

## 150. Heterotricyclodecane XXVII<sup>1)</sup> Ein weiterer Zugang zu 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan

von Peter Buchs<sup>2)</sup> und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

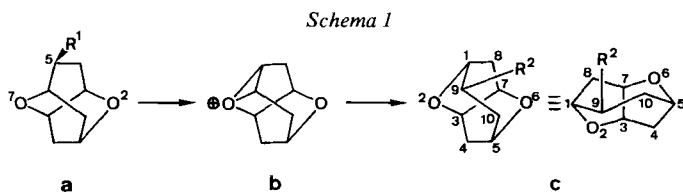
(10. VI. 1980)

### A Further Approach to 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan

#### Summary

A further synthesis of 2,6-dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane (**10**) is described by bridging the 9-oxabicyclo[4.2.1]non-7-en-3-*endo*-ol (**9**). The latter compound was prepared by ring expansion starting from the known 8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**1**).

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Diheterotricyclodecane der fünf Strukturtypen 2,6-Diheteroadamantan, 2,7-Diheteroisotwistan, 2,7-Diheterotwistan, 2,8-Diheterohomotwistbrendan und 2,6-Diheterotricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan<sup>3)</sup> berichteten wir in der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> erstmals über Verbindungen des letzten Typus, im speziellen über 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decane **c**. Die Synthese erfolgte durch molekulare Umlagerung unter Nachbargruppenbeteiligung von O(7) (**b**), ausgehend von geeignet 5<sup>O(2)</sup>-substituierten 2,7-Dioxaisotwistanen **a**<sup>4)</sup>.



In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir einen einfachen alternativen Zugang zu 2,6-Dioxatricyclo[3.3.2.0<sup>3,7</sup>]decan (**10**) durch Sauerstoffüberbrückung eines geeigneten 9-Oxabicyclo[4.2.1]nonan-Derivats. Als Ausgangsmaterial diente

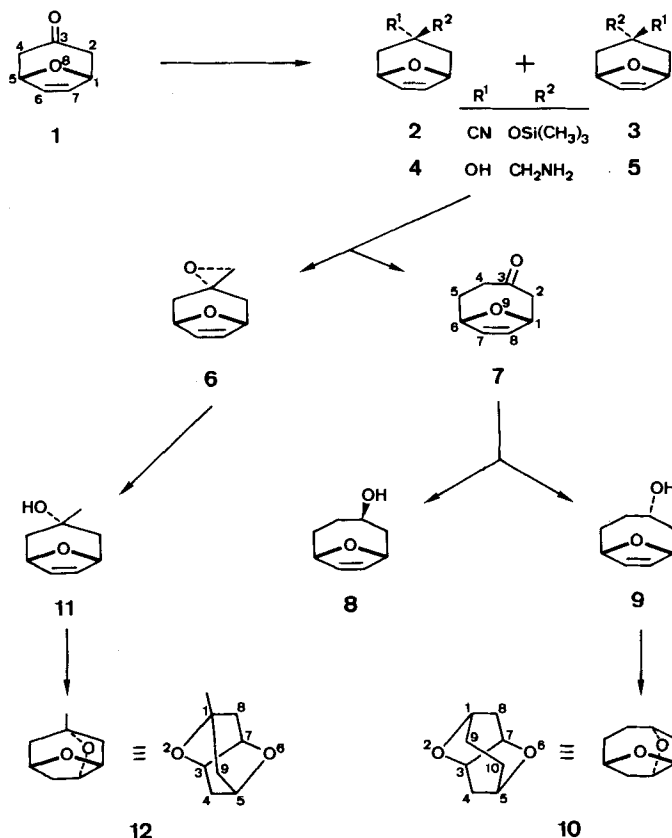
<sup>1)</sup> Teil XXVI, vgl. [1].

<sup>2)</sup> Teil aus der Dissertation von Peter Buchs, Nr. 6499, ETHZ 1979.

<sup>3)</sup> Für eine umfassende Übersicht über solche Diheterotricyclodecane vgl. [2].

<sup>4)</sup> Die hochgestellten Indices O(2) und O(7) bei 2,7-Dioxaisotwistanen sowie O(2) und O(6) bei 2,6-Dioxatricyclononanen bzw. -decanen dienen zur Bezeichnung, gegen welches O-Atom hin Substituenten orientiert sind.

