

## 196. Oxiranylmethyl-Fragmentierung zur Bildung von Cyclopentadecan-1,5-dion-Derivaten. Eine Musconsynthese<sup>1)</sup>

von Robert W. Gray und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 74-76, 8001 Zürich

(3. VI. 77)

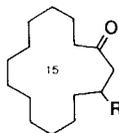
### The Formation of Cyclopentadecane-1,5-dione Derivatives by an Oxiranylmethyl Fragmentation. A Synthesis of Muscone

#### Summary

A new method for the preparation of cyclopentadecane-1,5-dione (**11**) and its 3-methyl derivative **12**, compounds with a musk fragrance, is described. Starting from the readily available bicyclic enones **9** and **10**, the epoxy-*p*-toluenesulfonate **15** and its methyl derivatives **20A** and **20B** were prepared by reduction with diisobutylaluminium hydride or sodium borohydride (to **13** and **18A**, **18B**), epoxidation with *m*-chloroperbenzoic acid (to **14** and **19A**, **19B**), followed by tosylation. Heating of **15** and **20A** or **20B** with calcium carbonate in water/dioxane under reflux caused fragmentation leading to the diketones **11** and **12** in high yields. The same fragmentation also occurred with sodium hydrogencarbonate in dimethylsulfoxide at 160°, but in lower yields. The conversion of **12** into *rac*-muscone (**2**) was accomplished by developing a method for selectively forming the monotosylhydrazone **27**. The latter was reduced with sodium borohydride and the crude alcohol **28** oxidized to **2**.

Unexpectedly the pyrolysis of the epoxy-acetate **29** at 350° in a sealed glass tube led to the bicyclic ketone **10**. Treatment of 3-methylcyclopentadecane-1,5-dione (**12**) with peracetic acid and boron trifluoride etherate gave the stable crystalline ozonide **33**.

**1. Einleitung.** - Von besonderer Bedeutung unter den Verfahren [1] zur Herstellung der Riechstoffe Exalton (**1**) und Muscon (**2**) aus dem technisch leicht zugänglichen Cyclododecanon sind die Methoden, welche über ein Bicyclo [10.3.0]penta-

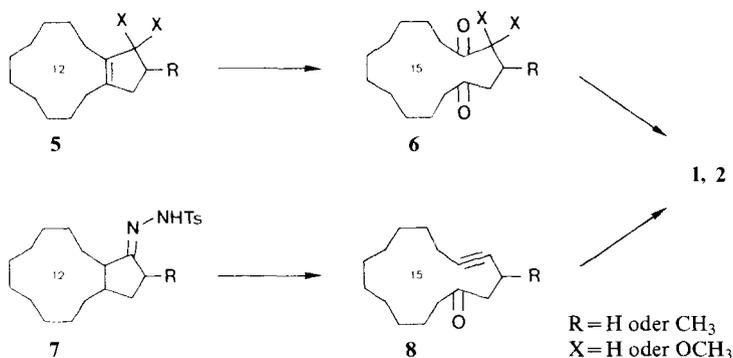


**1** R = H  
**2** R = CH<sub>3</sub>

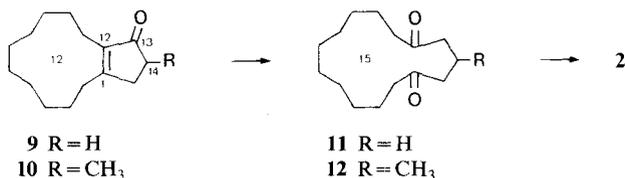
<sup>1)</sup> Zum Teil vorgetragen an der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 11. Oktober 1974 in Neuenburg.



decan-Ringsystem (3) führen, wobei jeweils die Spaltung der binuclearen Bindung C(1)–C(12) eine Schlüsselrolle spielt [2–4]. Dafür werden einerseits konventionelle oxydative Spaltungen einer Doppelbindung (5→6) [3] [4], andererseits eine neuartige  $\alpha$ , $\beta$ -Epoxyketon→Alkinon-Fragmentierung (7→8) [2] verwendet<sup>2)</sup>. Aus den Produkten 6 und 8 lassen sich Exalton (1) und Muscon (2) gewinnen [2] [3]. Zwischenprodukte all dieser Methoden sind die beiden bicyclischen Enone 9 [6] und 10 [3] (vgl. auch [7]).



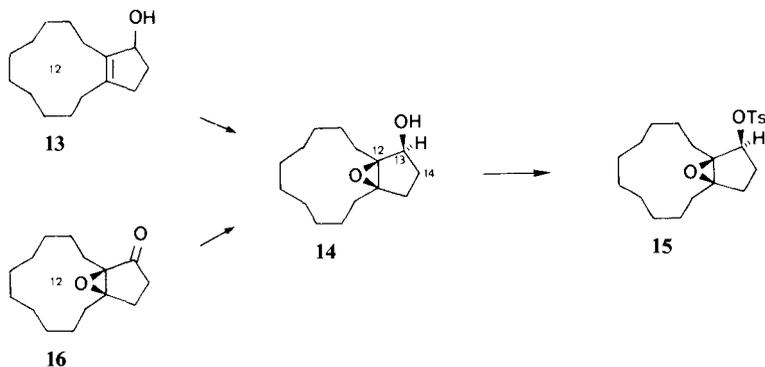
Wir beschreiben hier eine neue Fragmentierungsmethode zur Überführung der Enone 9 und 10 in die fünfzehn-gliedrigen Ring-diketone 11 und 12 sowie eine neue Methode zur Synthese von Muscon (2) aus dem Diketon 12.



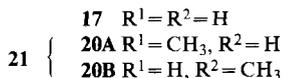
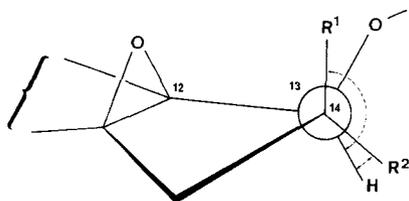
**2. Herstellung der Edukte für die Fragmentierungsreaktion.** - Reduktion von Bicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-on (9) [2] [6] [7] mit Diisobutylaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid ergab 99% bzw. 94% des allylischen Alkohols 13 (Smp. 64°), der mit *m*-Chlorperbenzoesäure epoxydiert und anschliessend, ohne Isolierung von 14, tosyliert wurde. Dabei entstand in 80% Ausbeute nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren, nämlich das Epoxy-*p*-toluolsulfonat 15, Smp.

