfreier *endo*-Alkohol **6** wurden in 2 ml Dioxan gelöst und mit 2 ml 2N wässriger Schwefelsäure versetzt; es wurde 68 Std. bei 25° gerührt. Vor der Aufarbeitung (vgl. 2.1.4.) wurden 4,0 mg Benzil als Standard zugegeben. Die GC.-Analyse (GC.-B, 140°, 0,4 atm) ergab folgende Zusammensetzung (Retentionszeiten in s): 4,3% (146) **6**, 31,2% (449) **21**, 37,3% (470) **22** und unbekannte Produkte zu 1,3% (62) und 1,0% (102).

2.1.3.2.2. GC.-analytische Umlagerung von **7** (vgl. 2.1.3.2.1). - 3,3 mg isomerenfreies **7**, 1 ml Dioxan, 1 ml 2N wässrige Schwefelsäure, 68 Std. bei 25°, 3,1 mg Benzil. GC.-Analyse: 34,5% (147) **A**, 1,6% (171), 15% (181) **B**, 4,4% (211), 3,2% (410), 5,1% (448) **21**, 4,1% (469) **22**, 20,2% (991) **C**.

2.1.4. Umlagerung von **2**. 2.1.4.1. 293,8 mg **2** wurden in 15 ml Dioxan gelöst und mit 15 ml 2N wässriger Schwefelsäure versetzt. Es wurde 30 Min. unter Stickstoff und weitere 20 Std. im geschlossenen Kölbchen bei 25° gerührt. Dann wurde die Lösung in Wasser gegeben und 4mal mit Äther extrahiert, die Ätherphase 2mal mit wenig Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Aufgrund der GC.-Analyse (GC.-B, 100°, 0,2 atm) wurde folgende relative Zusammensetzung ermittelt: 9,6% **2**, 5,4% von drei isomeren 2-Dimethylphenylpropanalen (2,9% **25**, 1,5% **26**, 1,0% **27**), 85% von zwei an C(6) epimeren 1,5,6-Trimethyl-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-ene-6,8-diolen (35,5% *6endo*, 8*endo* (**23**), 49,5% *6exo*, 8*endo* (**24**)). Nach präp. DC. und Destillation wurden 68,7 mg (21%) Diolgemisch **23/24** (Verhältnis 2:3)<sup>16)</sup>; 90°/0,002 Torr) aus der untersten Zone (Rf nahe O), 4,5 mg (1,5%) **2** aus der mittleren Zone sowie 9,7 mg (3,3%) Aldehydgemisch **25/26/27** (Verhältnis 58:31:11; 40°/0,006 Torr) aus der oberen Zone isoliert.

2.1.4.2. 320,4 mg **2** wurden wie unter 2.1.4.1 umgesetzt, wobei die Reaktionsdauer 68 Std. betrug. Nach der Aufarbeitung wurden bei der präp. DC. zwei Zonen isoliert; die erste Fraktion lieferte 64,5 mg (18%) Diole **23/24** im Gemisch mit 2 unbekanntem Produkten (relative Zusammensetzung laut GC.: 72,5% Diole (29,5% **23**, 43% **24**) und 27,5% unbekannte Produkte), und aus der zweiten Fraktion wurden 26,5 mg (8,3%) Aldehydgemisch **25/26/27** (Verhältnis 23:41:36) erhalten.

2.1.4.3. Umsetzung der Diole **23/24**. 46,5 mg Diolgemisch (**23/24**=56,5:43,5) wurden in 10 ml Dioxan gelöst und mit 10 ml wässriger 2N Schwefelsäure versetzt und dann 65 Std. bei 25° gerührt. Im GC. der aufgearbeiteten ätherischen Lösung wurde folgende relative Zusammensetzung (s) gefunden: 32,4% Aldehyde **25/26/27** (9,9% (104) **25**, 13,1% (110) **26**, 9,4% (120) **27**), 47,2% Diole **23/24** (18,1% (132) **23**, 29,1% (182) **24**) und 20,4% unbekannte Produkte (6,1% (151), 4,3% (275), 10% (290)). Präp. DC. und Destillation ergaben eine Fraktion bestehend aus 12,8 mg (27,5%) Diolgemisch **23/24** mit relativem Anteil von 80% (35,5% **23**, 44,5% **24**) im Gemisch mit zwei unbekanntem Produkten (relativer Anteil 20%: 7% (275), 13% (290)) und eine andere Fraktion bestehend aus 4,8 mg (11,5%) Aldehydgemisch **25/26/27** (Verhältnis 34:36:30).