Schema 2



das nach *Sato & Noyori* hergestellte 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**1**) [3]. Das Hauptproblem war, in **1** ein zusätzliches C-Atom zwischen C(2) und C(3) bzw. zwischen C(3) und C(4) einzuführen. Dies wurde durch eine *Tiffenau-Demjanov*-Ringerweiterung [4] an den  $\beta$ -Amino-alkoholen **4** und **5** erreicht<sup>5)</sup>. Das Gemisch der letzteren wurde durch Umsetzung von Keton **1** mit Trimethylsilylcyanid [7] bei Raumtemperatur und anschliessende Reduktion des Gemisches der Trimethylsilyloxynitrile **2** und **3** (5:4 oder 4:5) mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten und als Hydrochloride isoliert (66%). Die Ringerweiterung wurde durch Reaktion von **4** · HCl/**5** · HCl mit Natriumnitrit in wässriger Essigsäure erzielt. Neben erwünschtem Keton **7** (53%) und *ca.* 3% einer unbekanntenen Komponente wurde zu 18% auch die Heterospiroverbindung **6** erhalten. LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **7** in Äther lieferte die beiden C(3)-epimeren Alkohole **8** (*exo*; 59%) und **9** (*endo*; 27%)<sup>6)</sup>. Umsetzung von **9** mit Quecksilber(II)acetat und anschliessende Behandlung mit Natrium-

5) Versuche, die Ringerweiterung mit Diazomethan [5] sowie nach einer Methode von *Taguchi et al.* [6] über ein Dibrommethanol-Derivat zu vollziehen, führten zu keinem Erfolg.

6) Reduktion von **7** mit Na/2-Propanol in Benzol bei 80° ergab ebenfalls die beiden Alkohole **8** und **9**, jedoch nur zu je *ca.* 20%.

borhydrid führte ausschliesslich zur gewünschten Zielverbindung **10** (88%). LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **6** lieferte den tertiären Alkohol **11** (83%), welcher, analog **9** umgesetzt, in 1-Methyl-2,6-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>3,7</sup>]nonan (**12**; 85%) übergeführt wurde.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [1].

*Herstellung des Gemisches von 3exo-Trimethylsilyloxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3endo-carbonitril (2) und 3endo-Trimethylsilyloxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3exo-carbonitril (3).* Eine Lösung von 498 mg (4,01 mmol) **1** [3] in 475 mg (4,30 mmol) frisch destilliertem (50°/40 Torr) Trimethylsilylcyaniid (*Fluka, pract.*: ≈ 90proz.) wurde unter Rühren mit 19 mg (0,06 mmol) zuvor getrocknetem (1 Std. bei 120°/0,08 Torr) ZnI<sub>2</sub> (*Merck, puriss.*) versetzt und dann 30 Min. unter N<sub>2</sub> bei RT. weitergerührt. Der nach Entfernen (RT./12 Torr) von überschüssigem Trimethylsilylcyaniid erhaltene Rückstand wurde bei 80°/0,03 Torr destilliert. Chromatographie des Destillats an 95 g Kieselgel reinst in Äther/Pentan 1:1 ergab nach erneuter Destillation 738 mg (82%) Gemisch von **2** und **3** im Verhältnis<sup>7)</sup> von entweder 4:5 oder 5:4. – IR.: 2230<sub>w</sub>, 1423<sub>w</sub>, 1348<sub>w</sub>, 1340<sub>w</sub>, 1280<sub>m</sub>, 1255<sub>s</sub>, 1123<sub>s</sub>, 1098<sub>s</sub>, 1073<sub>m</sub>, 1051<sub>m</sub>, 1005<sub>w</sub>, 962<sub>m</sub>, 950<sub>w</sub>, 913<sub>w</sub>, 888<sub>s</sub>, 848<sub>s</sub>, 706<sub>m</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (δ-Werte sind bez. der Trimethylsilylgruppe (= 0 ppm) angegeben): 1,2–2,4 (*m*, 2 H–C(2) und 2 H–C(4)); 4,4–4,7 (*m*, H–C(1) und H–C(5)); 5,93 (*s*, H–C(6) und H–C(7)), ≈ 50% von **2** oder **3**); 6,05 (*s*, H–C(6) und H–C(7)), ≈ 50% von **2** oder **3**). – MS. (A): 223 (*M*<sup>+</sup>, 34), 208 (81), 181 (72), 169 (22), 155 (82), 151 (45), 139 (21), 133 (54), 84 (24), 81 (100), 75 (66), 73 (75), 54 (26), 45 (40), 43 (25), 39 (28); (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>Si = 223,35).

