

## FRAGMENTIERUNGSREAKTIONEN AN CARBONYLVERBINDUNGEN MIT $\beta$ -STÄNDIGEN ELEKTRONEGATIVEN SUBSTITUENTEN—XVII

### *p*-TOLUOLSULFONSÄUREESTER VON 2,6,6-TRIS- HYDROXYMETHYL-2-METHYL-, 2,2,6,6-TETRAKIS-HYDROXYMETHYL- UND 2-HYDROXYMETHYL-2-METHOXYMETHYL-CYCLOHEXANON<sup>4</sup>

F. NERDEL, D. FRANK, W. METASCH<sup>1</sup>, K. GERNER<sup>2</sup> und H. MARSCHALL  
Aus der Technischen Universität Berlin, Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Received in Germany 29 September 1969; Received in the UK for publication 30 October 1969)

**Zusammenfassung**—2,2,6,6-Tetrakis(*p*-toluolsulfonyloxymethyl)cyclohexanon (1) liefert bei der Solvolyse in wässrig-alkoholischer Natronlauge als Hauptprodukte die 1-Alkoxyethyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäuren-(1) **3a–8a** und 2-[2-Alkoxyethylcyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäuren **9a–14a**; in *t*-Butanol wird überwiegend, in Dioxan ausschliesslich 1-Hydroxyethyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäure-(1) (**2a**) erhalten.

1-Methoxyethyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (**3c**) wird zu den stereoisomeren 1-Methoxyethyl-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylestern (**21**) hydriert und deren Struktur durch Vergleichssynthese bewiesen. 2-[2-Methoxyethylcyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure-methylester (**9b**) wird in den 3-[2-Methoxyethylcyclopenten-(1)-yl-(1)]-propylmethyl-äther (**28**) überführt und dieser ausgehend vom Cyclopentanone synthetisiert.

Bei der Umsetzung von 2-Methyl-2,6,6-tris(*p*-toluolsulfonyloxymethyl)cyclohexanon (**37**) mit wässrig-methanolischer Natronlauge werden 1-Methyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[2-Methylcyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure und 1-Methyl-5-methoxyethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (**41**) als Hauptprodukte isoliert.

Zu Vergleichszwecken wird 2-Methoxyethyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon (**46**) solvolysiert und ein Gemisch (77%) aus 1-Methoxyethyl-bicyclo[3.1.1]- (**47**) und 1-Methoxyethyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**48**) sowie 4% 6-Methoxyethyl-hepten-(6)-säure (**49**) erhalten.

**Abstract**—Treatment of 2,2,6,6-tetrakis(*p*-toluenesulfonyloxymethyl) cyclohexanone (1) with aqueous alcoholic sodium hydroxide yields 1-alkoxyethyl-3-methylenecyclohexane-1-carboxylic acids **3a–8a** and 2-[2-alkoxyethylcyclopent-1-en-1-yl] propionic acids **9a–14a** as major products; 1-hydroxyethyl-3-methylenecyclohexane-1-carboxylic acid (**2a**) is formed predominantly with *t*-butyl alcohol, while with dioxan **2a** is the only product.

Hydrogenation of ethyl 1-methoxyethyl-3-methylenecyclohexane-1-carboxylate (**3c**) affords the stereoisomeric ethyl 1-methoxyethyl-3-methylcyclohexane-1-carboxylates (**21**); their structure has been established by independent synthesis. Methyl 2-[2-methoxyethylcyclopent-1-en-1-yl] propionate (**9b**) is converted to 3-[2-methoxyethylcyclopent-1-en-1-yl] propyl methyl ether (**28**). **28** is prepared from cyclopentanone.

1-Methyl-3-methylenecyclohexane-1-carboxylic acid, 2-[2-methylcyclopent-1-en-1-yl] propionic acid, and 1-methyl-5-methoxyethylbicyclo[3.1.1]heptan-6-one (**41**) are obtained as major products from the reaction of 2-methyl-2,6,6-tris(*p*-toluenesulfonyloxymethyl)cyclohexanone (**37**) with aqueous methanolic sodium hydroxide.

2-Methoxyethyl-2-*p*-toluenesulfonyloxymethylcyclohexanone (**46**) is solvolysed for comparison; a mixture (77% yield) of 1-methoxyethylbicyclo[3.1.1]- (**47**) and 1-methoxyethyl-bicyclo[3.2.0]heptan-6-one (**48**), and 4% of 6-methoxyethyl-hept-6-enoic acid (**49**) respectively results.