Die in 2.1.4.1-2.1.4.3 erhaltenen Aldehyd- und Diolgemische wurden nicht aufgetrennt.

Aldehydgemisch **25/26/27**: IR. ( $CCl_4$ ): 2825 und 2730 (CHO), 1735 (CHO), 1512 (Aromat). - NMR. (100 MHz): 9,55-9,45 (m, CHO); 7,10-6,70 (m, arom. H); 3,74, 3,66 und 3,40 (*3qa*, mit Feinstr.,

<sup>16)</sup> Nach 3,25 Std.: aus 412,4 mg **2** bildeten sich bei unvollständig abgelaufener Reaktion 46,5 mg Diole **23/24** im Verhältnis 56,5:43,5.

$J(2,3) \approx 7$ . - Einstrahlung bei 1,33 ppm:  $3qa \rightarrow 3s$  mit Feinstr.; H-C(2) in **26**, **25** bzw. **27**; 2,27 und 2,20 (2s, arom.  $\text{CH}_3$ ); 1,33 und 1,31 (2d,  $J(3,2) = 7$ , 3H-C(3)). - MS.: 162 ( $M^+$ , 22), 134 (11), 133 (100), 117 (6), 115 (5), 105 (6), 91 (7).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$  (162,23) Ber. C 81,43 H 8,69% Gef. C 81,70 H 8,63%

Diolgemisch **23/24**: IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3620 (fr. OH), 3570 (OH in intramol. H-Brücke), 3650-3300 (OH) in intermol. H-Brücken), 1620 (C(3)=C(4)), 1060, 1048 (C-O). - NMR. (60 MHz): 6,52 ( $d \times d$ ,  $J(3,4) = 8$ ,  $J(3,2) = 5$ , H-C(3) in **23**); 6,18 ( $d \times d$ ,  $J(3,4) = 8$ ,  $J(3,2) = 5$ , H-C(3) in **24**); 5,17 ( $d \times d$ ,  $J(4,3) = 8$ ,  $J(4,2) = 2$ , H-C(4) in **24**); 5,10 ( $d \times d$ ,  $J(4,3) = 8$ ,  $J(4,2) = 2$ , H-C(4) in **23**); 3,73 (s, H-C(8) in **24**); 3,30 (s, H-C(8) in **23**); 1,65-0,9 (m, H-C(2), -C(7), HO); 1,33 und 1,12 (Spitzen für  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ , -C(5) in **24**); 1,26, 1,18 und 1,15 (Spitzen für  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$ , -C(5), -C(6) in **23**), 0,93 (Spitze für  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$  in **24**). - MS.: 180 ( $M^+$ , 65), 162 (26,5), 161 (11), 148 (6), 147 (52), 137 (39), 133 (15), 123 (17), 122 (26), 121 (11), 120 (13), 119 (100), 117 (6), 115 (6), 110 (13), 109 (75), 108 (10), 107 (23), 106 (12), 105 (18), 103 (6,5), 98 (25), 97 (14), 96 (31), 95 (30), 94 (10), 93 (13), 92 (5), 91 (38).

2.2. Umlagerung von **11**. 134,1 mg **11** wurden in 7 ml Dioxan gelöst und mit 7 ml 2N wässriger Schwefelsäure bei 25° gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC. verfolgt, wobei das Auftreten von polaren Zwischenprodukten beobachtet wurde. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen wurde aufgearbeitet (s. 2.1.1.1). Nach präp. DC. und Destillation wurden 37,0 mg (27,5%) **14** und 69,8 mg (52%) Gemisch **12/13** (**12/13**=1:1 (GC. und NMR.)) isoliert. **12-14** zeigten sich hinsichtlich GC. und spektralen Eigenschaften mit den unter 2.1.1.1 isolierten Ketonen identisch.

