

# Darstellung und Reaktionen von Oxidationsprodukten aus $\beta$ -Campholenverbindungen

Kerstin Wyßuwa, Katrin Anhalt und Klaus Schulze\*

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig, D-04103 Leipzig, Germany

## Synthesis and Reactions of Oxidation Products from $\beta$ -Campholenic Compounds

**Summary.** Whereas the synthesis of  $\alpha$ -campholenic compounds starting from  $\alpha$ -pinene has been well investigated, only few is known about  $\beta$ -campholenic compounds. We obtained compounds suitable as precursors for the functionalization of the side chain of the  $\beta$ -isomer of the sandalwood flavour Brahmanol<sup>®</sup>. Now we report about the synthesis and the rearrangement of various  $\beta$ -campholenic epoxides to allylic alcohols or a bicyclic  $\gamma$ -lactone and the synthesis of cyclohexenones from  $\beta$ -campholenic esters.

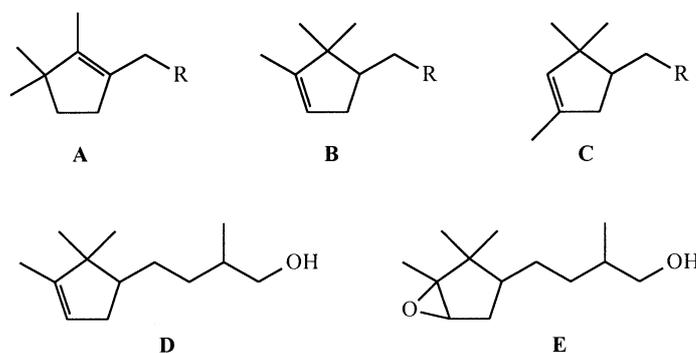
**Keywords.**  $\beta$ -Campholenic compounds; Epoxidation;  $\text{KMnO}_4$  oxidation; Reduction of epoxides; Allylic alcohols.

## Einleitung

$\beta$ -Campholenverbindungen (**A**) sind aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit  $\alpha$ -Campholen- (**B**) und Fencholenverbindungen (**C**) für die Riechstoff- und Insektenwirkstoffforschung von Interesse. Ihre Zugänglichkeit konnte in den letzten Jahren durch neue Verfahren erheblich verbessert werden. Neben der *Baeyer-Villiger*-Oxidation von Campher und der säurekatalysierten Umlagerung von Campheroxim ist ihre Synthese auch ausgehend von  $\alpha$ -Campholenverbindungen durch *Namjetkin*-Umlagerung möglich [1, 2].

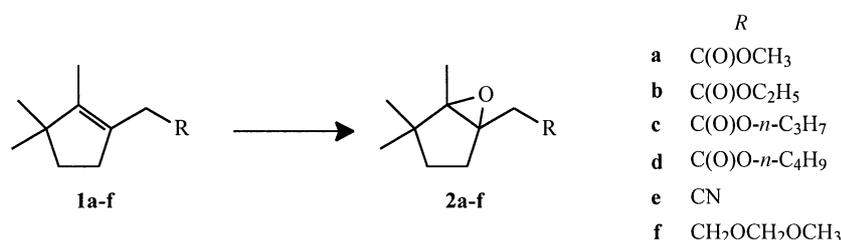
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen an zu Brahmanol<sup>®</sup> (**D**) analogen Sandelriechstoffen [3, 4], beispielsweise **E** [5], interessierten uns die im Fünfring sauerstofffunktionalisierten Derivate der  $\beta$ -Campholenverbindungen. Wir berichten deshalb in dieser Arbeit über die Umlagerungs- und Ringöffnungsprodukte der  $\beta$ -Campholenepoxide und gleichzeitig über die Bildung von Cyclohexenonestern durch Oxidation der Fünfringdoppelbindung in  $\beta$ -Campholenverbindungen mit  $\text{KMnO}_4$ .