<sup>2)</sup> Kürzlich wurde eine weitere Ringerweiterungsmethode zur Synthese von Muscon durch Epoxy-sulfon-Cyclofragmentierung beschrieben [5].

96°. Die *cis*-Lage der beiden Sauerstofffunktionen in **15** kann aus der bekannten [8] Stereospezifität der Epoxydierung von cyclischen Allylalkoholen mit endocyclischer Doppelbindung abgeleitet werden, nach der die Doppelbindung von der Seite der Hydroxylgruppe angegriffen wird. Ein weiterer Beweis für die *cis*-Konfiguration von **15** besteht darin, dass dasselbe Produkt **15** auch bei der Natriumborhydrid-Reduktion des Epoxyketons **16** [2] mit anschliessender Tosylierung entstanden war (85%), denn der Hydridangriff sollte von der dem *vicinal* gelegenen elektronegativen Substituenten abgewendeten Seite der Carbonylgruppe stattfinden [9].

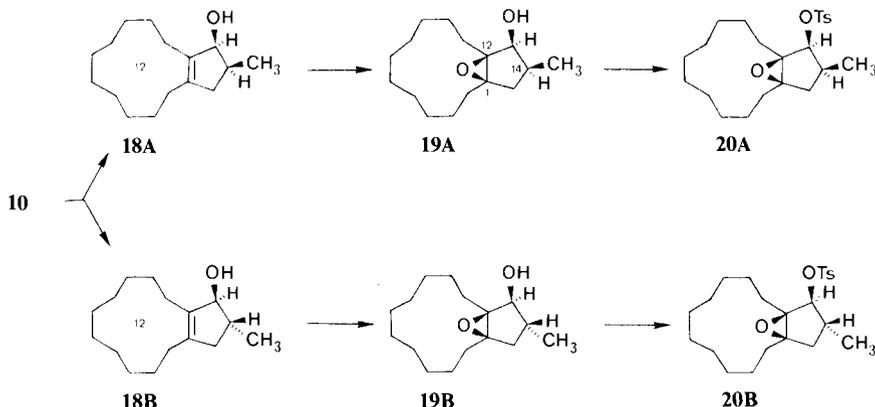


Von Interesse ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Triplet für  $\text{H-C}(13)$  in **15**. Dass seine Kopplungen ( $J = 7$  Hz) mit dem *cis*- und dem *trans*-gelegenen  $\text{H-C}(14)$  gleich gross und beide relativ gross sind, spricht für eine Bevorzugung des Konformers **17**, in dem  $\text{H-C}(13)$  in der Projektion entlang der  $\text{C}(14)$ ,  $\text{C}(13)$ -Bindung «ausserhalb» des Winkels zwischen den beiden  $\text{H-C}(14)$  liegt [10]; dies dürfte der Abstossung der beiden Sauerstofffunktionen zuzuschreiben sein.



Reduktion von 14-Methylbicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-on (**10**) [2] [7] mit Diisobutylaluminiumhydrid ergab 90% des *cis*-Allylalkohols **18A** (Smp. 81°), dessen  $\text{H-C}(13)$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Multipllett bei ca. 4,5 ppm erscheint. Aus der Stereospezifität, die das verwendete sperrige Hydridreagens hervorruft [11], lässt sich die *cis*-Lage der Methyl- und Hydroxylgruppen ableiten. Der bei der Epoxydierung von **18A** mit *m*-Chlorperbenzoesäure entstandene Epoxyalkohol

**19A** (Smp. 123°) ist wegen der erwähnten Stereospezifität der Epoxydierung ein all-*cis*-Isomeres. Tosylierung von **19A** während 24 Std. (vgl. unten) ergab Epoxy-*p*-toluolsulfonat **20A** (Smp. 70°; 67% bzgl. **18A**), welches durch ein <sup>1</sup>H-NMR.-Dublett ( $J=8$  Hz) bei 5,01 ppm für H-C(13) charakterisiert ist.



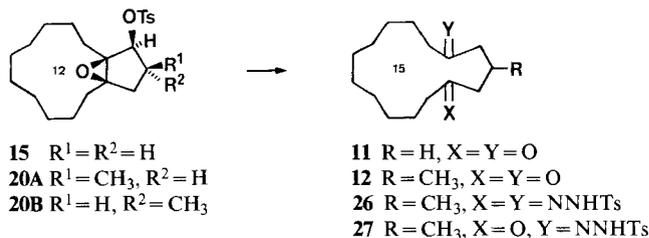
Wurde **10** mit Natriumborhydrid nach [2] reduziert, entstand ein (3:2)-Gemisch von **18A** (*cis*) und **18B** (*trans*). Darin ist das Isomere **18B** durch sein <sup>1</sup>H-NMR.-Signal bei ca. 4,2 ppm für H-C(13) erkennbar. Epoxydierung dieses Gemisches mit *m*-Chlorperbenzoesäure lieferte ein Gemisch der Epoxyalkohole **19A** und **19B** (Smp. 115–118°)<sup>3)</sup>, welches direkt während 48 Std. tosyliert wurde. Das dabei in 70% Ausbeute (bzgl. **18A, B**) entstandene Epoxy-*p*-toluolsulfonat (Smp. 68–69°) war ein (1:1)-Gemisch von zwei Diastereoisomeren, von denen das eine nach seinem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ( $d$  bei 5,01 ppm,  $J=8$  Hz) mit dem oben erwähnten **20A** identisch ist und das andere ( $d$  für H-C(13) bei 4,70 ppm,  $J=7$  Hz), wegen der Zusammensetzung des Alkoholgemisches **18A, B** die in **20B** angegebene Konfiguration aufweisen muss.

Bei verkürzter Dauer der Tosylierung (16 Std.) von **19A, B** wurde nur **20B** (Smp. 74°) in 29% Ausbeute isoliert. Wir schreiben die Selektivität dieser Tosylierung einer kleineren sterischen Behinderung der Hydroxylgruppe durch die Methylgruppe in **19B** gegenüber derjenigen in **19A** zu. Da die <sup>1</sup>H-NMR.-Kopplungen zwischen H-C(13) und H-C(14) in den Diastereoisomeren **20A** und **20B** 8 bzw. 7 Hz betragen, dürfte auch hier – und zwar bei beiden Isomeren – die Abstossung der beiden Sauerstoffatome eine Bevorzugung des Konformeren **21** bewirken.