3. Abbau des Ketongemisches **12/13** zu den 1-(Dimethylphenyl)äthanolen **17** und **18**. 3.1. Baeyer-Villiger-Oxydation. 996 mg Gemisch **12/13** (1:1) wurden in 5 ml Methylchlorid gelöst und tropfenweise mit 1,8 g *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylchlorid versetzt. Es wurde 20 Std. bei 25° gerührt und dann aufgearbeitet, indem die Methylchloridlösung mit Wasser, 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach präp. DC. und Destillation bei 60°/0,002 Torr wurden 80 mg (8%) **12** (92% rein) im Gemisch mit **13** (relativer Anteil: 8%) zurückisoliert (das Isomerenverhältnis wurde mittels GC. (GC.-C, 120°) bestimmt. Das Produktgemisch, bestehend aus Essigsäure-[1-(2,3-dimethylphenyl)äthyl]ester (**15**) und Essigsäure-[1-(3,4-dimethylphenyl)äthyl]ester (**16**) destillierte bei 60°/0,002 Torr und wurde in 73% Ausbeute (793 mg) erhalten. Es enthielt gemäss GC. (GC.-C, 120°) **15** und **16** im Verhältnis 41,5:58,5 mit dem Retentionszeitenverhältnis **16/15**=1,06. - IR. (Film): 1742 (CO), 1510 (Aromat), 1375 ( $\text{OCOCH}_3$ ), 1240 (COO), 1070, 1025 (C-O), 824 (2 benachbarte arom. H in **16**), 787 (3 benachbarte arom. H in **15**). - NMR. (100 MHz): 7,25-6,80 (m, H-C(4'), -C(5'), -C(6') bzw. H-C(2'), -C(5'), -C(6')); 6,04 (*qa*,  $J = 6,6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$  in **15**); 5,70 (*qa*,  $J = 6,6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$  in **16**); 2,26 und 2,22 (2s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ , -C(3') bzw.  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$ , -C(4')); 1,98 und 1,95 (2s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1,46 (*d*,  $J = 6,6$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ). - MS.: 192 ( $M^+$ , 17), 176 (6), 150 (35), 135 (53,5), 134 (13), 133 (99,5), 132 (100), 131 (17), 118 (10), 117 (47), 115 (15), 507 (35), 105 (22), 103 (9), 91 (35).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (192,26) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 74,84 H 8,58%

3.2. Reduktion der Acetate **15/16** mit Lithiumaluminiumhydrid. 702,2 mg Gemisch **15/16** in 5 ml Äther wurden langsam zu ca. 150 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 5 ml Äther getropft. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss wurde wie üblich aufgearbeitet. Das gebildete Gemisch aus 1-(2,3-Dimethylphenyl)äthanol (**17**) und 1-(3,4-Dimethylphenyl)äthanol (**18**) in relativer Zusammensetzung von ca. 2:3 (GC.-C, 120°), wurde nach präp. DC. und Destillation bei 70°/0,002 Torr in 98% Ausbeute (530,9 mg) isoliert. Die Isomeren liessen sich mittels präp. GC. 165°, 1,1-1,2 atm) auftrennen (bei analytischer GC.-Analyse (GC.-C, 120°) betrug das Verhältnis der Retentionszeiten **17/18**=1,2), wobei 65,0 mg **17** und 89,5 mg **18** jeweils isomerenfrei erhalten wurden. - **17**: IR. (Film): 3700-3100 (OH), 1070 (C-O), 786 (3 benachbarte arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,35-6,80 (m, H-C(4'), -C(5'), -C(6')); 4,88 (*qa*,  $J = 6,5$ , H-C(1)); 2,83 (br. s, HO); 2,18 und 2,07 (2s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ , -C(3')); 1,22 (*d*,  $J = 6,5$ , 3H-C(2)). - MS.: 150 ( $M^+$ , 14), 135 (38), 133 (29), 132 (100), 131 (30), 117 (91), 116 (15), 115 (30), 107 (55), 105 (27), 103 (10), 91 (57).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (150,22) Ber. C 79,96 H 9,39% Gef. C 79,77 H 9,37%

**18**: IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3620 (fr. OH), 3700-3200 (geb. OH). - IR. (Film): 1619, 1582, 1507 (Aromat), 1075 (C-O), 875 (isoliertes arom. H), 822 (2 benachbarte arom. H). - NMR. (60 MHz): 6,96 (s, H-C(2'), -C(5'), -C(6')); 4,58 (*qa*,  $J = 6,5$ , H-C(1)); 3,33 (br. s, HO); 2,21 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$ , -C(4')); 1,30 (*d*,

$J=6,5$ , 3H-C(2)). - MS.: 150 ( $M^+$ , 21,5), 135 (39), 133 (20), 132 (100), 131 (25), 117 (91), 116 (13), 115 (28), 107 (47), 105 (27), 103 (10), 91 (57).

