

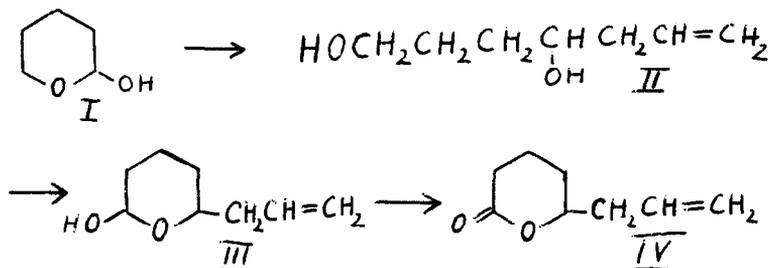
### SYNTHESE DES 9-OXA-BICYCLO-[3.3.1]-NONANONS-(3)

F. Bohlmann, H. J. Schulz und J. Riemann

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

(Received 4 May 1964)

Das aus Dihydropyran durch Hydratisierung leicht zugängliche Halb-acetal I<sup>1</sup> reagiert glatt mit Grignard-Verbindungen unter Bildung der entsprechenden Diöle. Mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid erhält man so das Diol II in 98 proz. Ausbeute.



Die Oxydation von II mit einem Äquivalent Chromsäure gibt überraschenderweise als Hauptprodukt das Halbacetal III, dessen Struktur sich aus der Oxydation zu IV ergibt. Die Umsetzung von III mit 90 proz. Ameisensäure bei 40° führt zu einem Ameisensäureester, der nach Hydrolyse in 60 proz. Ausbeute einen sekundären Alkohol liefert. Nach Chromsäure-Oxydation erhält man ein kristallines Keton, Schmp. 93-94°, in einer Ausbeute von 76 %.

<sup>1</sup> G. F. Woods, Org. Synth. 27, 43 [1947]

$[C_8H_{10}O_2$  (138.2) Ber. C 69.60 H 7.25 Gef. C 69.42 H 7.38]

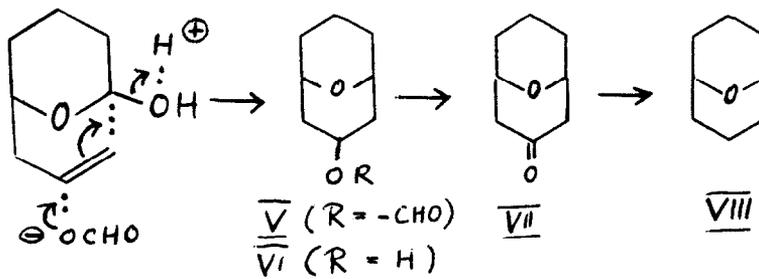
IR-Spektrum: 1730, 1295, 1235, 1195, 1105, 1070, 1035, 940, 855, 840/cm

Die Struktur des Ketons (VII) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum<sup>2</sup>.

Neben einem Multiplett bei 8,3 $\tau$  (6), das den drei nachbarständigen  $CH_2$ -Gruppen im Sechsring entspricht, erkennt man ein Dublett bei 7,8 ( $J=15$ ) (2) und ein Doppeldublett bei 7,3 ( $J=15$  und 7) (2), die den axial- bzw. äquatorial-ständigen Wasserstoffen neben der Ketogruppe zugeordnet werden müssen. Auf Grund der vorhandenen Winkel tritt die Kopplung mit den Protonen an der Sauerstoffbrücke, die ein Multiplett bei 5,6 (2) zeigen, nur bei den äquatorialen Wasserstoffen neben der Ketogruppe auf.

Erwartungsgemäss erhält man aus dem Keton über das Thio-ketal mit Raney-Nickel den Grundkörper VIII, dessen NMR-Spektrum bei 100 MHz nur drei Multipletts aufweist. Die 6 axialen Protonen geben ein Multiplett bei 8,4 $\tau$  und die 6 äquatorialen bei 8,0 $\tau$ , während die beiden Wasserstoffe an der O-Brücke ein Signal bei 6,17 $\tau$  zeigen.

Der Reaktionsverlauf entspricht einer innermolekularen Prins-Reaktion und dürfte wie folgt zu formulieren sein:



<sup>2</sup>

Gemessen im Varian DP 60 in  $CCl_4$  mit TMS als innerem Standard; in Klammern Kopplungskonstanten in Hz. sowie die elektronisch integrierten Protonenzahlen.