**3. Die Fragmentierung.** – Erhitzen des Epoxy-*p*-toluolsulfonats **15** mit Calciumcarbonat in Dioxan/Wasser 3:2 während 24 Std. führte zu Cyclopentadecan-1,5-dion (**11**) in 86% Ausbeute. Unter denselben Bedingungen entstanden aus jedem

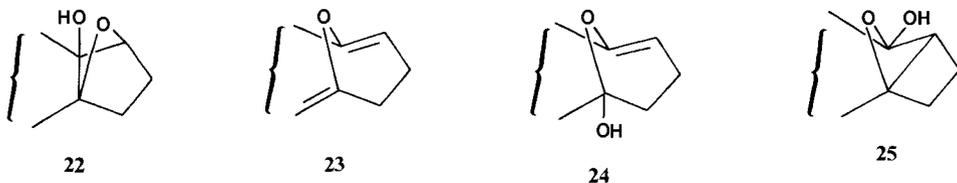
<sup>3)</sup> Die Herstellung von **19** auf diesem Weg wurde schon früher im Zusammenhang mit der Synthese des zu **19** analogen  $\alpha, \beta$ -Epoxyketons beschrieben [2]. Die Zwischenprodukte **18** und **19** wurden dort nicht charakterisiert.

der stereoisomeren Methyl-Derivate **20A** und **20B** oder aus dem Gemisch der beiden etwa 89% 3-Methyl-cyclopentadecan-1,5-dion (**12**). Die beiden Diketone **11** und **12** besitzen, wie schon bekannt [3], einen feinen Moschusgeruch.



Diese Fragmentierungen verliefen auch mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethylsulfoxid bei 160°; allerdings war dann die Ausbeute von **11** und von **12** nur 35% bzw. 43%. Im Falle der Fragmentierung von **15** wurde unter diesen Bedingungen auch noch das Produkt der *Kornblum*-Oxydation, nämlich das Epoxyketon **16**, in 22% Ausbeute isoliert.

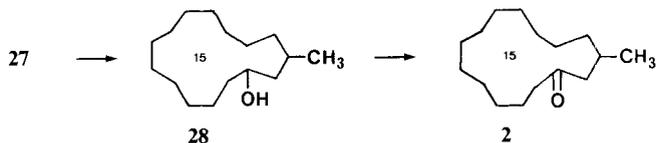
Für den Verlauf dieser Fragmentierungsreaktion ziehen wir vier Wege in Betracht, welche durch die partiell formulierten Zwischenprodukte **22–25** charakterisiert werden können. Drei dieser Zwischenprodukt-Typen, nämlich **22** [12], **23** [13] und **24** [14], sind bei ähnlichen Reaktionen vorgeschlagen worden (vgl. auch [15]). Beim Weg über **22** substituiert das Epoxy-Sauerstoffatom die Tosyloxygruppe an C(13) *suprafacial*; bei den Wegen über **23–25** ersetzt die fragmentierende oder wandernde C(1),C(12)-Bindung die Tosyloxygruppe an C(13) *antarafacial*. Wir ziehen einen dieser drei letzteren Wege vor, insbesondere auch, weil die Epoxy-*p*-toluolsulfonate **15** und **20** als Konformere vorliegen, in denen diese C(1),C(12)-Bindung nahezu antiperiplanar zur C(13),OTs-Bindung liegt (vgl. Kap. 2, **17** und **21**).



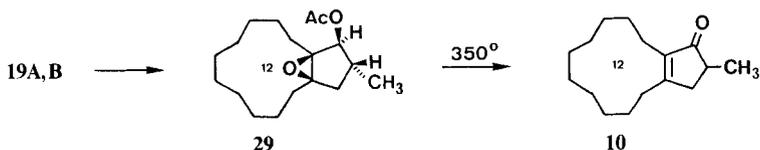
**4. Umwandlung des Diketons 12 in *rac*-Muscon (2).** - Das Diketon **12** reagierte mit *p*-Toluolsulfonhydrazid in Methanol nur in Gegenwart einer katalytischen Menge Eisessig, wobei sich beim Einsatz von 2 Mol-Äquiv. Hydrazid das Bis-tosylhydrazon **26** (Smp. 170°) bildete. Versuche unter diesen Bedingungen mit 1 Mol-Äquiv. Hydrazid das Mono-tosylhydrazon **27** zu erhalten, lieferten nur ein etwa (1:1)-Gemisch von Bis-tosylhydrazon **26** und unverändertem Diketon **12**. Wurde eine abgekühlte Lösung eines (1:1)-Gemisches von **12** und *p*-Toluolsulfonhydrazid in Hexan in Gegenwart von wenig Eisessig langsam erwärmt, entstand in 83% Ausbeute das Mono-tosylhydrazon **27**, Smp. 115°. Der Erfolg dieser selektiven Bildung eines Derivats an nur *einer* Carbonylgruppe des Diketons **12** ist

vermutlich auf günstige Löslichkeitsverhältnisse im gewählten Lösungsmittel zurückzuführen.

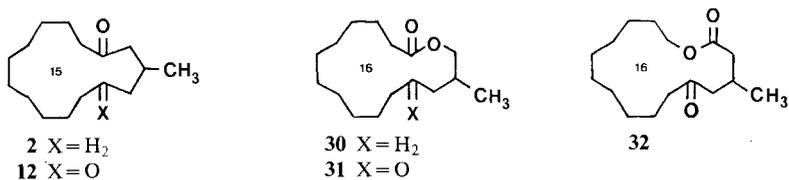
Das Mono-tosylhydrazon **27** wurde nach der Methode von *Caglioti* [16] mit einem grossen Überschuss von Natriumborhydrid behandelt und der dabei entstandene Alkohol **28** in roher Form mit *Jones-Reagens* direkt zu *rac*-Muscon oxydiert. Die Ausbeute an **2** bezüglich **27** war 40%. Die hier beschriebene Umwandlung von **12** in **2** dürfte sich gegenüber der bisher bekannten [3] durch eine grössere Selektivität auszeichnen.



