

## Synthesen in der Isocamphanreihe, 38. Mitt. [1]: Ozonolyse von 2-Acetyl-3,3-dimethylnorborn-5-en und Synthese eines neuen, tricyclischen Ketals mit patchouliartigem Geruch\*\*

G. Buchbauer<sup>1,\*</sup>, H. Spreitzer<sup>1</sup>, A. Gruber<sup>1</sup> [2], C. Lux<sup>1</sup> [3], A. Wolfsberger<sup>1</sup> [4]  
und H. Kalchhauser<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

<sup>2</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

**Ozonolysis of 2-Acetyl-3,3-dimethylnorborn-5-ene and Synthesis of a New, Tricyclic Ketal  
with a Patchouli like Odour. Syntheses in the Isocamphane Series, XXXVIII**

**Summary.** The ozonolysis of *endo*-2-acetyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene (*endo*-**1**) and its *exo*-epimer (*exo*-**1**) is described. The reaction products, after reductive work up as well as after oxidative work up, are characterized. The first procedure furnished the corresponding cyclopentane derivatives in good yield, namely 1,1-dimethyl-2-(1-hydroxyethyl)-3,5-bis-hydroxymethyl cyclopentane (**2**) as a crystalline compound from *endo*-**1**, the epimeric **10** as an oil from *exo*-**1**. The oxidative work up furnished in both cases via keto-enol-tautomerism the same acid, 4-acetyl-5,5-dimethyl-1,3-cyclopentane dicarboxylic acid, characterized as its methyl ester. Selective oxidation of the secondary hydroxyl group in **2** lead to the novel, tricyclic, even acid stable ketal **17**, with very interesting olfactory properties.

**Keywords.** Acetyl-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-ene; Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> reagent; Cyclopentane-1,3-dicarboxylic acid; Dimethylcyclopentane derivatives; Isocamphane derivatives; Ketal; Norborn-5-ene derivatives; Ozonolysis; Patchouli-like odour; Trimethyl-dioxa-tricyclo[4.2.2.0]decane.

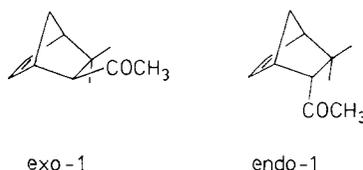
### Einleitung

Das bicyclische Keton 2-Acetyl-3,3-dimethylnorborn-5-en (**1**) [5] ist ein wertvolles Synthon für eine Reihe von Synthesen von Riechstoffen [6–8] und terpenoiden Arzneistoffanaloga [9–11]. Wurde in diesen Arbeiten vor allem die Seitenkettencarbonylgruppe als reaktives Synthesezentrum eingesetzt, so stellt natürlich auch die endocyclische Doppelbindung eine vielseitig modifizierbare funktionelle Gruppe dar. Nicht nur erleichtert die C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>-Doppelbindung in Norbornenen durch die Retro-Diels-Alder-Reaktion die Synthese vieler interessanter Cyclopentanderivate

\*\* Herrn Prof. Dr. Ulrich Schmidt mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet

[12–15], sondern sie eröffnet durch diverse Spaltungsreaktionen auch den Weg zu ebenso interessanten Desoxyzuckern mit 5-Ringstruktur [16].

In Anlehnung an eine vor einigen Jahren erschienene Arbeit, in der über die ozonolytische Spaltung von *endo*- und *exo*-Acetylnorborn-5-en berichtet wird [17], erschien es nun interessant, auch das durch die geminale Dimethylgruppe sterisch viel anspruchsvollere Titelketon **1** der Ozonolyse zu unterwerfen und die Struktur der dabei entstandenen, mehrfach substituierten Cyclopentanderivate zu charakterisieren. Durch die unterschiedlichen Funktionalitäten am Dimethylcyclopentanring sollten sich auch vielversprechende Synthesemöglichkeiten zu cyclopentanoiden Naturstoffen und/oder neuen Verbindungen ergeben.