\* Corresponding author



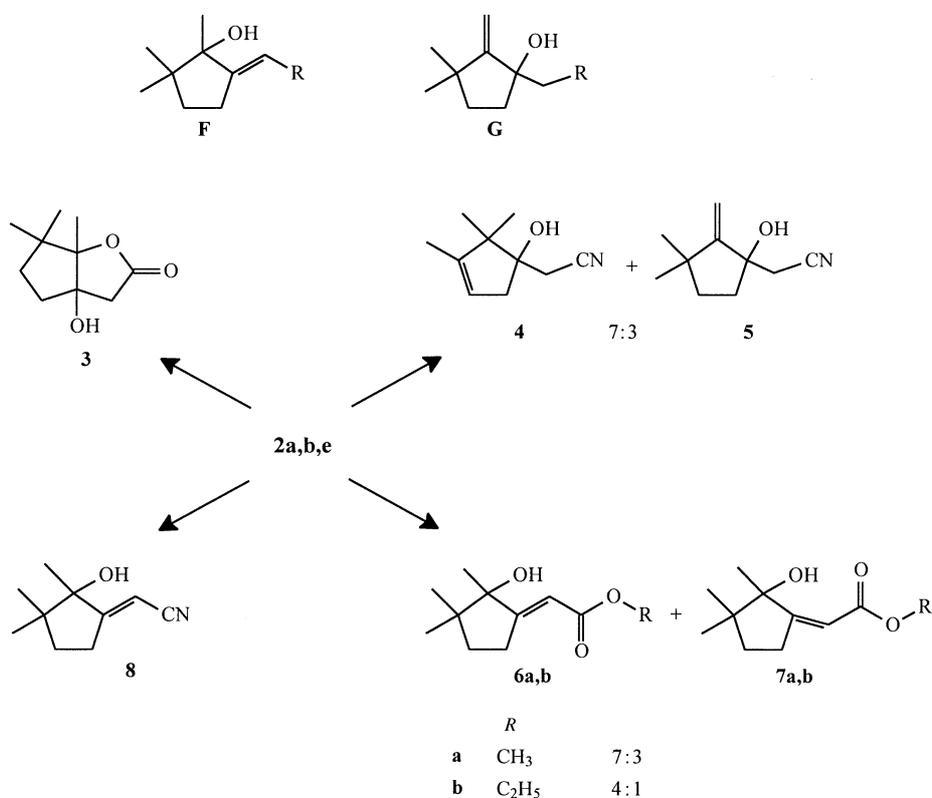
## Ergebnisse und Diskussion

In Analogie zu den  $\alpha$ -Campholen- und Fencholenepoxiden [2, 5–7] lassen sich die Epoxide **2** aus den entsprechenden Olefinen durch Reaktion mit 40%iger Peressigsäure in Gegenwart von Natriumcarbonat in bis zu 85%iger Ausbeute erhalten.

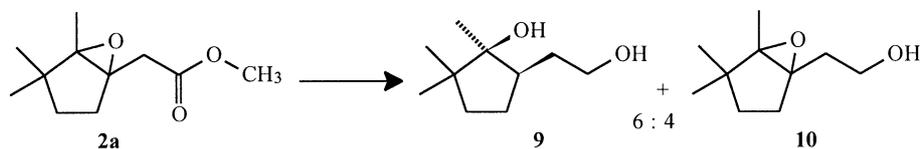


Die säurekatalysierte Öffnung der Epoxide **2** führt ausschließlich zu den erwarteten regioisomeren Allylalkoholen vom Typ **F** und **G** oder zu deren Folgeprodukten. Dabei läßt sich die Regioselektivität durch die Wahl der *Lewis*-Säure bestimmen. Mit Bortrifluoridetherat werden Verbindungen vom Typ **G** gebildet. Die Epoxyester **2a,b** liefern dabei durch nucleophilen Angriff der Esterseitenkette ausschließlich das Hydroxydihydrocampholenlacton **3**, welches schon aus  $\beta$ -Campholensäure mit Schwefelsäure, Essigsäure und Wasserstoffperoxid [8, 9] und kürzlich auch durch mikrobiologische Oxidation von  $\beta$ -Dihydrocampholenlacton mit *Fusarium culmorum* [10] dargestellt worden war. Die Umlagerung des Nitrilepoxids **2e** ergibt den erwarteten Allylalkohol **5** nur als Nebenprodukt; Hauptprodukt ist das durch *Namjetkin*-Umlagerung gebildete  $\alpha$ -Campholensäurenitrilderivat **4**. Es handelt sich dabei um die unseres Wissens erstmalig beschriebene Rückumlagerung einer  $\beta$ -Campholenverbindung in das  $\alpha$ -System.

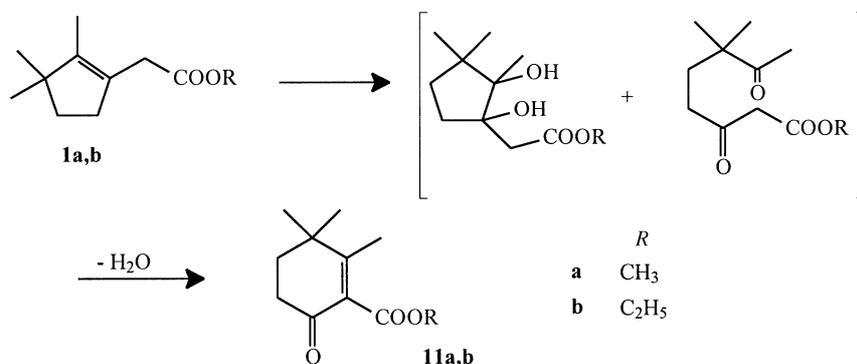
Mit Triisobutylaluminium entstehen die thermodynamisch stabileren Allylalkohole vom Typ **F** mit konjugierten Doppelbindungen. Aus **2e** entsteht zu 66% das Hydroxynitril **8**; die Epoxyester **2a,b** ergeben die trennbaren (*Z/E*)-Gemische **6a/7a** und **6b/7b**. Die stereochemische Zuordnung erfolgte durch den Nachweis intramolekularer Wasserstoffbrücken und NOE-NMR-Untersuchungen.