**5. Weitere Reaktionen.** - Um zu untersuchen, ob die in Kap. 3 beschriebene Fragmentierung auch rein thermisch verläuft, wurde das Gemisch der Epoxyalkohole **19A, B** acetyliert (45%) und das entstandene Acetat **29**, (Smp. 99–100°) in einem Bombenrohr 30 Min. auf etwa 350° erhitzt. Aus dem Produktgemisch wurde aber nur das bicyclische Keton **10** in 55% Ausbeute isoliert. Der Verlauf der thermischen Umwandlung **29** → **10** ist noch unbekannt.



Da ein zusätzliches Keton-Sauerstoffatom (wie in **12**) oder ein zusätzliches Lacton-Sauerstoffatom (wie in **30**) die Geruchsnote von Muscon **2** nicht wesentlich beeinträchtigt [3] [17], versuchten wir, das Ketolacton **31** bzw. **32** durch *Baeyer-*



*Villiger-Oxydation* [18] des Diketons **12** herzustellen. Bei der Behandlung von **12** mit Peressigsäure in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat entstand aber das stabile Ozonid **33** (Smp. 64–65°) in 60% Ausbeute.



Ozonidbildung durch Oxydation eines offenkettigen 1,5-Diketons wurde schon von *Criegee et al.* [19] beschrieben. Ozonide vom Typ **33**, welche durch Ozonisierung von bicyclischen Olefinen oder durch Oxydation von cyclischen Diketonen entstehen können, sind unseres Wissens noch nicht isoliert worden. Sie gehören zur Klasse der tetracyclischen Verbindungen mit vier Brücken zwischen zwei Brückenkopfatomem, kurz «Paddlane» [20] genannt, von denen einige Beispiele bekannt sind [20–22] und die vom Standpunkt der intramolekularen Spannung [22] [23] und der Isomeriemöglichkeit [20] Interesse gefunden haben. Ozonide vom Typ **33** dürfen nur dann existenzfähig sein, wenn – wie in unserem Fall – mindestens eine Brücke genügend lang ist. Modellbetrachtungen lassen vermuten, dass nur diejenigen Konformationen von **33** zur Struktur beitragen, bei denen die längste Brücke  $(-\text{CH}_2)_{10}-$  über die kürzeste  $(-\text{O}(18)-)$  schwingt.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** – Vgl. [24], abweichend davon oder zusätzlich: Die Reinheit der Produkte wurde durch DC. auf kommerziellen Kieselgel-Platten (*Merck*) mit verschiedenen Gemischen von Aceton/Hexan überprüft. Für Säulenchromatographie wurde in dieser Arbeit Kieselgel *Merck* 0,063–0,200 mm verwendet. Analytische GC. wurden mit einem 1200 *Varian*-Aerograph mit Glaskapillarsäule (10% Emulphor, 23 m/0,35 mm, Ofentemp. 160°), IR.-Spektren mit einem *Perkin-Elmer*-257-Spektrometer und <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren mit einem *Varian*-A-60- oder -HA-100-Spektrometer durchgeführt. Im MS. werden über  $m/e=40$  alle Pike mit Intensität > 10% angegeben. Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes (Leitung *H. Frohofer*). Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren wurden in unseren Kernresonanz-Laboratorien (Leitung Prof. *W. v. Philipsborn*), die Massenspektren in unseren Laboratorien für Massenspektrometrie (Leitung Prof. *M. Hesse*) gemessen.

**1. Bicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-ol (13).** – 1.1. Zu einer Lösung von 3,1 g (14 mmol) Bicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-on (**9**) [2] [6] [7] in 30 ml trockenem Benzol wurde unter Rühren und Stickstoff eine Lösung von 2,1 g (15 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid in 10 ml Benzol bei 5° getropft. Nach 1 Std. wurde mit Methanol aufgearbeitet. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und die vereinigten Filtrate eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 85–90°/10<sup>-3</sup> Torr ergab 3,1 g (99%) **13**, Smp. 63–64°. – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3590 *m* und 3370 *m* (OH). – <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,85–4,65 ( $d \times m$ ,  $J=4$ , 1 H, H–C(13)), 2,6–2,1 (*m*, 6 H, 2 H–C(2), –C(11), –C(15)), 2,1–1,0 (*m*, 19 H, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), 2 H–C(14), HO–C(13)). – MS.: 222 (*M*, 40), 205 (*M*–OH, 12), 110 (13), 109 (100), 97 (29), 96 (92), 95 (39), 91 (10), 84 (12), 83 (15), 81 (24), 79 (16), 70 (10), 68 (22). C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,79 H 12,02%

1.2. Eine Lösung von 100 mg (0,45 mmol) **9** in 6 ml Methanol/Wasser 5:1 wurde mit 200 mg Natriumborhydrid behandelt. Nach 6 Std. wurde aufgearbeitet: 95 mg (94%) **13**, Smp. 63–64°.

**2. *c*-1,12-Epoxybicyclo[10.3.0]pentadec-*r*-13-yl-(*p*-toluolsulfonat)<sup>4</sup> (15).** – 2.1. Aus Bicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-ol (**13**). Zu einer Lösung von 111 mg (0,5 mmol) **13** in 10 ml trockenem Methylenchlorid wurde unter Rühren eine Lösung von 86,3 mg (0,5 mmol) reiner *m*-Chlorperbenzoesäure<sup>5</sup> in 10 ml Methylenchlorid bei 0° getropft. Nach 30 Min. wurde die Mischung auf eisgekühlte 10proz. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gegossen, mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit NaCl-

<sup>4</sup>) Nomenklatur nach [25].

<sup>5</sup>) Gereinigt durch Schütteln mit Phosphat-Pufferlösung (pH 7,5), Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen [26].