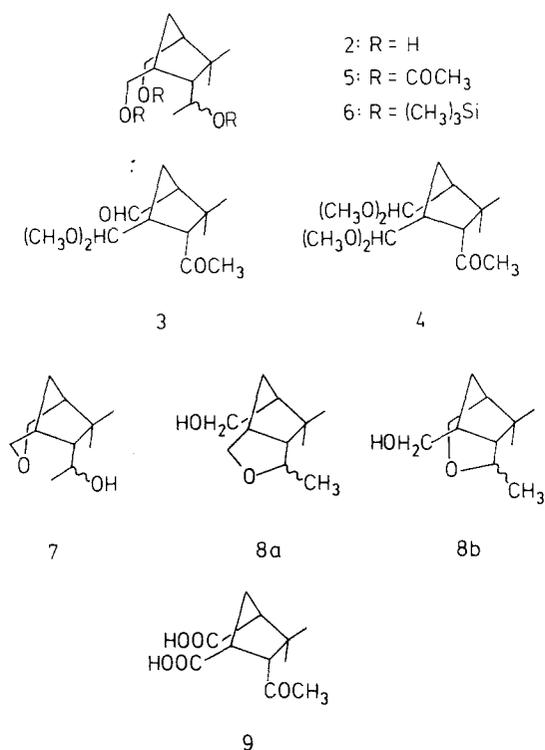
## Ergebnisse und Diskussion

### Ozonolyse

**1** fällt bei der Diels-Alder-Reaktion von Mesityloxid und Cyclopentadien als ein Gemisch von ungefähr 70:30 = *endo*-1:*exo*-1 an [5, 18]. Auch durch sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen und des Katalysators gelingt es nicht, ein Epimer in über 90%iger Reinheit zu erhalten [19], weshalb vor der eigentlichen Ozonisierung das Gemisch durch Destillation über eine Drehbandkolonne in seine Epimeren zerlegt werden muß. Dies gelingt zunächst in mehreren Anreicherungsschritten für *endo*-1, während es sich zur Reindarstellung des *exo*-Epimeren als günstig herausgestellt hatte, vorher noch mittels NaOCH<sub>3</sub> in siedendem MeOH das thermodynamisch stabilere Epimer *exo*-1 anzureichern.

*endo*-1 liefert nach Ozonolyse und Reduktion des intermediär entstandenen Ozonids mittels LiAlH<sub>4</sub>/THF in etwa 70%iger Ausbeute das „*endo*-Triol“ **2**. Versuche, in Anlehnung an Lit. [17] auch das mit einer Aldehydfunktion und einer Acetalgruppierung substituierte Dimethylcyclopentan **3** herzustellen scheiterten ebenso wie die Synthese des entsprechenden Bis-Acetals **4**; es bildeten sich zumeist schwer zu trennende Vielkomponentengemische. Die Struktur von **2**, einer kristallinen Trihydroxyverbindung, wurde vor allem durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie festgelegt. 2 Signale bei 63.3 und 62.4 ppm und ein etwas tieffeldverschobenes Signal bei 64.8 ppm beweisen das Vorliegen von 3-Carbinol-C-atomen (zwei primäre und eine sekundäre Alkoholgruppe). Weitere Daten siehe Tabelle 1.

Acetylierung zum Triacetylderivat **5** und Silylierung zum tris-Trimethylsilylether **6** lieferten weitere chemische Hinweise für das Vorliegen des Triols **2**. Da in diesem „*endo*-Triol“ alle OH-Gruppen in axialer Position stehen, war auch an einen Etherringschluß zu **7** oder zu **8a** resp. **8b** zu denken. Eine schon früher erprobte Methode [20] mit Tosylchlorid/Pyridin unter Rückfluß [21] versagte jedoch an **2** ebenso wie verschiedene Oxidationsreaktionsverfahren zur Ketodicarbonsäure **9**, da hier stets Vielkomponentengemische entstanden.



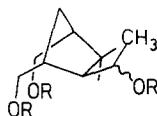
Ozonisiert man das *exo*-Keton **1**, so erhält man ebenso glatt das „*exo*-Triol“ **10**, ein farbloses, hochviskoses Öl. Versuche, das Verfahren insofern zu vereinfachen, indem man **1** nicht in MeOH, sondern bereits in das für die an die Ozonolyse anschließende Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> erforderliche Lösungsmittel THF löste, scheiterten, da THF teilweise unter den Reaktionsbedingungen zu 1,4-Butandiol aufgespalten wurde. Das aus **1** erhaltene Reaktionsprodukt konnte in der Folge weder durch Destillation noch durch Chromatographie von diesem oxidativen Begleitprodukt abgetrennt werden.