Die regio- und stereoselektive reduktive Epoxidringöffnung des Epoxidesters **2a** gelingt mit *DIBAH* in *n*-Hexan. Durch die doppelte Komplexierung ist der nucleophile Angriff des Hydridions am Carbeniumion nur von der entgegengesetzten Seite möglich [11]. Die *cis*-Anordnung von OH-Gruppe und Seitenkette im Diol **9** (von *Tiemann* [12] als  $\beta$ -Campholandiold bezeichnet; siehe auch Ref. [10]) wurde durch die ermittelten Kopplungen in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und durch NOE-NMR-Untersuchungen gesichert.



Untersuchungen zur Oxidation der Doppelbindung mit Kaliumpermanganat wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts ausgehend von  $\beta$ -Campholensäure erwähnt [8, 9]. Dabei wurden neben dem zunächst zu erwartenden Diol auch die über Dicarboxylverbindungen führenden Cyclohexenone, allerdings unter Verlust der Carbonylgruppe, erhalten. Wir erhielten ausgehend von den Estern **1a,b** bei höherer Temperatur und Anwendung eines Überschusses an Kaliumpermanganat die Cyclohexenoncarbonsäureester **11a** und **11b** in Ausbeuten von 70–80%.



## Experimentelles

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Gemini 200 und Unity 400 (Varian). Die Zuordnung der einzelnen Protonensignale wurde teilweise mit Hilfe von APT-, COSY-, HETCOR- und NOE-Differenzspektren vorgenommen. Die Gaschromatogramme wurden mit dem Gerät HP 5890 Serie II (Hewlett-Packard) aufgenommen (Säulen: Ultra 1 (25 m×0.2 mm×0.33 μm) und Carbowax 20 M (25 m×0.2 mm×0.2 μm; HP); α-Dex 120 (30 m×0.25 mm×0.25 μm; Supelco Inc.); CP-Chiral-Dex CB (25 m×0.25 mm×0.25 μm; Chrompack)); Trägergas: H<sub>2</sub>; FID; Kapillartyp und Temperatur sind bei den jeweiligen Substanzen angegeben. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an den Geräten VG 12–250 (Masslab) und CH6 (Varian) mit 70 eV Anregung. Die IR-Spektren wurden an einem Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena) aufgenommen. Die Bestimmung der Brechungsindices wurde an einem Abbé-Refraktometer (Carl Zeiss, Jena) vorgenommen. Die Schmelzpunkte wurden an einem Mikroheiztisch nach Boëtius (VEB Wägetechnik Rapido, Radebeul) bestimmt. Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät CHN-Rapid (Foss-Heraeus, Hanau) durchgeführt, die erhaltenen Werte waren mit den berechneten in guter Übereinstimmung. Säulenchromatographische Trennungen erfolgten mit Kieselgel 60 (230–400 mesh ASTM) der Fa. Merck.

### Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung

14 mmol der zu epoxidierenden β-Campholenverbindung werden in 30 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 2.6 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (21 mmol) versetzt. Die Suspension wird auf ca. 35°C erwärmt. Nun werden 4.0 g 40%ige Peressigsäure (21 mmol) so zugetropft, daß das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mäßig siedet. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird die überschüssige Peressigsäure unter Rühren vorsichtig mit konz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung zerstört. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und nochmals mit H<sub>2</sub>O nachgewaschen. Dann wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird entweder destillativ (Reinheit der Ausgangsverbindung >90%) oder säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan:Essigester = 9:1) gereinigt.

### Methyl-2-(1,2-epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)ethanoat (**2a**; C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)

Aus 2.5 g **1a** (14 mmol) erhält man 2.4 g (82%) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 84.5°C/1.7 torr; GC (Ultra 1, 130°C isotherm): 94%;  $n_D^{20}$ : 1.4512; IR (Film):  $\nu$  = 1745 (C=O), 1130 (C–O) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z$  = 198 (10, M<sup>+</sup>), 183 (20, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>), 165 (3, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>O), 139 (100, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 123 (82, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.82/0.91 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 3H, 2' -CH<sub>3</sub>), 1.12 (m, 2H, 4' -CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 2H, 5' -CH<sub>2</sub>), 2.56/2.81

(d/d, 1H/1H,  $^2J = 16$  Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 3.57 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 11.13 (2'-CH<sub>3</sub>), 22.64/24.32 (3'-CH<sub>3</sub>), 29.06 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.80 (4'-CH<sub>2</sub>), 36.72 (2-CH<sub>2</sub>), 41.34 (3'-C), 52.02 (O-CH<sub>3</sub>), 67.89 (1'-C), 72.39 (2'-C), 171.00 (C=O) ppm.