Lösung gewaschen und eingedampft. Das Rohprodukt (150 mg) wurde direkt mit 143 mg (0,75 mmol) Tosylchlorid in 5 ml Pyridin versetzt, 16 Std. bei 0° stehengelassen und dann auf Eis gegossen. Das Gemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Extrakte mit 2 N HCl und NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Petroläther lieferte 157 mg (80%) **15**, Smp. 95–96°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3020<sub>m</sub>, 2860<sub>s</sub>, 1600<sub>m</sub> (Arom.). 1365<sub>s</sub> und 1174<sub>s</sub> (S=O). - <sup>1</sup>H-NMR.: (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,81 (*d*, *J*=9, 2 H, 2 *Hortho*-Ar), 7,32 (*d*, *J*=9, 2 H, 2 *Hmeta*-Ar), 4,91 (*t*, *J*=7, 1 H, H-C(13)), 2,45 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-Ar), 2,0–1,1 (*m*, 24 H, 2 H-C(2) bis 2 H-C(11), 2 H-C(14), 2 H-C(15)). - MS.: 236 (*M*-Ts, H, 10), 221 (*M*-OTs, 15), 220 (*M*-OTs, H, 80), 185 (12), 178 (10), 177 (43), 164 (24), 163 (53), 158 (18), 149 (43), 137 (12), 136 (22), 135 (29), 123 (20), 122 (20), 121 (20), 111 (16), 110 (36), 109 (16), 108 (20), 99 (12), 97 (14), 96 (18), 95 (26), 94 (14), 93 (27), 92 (15), 91 (43), 83 (15), 82 (14), 81 (35), 80 (22), 79 (51), 78 (12), 77 (42), 71 (14), 69 (27), 68 (30), 67 (60), 65 (14), 64 (29), 57 (25), 56 (15), 55 (86), 54 (17), 53 (41), 52 (17), 51 (16), 43 (72), 42 (32), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 100). C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S (392,55) Ber. C 67,31 H 8,22% Gef. C 67,60 H 8,38%

Wurde die Epoxydierung mit kommerzieller *m*-Chlorperbenzoesäure (85%) ausgeführt und das Produkt anschliessend auf gleiche Weise tosyliert, dann entstand **15** in nur 42% Ausbeute.

2.2. Aus 1,12-Epoxybicyclo[10.3.0]pentadecan-13-on (**16**). - Eine Lösung von 100 mg (0,42 mmol) **16** [2] in 6 ml Methanol/Wasser 5:1 wurde innert 15 Min. bei RT. mit 200 mg Natriumborhydrid versetzt, auf Eiswasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit 162 mg (0,84 mmol) Tosylchlorid in 3 ml Pyridin versetzt, 16 Std. bei 0° stehengelassen und dann auf Eis gegossen. Nach Extraktion mit Äther wurde die organische Phase nacheinander mit 5proz. HCl-, NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde durch präp. DC. (Aceton/Hexan 2:8) aufgetrennt. Aus der Bande mit R<sub>f</sub> 0,3 wurden 142 mg (85%) **15** eluiert, Smp. 95–96°, dessen <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum mit dem unter 2.1 beschriebenen identisch ist.

3. *cis*-14-Methylbicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-ol (**18A**). - Eine Lösung von 500 mg (2,14 mmol) 14-Methylbicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-on (**10**) [2] [3] in 15 ml trockenem Benzol wurde bei 0° unter Stickstoff mit 0,5 ml (ca. 2,4 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid versetzt. Nach 1 Std. wurden vorsichtig 15 ml Methanol zugegeben. Die anorganischen Salze wurden abfiltriert und das Filtrat im RV. eingedampft. Kugelrohrdestillation (105–107°/10<sup>-2</sup> Torr) ergab 455 mg (90%) **18A**, Smp. 80–81°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (OH). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,6–4,4 (*m*, 1 H, H-C(13)), 2,8–1,9 (*m*, 7 H, 2 H-C(2), 2 H-C(11), H-C(14), 2 H-C(15)), 1,8–1,0 (*m* mit *d* bei 1,05 (*J*=7), ca. 20 H, übrige H). C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O (236,40) Ber. C 81,29 H 11,94% Gef. C 81,08 H 12,03%

4. *c*-14-Methyl-*c*-1,12-epoxybicyclo[10.3.0]pentadec-*r*-13-yl-(*p*-toluolsulfonat) (**20A**)<sup>d</sup>. - 236 mg (1 mmol) des in Kap. 3 beschriebenen **18A** in 5 ml Methylenchlorid bei 0° wurde 1 Std. mit 173 mg (1 mmol) reiner *m*-Chlorperbenzoesäure behandelt. Danach wurde die Mischung auf eisgekühlte Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gegossen und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Der rohe Epoxyalkohol **19A** (260 mg) schmolz bei 121–123°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3590 (OH). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,8–3,4 (*m*, 1 H, H-C(13)), 2,5–0,9 (*m* mit *d* bei 1,08 (*J*=6), übrige H). **19A** wurde direkt mit 250 mg (1,3 mmol) Tosylchlorid in 5 ml Pyridin versetzt, 24 Std. bei 0° stehengelassen und dann auf Eis gegossen. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Petroläther wurden 272 mg (67%) **20A** erhalten, Smp. 69–70°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1605<sub>m</sub> (Arom.), 1370<sub>s</sub> und 1178<sub>s</sub> (S=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,89 (*d*, *J*=9, 2 H, 2 *Hortho*-Ar), 7,35 (*d*, *J*=8, 2 H, 2 *Hmeta*-Ar), 5,01 (*d*, *J*=8, 1 H, H-C(13)), 2,44 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-Ar), 2,3–1,1 (*m*, 23 H, 2 H-C(2) bis 2 H-C(11), H-C(14), 2 H-C(15)), 0,99 (*d*, *J*=6, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(14)).

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>S (406,57) Ber. C 67,93 H 8,43% Gef. C 67,74 H 8,01%

5. *cis*- und *trans*-14-Methylbicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-ol (**18A**, **B**). - Durch Behandlung von 14-Methylbicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-on (**10**) mit Natriumborhydrid nach [2] entstand in quantitativer Ausbeute ein ca. (3:2)-Gemisch der zwei Epimeren **18A**, **B**, Smp. 77–79°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3590 (OH). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,6–4,4 und 4,3–4,2 (2 *m* im Verhältnis von ca. 3:2, zusammen 1 H, H-C(13) *cis* bzw. *trans* zu H-C(14)), 2,8–1,9 (*m*, 7 H, 2 H-C(2), 2 H-C(11), H-C(14), 2 H-C(15)), 1,8–1,0 (*m* mit je *d* bei 1,1 und 1,05 (je *J*=7), ca. 20 H, übrige H). -

MS.: 236 (*M*, 66), 219 (12), 124 (13), 123 (78), 111 (25), 110 (100), 109 (37), 97 (13), 96 (10), 95 (18), 81 (17), 79 (13), 77 (10), 69 (10), 67 (19), 55 (31), 53 (12), 43 (19), 41 (47).