*Herstellung des Gemisches von 3exo-Aminomethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3endo-ol (4) und 3endo-Aminomethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3exo-ol (5).* Zu 1,26 g (33,20 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 25 ml trockenem Äther wurde während 10 Min. eine Lösung von 738 mg (3,30 mmol) **2/3** (≈ 1:1) in 12 ml Äther getropft. Nach 2 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch nach Zugabe von etwas *Celite* tropfenweise mit 3,4 ml ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung hydrolysiert und dann für 66 Std. bei Siedetemp. belassen. Nach Filtration der Suspension an *Celite* wurde in die über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Phase ein trockener HCl-Strom eingeleitet und die überstehende Lösung nach 24 Std. Stehenlassen bei 4° vom Niederschlag abdekantiert. Nach Trocknen i.HV. (3 Std. bei RT./0,03 Torr) resultierten 265 mg (42%) Gemisch von **4** · HCl und **5** · HCl im Verhältnis<sup>8)</sup> von ca. 3:5 oder 5:3. Extraktion des Filtrerrückstands in einer Soxhlet-Apparatur mit Methylenchlorid während 72 Std. lieferte nach der vorangehend beschriebenen Behandlung der organischen Phase weitere 153 mg (24%) **4** · HCl/**5** · HCl. – IR.: 1608<sub>m</sub>, 1596<sub>m</sub>, 1578<sub>m</sub>, 1485<sub>s</sub>, 1472<sub>s</sub>, 1453<sub>m</sub>, 1435<sub>w</sub>, 1425<sub>w</sub>, 1388<sub>w</sub>, 1368<sub>w</sub>, 1349<sub>w</sub>, 1333<sub>w</sub>, 1313<sub>m</sub>, 1305<sub>m</sub>, 1261<sub>w</sub>, 1230<sub>s</sub>, 1204<sub>w</sub>, 1167<sub>m</sub>, 1126<sub>m</sub>, 1111<sub>m</sub>, 1088<sub>m</sub>, 1068<sub>m</sub>, 1044<sub>s</sub>, 1033<sub>s</sub>, 1014<sub>m</sub>, 997<sub>m</sub>, 976<sub>m</sub>, 955<sub>m</sub>, 938<sub>m</sub>, 930<sub>w</sub>, 857<sub>s</sub>, 828<sub>m</sub>, 805<sub>w</sub>, 738<sub>m</sub>, 728<sub>m</sub>, 718<sub>m</sub>, 710<sub>m</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR. (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 1,4–1,9 (*m*, 2 H–C(2) und 2 H–C(4)); 2,57 (*s*, H<sub>2</sub>C–C(3)), ≈ 5 Teile von **4** oder **5**); 2,75 (*s*, H<sub>2</sub>C–C(3)), ≈ 3 Teile von **4** oder **5**); 4,3–4,75 (*m*, H–C(1), H–C(5) und HO–C(3)); 6,17 (*s*, H–C(6) und H–C(7)); 7,4–8,4 (*m*, H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>). – MS. (A): 155 (*M*<sup>+</sup> – HCl, 4), 125 (59), 107 (14), 91 (19), 83 (42), 79 (29), 77 (20), 68 (11), 55 (11), 43 (43), 39 (13), 32 (41), 30 (100); (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>2</sub>Cl = 191,66).

*Umsetzung von 4 · HCl/5 · HCl nach Tiffeneau-Demjanov.* Eine mit Eis gekühlte Lösung von 376 mg (1,96 mmol) **4** · HCl/**5** · HCl (5:3 oder 3:5) in 3,5 ml H<sub>2</sub>O/AcOH 6:1 wurde unter Rühren langsam mit 215 mg (4,06 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 1,55 ml H<sub>2</sub>O versetzt, 13 Std. bei 4° stehengelassen, mit festem NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7 gebracht und 3mal mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels (*Vigreux*-Kolonne, 20 cm) erhaltene Rückstand wurde an 20 g Kieselgel in Äther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:12 chromatographiert. Die 1. Fraktion lieferte nach Destillation (60°/0,1 Torr) 143 mg (53%) **7**, während zusätzliche Chromatographie der 2. Fraktion an 10 g Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 48 mg (18%, nach Dest. bei 50°/0,5 Torr) *Spiro*[(8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en)-3,2'-(*P*endo)oxiran] (**6**) ergab. – IR.: 3080<sub>w</sub>, 3030<sub>w</sub>, 1415<sub>w</sub>, 1385<sub>w</sub>, 1348<sub>m</sub>, 1335<sub>w</sub>, 1318<sub>m</sub>, 1238<sub>w</sub>, 1228<sub>w</sub>, 1160<sub>w</sub>, 1125<sub>w</sub>, 1101<sub>m</sub>, 1046<sub>s</sub>, 1033<sub>s</sub>, 995<sub>m</sub>, 966<sub>m</sub>,

<sup>7)</sup> Mittels GC. (C: 100/0,35) bestimmt.