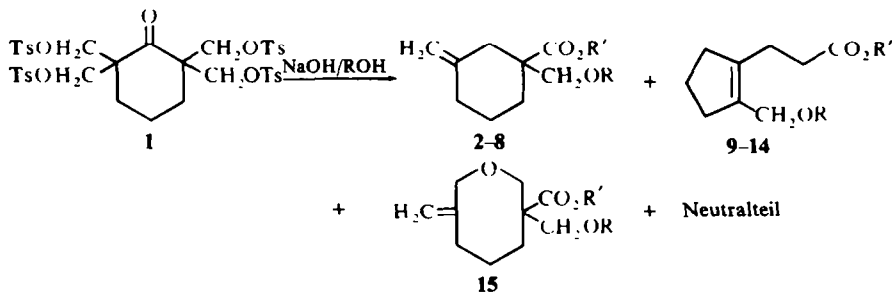
IN DER IV und V Mitteil.<sup>5</sup> berichteten wir über die Solvolyse von 2-Alkyl-2-tosyloxy-methyl-cyclohexanon, die als Hauptprodukte Bicyclo [3.1.1]- bzw. -[3.2.0]- hepta-

non-(6) lieferte. Eine bereits länger zurückliegende Beobachtung<sup>6</sup> schien wegen der leichteren Darstellbarkeit der Ausgangsverbindungen eine einfachere Möglichkeit zu bieten, zu substituierten Bicyclo [3.1.1] heptanon-(6) bzw. eventuell sogar zum unsubstituierten Grundkörper zu gelangen. Bei der alkalischen Solvolyse des 2,6-Dimethyl-2,6-bis-[tosyloxymethyl]-cyclohexanons erhielten wir nämlich als Hauptprodukte 1,5-Dimethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (30%) sowie den entsprechenden Alkohol (30%). Offenbar erfolgte hier zunächst die Abspaltung einer Sulfonylgruppe, anschliessend Retro-Ketolspaltung und danach intramolekulare Alkylierung. Diese Retroketolspaltung sollte bei den Tosylaten  $\alpha, \alpha'$ -perhydroxymethylierter Cyclohexanone unter Umständen zum Verlust aller nicht zum Ringschluss benötigten Hydroxymethylgruppen führen können. Daher stellten wir 2,6,6,-Tris-tosyloxymethyl-2-methyl- (37) und 2,2,6,6,-Tetrakis-tosyloxymethyl-cyclohexanon (1) her und setzten diese mit wässrig-alkoholischer Natronlauge um.<sup>4</sup> Eine direkte Fragmentierung durch Angriff eines Hydroxylions an der Carbonylgruppe trat nicht ein, in beiden Fällen sind die Hauptreaktionsprodukte dennoch Carbonsäuren, die aus einer Fragmentierung sekundärer Zwischenprodukte stammen.

*Umsetzung von 2,2,6,6-Tetrakis-[tosyloxymethyl]-cyclohexanon (1) mit wässrig-alkoholischer Natronlauge*

Cyclohexanon wurde in wässriger calciumoxidhaltiger Lösung mit Formaldehyd umgesetzt und das erhaltene 2,2,6,6-Tetrakis-[hydroxymethyl]-cyclohexanon anschliessend mit Tosylchlorid in Pyridin zu 1 verestert.<sup>2, 7</sup>

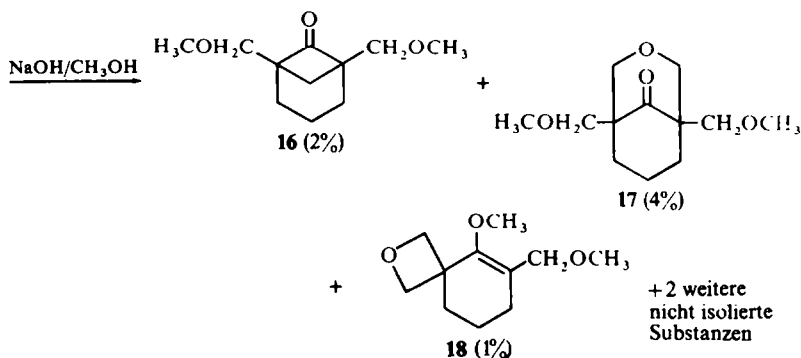
Jeweils 0.1 Mol 1 wurden mit 20 Mol Wasser und 5 Mol Alkohol (Methanol, Äthanol, n-, i-Propanol, n-, sec-, t-Butanol) bzw. Dioxan sowie 0.6 Mol Natriumhydroxid unter Rückfluss erhitzt.