Die Carbinol-C-Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **10** sind diesmal bei 62.17 und 62.29 ppm und (deutlicher tieffeldverschoben) bei 66.51 ppm zu finden (siehe Tabelle 1). Sie treten übrigens in einem Intensitätsverhältnis von 2:3 paarweise auf, sodaß das Vorliegen eines Diastereomerengemisches als wahrscheinlich angenommen werden kann. Als einziges C-Atom scheint das quartäre C, das die geminale Dimethylgruppe trägt, nur einmal im Spektrum vertreten zu sein, doch läßt sich bei genauer Betrachtung eine Verschiebung zum zweiten Diastereomerensignal von  $\Delta = 0.03$  ppm feststellen. Bei **2** wurde diese Aufspaltung in die Diastereomeren nur beim rohen, noch nicht umkristallisierten und daher noch zähflüssigen „*endo*-Triol“ beobachtet, nicht jedoch bei der kristallisierten Reinsubstanz. Acetylierung und Silylierung lieferten aus **10** die epimeren „*exo*-Derivate“ **11** und **12**.

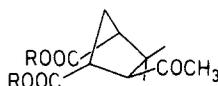
Die Triole **2** und **10** wurden aus **1** durch reduktive Aufarbeitung erhalten. Uns interessierte aber auch der Verlauf der oxidativen Aufarbeitung, obwohl diese seltener angewandt wird und oft auch zu uneinheitlichen Produktgemischen führt (siehe Lit. [22]), was wir hier ebenfalls beobachten mußten. Dennoch gelang uns durch chromatographische Auftrennung mit Petrolether (40–60 °C):Ethylacetat =

**Tabelle 1.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2** und **10** (in  $\text{DMSO}-d_6$ )

C	<b>2</b>	<b>10</b>
C(1)	42.5	42.1/42.13
C(2)	59.6	57.9/58.4
C(3)	52.2	50.5/51.5
C(4)	33.2	31.2/32.7
C(5)	40.5	39.0/41.0
C(6)	64.8	65.7/66.3
C(7)	62.4 <sup>a</sup>	62.1 <sup>b</sup> /62.2 <sup>b</sup>
C(8)	63.4 <sup>a</sup>	66.5 <sup>b</sup> /67.3 <sup>b</sup>
C(9)	30.6	25.2/25.7
C(10)	16.8 <sup>c</sup>	21.8 <sup>d</sup> /23.4 <sup>d</sup>
C(11)	24.9 <sup>c</sup>	24.0 <sup>d</sup> /25.1 <sup>d</sup>



10: R = H  
 11: R = COCH<sub>3</sub>  
 12: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si



13: R = H  
 14: R = CH<sub>3</sub>

Mit dem gleichen Buchstaben gekennzeichnete Werte sind vertauschbar

60:40 als Laufmittel, ausgehend von *exo-1* und *endo-1*, in beiden Fällen die Isolierung des aus der Säure **13** durch extractive Veresterung mit MeOH entstandenen Methylesters **14** als hellgelbes, sehr viskoses Öl. Offenbar kam es bei der Oxidation nach Jones in dem dafür erforderlichen, stark sauren Milieu zur Einstellung eines Keto-Enol-Tautomerie-Gleichgewichtes und somit zu einer Epimerisierung in die thermodynamisch stabilere äquatoriale Position. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der aus beiden Ausgangsketonen erhaltenen Ketodicarbonsäureester **14** sind ident. Die Veresterung gelang übrigens nicht mit Diazomethan, das ein Vielkomponentengemisch lieferte, sondern durch extractive Veresterung mit etwa 50% iger Ausbeute.

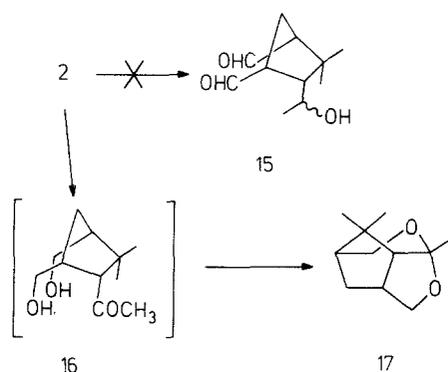
#### Synthese von 1,10,10-Trimethyl-2,8-dioxa-tricyclo[4.2.2.0<sup>4,9</sup>]decan

Wie schon im ersten Teil dieser Arbeit angedeutet, ergeben die unterschiedlichen Funktionalitäten in **2** -zwei primäre Alkohol- und eine sekundäre Alkoholgruppe -sehr reizvolle Syntheseeziele zu cyclopentanoiden Naturstoffen und/oder neuen Verbindungen mit C<sub>5</sub>-Ringstruktur. Da die Veretherung der räumlich benachbarten OH-Gruppen und auch deren allgemeine Oxidation zu keinem greifbaren Ergebnis führten, wurde in der Folge die selektive Oxidation sowohl der primären als auch der sekundären Hydroxylfunktion versucht.