*Ethyl-2-(1,2-epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)ethanoat (2b; C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>)*

Aus 2.7 g **1b** (14 mmol) erhält man 2.5 g (81%) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 74.5°C/1.2 torr; GC (Ultra 1, 120°C isotherm): 96%;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.4462; IR (Film):  $\nu = 1745$  (C=O), 1150 (C-O) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 212$  (16, M<sup>+</sup>), 197 (16, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 179 (8, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>O), 155 (8, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O), 139 (100, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.79/0.87 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.04 (m, 2H, 4' -CH<sub>2</sub>), 1.08 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.11 (t, 3H,  $^3J = 7.0$  Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 2.36/2.63 (d/d, 1H/1H,  $^2J = 16.1$  Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 4.00 (q, 2H,  $^3J = 7.0$  Hz, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 10.56 (2'-CH<sub>3</sub>), 13.94 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.04/23.73 (3'-CH<sub>3</sub>), 28.46 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.21 (4'-CH<sub>2</sub>), 36.45 (2-CH<sub>2</sub>), 40.76 (3'-C), 60.32 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 67.41 (1'-C), 71.76 (2'-C), 169.92 (C=O) ppm.

*n-Propyl-2-(1,2-epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)ethanoat (2c; C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>)*

Aus 2.9 g **1c** (14 mmol) erhält man 2.8 g (81%) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 83.5°C/0.8 torr; GC ( $\beta$ -Cyclodextrin, Temperaturprogramm): 93%;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.4450; IR (Film):  $\nu = 1730$  (C=O), 1125 (C-O) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 226$  (6, M<sup>+</sup>), 211 (7, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 168 (4, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 150 (7, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>O, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 139 (100, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.90 (t, 3H,  $^3J = 7.3$  Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.99/1.19 (s/s, 3H/3H, 3' -CH<sub>3</sub>), 1.20 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 2.48/2.76 (d/d, 1H/1H,  $^2J = 15.9$  Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, 2H,  $^3J = 6.8$  Hz, O-CH<sub>2</sub>) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 10.80 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 11.26 (2'-CH<sub>3</sub>), 22.40/24.43 (3'-CH<sub>3</sub>), 22.73 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 29.15 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.86 (4'-CH<sub>2</sub>), 37.12 (2-CH<sub>2</sub>), 41.45 (3'-C), 66.74 (O-CH<sub>2</sub>), 68.14 (1'-C), 72.55 (2'-C), 170.78 (C=O) ppm.

*n-Butyl-2-(1,2-epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)ethanoat (2d; C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>)*

Aus 3.1 g **1d** (14 mmol) erhält man 2.9 g (85%) farblose Flüssigkeit.

GC (Ultra 1, 150°C isotherm): 97%;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.4449; IR (Film):  $\nu = 1740$  (C=O), 1180, 1125 (C-O) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 240$  (26, M<sup>+</sup>), 224 (13, M<sup>+</sup>-O), 198 (1, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 184 (3, M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 167 (9, M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O), 139 (100, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.89 (t, 3H,  $^3J = 7.2$  Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.91/1.00 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.21 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.57 (m, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 2.49/2.77 (d/d, 1H/1H,  $^2J = 16$  Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 4.07 (t, 2H,  $^3J = 6.7$  Hz, O-CH<sub>2</sub>) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 11.28 (2'-CH<sub>3</sub>), 14.10 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 19.56 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.75/24.44 (3'-CH<sub>3</sub>), 29.18 (5'-CH<sub>2</sub>), 31.08 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 34.88 (4'-CH<sub>2</sub>), 37.17 (2-CH<sub>2</sub>), 41.47 (3'-C), 65.06 (O-CH<sub>2</sub>), 68.18 (1'-C), 72.61 (2'-C), 170.83 (C=O) ppm.

*2-(1,2-Epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)acetonitril (2e; C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO)*

Aus 2.1 g **1e** (14 mmol) erhält man 1.7 g (63%) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 69.5°C/0.75 torr; GC (Carbowax 20M, 120°C isotherm): 86%;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1.4539; IR (Film):  $\nu = 2265$  (C $\equiv$ N), 1120 (C-O-C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 165$  (1, M<sup>+</sup>), 150 (8, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 123 (3, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -HCN), 108 (20, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-O-CN), 43 (100);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.95/1.05 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.92 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 2.61/2.79 (d/d, 1H/1H,  $^2J = 17.2$  Hz, 2-CH<sub>2</sub>) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 10.42 (2'-CH<sub>3</sub>), 20.36 (2-CH<sub>2</sub>), 22.12/24.14 (3'-CH<sub>3</sub>), 28.21 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.17 (4'-CH<sub>2</sub>), 41.06 (3'-C), 66.37 (1'-C), 72.51 (2'-C), 116.35 (CN) ppm.

2-(1,2-Epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)ethyl-1-methoxymethylether (**2f**; C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>)

Aus 2.8 g **1f** (14 mmol) erhält man 3.0 g (89%) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 57.5°C/0.25 torr; GC (Ultra 1, 120°C isotherm): 88%;  $n_D^{20}$ : 1.4474; IR (Film):  $\nu = 1145, 1105, 1045$  (C–O–C), cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 214$  (1, M<sup>+</sup>), 199 (4, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 181 (1, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>O), 169 (10, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>C=OCH<sub>3</sub>), 153 (12, M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 139 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.75/0.89 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.07 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.08 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 1.77 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 3.21 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.53 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1-CH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 11.03 (2'-CH<sub>3</sub>), 22.59/24.40 (3'-CH<sub>3</sub>), 28.75 (5'-CH<sub>2</sub>), 31.17 (2-CH<sub>2</sub>), 34.82 (4'-CH<sub>2</sub>), 41.12 (3'-C), 55.48 (O-CH<sub>3</sub>), 65.02 (1-CH<sub>2</sub>), 69.75 (1'-C), 72.50 (2'-C), 96.80 (O-CH<sub>2</sub>-O) ppm.