	R	R'
2	H	a H
3, 9	CH <sub>3</sub>	b CH <sub>3</sub>
4, 10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	c C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
5, 11, 15	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	d n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
6, 12	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	e CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
7, 13	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	f n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
8, 14	CH-CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	g CH-CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Die entstehenden Neutralstoffe sind Nebenprodukte (3–10%), daher wurde jeweils nur ihre Gesamtausbeute bestimmt. Ein Ansatz wurde jedoch unter leicht variierten Reaktionsbedingungen durchgeführt und der hier erhaltene Neutralteil präparativ

gaschromatographisch getrennt. Dabei wurden neben 2 nicht identifizierten Verbindungen 2 bicyclische Ketone 1,3-Bis-methoxymethylbicyclo[3.1.1]heptanon- (6) (**16**), 1,5-Bis-methoxymethyl-3-oxa-bicyclo[3.3.1]nonanon-(6) (**17**) und ein Spiroenoläther **18\*** isoliert.



Das Rohsäuregemisch bestand bei allen Solvolysen aus 4 verschiedenen Säuren in wechselnder Zusammensetzung. Bei der Reaktion in wenig verzweigten Alkoholen traten die 1-Alkoxyethyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäuren-(1) **3a–7a** und die 2-[2-Alkoxyethylcyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäuren **9a–13a** als Hauptprodukte auf (Mengenverhältnis etwa 2 : 1).

Mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigungsgrad des eingesetzten Alkohols wächst die Menge der immer isolierten 1-Hydroxyethyl-3-methylen-cyclohexan-carbonsäure-(1) (**2a**); aus -Butanol und Dioxan konnte nur diese Säure rein isoliert werden. In allen Ansätzen trat zu 1–5% die 3-Alkoxyethyl-7-methylen-1-oxa-cyclooctan-carbonsäure-(3) auf, die jedoch wegen ihrer geringen Menge nur in einem Fall (**15a**) isoliert werden konnte, in allen anderen Fällen jedoch gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

Verbindungen **2a–8a**, **9a–14a** wurden mit Diazo-methan bzw. -äthan verestert. Für spektroskopische Untersuchungen wurde das Säuregemisch ausserdem mit O-Alkyl-N,N'-di-cyclohexyl-isoharnstoff<sup>9, 10</sup> in THF zu den n-, i-Propyl-, sowie n- und sec-Butyl-estern umgesetzt.

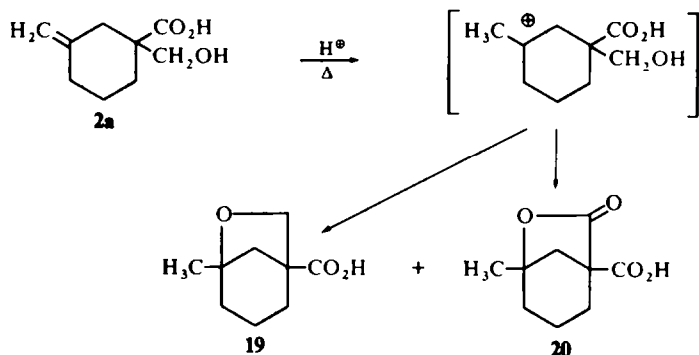
Nach der Destillation und Veresterung der aus Dioxan isolierten Säure **2a** wurden bei der anschliessenden gaschromatographischen Reinigung ein Tetrahydrofuran-derivat **19** und ein  $\gamma$ -Lacton **20** isoliert. Die Bildung von Tetrahydrofuranen aus  $\gamma,\delta$ -ungesättigten, offenkettigen Alkoholen, allerdings unter Katalyse starker Säuren, ist bekannt.<sup>11, 12</sup>

Bei **2a** sind durch die primäre Anwesenheit eines Ringes die sterischen Verhältnisse weitaus günstiger, so dass offenbar die Autokatalyse der schwachen organischen Säure bei Temp. bis ca. 150° zur Bildung von **19** ausreicht. Die konkurrierende  $\gamma$ -Lactonbildung  $\rightarrow$  **20**, die bei Verbindungen ähnlicher Struktur auch von anderen Autoren beobachtet wurde,<sup>13, 14</sup> läuft nur in etwas geringerem Masse ab.