Primäre Alkoholgruppen lassen sich auch in Gegenwart einer sekundären OH-Funktion mittels *TEMP/TBAC* [23] zu Aldehyden oxidieren, sodaß folglich aus **2** der Hydroxy-dialdehyd **15** entstehen sollte. Trotz mehrfacher Variation dieser phasentransferkatalysierten Oxidation gelang es nicht, das in geringen Anteilen enthaltene Derivat **15** aus dem Vielkomponentengemisch mittels DC zu isolieren.

Vielversprechender erschien daher die selektive Oxidation der sekundären Hydroxylgruppe zum Acetylglycol **16** zu sein, wobei durch die räumliche Nähe der Carbonylfunktion zu zwei primären, sterisch nicht eingeschränkten Alkoholgruppen

auch eine Weiterreaktion zu einem Ketal von vorneherein nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Oxidation von **2** mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf Celite nach Fétizon [24, 25] ergab im ersten Versuch ein Mehrkomponentengemisch, in dem aber eine Fraktion deutlich angereichert war (erkennbar durch einen intensiv gelben Fleck auf der DC-Platte). Führt man die Fétizon-Reaktion außerdem unter Lichtausschluß durch, so reduziert sich das Reaktionsgemisch auf drei Komponenten, und oxidiert man **2** mit dem erst vor wenigen Jahren von einer japanischen Arbeitsgruppe vorgestellten Reagens  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sicc. auf Kieselgel [26], so erhält man das Hauptprodukt nur mehr mit einem einzigen Nebenprodukt verunreinigt, wodurch nun eine präparative DC-Trennung möglich wurde.



Im IR-Spektrum dieser neuen Verbindung wurden weder eine Hydroxylbande noch eine Carbonylbande gefunden, ebenso fehlten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbare Hydroxylprotonen, was tatsächlich auf eine Weiterreaktion des Acetylglycols **16** schließen ließ. Von den drei Methylgruppensingulets bei  $\delta = 0.97$ , 1.25 und 1.45 ppm deutet das tieffeldverschobene Signal auf die Nachbarschaft eines Carbonylkohlenstoffatoms hin und zwei Signalgruppen bei  $\delta = 3.82$  und 4.13 mit der Intensität von 4H belegen die Verknüpfung einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit einem Sauerstoff. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mit einer für einen Ketalkohlenstoff charakteristischen Verschiebung von 109.0 ppm lieferte schließlich den endgültigen Beweis für das Vorliegen des neuen tricyclischen Ketals **17**.

**17** zeichnet sich nicht nur durch eine ungewöhnlich hohe Säurestabilität aus (nach Erhitzen in 1N Schwefelsäure wird das Ketal unzerstört wiedererhalten), sondern auch durch seine interessanten olfaktorischen Eigenschaften (dazu siehe auch Lit. [27]). Die relativ hohe Flüchtigkeit von **17** steht im Einklang mit seiner geringen Polarität und vor allem mit seiner annähernd sphärischen Gestalt. Die enorm leicht Bildungstendenz von **17** aus **16** läßt sich auch im Dreiding-Modell demonstrieren.

Die olfaktorische Evaluation dieses neuen, tricyclischen Ketals erbrachte folgende Geruchsbeschreibung: In der Kopfnote sehr intensiv, trocken, dumpf (alte Bücher in einer Bibliothek!), ledrig, an Patchouli erinnernd. Der Patchoulicharakter verstärkt sich zunehmend und entspricht der für diesen Dufttyp charakteristischen Trias holzig-erdig-camphrig [28] im Verhältnis 2:2:4. Im Fond vergeht schließlich die camphrige Note und weicht einem stark erdigen, leicht animalischen und dominant moosigen Geruch. Jetzt ist der an Eichenmoos erinnernde Duft ausbalanciert und hält sehr lange an.