5-Hydroxy-1,8,8-trimethyl-2-oxabicyclo[3.3.0]octan-3-on (**3**; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>)

25 mmol Epoxy- $\beta$ -campholensäureester **2a** oder **2b** werden in 25 cm<sup>3</sup> abs. Ether gelöst. Das Gemisch wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf -40°C abgekühlt und tropfenweise mit 4.0 g Bortrifluoridetherat (28 mmol) versetzt. Danach wird das Kältebad entfernt, die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 4.4 g (ca. 90%) farblosen Feststoff.

Fp.: 143–145°C (Cyclohexan); GC (Ultra 1, 100°C isotherm): 95%; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu = 3460$  (OH), 1760 (C=O), 1060 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 184$  (1, M<sup>+</sup>), 169 (1, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 167 (17, M<sup>+</sup>-OH), 156 (2, M<sup>+</sup>-CO), 151 (1, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>O), 141 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -CO); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 1.00/1.08 (s/s, 3H/3H, 8-CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 3H, 1-CH<sub>3</sub>), 1.59 (m, 2H, 7-CH<sub>2</sub>), 2.01 (breit, 1H, OH), 2.08 (m, 2H, 6-CH<sub>2</sub>), 2.75/2.87 (d/dd, 1H/1H, <sup>2</sup>J = 17.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4-CH<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 14.85 (1-CH<sub>3</sub>), 22.75/23.65 (8-CH<sub>3</sub>), 36.83 (7-CH<sub>2</sub>), 40.19 (6-CH<sub>2</sub>), 44.63 (8-C), 44.66 (4-CH<sub>2</sub>), 83.83 (5-C), 98.84 (1-C), 173.52 (C–O) ppm.

2-(1-Hydroxy-2,2,3-trimethylcyclopent-3-enyl)acetonitril (**4**; C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO)

und 2-(1-Hydroxy-3,3-dimethyl-2-methylencyclopentyl)acetonitril (**5**; C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO)

4.8 g  $\beta$ -Campholensäurenitrilepoxid (**2e**, 25 mmol) werden in 30 cm<sup>3</sup> abs. Ether gelöst und auf -10°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 4 g Bortrifluoridetherat (28 mmol) zugetropft. Anschließend wird noch eine Stunde am Rückfluß erwärmt und nach dem Abkühlen mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es werden 3.4 g (70%) farbloses Öl erhalten.

GC (Carbowax 20M, 120°C isotherm): 68%; **4**, 24% **5**; IR (Film):  $\nu = 3480$  (OH), 2270 (CN), 1660 (C=C), 1075 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 165$  (43, M<sup>+</sup>), 150 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 122 (22, M<sup>+</sup>-OH, -CN), 108 (61, M<sup>+</sup>-OH, -CH<sub>2</sub>CN); **4** <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, neben **5**): 0.86/0.99 (s/s, 3H/3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, 3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 2.45 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 2H, 2-CH<sub>2</sub>), 5.22 (s, 1H, 4'-CH), ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, neben **5**): 13.39 (3'-CH<sub>3</sub>), 19.51/21.91 (2'-CH<sub>3</sub>), 25.89 (2-CH<sub>2</sub>), 43.76 (5'-CH<sub>2</sub>), 51.42 (2'-C), 82.16 (1'-C), 118.90 (CN), 119.77 (4'-CH), 147.38 (3'-C) ppm; **5**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, neben **4**): 0.92/1.05 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.94 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 2.26 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 2.51 (s, 2H, 2-CH<sub>2</sub>), 4.81/4.82 (2s, 2H, 2'-CH<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR: (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>, neben **4**): 21.72/25.26 (3'-CH<sub>3</sub>), 26.04/27.70 (5'-CH<sub>2</sub>/2-CH<sub>2</sub>), 34.95 (4'-CH<sub>2</sub>), 49.18 (3'-C), 81.72 (1'-C), 106.43 (2'-CH<sub>2</sub>), 118.75 (2'-C), 118.90 (CN) ppm.