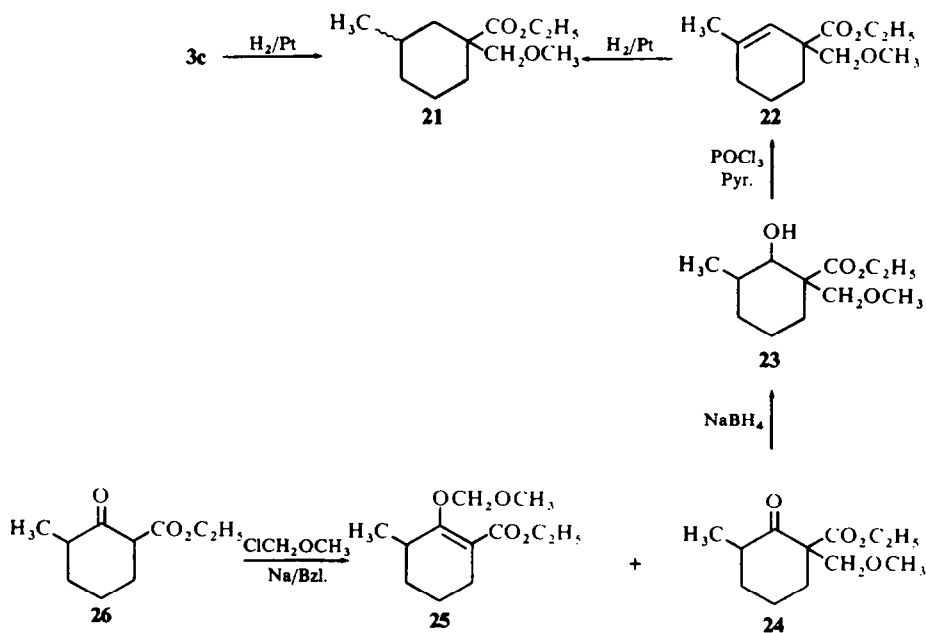
Lactone traten, in geringerer Menge, auch nach Destillation der Säuren **3a–8a** auf. Jedoch wurde nur das Lacton der 3-Hydroxy-3-methyl-1-methoxymethyl-cyclo-

\* Die Bildung von **18** entsprechenden Enoläthern ist von uns bei Aldehyden bereits beobachtet worden (vgl. III. Mittel.<sup>9</sup>)

hexancarbonsäure-(1) (aus **3a**) isoliert, da die Sekundärreaktionen dieser Säuren nicht im Zusammenhang mit den Solvolyse-ergebnissen stehen. Dieses Lacton beweist jedoch die Lage der exocyclischen Doppelbindung am Cyclohexanring. Die neu auftretende Methylgruppe (s τ 8·58) ist im NMR-Spektrum klar erkennbar, und das IR-Spektrum zeigt die  $\gamma$ -Lacton-Carbonylfrequenz bei 1763/cm.



Zum endgültigen Strukturbeweis wurde jedoch eine Vergleichssynthese der durch Hydrierung von **3c** entstehenden stereoisomeren 1-Methoxymethyl-3-methyl-cyclohexancarbonsäure-(1)-äthylester (**21**) durchgeführt.



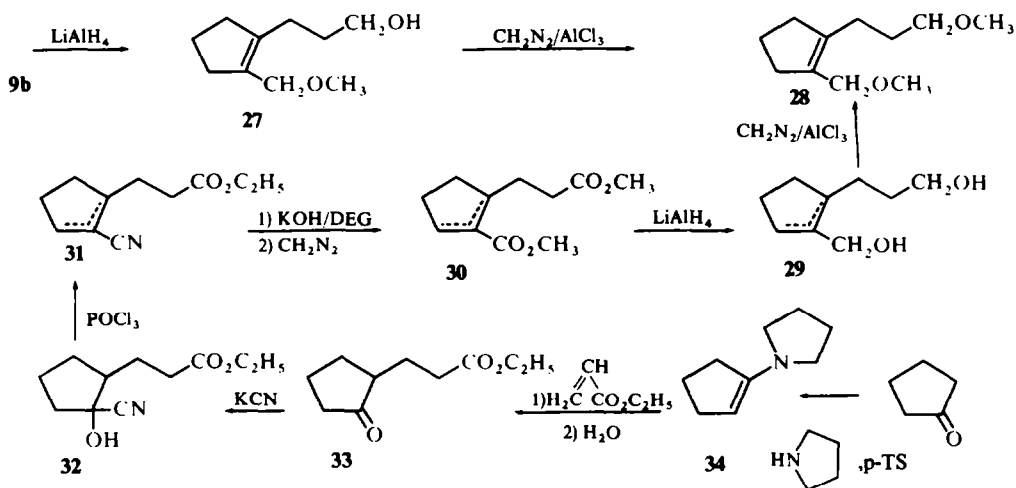
6-Methyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (**26**) wurde mit Natrium in Benzol in das Enolat übergeführt und mit Chlordimethyläther alkyliert. Dabei wurde überwiegend (43%) das O-Alkylierungsprodukt **25** und nur zu 17% der gewünschte Ester **24** erhalten. Nach Hydrolyse mit verd. HCl konnte **24** destillativ abgetrennt werden und

wurde anschliessend mit  $\text{NaBH}_4$  zum Alkohol **23** reduziert. Wasserabspaltung  $\rightarrow$  **22** mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin und anschliessende Hydrierung lieferte ein Isomerengemisch **21**, das durch präparative Gaschromatographie getrennt wurde und dessen NMR- und IR-Daten mit dem ebenfalls gaschromatographisch getrenntem Hydrierungsprodukt von **3e** identisch waren.