<sup>8)</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR. bestimmt.

927m, 876m, 838w, 706m, 693s. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,22 (*d*,  $J_{2\text{endo},2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{endo},4\text{exo}} = 15$ ,  $w^{1/2}$  je  $\approx 3$ , Hendo-C(2) und Hendo-C(4)); 2,33 (*s*, 2 H-C(3)); 2,49 (*d*  $\times$  *d*,  $J_{2\text{endo},2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{endo},4\text{exo}} = 15$ ,  $J_{1,2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{exo},5} = 4$ , Hexo-C(2) und Hexo-C(4)); 4,8 (*d*,  $J_{1,2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{exo},5} = 4$ ,  $w^{1/2} \approx 3$ , H-C(1) und H-C(5)); 6,32 (*s*, H-C(6) und H-C(7)). - MS. (A): 138 ( $M^+$ , 5), 120 (20), 109 (21), 95 (38), 91 (43), 81 (68), 68 (100), 53 (24), 39 (34), 27 (19); ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = 138,17$ ). - 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-7-en-3-on (7). - IR.: 3400w, 3080w, 2850w, 1708s, 1436m, 1418m, 1355m, 1343m, 1317m, 1303w, 1276w, 1265w, 1242m, 1220m, 1177m, 1116m, 1103m, 1076s, 1037w, 1006w, 968m, 925w, 910w, 875m, 843w, 703m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,49 (*d*  $\times$  *d*  $\times$  *t*,  $J_{5\text{endo},6\text{exo}} = 14$ ,  $J_{4\text{endo},5\text{endo}} = J_{4\text{exo},5\text{endo}} = 5,5$ ,  $J_{5\text{endo},6} = 1,5$ , Hendo-C(5)); 1,9 (*d*  $\times$  *d*  $\times$  *t*,  $J_{5\text{endo},6\text{exo}} = 14$ ,  $J_{4\text{endo},5\text{endo}} = 11$ ,  $J_{4\text{exo},5\text{endo}} = J_{5\text{exo},6} = 5$ , Hexo-C(5)); 2,2-2,8 (*m*, 2 H-C(4)); 2,50 (*d*,  $J_{2\text{endo},2\text{exo}} = 15$ , Hendo-C(2)); 2,96 (*d*  $\times$  *d*,  $J_{2\text{endo},2\text{exo}} = 15$ ,  $J_{1,2\text{exo}} = 7,5$ , Hexo-C(2)); 4,99 (*d*  $\times$  *t*,  $J_{1,2\text{exo}} = 7,5$ ,  $J_{1,7} = J_{1,8} \approx 1,5$ , H-C(1)); 5,12 (*m*,  $w^{1/2} \approx 8$ , u.a.  $J_{5\text{endo},6} = J_{6,7} = J_{6,8} \approx 1,5$ , H-C(6)); 5,88 und 6,09 (je *d*  $\times$  *t*, je  $J_{7,8} = 6$ ,  $J_{1,7}$  bzw.  $J_{6,8} = J_{6,7}$  bzw.  $J_{1,8} \approx 1,5$ , H-C(7) und H-C(8)). - MS. (A): 138 ( $M^+$ , 70), 109 (12), 95 (15), 81 (100), 68 (51), 57 (19), 53 (16), 39 (27), 27 (18); ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = 138,17$ ).