$C_{10}H_{14}O$  (150,22) Ber. C 79,96 H 9,39% Gef. C 79,77 H 9,53%

#### 4. Synthese der 1-(Dimethylphenyl)äthanole 17 und 18. - 4.1. 1-(2,3-Dimethylphenyl)äthanol (17).

4.1.1. 2,3-Dimethylacetophenon. Das Acetophenon wurde analog der Literaturvorschrift [35] synthetisiert. Zu einer Grignardlösung (unter Stickstoff), hergestellt aus 500-600 mg Magnesiumspänen und 3 g Methyljodid in 10 ml Äther, wurden langsam 1,34 g 2,3-Dimethylbenzonnitril (*Fluka*) in 10 ml Äther getropft. Nach Zugabe von 30 ml Benzol wurde über Nacht unter Rückfluss gekocht. Zur Hydrolyse der Grignardverbindung wurde die Lösung unter Eiskühlung mit 10 ml 6*N* Salzsäure versetzt; das gebildete Ketiminhydrochlorid wurde 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde aufgearbeitet, indem mit Äther extrahiert und die Ätherphase mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Die Ausbeute an noch gelblich gefärbtem Produkt, welches bei 115°/12 Torr destillierte, betrug 82,5% (1,25 g). Zur Entfärbung wurde das in Pentan gelöste Acetophenon mit Tierkohle geschüttelt und kurz aufgeköcht, anschließende Destillation lieferte reines Produkt (1,18 g; 78%). - UV.: 212 (12200), 243 (6800), 285 (1100); min. 224,5 (2940), 269 (735) (vgl. [12]). - IR. ( $CS_2$ ): 1692 (CO), 779 (3 benachbarte arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,45-6,80 (*m*, H-C(4), -C(5), -C(6)); 2,43 (*s*,  $CH_3CO$ ); 2,30 (*s*,  $H_3C-C(2)$ , -C(3)). - MS.: 148 ( $M^+$ , 47), 134 (10), 133 (100), 115 (64), 113 (10), 91 (7).

$C_{10}H_{12}O$  (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 81,08 H 8,10%

Die Bromoformreaktion des 2,3-Dimethylacetophenons lieferte die 2,3-Dimethylbenzoesäure in einer Rohausbeute von 88%. Die aus Äthanol umkristallisierte Säure schmolz bei 144,2-144,5° (vgl. [12]: 144°). Der Misch-Smp. mit authentischem Material zeigte keine Veränderung.

4.1.2. Reduktion von 2,3-Dimethylacetophenon mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) (vgl. [36]). Zu 110,3 mg 2,3-Dimethylacetophenon in 5 ml Äther wurden unter Argon ca. 0,5 ml DIBAH zugegeben. Nach 0,5 Std. Rühren bei 25° wurde noch 45 Min. unter Rückfluss gekocht. Zur Hydrolyse wurde die Lösung zunächst mit feuchtem Äther und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Der Hydroxid-Niederschlag wurde mit ges. Seignettesalzlösung komplexiert und das Produkt mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurden 109,2 mg (98%) des destillierten 1-(2,3-Dimethylphenyl)äthanoles (17) erhalten. Dieser Alkohol war gas-chromatographisch mit dem Abbaualkohol 17 identisch; ebenso stimmten alle spektralen Daten überein.

4.2. 1-(3,4-Dimethylphenyl)äthanol (18). 4.2.1. 3,4-Dimethylacetophenon. 1,31 g 3,4-Dimethylbenzonnitril (*Fluka*) wurden wie unter 4.1.1 beschrieben zum 3,4-Dimethylacetophenon umgesetzt, wobei 1,24 g (84%) reines farbloses Produkt isoliert wurden, welches bei 125°/12 Torr destillierte. - UV.: 210,5 (15400), 253 (14400); min. 224 (1440); Schulter 280 (1870) (vgl. [12]). - IR. ( $CS_2$ ): 1683 (CO), 826, 812 (2 benachbarte arom. H). - NMR. (60 MHz): 7,65-7,40 (*m*, H-C(2), -C(6)); 7,15-6,90 (*d* mit Feinstr.,  $J(5,6)=8,4$ , H-C(5)); 2,37 (*s*,  $CH_3CO$ ); 2,21 (*s*,  $H_3C-C(3)$ , -C(4)). - MS.: 148 ( $M^+$ , 37), 134 (10), 133 (100), 105 (42), 103 (10).

$C_{10}H_{12}O$  (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 80,79 H 8,28%

Der Bromoformabbau des 3,4-Dimethylacetophenons lieferte die 3,4-Dimethylbenzoesäure in einer Rohausbeute von 89,5%. Nach Umkristallisation aus Äthanol betrug der Smp. der Säure 164,8-165,4° (vgl. [12]: 165°). Der Misch-Smp. mit authentischem Material war unverändert.