## Experimenteller Teil

Allgemeines siehe Lit. [29]. Mikrodrehbandkolonne der Fa. Normag, Kolonnenlänge: 1m, Tourenzahl: 2000 U/min., Tropfgeschwindigkeit: 2–3 gtt/min. Laborozonisorator Nr. 301.7 der Firma Sander. Ozonerzeugung mittels Sauerstoff, Sauerstoffmenge 60 L/h, Stromaufnahme 0.6 Ampere.

### *endo- und exo-2-Acetyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en (endo-1, exo-1)*

20 g Ketonmischung [5] (*endo-1*: *exo-1* = 74:26%, lt. GC) wurden mittels der Mikrodrehbandkolonne durch mehrmaliges Destillieren in reines *endo-1* und *exo-1* zerlegt. Wasserstrahlpumpenvakuum: 10–12 mm Hg, Ölbadtemperatur: 115°–120 °C. Sdp.<sub>11</sub>: 84 °C.

### *1,1-Dimethyl-2-(1-hydroxyethyl)-3,5-bis-hydroxymethylcyclopentan (2)*

Durch eine auf –70 °C gekühlte Lösung von 1.08 g (6.6 mmol) Keton *endo-1* in 20 ml absol. MeOH wurde solange Ozon geleitet, bis sich die Lösung blau färbte (ca. 15 min). Der Überschuß an Ozon wurde sodann durch 15 min dauerndes Durchleiten von Stickstoff entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Letzte Lösungsmittelsuren wurden an der Ölpumpe entfernt, es hinterblieb ein farbloser Schaum. Anschließend wurde der Kolben über Nacht in den Gefrierschrank gestellt (Kolben mit Argon spülen!). Dieser Schaum wurde in 15 ml absol. THF gelöst und diese Lösung nunmehr zu einer gekühlten (–30 °C) Suspension von 1.0 g (25.8 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 50 ml absol. THF getropft. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf –10 °C abgekühlt und vorsichtig 5 ml gesättigte MgSO<sub>4</sub>-Lösung zugegeben. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel sofort am Rotationsverdampfer entfernt, der Niederschlag mit frischem THF aufgekocht, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Aus dem zähflüssigen Öl kristallisiert über Nacht **2** aus. Ausbeute: 0.9 g (68.2%) **2**; weiße Kristalle; Schmp. (Ethylacetat): 160–163 °C. C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (202.29). IR (KBr): 3240, 2950, 1370–1360 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 0.75 (s, 2CH<sub>3</sub>, 6H), 1.1 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.2–2.0 (m, CH-CHOH, CH-CH<sub>2</sub>OH, CH-CH<sub>2</sub>-CH, CH-CH<sub>2</sub>OH, 5H), 3.15 und 3.50 (2s, CH<sub>2</sub>-OH, 4H), 3.61 (s, CH-OH, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 16.8, 24.9 und 30.6 (3CH<sub>3</sub>), 33.2 (C-CH<sub>2</sub>-C), 40.5 und 52.5 (CH-CH<sub>2</sub>OH), 42.5 (C<sub>quart.</sub>), 59.6 (CH-CHOH), 62.4 und 63.4 (CH<sub>2</sub>OH), 64.8 (CHOH). MS (*m/z*, r.I.): 169 (*M*<sup>+</sup> – 33, 6%), 158 (6), 153 (7), 151 (4), 140 (25), 122 (23), 109 (100), 107 (57), 95 (26), 93 (33), 85 (23), 83 (51), 81 (32), 72 (18), 70 (36), 67 (43), 55 (31), 43 (22).

### *1,1-Dimethyl-2-(1-acetyloxyethyl)-3,5-bis-acetyloxymethylcyclopentan (5)*

50 mg (0.25 mmol) **2** wurden in einer mit Argon gespülten Reaktionsapparatur in 2.5 ml absol. Pyridin gelöst, mit 0.5 ml (3.58 mmol) Acetanhydrid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie gewöhnlich. Ausbeute: 74.7 mg (91%) **5** als hellgelbes, zähes Öl, im Gefrierschrank zu einer weißen Masse erstarrend. C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (328.41). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 0.65, 1.05 und 1.2 (3s, CH<sub>3</sub>, 9H), 1.25–2.45 (m, CH-, 4H), 1.85 und 1.95 (2s, OCOCH<sub>3</sub>, 6H), 3.8, 4.05 (m, CH<sub>2</sub>OAc, 4H), 4.8 (d, CHOAc, 1H). MS (*m/z*, r.I.): 269 (*M*<sup>+</sup> – 59, 6%), 208 (2), 183 (1), 148 (18), 107 (15), 93 (13), 43 (100).