*Allgemeine Vorschrift zur Epoxidumlagerung mit Triisobutylaluminium*

25 mmol des entsprechenden Epoxides werden in 75 cm<sup>3</sup> abs. *n*-Hexan gelöst. Unter N<sub>2</sub> und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wird das Gemisch auf Rückflußtemperatur erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 30 cm<sup>3</sup> 1 M (Toluol) TIBA-Lösung (30 mmol) unter Rühren so zugespritzt, daß der Rückfluß nicht zu stark wird. Es wird dann noch weitere 30 min am Rückfluß erhitzt und anschließend das Gemisch auf –10°C abgekühlt. Nach vorsichtigem Zutropfen von 10 cm<sup>3</sup> Ethanol wird bei der gleichen Temperatur mit 50 cm<sup>3</sup> 10%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Man läßt die Reaktionsmischung nunmehr auf Raumtemperatur erwärmen, verdünnt mit 50 cm<sup>3</sup> ges. NaCl-Lösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige zweimal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit H<sub>2</sub>O nachgewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan:Essigester = 8:2) getrennt.

*(E)- und (Z)-2-(2-Hydroxy-2,3,3-trimethylcyclopentyliden)methylethanoat*  
(**6a**; C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> und **7a**; C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>)

Aus 5.0 g **2a** (14 mmol) erhält man 3.9 g (78%) (davon 71% **6a** und 29% **7a**) farblose Flüssigkeit.

MS: *m/z* = 198 (2, M<sup>+</sup>), 183 (4, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 165 (15, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -H<sub>2</sub>O), 151 (9, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>4</sub>O), 139 (19, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 110 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); (*E*)-Isomer **6a**: GC (Carbowax 20 M, 120°C isotherm): 87%; **4**, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4908; IR (Film):  $\nu$  = 3480 (OH), 1710 (C=O), 1645 (C=C), 1200 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.86/0.87 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.58 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 2.01 (s, 1H, OH), 2.80 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 3.64 (s, 3H, O–CH<sub>3</sub>), 5.92 (s, 1H, 2-CH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 22.38/22.85/22.99 (2'-CH<sub>3</sub>/3'-CH<sub>3</sub>), 27.50 (5'-CH<sub>2</sub>), 36.09 (4'-CH<sub>2</sub>), 43.63 (3'-C), 51.30 (O–CH<sub>3</sub>), 82.95 (2'-C), 112.13 (2-CH), 167.91 (1'-C), 173.56 (C=O) ppm; (*Z*)-Isomer **7a**: GC (Ultra 1, 25 m, 120°C isotherm), 95%; IR (Film):  $\nu$  = 3430 (OH), 1695 (C=O), 1645 (C=O), 1215 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.90/0.96 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.50 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 2.51 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 3.65 (s, 3H, O–CH<sub>3</sub>), 5.71 (t, 1H, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz, 2-CH), 5.97 (s, 1H, OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR: (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 22.42/23.41/23.87 (2'-CH<sub>3</sub>/3'-CH<sub>3</sub>), 30.62 (5'-CH<sub>2</sub>), 35.68 (4'-CH<sub>2</sub>), 45.39 (3'-C), 52.07 (O–CH<sub>3</sub>), 82.18 (2'-C), 113.19 (2-CH), 168.87 (1'-C), 177.75 (C=O) ppm.

*(E)- und (Z)-2-(2-Hydroxy-2,3,3-trimethylcyclopentyliden)ethylethanoat*  
(**6b**; C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> und **7b**; C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>)

Aus 5.3 g **2b** (25 mmol) erhält man 3.9 g (74%) (davon 79% **6b** und 21% **7b**) farblose Flüssigkeit.

GC (Ultra 1, 120°C isotherm): 65%; **6b**, 17% **7b**; MS: *m/z* = 212 (14, M<sup>+</sup>), 194 (21, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 179 (14, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, -CH<sub>3</sub>), 166 (45, M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), 110 (100, M<sup>+</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O); (*E*)-Isomer **6b**: Kp.: 96°C/0.35 torr, Fp.: 48–50°C; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3600 (OH), 1705 (C=O), 1655 (C=C), 1200 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.92/0.93 (s, 3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.21 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.29 (t, 3H, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>), 1.57/1.70 (m/m, 1H/1H, 4'-CH<sub>2</sub>), 2.75/2.89 (m/m, 1H/1H, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.16 (q, 2H, <sup>2</sup>*J* = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 5.97 (t, 1H, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz, 2-CH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 14.77 (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>), 22.36/22.95/23.03 (2'-CH<sub>3</sub>/3'-CH<sub>3</sub>), 27.56 (5'-CH<sub>2</sub>), 36.19 (4'-CH<sub>2</sub>), 43.72 (3'-C), 60.19 (CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 83.23 (2'-C), 112.77 (2-CH), 167.50 (1'-C), 173.01 (C=O) ppm; (*Z*)-Isomer **7b**: IR (Film):  $\nu$  = 3450 (OH), 1695 (C=O), 1160 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.97/1.03 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.28 (t, 3H, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 2.45/2.59 (m/m, 1H/1H, 5'-CH<sub>2</sub>), 4.17 (q, 2H, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 5.78 (t, 1H, <sup>4</sup>*J* = 2.2 Hz, 2-CH), 6.13 (s, 1H, OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR: (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 13.72 (CH<sub>3</sub>–CH<sub>2</sub>), 21.61/22.60/23.07 (2'-CH<sub>3</sub>/3'-CH<sub>3</sub>), 29.76 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.88 (4'-CH<sub>2</sub>), 42.85 (3'-C), 60.30 (CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 81.38 (2'-C), 112.85 (2-CH), 167.70 (1'-C), 176.55 (C=O) ppm.