Reduktion von 7. a) Mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther. Eine Lösung von 65 mg (0,47 mmol) 7 wurde unter Ar mit 20 mg (0,53 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  versetzt, 5 Min. bei RT. gerührt und nach Zugabe von etwas Celite mit ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hydrolysiert. Chromatographie des Rückstands an 8 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 ergab nach Destillation (50°/0,08 Torr) der 1. Fraktion 39 mg (59%) 8 und nach Destillation (65°/0,1 Torr) der 2. Fraktion 18 mg (27%) 9. - 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-7-en-3-endo-ol (8). - IR.: 3550m, 3075w, 2850m, 1615 br. w, 1440m, 1405m, 1370w, 1337m, 1296m, 1277w, 1206m, 1182m, 1110w, 1091s, 1080s, 1070s, 1034m, 1013m, 973s, 922m, 912m, 867m, 844w, 706m, 687m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,2-2,5 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(4) und 2 H-C(5)); 2,85 (*d*,  $J_{3\text{endo},\text{HOexo-C}(3)} = 10$ , HOexo-C(3)); 3,99 (*m*,  $w^{1/2} \approx 20$ , Hendo-C(3)); 4,85-5,15 (*m*, H-C(1) und H-C(6)); 5,73 und 5,91 (je *d*  $\times$  *t*, je  $J_{7,8} = 6$ ,  $J_{1,7}$  bzw.  $J_{6,8} = J_{6,7}$  bzw.  $J_{1,8} \approx 1,5$ , H-C(7) und H-C(8)). - MS. (A): 140 ( $M^+$ , 10), 122 (34), 107 (27), 94 (22), 81 (100), 68 (66), 55 (27), 39 (27), 27 (20); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = 140,18$ ). - 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-7-en-3-endo-ol (9). - IR.: 3625m, 3450 br. m, 3075w, 2855m, 1616w, 1450w, 1442w, 1433w, 1337w, 1112w, 1083s, 1040m, 1012m, 988m, 936w, 923w, 882m, 845w, 702m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,2-2,1 und 2,42 (*m*, 6 H und *m*, 1 H,  $w^{1/2} \approx 30$ ), 2 H-C(2), 2 H-C(4), 2 H-C(5) und HOendo-C(3)); 4,12 (*m*,  $w^{1/2} \approx 22$ , Hexo-C(3)); 4,8-5,1 (*m*, H-C(1) und H-C(6)); 5,71 und 6,01 (je *d*  $\times$  *t*, je  $J_{7,8} = 6$ ,  $J_{1,7}$  bzw.  $J_{6,8} = J_{6,7}$  bzw.  $J_{1,8} \approx 1,5$ , H-C(7) und H-C(8)). - MS. (A): 140 ( $M^+$ , 6), 122 (16), 107 (20), 96 (50), 81 (100), 68 (92), 55 (30), 39 (34), 27 (18); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = 140,18$ ).

b) Mit *Na*/2-Propanol in Toluol. Zu einer auf 110° erhitzten Suspension von 103 mg ( $4,48 \cdot 10^{-3}$  Gramm-Atom) Na in 2,5 ml Toluol wurde unter Ar eine Lösung von 24,5 mg (0,18 mmol) 7 in 0,5 ml 2-Propanol getropft. Nach 1,5 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch in 25 ml Äther aufgenommen und mit je 15 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ - sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rückstands (23 mg) an 10 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1 lieferte 4,5 mg (18%) 8 und 5 mg (20%) 9.

Hydroxymercurierung von 9 und anschliessende Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ . Eine Lösung von 13 mg (0,09 mmol) 9 in 0,15 ml THF und 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit 355 mg (1,11 mmol)  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  versetzt und 18 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 0,5 ml 2,5N NaOH und vorsichtigem Zutropfen einer Lösung von 83 mg (2,19 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 0,5 ml 2,5N NaOH wurde 30 Min. weitergerührt, danach 3mal mit 20 ml Äther extrahiert und die organische Phase mit je 30 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ - und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels (Vigreux-Kolonne, 20 cm), Chromatographie des Rückstands an 6 g Kieselgel in Äther sowie Sublimation (40°/0,5 Torr) resultierten 11,5 mg (88%) 10 [1].