### *1,1-Dimethyl-2-(1-trimethylsilyloxyethyl)-3,5-bis-trimethylsilyloxymethylcyclopentan (6)*

Zu 20 mg (0.099 mmol) **2** gelöst in 2 ml absol. Pyridin wurden 1.8 ml Silylierungsmischung „Fluka-I“ (Hexamethyldisilazan: Trimethylchlorsilan = 2:1) unter Eiskühlung zugetropft, gerührt und 5 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wurden 1.5 ml Wasser und 2 ml gesättigte Kupfersulfatlösung zugegeben und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Weitere Aufarbeitung wie gewöhnlich. Ausbeute: 38.5 mg (93%) **6** als farblose Flüssigkeit. C<sub>20</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (418.84). MS (*m/z*, r.I.): 313 (*M*<sup>+</sup> – 105, 2%), 238 (2), 171 (31), 147 (15), 117 (100), 79 (2).

*1,1-Dimethyl-2-(1-hydroxyethyl)-3,5-bis-hydroxymethylcyclopentan (10)*

Durch eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 3 g *exo-1* in 60 ml absol. MeOH wurde Ozon eingeleitet, bis sich die Lösung blau färbte (10–15 min) und wie vorhin weitergearbeitet. Der hinterbliebene, farblose Schaum wurde in 40 ml absol. THF gelöst und diese Lösung zu einer auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 144 ml  $\text{LiAlH}_4$  in THF getropft. Anschließend wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und wie vorhin aufgearbeitet. Ausbeute: 2.95 g (79%) fast farbloses, hoch viskoses Öl.  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (202.29).  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 0.9$  (2s,  $2\text{CH}_3$ , 6H), 1.06 (s,  $\text{CHOHCH}_3$ , 3H), 1.2–1.8 (m, H im Cyclopentanring, 5H), 3.1–3.4 (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ): 21.8/23.4, 24.0/25.1 und 25.2/25.7 ( $3\text{CH}_3$ ), 31.2/32.7 ( $\text{CH}_2$ ), 39.0/41.0, 50.5/51.5 und 57.9/58.4 ( $3\text{CH}$ ), 42.10/42.13 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ ), 62.1/62.3 und 66.5/67.3 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 65.7/66.3 (CHOH).

*1,1-Dimethyl-2-(1-acetyloxyethyl)-3,5-bis-acetoxymethylcyclopentan (11)*

Einige gtt von **10** wurden wie vorher der Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin unterzogen. Ausbeute: 74 mg (89.9%) **11** als hellgelbe, sehr viskose Flüssigkeit.  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_6$  (328.41). IR (NaCl/liquid film): 2960, 1740  $\text{cm}^{-1}$ . MS ( $m/z$ , r.I.): 285 ( $M^+ - 53$ , 1%), 269 (9), 225 (2), 208 (3), 148 (33), 133 (26), 107 (21), 43 (100).

*1,1-Dimethyl-2-(1-trimethylsilyloxyethyl)-3,5-bis-trimethylsilyloxymethylcyclopentan (12)*

Eingesetzte Menge an **10**: 30 mg (0.15 mmol). Durchführung: Wie vorhin. Ausbeute: 58 mg (92%), farblose Flüssigkeit.  $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{Si}_3$  (418.84). MS ( $m/z$ , r.I.): 313 ( $M^+ - 105$ , 1%), 238 (2), 171 (9), 130 (13), 117 (100), 73 (55).