4.2.2. Reduktion von 3,4-Dimethylacetophenon mit DIBAH (vgl. 4.1.2). Die Reduktion von 163,4 mg 3,4-Dimethylacetophenon mit DIBAH lieferte nach der Destillation 160,1 mg (97%) 1-(3,4-Dimethylphenyl)äthanol (18). Dieser Alkohol war mit dem Abbaualkohol 18 sowohl gas-chromatographisch als auch in seinen spektroskopischen Daten identisch.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv. 51*, 1510 (1968); b) *J. Zsindely*, Dissertation Universität Zürich 1971.
- [2] *J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv. 56*, 2796 (1973).
- [3] *J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv. 57*, 223 (1974).
- [4] *G. Mukherjee-Müller, T. Winkler, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv. 59*, 1763 (1976).
- [5] a) *A. Fischli, H. Mayer & W.E. Oberhänsli*, *Helv. 57*, 1477 (1974); b) *J. Peter-Katalinić, J. Zsindely, H. Schmid & W.E. Oberhänsli*, *ibid. 58*, 2517 (1975).
- [6] *H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen*, XXIII rd. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston (USA) 1971, Vol. I, S. 251.
- [7] *P. Gilgen, J. Zsindely & H. Schmid*, *Helv. 56*, 681 (1973).
- [8] *P. V. Demarco, B. J. Cerimele, R. W. Crane & A. L. Thakkar*, *Tetrahedron Letters 1972*, 3539.
- [9] *H. L. Goering, R. W. Greiner & M. F. Sloan*, *J. Amer. chem. Soc. 83*, 1391 (1961).
- [10] *L. Joris, P. v. R. Schleyer & R. Gleiter*, *J. Amer. chem. Soc. 90*, 327 (1968).
- [11] *H. Greuter & H. Schmid*, *Helv. 55*, 2382 (1972).
- [12] *R. Granger, H. Orzalesi, J.-C. Favier & A. Muratelle*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 252*, 3271 (1961).
- [13] *H. B. Bürgi, J. M. Lehn & G. Wipff*, *J. Amer. chem. Soc. 96*, 1956 (1974); *H. B. Bürgi, J. D. Dunitz & E. Shefter*, *J. Amer. chem. Soc. 95*, 5065 (1973).
- [14] *K. Mislow & J. G. Berger*, *J. Amer. chem. Soc. 84*, 1956 (1962).
- [15] *H. L. Goering & D. L. Towns*, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 2295 (1963).
- [16] *P. G. Gassman & P. G. Pape*, *J. org. Chemistry 29*, 160 (1964).
- [17] *R. K. Bly & R. S. Bly*, *J. org. Chemistry 28*, 3165 (1963).
- [18] *C. A. Grob*, *Angew. Chem. 81*, 543 (1969).
- [19] *V. K. Jones & L. B. Jones*, *Tetrahedron Letters 1970*, 3171.
- [20] *O. R. Rodig & R. J. Sysko*, *J. Amer. chem. Soc. 94*, 6475 (1972); *C. J. Collins & C. K. Johnson*, *ibid. 95*, 4766 (1973).
- [21] *R. P. Lutz & J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc. 84*, 3715 (1962).
- [22] *H. Hogeveen & C. J. Gaasbeek*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas 88*, 367 (1969).
- [23] *H. Hart & M. Kuzuya*, *J. Amer. chem. Soc. 95*, 4096 (1973); *idem*, *Tetrahedron Letters 1973*, 3887.
- [24] *M. Kuzuya & H. Hart*, *Tetrahedron Letters 1973*, 3891.
- [25] *A. F. Diaz, M. Sakai & S. Winstein*, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 7477 (1970).
- [26] *W. Lotsch & A. S. Kende*, *Angew. Chem. 83*, 581 (1971).
- [27] *S. Itô & I. Itoh*, *Tetrahedron Letters 1971*, 2969.
- [28] *G. D. Sargent, N. Lowry & S. D. Reich*, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 5985 (1967).
- [29] *H. J. Reich, E. Ciganek & J. D. Roberts*, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 5166 (1970).
- [30] *C. R. Ganellin & R. Pettit*, *J. chem. Soc. 1958*, 576.
- [31] *J. A. Blair & C. J. Tate*, *Chem. Commun. 1969*, 1506.
- [32] *Ch. W. Jefford, A. F. Boschung & Ch. G. Rimbault*, *Tetrahedron Letters 1974*, 3387.
- [33] *R. Grigg, R. Hayes & A. Sweeney*, *Chem. Commun. 1971*, 1248.
- [34] *K. Grob*, *Helv. 48*, 1362 (1965); *idem*, *ibid. 51*, 718 (1968).
- [35] *Org. Synth., Coll. Vol. 3, J. Wiley & Sons*, New York 1967, S. 26.
- [36] *A. E. G. Miller, J. W. Biss & L. H. Schwartzman*, *J. org. Chemistry 24*, 627 (1959).