Die Struktur der Säuren bzw. Ester **9–14** wurde sowohl durch die NMR-, IR- und Raman-Daten als auch durch eine Vergleichssynthese gesichert.

Die Methylengruppe zwischen Doppelbindung und Äthersauerstoff zeigt bei den verschiedenen Estern ein relativ breites Singulett zwischen 6.04 und 6.13  $\tau$ . Zwischen 7.4 und 8.5  $\tau$  tritt das Multipllett der übrigen 10 Methylenprotonen auf, wobei der Teil zwischen 7.4 und 7.9  $\tau$  8 Protonen entspricht, der zweite Teil für 2 Protonen ist demnach der Methylengruppe im Ring zuzuordnen, die nicht neben der Doppelbindung steht. Im IR-Spektrum treten die für Ester charakteristischen Carbonyl- bzw. C-O-Valenzfrequenzen bei 1732–1740 bzw. 1168–1177/cm auf. Das vom 2-[2-Äthoxymethylcyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure-methylester (**10b**) aufgenommene Ramanspektrum zeigt eine starke Bande bei 1672/cm und beweist damit neben den NMR-Daten die tetrasubstituierte Doppelbindung.

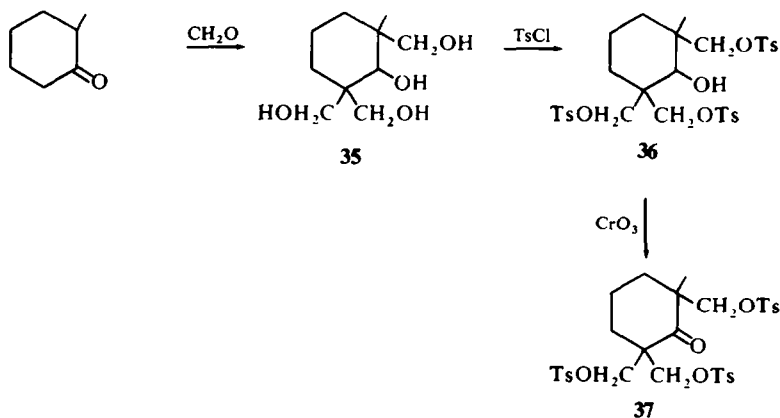
Der durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von **9b**  $\rightarrow$  **27** und anschliessende Verätherung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{AlCl}_3$  dargestellte Diäther **28** wurde folgendermassen synthetisiert:



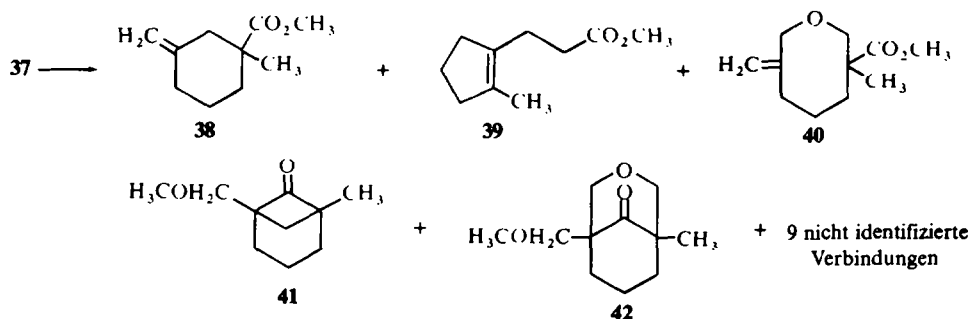
Cyclopentanon-pyrrolidinenamin (**34**) wurde mit Acrylsäureäthylester zum Cyclopentanon-propionsäureester (**33**) ungesetzt,<sup>15</sup> das durch Cyanhydrinsynthese  $\rightarrow$  **32**, anschliessende Wasserabspaltung  $\rightarrow$  **31**, alkalische Verseifung des Nitrils und erneute Veresterung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  erhaltene Estergemisch **30** (tetrasubstituierte: trisubstituierte Doppelbindung 70:30 nach NMR) wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Diol **29** reduziert, dieses mit  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{AlCl}_3$  veräthert und das Gemisch durch präparative Gaschromatographie getrennt. Der dabei als Hauptprodukt isolierte Diäther war mit dem aus **9b** dargestellten nach NMR, IR und analyt. GC völlig identisch.