**6. *c*- und *t*-14-Methyl-*c*-1,12-epoxybicyclo[10.3.0]pentadec-*r*-13-yl-(*p*-toluolsulfonat) (20A und 20B)<sup>4</sup>.** - Zu einer Lösung von 236 mg (1 mmol) des aus der Natriumborhydrid-Reduktion erhaltenen Epimerengemisches **18A**, **B** in 10 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren eine Lösung von 172,6 mg (1 mmol) reiner *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Methylenchlorid bei 0° getropft. Nach 1 Std. wurde die Mischung auf eisgekühlte Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gegossen und wie unter 2.1. aufgearbeitet. Der rohe Epoxyalkohol **19A**, **B** (Ausbeute 260 mg) schmolz bei 115-118°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3580 (OH). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,23 und 3,7-3,4 (*d* mit *J*=8 bzw. *m* im Verhältnis von ca. 1:7, zusammen 1 H, H-C(13)), 2,5-0,9 (*m* mit je *d* bei 1,07 und 0,99 (je *J*=6), übrige H). Wahrscheinlich stammt das *d* bei 4,23 von einer Verunreinigung, so dass die Signale für H-C(13) der beiden epimeren Epoxyalkohole **19A** und **19B** unter dem *m* bei 3,7-3,4 zusammenfallen dürften.

Das Rohprodukt **19A**, **B** wurde direkt mit 286 mg (1,5 mmol) Tosylchlorid in 5 ml Pyridin versetzt, 48 Std. bei 0° stehengelassen und auf Eis gegossen. Das Gemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Ätherextrakt mit 2*N* HCl und mit NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Petroläther lieferte 282 mg (70%) eines ca. (1:1)-Gemisches von **20A** und **20B**, Smp. 68-69°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2940s, 2860s, 1603*m* (Arom.), 1370s und 1179s (S=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,84 (*d*, *J*=8, 2 H, 2 *Hortho*-Ar), 7,33 (*d*, *J*=8, 2 H, 2 *Hmeta*-Ar), 5,01 und 4,70 (2 *d* (*J*=8 bzw. 7) in Verhältnis von ca. 1:1, zusammen 1 H, H-C(13)), 2,44 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-Ar), 2,4-1,1 (*m*, 23 H, 2 H-C(2) bis 2 H-C(11), H-C(14), 2 H-C(15)), 1,00 und 0,99 (2*d* (*J*=6 bzw. 7), in Verhältnis nicht bestimmbar, zusammen 3 H, H<sub>3</sub>C-C(14)).

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>S (406,57) Ber. C 67,93 H 8,43% Gef. C 67,78 H 8,45%

**7. *t*-14-Methyl-*c*-1,12-epoxybicyclo[10.3.0]pentadec-*r*-13-yl-(*p*-toluolsulfonat) (20B)<sup>4</sup>.** - Wurde das in Kap. 6 beschriebene Rohprodukt der Epoxydierung nur 16 Std. bei 0° tosyliert, dann wurde nach Umkristallisieren aus Petroläther nur ein Isomeres, nämlich **20B** in reiner Form und 29% Ausbeute erhalten, Smp. 73-74°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 2930s, 2860s, 1600*m* (Arom.), 1365s und 1175s (S=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,81 (*d*, *J*=9, 2 H, 2 *Hortho*-Ar), 7,32 (*d*, *J*=9, 2 H, 2 *Hmeta*-Ar), 4,70 (*d*, *J*=7, 1 H, H-C(13)), 2,42 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-Ar), 2,2-1,1 (*m*, 23 H, 2 H-C(2) bis 2 H-C(11), H-C(14), 2 H-C(15)), 0,97 (*d*, *J*=6, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(14)). - MS.: 234 (*M*-OTs, H, 50), 191 (18), 177 (20), 172 (48), 163 (17), 109 (19), 108 (24), 107 (36), 94 (11), 93 (10), 91 (100), 89 (10), 79 (27), 77 (25).

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>S (406,57) Ber. C 67,93 H 8,43% Gef. C 67,71 H 8,53%

**8. Cyclopentadecan-1,5-dion (11).** - 8.1. Aus **15** mit Calciumcarbonat in Dioxan/Wasser. Ein Gemisch von 100 mg (0,254 mmol) **15** und 38,4 mg (0,38 mmol) Calciumcarbonat in 2 ml Dioxan/Wasser 3:2 wurde unter Rühren 24 Std. unter Rückfluss erwärmt, abgekühlt, mit 5proz. Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Nach Zugabe von Wasser wurde das Produkt mit Äther ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Destillation des Rückstandes (65 mg) im Kugelrohr ergab 52 mg (86%) **11**, Smp. 60-62°, identisch im Smp., IR-, <sup>1</sup>H-NMR.- und Massen-Spektrum mit einem authentischen Präparat von **11** [3].

8.2. Aus **15** mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethylsulfoxid. Ein Gemisch von 150 mg (0,39 mmol) **15** und 300 mg Natriumhydrogencarbonat in 1 ml Dimethylsulfoxid wurde unter Rühren 8 Min. bei 160° erhitzt, dann auf 5 ml Eiswasser gegossen, mit 5proz. Salzsäure neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wurde durch präp. DC. mit Aceton/Hexan 2:8 aufgearbeitet. Aus der Bande bei Rf 0,4 wurden 30 mg (35%) **11** erhalten, Smp. 60-62°. Aus einer zweiten Bande (Rf 0,5) wurden 20 mg (22%) 1,12-Epoxybicyclo[10.3.0]pentadecan-13-on (**16**) eluiert. Die IR-, <sup>1</sup>H-NMR.- und Massen-Spektren sowie die gas-chromatographischen Retentionszeiten beider Produkte waren identisch mit den entsprechenden Daten der authentischen Ketone (vgl. [3] und [2]).

**9. 3-Methylcyclopentadecan-1,5-dion (12).** - 9.1. Mit Calciumcarbonat in Dioxan/Wasser. Ein Gemisch von 96 mg (0,24 mmol) des im Kap. 6 beschriebenen Epimerengemisches **20A**, **B**, Smp. 68-69°, und 36 mg (0,36 mmol) Calciumcarbonat in 2 ml Dioxan/Wasser 3:2 wurde wie unter 8.1. beschrieben behandelt. Destillation des Rückstandes (74,3 mg) im Kugelrohr bei 85°/10<sup>-3</sup> Torr ergab 52,5 mg (89%) **12**, Smp. 47-48°, identisch im Smp., IR-, <sup>1</sup>H-NMR.- und Massen-Spektren mit dem authentischen Diketon [3]. Die in der Literatur noch nicht beschriebenen Eigenschaften sind: IR.