*4-Acetyl-5,5-dimethyl-1,3-cyclopentandicarbonsäurediethylester (14)*

Eine Lösung von 2 g isomerenreinem Keton (entweder *exo-1* oder *endo-1*) in 36 ml Aceton wurde auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und solange Ozon durchgeleitet, bis eine Blaufärbung entstand (ca. 20 min). Danach leitete man ca. 15 min Stickstoff durch den Reaktionskolben, um den Überschuss an Ozon zu entfernen. Hierauf wurden zum Ozonolyse-Reaktionsgemisch 20 ml frisch hergestelltes Jones Reagens (6.8 g Chromtrioxid, 10 ml Wasser, 5.8 ml konzentrierte Schwefelsäure, auf 25.5 ml Gesamtvolumen mit Wasser verdünnen) langsam zugetropft. Anschließend wurde 2 h gerührt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur anstieg. Nach Zerstörung des Überschusses an Jones-Reagens mit etwa 3 ml Isopropanol unter Eisbadkühlung (solange, bis die rotbraune Farbe der Lösung verschwunden ist) wurden die entstandenen grünen Chrom-III-Salze mit 20 ml Diethylether ausgefällt, die etherische Phase abgetrennt und im Vakuum eingengt. Sowohl *exo-1* als auch *endo-1* liefern ein fast farbloses viskoses Öl. Ausbeute: 1.41 g (50.7%) **13** aus *endo-1* und 1.74 g (62.6%) **13** aus *exo-1*.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (228.18). 0.5 g rohe, nicht gereinigte Dicarbonsäure wurden mit 6 ml MeOH, 0.66 ml Chloroform und 0.11 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und ca. 10 h unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Schicht mit Wasser, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Extraktionsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der dunkelbraune Rückstand wurde schließlich nochmals an der Hochvakuumpumpe bei ca.  $200^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur destilliert und 240 mg **14** aus *exo-1* (d.s. 42.8%) und 300 mg **14** aus *endo-1* (d.s. 53.4%) als hellgelbe, viskose Flüssigkeit mit charakteristischem Estergeruch erhalten.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (256.23). Reinigung: Präparative DC auf KG 60 F<sub>254</sub> S, präp. Platte ohne Konzentrierungszone, Schichtdicke 0.25 mm, 20 × 20, Merck-Artikel-Nr. 5715, Laufmittel: Petrolether (40–60 °C): Ethylacetat = 6:4, zweimalige Entwicklung. Detektion: Anisaldehyd-Schwefelsäure-Sprühreagens. IR (NaCl/liquid film): 2960, 1740, 1440  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$ –1.1 (gem.  $\text{CH}_3$ ), 2.15 ( $\text{COCH}_3$ ), 2.5–2.6 ( $\text{CH}_2$ ), 3.14–3.25 ( $\text{CH}_3\text{COO-CH}$ ), 3.60 ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *endo/exo*: 25.3, 25.9/25.4 und 26.0 (gem.  $\text{CH}_3$ ), 29.3/29.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3/32.4 ( $\text{COCH}_3$ ), 44.5/44.5 ( $\text{CH}_3\text{COOC-CH-CH}$ ), 45.8/45.1 (quart. C), 51.4, 51.5/51.5 und 52.0

(COOCH<sub>3</sub>), 55.2/55.2 (CH<sub>3</sub>COOC-CH-C), 62.7/62.8 (CHCOCH<sub>3</sub>), 173.9, 174.3/173.5 und 174.1 (COOCH<sub>3</sub>), 208.5/208.9 (COCH<sub>3</sub>). MS (*m/z*, r.I.): 256 (*M*<sup>+</sup>, 1%), 241 (11), 224 (78), 181 (78), 138 (52), 128 (66), 93 (56), 43 (100).

*1,10,10-Trimethyl-2,8-dioxa-tricyclo[4.2.2.0<sup>4,9</sup>]decan (17)*

500 mg (2.48 mmol) **2**, 3.61 g (5 mmol) Reagens (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf Kieselgel) und 50 ml absol. CCl<sub>4</sub> wurden unter Inertgas gerührt und 2 h unter Rückfluß erhitzt (Ende der Entwicklung brauner, nitroser Gase). Hierauf wurde über Celite filtriert, mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgespült und die gesamte Lösung am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton gelöst, mit Ether versetzt und solange mit einer wäßrigen Komplexlösung ausgeschüttelt, bis die Wasserphase farblos blieb. Schließlich wurde von der organischen Phase das Lösungsmittel abgezogen und so 327 mg rohes, ungereinigtes **17** erhalten. Reinigung über präparative Schichtchromatographie: Daten wie vorhin. Fließmittel: Pentan:Aceton = 95:5, dreimalige Entwicklung. Ausbeute: 218.6 mg (d.s. 48% d. Th.) hellgelbes Öl. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (182.25). IR (NaCl/liquid film): 1200, 1040 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.35 (d, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.69 (t, 1H), 1.98 (d, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.68 (m, 1H), 3.82 (t, 3H), 4.13 (m, 1H). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.7, 28.1 und 28.3 (3CH<sub>3</sub>), 38.7 (CH<sub>2</sub>), 40.9 (quart. C), 41.7, 42.8 und 58.8 (3CH), 71.0 und 74.5 (2CH<sub>2</sub>-O-), 109.0 (O-C-O). MS (*m/z*, r.I.): 182 (*M*<sup>+</sup>, 5%), 152 (21), 137 (4), 123 (4), 107 (24), 84 (9), 83 (100), 69 (11), 43 (22).