*Umsetzung von 2,6,6-Tris-[tosyloxymethyl]-2-methylcyclohexanon mit wässrig-methanolischer Natronlauge*

2-Methylcyclohexanon lässt sich nicht direkt mit 3 Mol Formaldehyd zur Tris-hydroxymethylverbindung aldolisieren, hierbei wird einerseits ein Gemisch aus niederen Kondensaten erhalten, andererseits bereits teilweise die Ketogruppe reduziert. Daher wurde überschüssiger Formaldehyd eingesetzt und das erhaltene 2,6,6-Tris-(hydroxymethyl)-2-methyl-cyclohexanol (**35**) anschliessend säulenchromatographisch gereinigt. Tosylierung und Chromsäureoxidation lieferte das gewünschte **37**.



Bei der Solvolyse von **37** mit wässrig-methanolischer Natronlauge wurden nach üblicher Aufarbeitung durch präparative Gaschromatographie des Neutralanteils bzw. des sauren Anteils nach Umsetzung mit Diazomethan 2 bicyclische Ketone **41** und **42** sowie 3 Ester **38**, **39** und **40** isoliert. Die Struktur dieser Produkte wurde anhand der IR- und NMR-Daten gesichert, da aus den Solvolysen von **1** genügend Vergleichsverbindungen vorhanden waren.

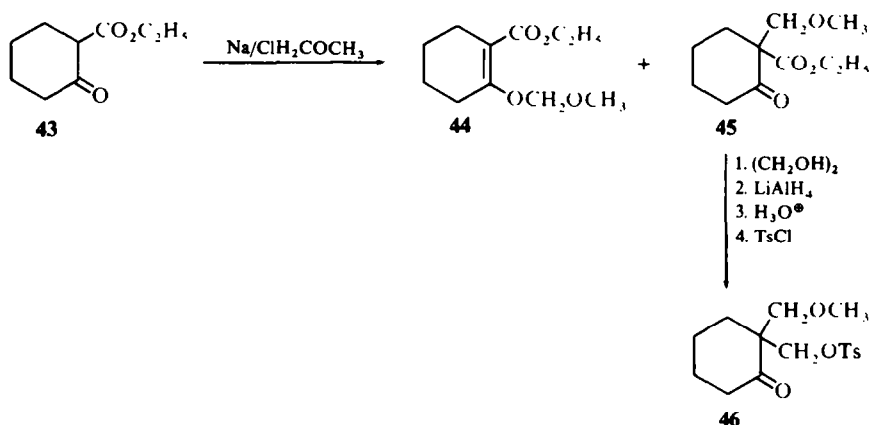


*Darstellung und Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-2-methoxymethyl-cyclohexanon*

Um ein mit **16** und **41** vergleichbares Bicyclo[3.1.1]heptanon zu erhalten, sollte 2-Tosyloxymethyl-2-methoxymethyl-cyclohexanon (**46**) dargestellt und solvolysiert werden. 2-Äthoxycarbonyl-cyclohexanon wurde nach Böhme und Kreitz<sup>16</sup>. \* in

\* Der von den Autoren angegebene Brechungsindex  $n_D^{20}$  1.4677 entspricht einem **44/45**-Gemisch. Reiner **45** zeigt  $n_D^{20}$  1.4582, während reiner **44**  $n_D^{20}$  1.4773 zeigt.

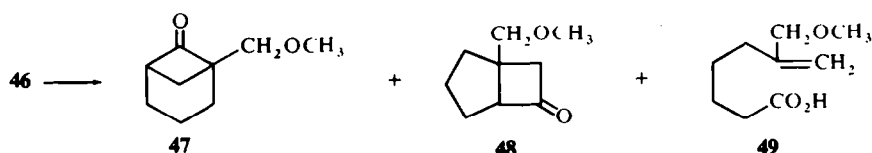
Toluol mit Natrium in das Enolat übergeführt und mit Chlordimethyläther umgesetzt. Wie bei der analogen Umsetzung mit **26** wurde auch hier in 43 Proz. Ausbeute ein Gemisch aus dem gewünschten Ketoester **45** (11 %) und dem O-Alkylierungsprodukt **44** (32 %) isoliert, das durch fraktionierte Destillation bzw. unter Verzicht auf **44** durch saure Hydrolyse\* gereinigt wurde.



Ketalisierung von **45**,  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion, saure Hydrolyse des Ketals und Tosylierung lieferte das gewünschte **46**.

Bei der Solvolyse mit wässrig-methanolischer Natronlauge wurde aus **46** zu 77 % ein Gemisch (1 : 1) aus 1-Methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]- (**47**) und 1-Methoxymethyl-bicyclo[3.2.0]-heptanon-(6) (**48**) isoliert.