*(E)*-2-(2-Hydroxy-2,3,3-trimethylcyclopentyliden)acetonitril (**8**; C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO)

Aus 4.1 g **2e** (25 mmol) erhält man 2.7 g (67%) farblose Flüssigkeit.

GC (Carbowax 20 M, 130°C isotherm): 66%; **8**, neben 17% einheitlichem Nebenprodukt (nicht identifiziert); Kp.: 116.5°C/1 torr; Fp.: 6°C (Subl.); IR (Film):  $\nu = 3470$  (OH), 2220 (CN), 1645 (C=C), 1110 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 165$  (14, M<sup>+</sup>), 150 (10, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 122 (18, M<sup>+</sup>-CN, -OH), 109 (100, M<sup>+</sup>-CN, -CH<sub>2</sub>O); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 0.89/0.92 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.64 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 1H, OH), 2.65 (m, 2H, 5'-CH<sub>2</sub>), 5.45 (t, 1H, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 2-CH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 22.52/22.82/22.89 (2'-CH<sub>3</sub>/3'-CH<sub>3</sub>), 27.20 (5'-CH<sub>2</sub>), 35.26 (4'-CH<sub>2</sub>), 44.37 (3'-C), 82.74 (2'-C), 92.20 (2-CH), 117.43 (CN), 178.44 (1'-C) ppm.

2-(2-Hydroxy-2,3,3-trimethylcyclopentyliden)ethanol (**9**; C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>) und2-(1-2-Epoxy-2,3,3-trimethylcyclopentyl)ethanol (**10**; C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>)

5.3 g  $\beta$ -Campholensäuremethylesterepoxid (**2a**, 25 mmol) werden in 75 cm<sup>3</sup> abs. Ether gelöst und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sowie unter N<sub>2</sub> auf -10°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden binnen einer Stunde 100 cm<sup>3</sup> 1 M (*n*-Hexan) DIBAH-Lösung (0.1 mmol) zugetropft. Danach wird noch eine Stunde bei 0 bis 20°C gerührt, anschließend wird bei Raumtemperatur langsam mit 150 cm<sup>3</sup> 10%iger Essigsäure hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wäßrige zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen und mit H<sub>2</sub>O nachgewaschen. Danach wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wird so lange im Kühlschrank aufbewahrt, bis **9** als weißer Feststoff abgeschieden wird und durch Filtration abgetrennt werden kann. Es werden 1.9 g farbloser Feststoff und 1.3 g (74%) farblose Flüssigkeit (davon 60% **9** und 40% **10**) erhalten.

**9**: Fp.: 140–146°C; IR (KBr):  $\nu = 3360$  (OH) cm<sup>-1</sup>, MS:  $m/z = 172$  (3, M<sup>+</sup>), 154 (3, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 139 (10, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, -CH<sub>3</sub>), 115 (40, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>, -CH=C=OH), 85 (100); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>): 0.70/0.89 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 0.94 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.21 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>/5'-CH<sub>2</sub>), 1.34/1.59 (m/m, 1H/1H, 2-CH<sub>2</sub>), 1.62 (m, 1H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 1H, 5'-CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 1H, 1'-CH), 3.46/3.57 (m/m, 1H/1H, 1-CH<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\delta$ , DMSO-d<sub>6</sub>): 20.85 (2'-CH<sub>3</sub>), 22.86/27.36 (3'-CH<sub>3</sub>), 27.96 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.62 (2-CH<sub>2</sub>), 38.68 (4'-CH<sub>2</sub>), 44.08 (1'-CH), 46.79 (3'-C), 60.08 (1-CH<sub>2</sub>), 82.55 (2'-C) ppm; **10**: IR (Film):  $\nu = 3410$  (OH), 1050 (C–O–C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 170$  (6, M<sup>+</sup>), 152 (11, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 137 (21, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, -CH<sub>3</sub>), 100 (94, M<sup>+</sup>-CO, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 43 (100); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , Aceton-d<sub>6</sub>): 0.89/0.98 (s/s, 3H/3H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.16 (m, 2H, 4'-CH<sub>2</sub>), 1.17 (s, 3H, 2'-CH<sub>3</sub>), 1.78 (m, 4H, 2-CH<sub>2</sub>, 5'-CH<sub>2</sub>), 3.69 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1-CH<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , Aceton-d<sub>6</sub>): 11.54 (2'-CH<sub>3</sub>), 23.16/24.75 (3'-CH<sub>3</sub>), 29.50 (5'-CH<sub>2</sub>), 34.73 (4'-CH<sub>2</sub>), 35.68 (2-CH<sub>2</sub>), 41.83 (3'-C), 60.06 (1-CH<sub>2</sub>), 70.55 (1'-C), 72.66 (2'-C) ppm.