## Dank

Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Bereitstellung des 400 MHz-NMR-Gerätes (Projekt-Nr. P 6537 C). Für die organoleptische Analyse danken wir den Herren V. Hausmann und W. Höppner (Chefparfümeure der Fa. Dragoco Wien, Liesing) und ihrer Firma für das wohlwollende Interesse an unserer Arbeit.

## Literatur

- [1] 37. Mitt.: Buchbauer G., Kählig H. P., Spreitzer H., Wegscheider W. (1991) *Monatsh. Chem.* **122**: 1089
- [2] Gruber A. (1991) Diplomarbeit, Univ. Wien
- [3] Lux C. (1991) Diplomarbeit, Univ. Wien
- [4] Wolsberger A. (1993) Diplomarbeit, Univ. Wien
- [5] Buchbauer G., Hana G. W., Koch H. (1976) *Monatsh. Chem.* **107**: 387
- [6] Buchbauer G., Klissenbauer E. (1978) *Monatsh. Chem.* **109**: 499
- [7] Buchbauer G., Hell I., Schindler K. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 841
- [8] Buchbauer G., Wolczik A. (1983) *Monatsh. Chem.* **114**: 1237
- [9] Buchbauer G., Hana G. W., Koch H. (1978) *Arch. Pharm.* **311**: 24
- [10] Buchbauer G., Steigenberger U., Bauer E., Morbitzer A. (1984) *Arch. Pharm.* **317**: 176
- [11] Buchbauer G., Spreitzer H., Kneidinger M. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 549
- [12] Pohmakotr M., Popuang S. (1990) *Tetrahedron Lett.* **31**: 3783
- [13] Corbera J., Font J., Montsalvatje M., Ortuno R. M., Sanchez-Ferrando F. (1988) *J. Org. Chem.* **53**: 4393
- [14] Ichihara A. (1987) *Synthesis* 207
- [15] Ichihara A., Nio N., Sakamura S. (1980) *Tetrahedron Lett.* **21**: 4467
- [16] Marschner Ch., Penn G., Griengl H. (1990) *Tetrahedron Lett.* **31**: 2873
- [17] Schreiber St. L., Claus R. E., Reagan J. (1982) *Tetrahedron Lett.* **23**: 3867
- [18] Tse-Lok Ho (1974) *Synth. Commun.* **4**: 189
- [19] Bachner J., Huber U., Buchbauer G. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 679
- [20] Buchbauer G., Heneis V. M., Krejci V., Talsky C., Wunderer H. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 1345

- [21] Ohloff G., Vial Ch., Wolf H. R., Job K., Jegou E., Polonsky J., Lederer E. (1980) *Helv. Chim. Acta* **63**: 1932
- [22] Pock R., Klein H., Mayr H. (1986) *Chem. Ber.* **119**: 929
- [23] Siedlecka R., Skarzewski J., Mlochowski J. (1990) *Tetrahedron Lett.* **31**: 2177
- [24] Fétizon M., Golfier M. (1968) *Compt. Rend. H. Acad. Sc. Paris, Serie C* **267**: 900
- [25] Fétizon M., Golfier M., Louis J. M. (1969) *Chem. Commun.* 1118
- [26] Nishiguchi T., Asano F. (1989) *J. Org. Chem.* **54**: 1531
- [27] Buchbauer G., Lux Cl. (1991) *Parf. & Kosmet.* **72**: 792
- [28] Mookherjee B. D., Light K. K., Hill I. D. (1981) In: Mookherjee B. D., Mussinan C. J. (Hrsg.) *Essential Oils*. S. 247. Allured, Wheaton, Ill., USA
- [29] Spreitzer H., Röblhuber I., Kienzl H., Dörrer E., Buchbauer G. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 195

*Eingegangen 9. Juni 1993. Angenommen 24. Juni 1993*