NMR- und IR-Daten von **47** stimmen mit denjenigen von **16** und **41** weitgehend überein. Die durch Fragmentierung gebildete



7-Methoxy-6-methylen-heptansäure (**49**) konnte nur in 4 Proz. Ausbeute isoliert werden. Dagegen wurde **49** bei der analogen Solvolyse des aus **46** durch Umsetzung mit Natriumjodid in Methyl-äthylketon erhaltenen 2-Jodmethyl-2-methoxymethyl-cyclohexanon in 60 Proz. Ausbeute erhalten. Ähnliche Beobachtungen machten wir auch beim Übergang vom 2-Tosyloxymethyl-2-methyl-cyclohexanon<sup>5a</sup> zum 2-Jodmethyl-2-methyl-cyclohexanon, während ersteres zu maximal 78 % das 1-Methyl-bicycloheptanongemisch und zu 11 % 6-Methylenheptansäure liefert, wurde aus letzterem nur 13 % Ketongemisch, dagegen 52 % Säure isoliert.

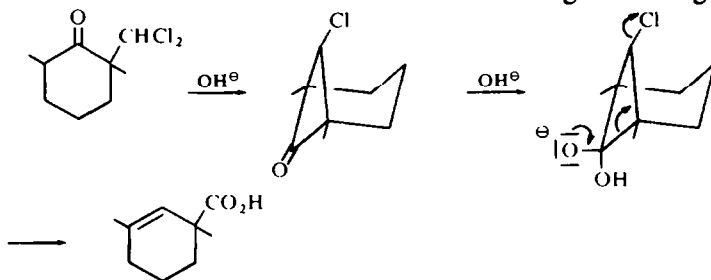
\* Der regenerierte **43** muss destillativ quantitativ abgetrennt werden, da sonst bei der Tosylierung das instabile 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanon als Nebenprodukt anfällt; das Tosylatgemisch besteht dann aus einem schwarzen Öl, aus dem sich das gewünschte **46** auch durch Chromatographie nicht mehr isolieren lässt.