*Allgemeine Vorschrift zur Oxidation mit Kaliumpermanganat*

0.05 mol  $\beta$ -Campholensäureester werden in 100 cm<sup>3</sup> des entsprechenden Alkohols (**1a**: Methanol, **1b**: Ethanol) gelöst. Dazu gibt man 250 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 16 g KMnO<sub>4</sub> (0.1 mol) sowie 10 g MgSO<sub>4</sub>. Dabei tritt eine schwach exotherme Reaktion ein. Man rührt 5 h bei Raumtemperatur und erhitzt das Gemisch anschließend 3 h am Rückfluß. Nach dem Abkühlen filtriert man das entstandene MnO<sub>2</sub> ab und wäscht den Feststoff dreimal mit dem entsprechenden Alkohol. Das Filtrat wird unter starkem Rühren erneut mit 16 g KMnO<sub>4</sub> (0.1 mol) und 10 g MgSO<sub>4</sub> versetzt und bei Raumtemperatur ca. 60 h gerührt und anschließend erneut 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man das MnO<sub>2</sub> ab und wäscht mit Alkohol. Das Filtrat wird mit Ether extrahiert, mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird in einer Kugelrohrdestillationsapparatur oder säulenchromatographisch (Laufmittel: Cyclohexan:Essigester = 9:1) gereinigt.

*2,3,3-Trimethyl-6-oxocyclohex-1-encarbonsäuremethylester (11a; C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>)*

Aus 7.5 g **1a** (50 mmol) erhält man 4.0 g (40%) farblosen Feststoff.

Fp.: 61.0–61.5°C (Cyclohexan); GC (Ultra 1, 180°C isotherm): 90%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp.: 127–128.5°C (Methanol); IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu = 1730$  (C=O), 1665 (O=C–C=C), 1620 (C=C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 196$  (63, M<sup>+</sup>), 181 (9, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 165 (100, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>O), 137 (97, M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 1.13 (s, 6H, 3'-CH<sub>3</sub>), 1.80 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 4-CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.43 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 5-CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 3H, O-CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 17.77 (2-CH<sub>3</sub>), 26.62 (3-CH<sub>3</sub>), 34.45 (4-CH<sub>3</sub>), 37.10 (5-CH<sub>2</sub>), 42.34 (3-C), 52.60 (O-CH<sub>3</sub>), 133.11 (2-C), 166.23/168.29 (1-C/O-C=O), 195.28 (6-C=O) ppm.

*2,3,3-Trimethyl-6-oxo-cyclohex-1-encarbonsäureethylester (11b; C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>)*

Aus 9.7 g **1b** (50 mmol) erhält man 4.9 g (46%) farblose Flüssigkeit.

Kp.: 125°C/0.3 torr; GC (Ultra 1, 180°C isotherm): 80–89%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp.: 147–149°C (Ethanol); IR (Film):  $\nu = 1740$  (C=O), 1670 (O=C–C=C) cm<sup>-1</sup>; MS:  $m/z = 210$  (51, M<sup>+</sup>), 165 (100, M<sup>+</sup>-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 1.19 (s, 6H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.25 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.86 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4-CH<sub>2</sub>), 1.89 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.48 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 5-CH<sub>2</sub>), 4.27 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 14.64 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 17.56 (2-CH<sub>3</sub>), 26.63 (3-CH<sub>3</sub>), 34.48 (4-CH<sub>2</sub>), 37.10 (5-CH<sub>2</sub>), 42.36 (3-C), 61.65 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 133.11 (2-C), 165.65 (O-C=O), 167.88 (1-C), 195.29 (6-C=O) ppm.

## Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] Schulze K, Wyßuwa K, Trauer H, Habermann A-K (1993) *J prakt Chem* **335**: 537
- [2] Schulze K, Habermann A-K, Uhlig H, Weber L, Kempe R (1993) *Liebigs Ann Chem* **987**
- [3] Prehn C, Sprung I, Anhalt K, Schulze K (1998) *Monatsh Chem* **129**: 89
- [4] Brunke EJ, Klein K (1978) *DOS* 2827957; (1980) *CA* **93**: 137899
- [5] Wahren U, Sprung I, Schulze K (1998) Posterpräsentation, 11. Vortragstagung ORCHEM 98, Bad Nauheim, 10.–12. 9. 1998
- [6] Schulze K, Habermann A-K, Uhlig H, Wyßuwa K, Himmelreich U (1993) *J prakt Chem* **335**: 363
- [7] Sprung I, Anhalt K, Schulze K (1999) *Monatsh Chem* **130**: 341
- [8] Tiemann F (1897) *Ber Dtsch Chem Ges* **30**: 242
- [9] Buchmann ER, Sargent H (1942) *J Org Chem* **7**: 140, 146
- [10] Nobilec E, Aniol M, Wawrzenczyk C (1994) *Tetrahedron* **50**: 10339
- [11] Winterfeldt E (1975) *Synthesis* 617
- [12] Tiemann F (1895) *Ber Dtsch Chem Ges* **28**: 1079; *ibid* (1896) **29**: 2612

*Received October 27, 1998. Accepted (revised) January 12, 1999*