(CHCl<sub>3</sub>): 2938s, 2860s, 1710s (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,7-2,3 (*m*, 8 H, 2 H-C(2), -C(4), -C(6), -C(15)), 2,1-1,6 (*m*, 5 H, H-C(3), 2 H-C(7), 2 H-C(14)), 1,6-1,0 (*m*, 15 H, 2 H-C(8) bis 2 H-C(13), H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 252 (*M*, 90), 195 (45), 142 (30), 139 (20), 127 (20), 126 (18), 125 (24), 112 (15), 111 (13), 109 (15), 108 (15), 98 (41), 97 (66), 85 (54), 84 (44), 83 (17), 81 (14), 71 (20), 69 (100), 67 (15), 56 (16), 55 (69).

Dasselbe Experiment mit den reinen Epimeren **20A** (Smp. 69-70°) oder **20B** (Smp. 73-74°) lieferte **12** in 80% bzw. 89% Ausbeute.

9.2. Mit Natriumhydrogencarbonat in Dimethylsulfoxid. Ein Gemisch von 203 mg (0,5 mmol) des in Kap. 6 beschriebenen Epimerengemisches **20A, B** und 400 mg Natriumhydrogencarbonat in 1 ml Dimethylsulfoxid wurde unter Rühren 10 Min. bei 160° erhitzt, und dann wie in 8.2 aufgearbeitet und der Rückstand durch präp. DC. (Aceton/Hexan 2:8) gereinigt. Aus der Bande bei Rf 0,35 wurden 54 mg (43%) **12** eluiert, Smp. 46-48°, identisch mit dem unter Kap. 9.1 beschriebenen Diketon **12**.

10. 3-Methylcyclopentadecan-1,5-dion-bis(tosylhydrazon) (**26**). - Eine Lösung von 25,2 mg (0,1 mmol) **12**, 37,3 mg (0,2 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid und 0,01 ml Essigsäure in 5 ml Methanol wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen: 53 mg (90%) **26**, Smp. 169-172°. - IR. (KBr): 3283, 3221s (NH), 1600*m* (Arom.), 1390, 1332, 1170s (S=O).

C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (588,81) Ber. C 61,25 H 7,54% Gef. C 61,30 H 7,57%

Ein weiterer Versuch unter diesen Bedingungen mit 1 Mol-Äquiv. *p*-Toluolsulfonohydrazid gab nur ein ca. (1:1)-Gemisch von **26** und **12**.

11. 3-Methyl-5-tosylhydrazonocyclopentadecan-1-on (**27**). - Zu einer Suspension von 75,6 mg (0,3 mmol) **12** und 55,8 mg (0,3 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 1 ml Hexan bei -70° wurden 0,01 ml Essigsäure gegeben. Nach 5 Min. Rühren bei -70° liess man das Gemisch aufwärmen und rührte noch 12 Std. bei RT. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Hexan gewaschen: 105 mg (83%) **27**, Smp. 114-115°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3300, 3223*m* (NH), 1709s (C=O), 1600s (Arom.), 1382, 1337, 1170s (S=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,1-7,2 (*m*, 5 H, 4 H-Ar, HN), 2,8-1,8 (*m*, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 2,43 (*s*, 3 H, H<sub>3</sub>C-Ar), 2,8-1,0 (*m*, 17 H, 8 CH<sub>2</sub>, H-C(3)), 0,97 (*d*, *J*=6, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(3)).

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (420,60) Ber. C 65,67 H 8,63% Gef. C 65,72 H 8,55%

Bei der Umkristallisation aus warmen Methanol zersetzte sich ein Teil des Produktes.

12. *rac*-Muscon (**2**). - Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 410 mg (11 mmol) Natriumborhydrid in 7 ml Methanol wurden 168 mg (0,4 mmol) **27** in fester Form und kleinen Mengen innerhalb 1,5 Std. gegeben. Nach weiteren 3 Std. wurde auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, mit NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (136 mg) in 10 ml Aceton wurde mit Jones-Reagens [27] bis zur Gelbfärbung versetzt. Nach gewöhnlicher Aufarbeitung und anschliessender DC. (Kieselgel, Aceton/Hexan 2:8) wurden 28 mg (40%) **2** erhalten, identisch nach Geruch und DC., sowie nach IR.- und Massen-Spektren mit einem authentischen Präparat<sup>6)</sup>.

Ein Versuch mit Ansatz und Aufarbeitung wie oben, wobei jedoch eine Lösung von **27** und Natriumborhydrid in Methanol 6 Std. unter Rückfluss erhitzt wurde, ergab nach Oxydation mit Jones-Reagens **2** in 30% Ausbeute.

13. *c*-13-Acetoxy-14-methyl-*r*-1,12-epoxybicyclo[10.3.0]pentadecan (**29**)<sup>4)</sup>. - Eine Lösung von 126 mg (0,5 mmol) des in Kap. 6 als Zwischenprodukt erhaltenen Epimerengemisches der Epoxyalkohole **19A, B** (Smp. 115-118°) in 3 ml Pyridin wurde 16 Std. bei 0° mit 2 ml Essigsäureanhydrid behandelt. Übliche Aufarbeitung ergab 66 mg (45%) Epoxyacetat **29**, Smp. 99-100°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1730 (Acetat C=O). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,07 (*d*, *J*=6,4, 1 H, H-C(13)), 2,14 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 2,2-1,1 (*m*, 23 H, 2 H-C(2) bis 2 H-C(11), H-C(14), 2 H-C(15)), 1,03 (*d*, *J*=6, 3 H, H<sub>3</sub>C-C(14)). - MS.: 294 (*M*, <1), 252 (*M*-COCH<sub>3</sub>, 14), 219 (75), 191 (11), 121 (23), 81 (15), 69 (31), 67 (16), 55 (52), 43 (100), 41 (63). C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (294,44) Ber. C 72,43 H 10,27% Gef. C 72,70 H 9,99%

14. Pyrolyse von **29**. - Im evakuierten Bombenrohr wurden 50 mg (0,17 mmol) **29** 30 Min. bei 350° erhitzt. In einigen Vorversuchen wurde durch DC. festgestellt, dass nach dieser Zeit kein **29** mehr vorhanden war. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen, die Ätherphase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ge-

<sup>6)</sup> Wir danken der Firma *Firmenich & Cie*, Genf, für das Vergleichspräparat.

waschen, getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei  $110^{\circ}/10^{-2}$  Torr ergab 22 mg (55%) 14-Methylbicyclo[10.3.0]pentadec-1(12)-en-13-on (10), identisch nach IR-, NMR- und Massen-Spektren mit einem authentischen Präparat.