Herstellung von 3-exo-Methyl-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-endo-ol (11). Eine Lösung von 31 mg (0,22 mmol) 6 in 2 ml Äther wurde analog 7 mit 20 mg (0,53 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  reduziert und aufgearbeitet. Chromatographie des Rohprodukts an 6 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1, gefolgt von Destillation (50°/0,5 Torr) ergab 26 mg (83%) 11. - IR.: 3605m, 3075w, 2875w, 2830w, 1448w, 1428w, 1420w, 1380m, 1367m, 1344m, 1316m, 1262w, 1238m, 1203w, 1165m, 1102s, 1062m, 1052s, 1004m, 987w, 950m, 906m, 862s, 716m, 710m. -  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,12 (*s*,  $\text{H}_3\text{C}_{\text{exo-C}(3)}$ ); 1,6 (*d*,  $J_{2\text{endo},2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{endo},4\text{exo}} = 15$ ,  $w^{1/2} \approx 3$ , Hendo-C(2) und Hendo-C(4)); 2,06 (*d*  $\times$  *d*,  $J_{2\text{endo},2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{endo},4\text{exo}} = 15$ ,  $J_{1,2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{exo},5} = 4$ , Hexo-C(2) und Hexo-C(4)); 2,55 (*s*, HOendo-C(3)); 4,76 (*d*,  $J_{1,2\text{exo}}$  bzw.  $J_{4\text{exo},5} = 4$ ,  $w^{1/2} \approx 3$ , H-C(1) und H-C(5)); 6,43 (*s*, H-C(6) und H-C(7)). - MS. (A): 140 ( $M^+$ , 37), 122 (22), 107 (24), 97 (26), 93 (24), 82 (100), 68 (18), 59 (32), 54 (39), 43 (97), 39 (36), 27 (24); ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = 140,18$ ).

Herstellung von 1-Methyl-2,6-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>3,7</sup>]nonan (12). Analog 9 wurden 13 mg (0,09 mmol) 11 mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  umgesetzt und aufgearbeitet und nach 2 Std. Rühren bei RT. mit  $\text{NaBH}_4$

reduziert. Destillation des erhaltenen Rückstands (RT./0,7 Torr) lieferte 11 mg (85%) **12**. - IR.: 2870<sub>w</sub>, 2845<sub>w</sub>, 1444<sub>w</sub>, 1433<sub>w</sub>, 1382<sub>m</sub>, 1336<sub>w</sub>, 1325<sub>m</sub>, 1307<sub>w</sub>, 1297<sub>m</sub>, 1287<sub>w</sub>, 1217<sub>w</sub>, 1203<sub>w</sub>, 1169<sub>w</sub>, 1153<sub>w</sub>, 1127<sub>s</sub>, 1101<sub>w</sub>, 1080<sub>m</sub>, 1047<sub>s</sub>, 1016<sub>m</sub>, 1006<sub>m</sub>, 993<sub>w</sub>, 972<sub>m</sub>, 943<sub>w</sub>, 918<sub>w</sub>, 901<sub>w</sub>, 886<sub>m</sub>, 845<sub>s</sub>. - <sup>1</sup>H-NMR.<sup>4</sup>): 1,1-1,8 (m, H<sup>O(6)</sup>-C(4), H<sup>O(2)</sup>-C(8) und 2 H-C(9)); 1,22 (s, H<sub>3</sub>C-C(1)); 2,04 und 2,09 (je d, J<sub>4<sup>O(2)</sup>,4<sup>O(6)</sup></sub> bzw. J<sub>8<sup>O(2)</sup>,8<sup>O(6)</sup></sub> = 11,5, H<sup>O(2)</sup>-C(4) und H<sup>O(6)</sup>-C(8)); 4,45 (m, w<sup>1/2</sup> ≈ 9, H-C(5)); 4,6-4,85 (m, w<sup>1/2</sup> ≈ 6, H-C(3) und H-C(7)). - MS. (A): 140 (M<sup>+</sup>, 52), 125 (28), 95 (73), 81 (25), 68 (20), 55 (28), 43 (100), 41 (38), 39 (24), 29 (19); (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = 140,18).

Für die Durchführung von Elementaranalysen danken wir Herrn *D. Manser* (mikroanalytisches Laboratorium der ETHZ), für die Aufnahmen von NMR.-Spektren *Frl. B. Brandenburg* sowie Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung Prof. *J.F.M. Oth*) und für die Aufnahme von Massenspektren *Frau L. Gologowski* (Leitung Prof. *J. Seibl*).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Buchs & C. Ganter*, *Helv.* **63**, 970 (1980).
- [2] *C. Ganter*, *Topics in Current Chem.* **67**, 15 (1976).
- [3] *T. Sato & R. Noyori*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 2745 (1978).
- [4] *P.A.S. Smith & D.R. Baer*, *Org. Reactions* **11**, 157 (1960).
- [5] *M. Fărcașiu, D. Fărcașiu, J. Slusky & P. v. R. Schleyer*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4059.
- [6] *H. Taguchi, H. Yamamoto & H. Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1592 (1977).
- [7] *D.A. Evans, G.L. Carrol & L.K. Truesdale*, *J. Org. Chem.* **39**, 914 (1974).