**15. Behandlung von 3-Methylcyclopentadecan-1,5-dion (12) mit Peressigsäure.** - Ein Gemisch von 100 mg (0,4 mmol) 12, 300 mg Peressigsäure (40proz. Lösung, 1,6 mmol) und 0,05 ml Bortriäthyläther in 2 ml Chloroform wurde 3 Wochen unter Ausschluss von Licht stehengelassen, mit 10 ml Iproz.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung versetzt und mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand aus der getrockneten und eingedampften Chloroformphase wurde durch präp. DC. (Aceton/Hexan 2:8) gereinigt, wobei aus der Bande bei Rf 0,5 12 mg (12%) unverändertes 12 anfielen. Aus der Bande bei Rf 0,7 wurden 64 mg (60%) 14-Methyl-16,17,18-trioxatetracyclo[10.3.2.1<sup>1,12</sup>]octadecan (33) isoliert, Smp. 64-65°. - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 2940s, 2920s, 2860s, 1460m, 1373m, 1302m, 1135m, 1118m. - <sup>1</sup>H-NMR. (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,6-2,0 (br. m), 2,0-1,0 (m), 0,90 (d,  $J=6$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(14)$ ); Spektrum nicht integriert. - MS.: 268 (M, 11), 251 (16), 236 (M-O<sub>2</sub>, 74), 111 (65), 98 (30), 69 (39), 55 (72), 43 (34), 42 (30), 41 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$  (268,40) Ber. C 71,60 H 10,51% Gef. C 71,38 H 10,30%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Übersicht: G. Ohloff, La France et les Parfums 68, Mars-Avril 1970; siehe auch: H. Nozaki, T. Mori & R. Noyori, Tetrahedron Letters 1967, 779; H. Nozaki, H. Yamamoto & T. Mori, Canad. J. Chemistry 47, 1107 (1969).
- [2] A. Eschenmoser, D. Felix & G. Ohloff, Helv. 50, 708 (1967); D. Felix, J. Schreiber, G. Ohloff & A. Eschenmoser, Helv. 54, 2896 (1971).
- [3] G. Ohloff, J. Becker & K. H. Schulte-Elte, Helv. 50, 705 (1967); Franz. Patent 1.558.413 (1969).
- [4] H. Nozaki, R. Noyori & T. Mori, Japan. Patent 7019, 19903 (Cl. 16c 852) (1970); Chem. Abstr. 73, 98494n (1970).
- [5] A. Fischli, Q. Branca & J. Dali, Helv. 59, 2443 (1976); Q. Branca & A. Fischli, Helv. 60, 925 (1977).
- [6] K. Biemann, G. Büchi & B. H. Walter, J. Amer. chem. Soc. 79, 5558 (1957).
- [7] M. Karpf & A. S. Dreiding, Helv. 59, 1226 (1976).
- [8] H. B. Henbest & R. A. L. Wilson, J. chem. Soc. 1957, 1958; J. A. Franks, Jr., B. Tolbert, R. Steyn & H. Z. Sable, J. org. Chemistry 30, 1440 (1965).
- [9] M. Cherest, H. Felkin & N. Prudent, Tetrahedron Letters 1968, 2199.
- [10] K. N. Slessor & A. S. Tracy, Canad. J. Chemistry 49, 2874 (1971).
- [11] G. E. Heinsohn & E. C. Ashby, J. org. Chemistry 38, 4232 (1973); E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617; M. Rosenberger, A. J. Duggan, R. Borer, R. Müller & G. Saucy, Helv. 55, 2663 (1972).
- [12] H. G. Richey, Jr. & D. V. Kinsman, Tetrahedron Letters 1969, 2505; H. G. Richey, jr. "Carbonium Ions", Wiley Interscience, New York 1972, Vol. 3, S. 1201; W. C. Danen, J. Amer. chem. Soc. 94, 4835 (1972).
- [13] J. M. Coxon, R. P. Garland, M. P. Hartshorn & G. A. Lane, Chem. Commun. 1968, 1506.
- [14] D. Whalen, J. Amer. chem. Soc. 92, 7619 (1970); M. Santelli, Chem. Commun. 1974, 214.
- [15] R. K. Hill & S. Barcza, J. org. Chemistry 27, 317 (1962).
- [16] L. Caglioti & P. Grasselli, Chemistry & Ind. 1964, 153; L. Caglioti, Tetrahedron 22, 487 (1966).
- [17] J. Becker & G. Ohloff, Helv. 54, 2889 (1971).
- [18] B. D. Mookherjee, R. W. Trenkle & R. R. Patel, J. org. Chemistry 37, 3846 (1972).
- [19] R. Criegee & G. Lohaus, Chem. Ber. 86, 1 (1953).
- [20] E. H. Hahn, H. Bohm & D. Ginsburg, Tetrahedron Letters 1973, 507.
- [21] C. F. H. Allen & J. A. VanAllen, J. org. Chemistry 18, 882 (1953); T. Mori, K. Kimoto, M. Kawanisi & H. Nozaki, Tetrahedron Letters 1969, 3653; H. Wynberg & R. Helder, ibid. 1971, 4317; C. W. Thornber, Chem. Commun. 1973, 238.
- [22] R. Helder & H. Wynberg, Tetrahedron Letters 1973, 4321.
- [23] K. B. Wiberg, J. E. Hiatt & G. Burgmaier, Tetrahedron Letters 1968, 5855; K. B. Wiberg & G. Burgmaier, J. Amer. chem. Soc. 94, 7396 (1972).
- [24] M. Karpf & A. S. Dreiding, Helv. 58, 2409 (1975).
- [25] IUPAC, Pure appl. Chemistry 45, 11 (1976).
- [26] N. N. Schwarz & J. H. Blumbergs, J. org. Chemistry 29, 1976 (1964).
- [27] K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. 1946, 39.