### Zum Mechanismus der Solvolysen

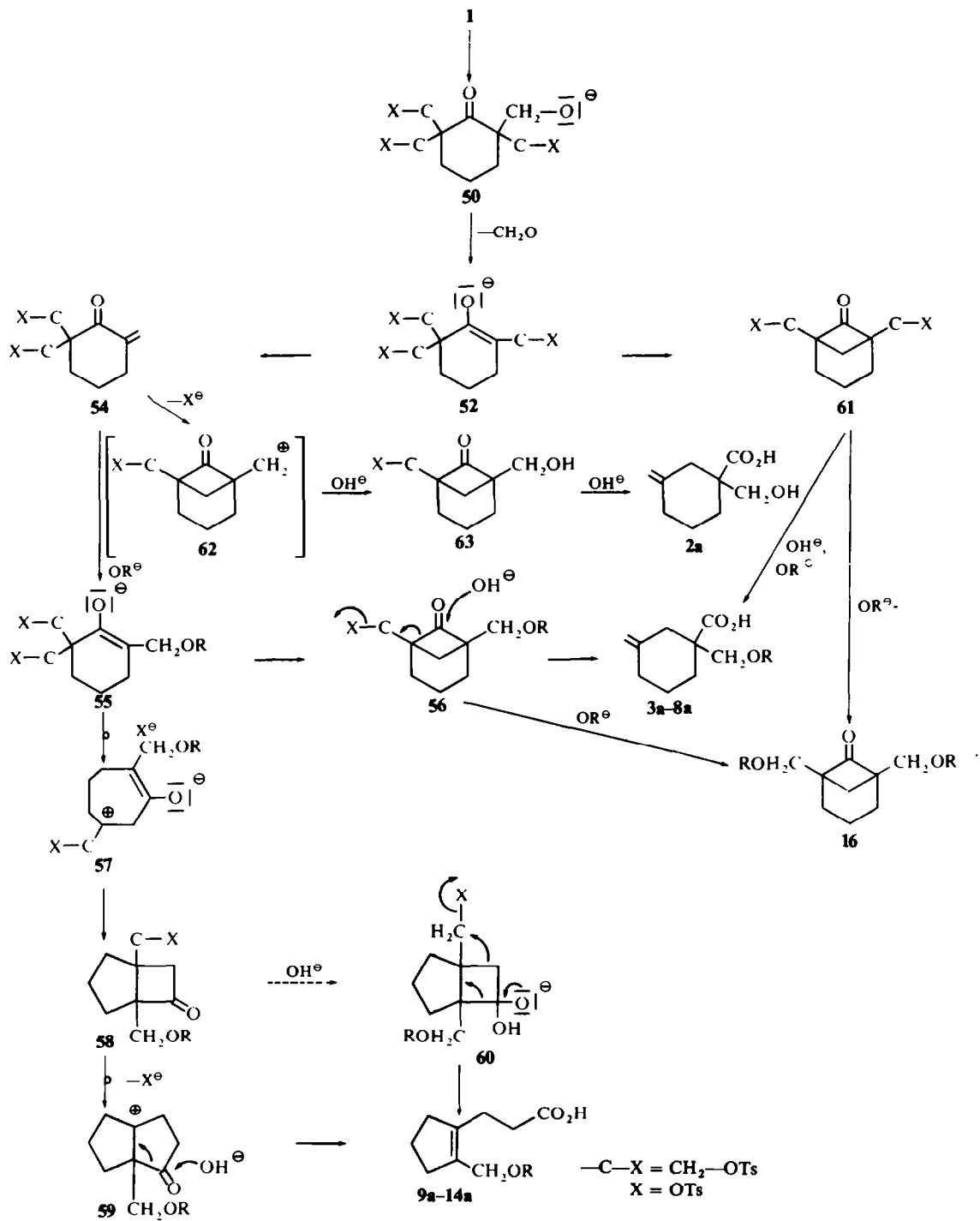
Als einleitender Schritt bei der Solvolyse von **1** bzw. **37** kommt nur eine C—O- bzw. O—S-Spaltung einer Tosylatgruppe in Frage, da Eliminierungs- bzw. intramolekulare Alkylierungsreaktionen wegen der Abwesenheit eines zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen Protons ausgeschlossen sind und die Fragmentierung durch die starke sterische Abschirmung der Carbonylgruppe unmöglich gemacht wird. Ein Angriff auf die Tosylatgruppe mit C—O-Spaltung nach  $S_{N2}$  kann ausgeschlossen werden, weil bei der Solvolyse des 2-Tosyloxymethyl-2,6-dimethyl-cyclohexanons<sup>5a</sup> keinerlei Substitutionsprodukte (2-Methoxymethyl- bzw. 2-Hydroxymethyl-2,6-dimethyl-cyclohexanon oder ein Folgeprodukt des letzteren: 2,6-Dimethylcyclohexanon) gefunden wurden. Ein in einer  $S_{N1}$ -Reaktion durch C—O-Spaltung entstehendes Neopentylkation sollte jedoch bevorzugt umlagern. Derartige Umlagerungsprodukte konnten jedoch nicht gefunden werden. Daher nehmen wir die Spaltung einer O—S-Bindung  $\rightarrow$  **50** bzw. **51a** und **b** an, die früher bereits von anderen Autoren<sup>17</sup> in Erwägung gezogen wurde. Retroaldolspaltung führt zu **52** und **53a** und **b**, den Zwischenstufen für die bei den Solvolysen isolierten Hauptprodukte **2–14**, **38**, **39** und **41**. **52** kann nun leicht Toluolsulfonsäure eliminieren; das entstandene Vinylketon **54** kann Alkohol addieren  $\rightarrow$  **55**. Diese Addition verläuft nur mit primären Alkoholen gut, während tertiäre im allgemeinen nicht reagieren.<sup>18</sup> **55** kann mit dem Enolat des bereits von uns untersuchten 2-Tosyloxymethyl-2,6-dimethylcyclohexanon verglichen werden. Wie Wiberg<sup>19</sup> erstmals zeigte, können derartige Enolate nach Austritt des Tosylatanions entweder intramolekular alkyliert werden, in diesem Fall  $\rightarrow$  **56** oder nach Neopentylumlagerung  $\rightarrow$  **57** ein weiteres bicyclisches System  $\rightarrow$  **58** liefern. **58** kann nach Abspaltung eines Tosylatanions offensichtlich unter erneuter Neopentylumlagerung weiter reagieren; das dabei entstehende kationische Zwischenprodukt **59** liefert dann nach dem "klassischen" Fragmentierungs-Schema die Säuren **9a–14a**. Ebensogut könnte dieser Reaktionsablauf als synchroner Mechanismus mit einer primären Addition eines Hydroxylanions an das Carbonyl-C formuliert werden. Dabei würde das von uns aufgrund kinetischer Messungen<sup>20</sup> postulierte Zwischenprodukt **60** entstehen, dessen Zerfall ebenfalls zu **9a–14a** führt. Unseres Wissens tritt demnach hier erstmals die Fragmentierung eines Ketons ein, das nicht in  $\beta$ -sondern in  $\gamma$ -Stellung einen elektronegativen Substituenten besitzt und bei dem erst durch die Lösung einer C—C-Bindung das erforderliche Kation gebildet wird.

Durch Fragmentierung des bicyclischen Tosyloxymethylketons **56** werden die Säuren **3–8a** erhalten.

Die Solvolyse eines vergleichbaren bicyclischen Ketons, des 7-Chlor-1,5-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-(6), lieferte 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3), jedoch wurde diese Reaktion von den Autoren<sup>21</sup> nicht als Fragmentierung bezeichnet.

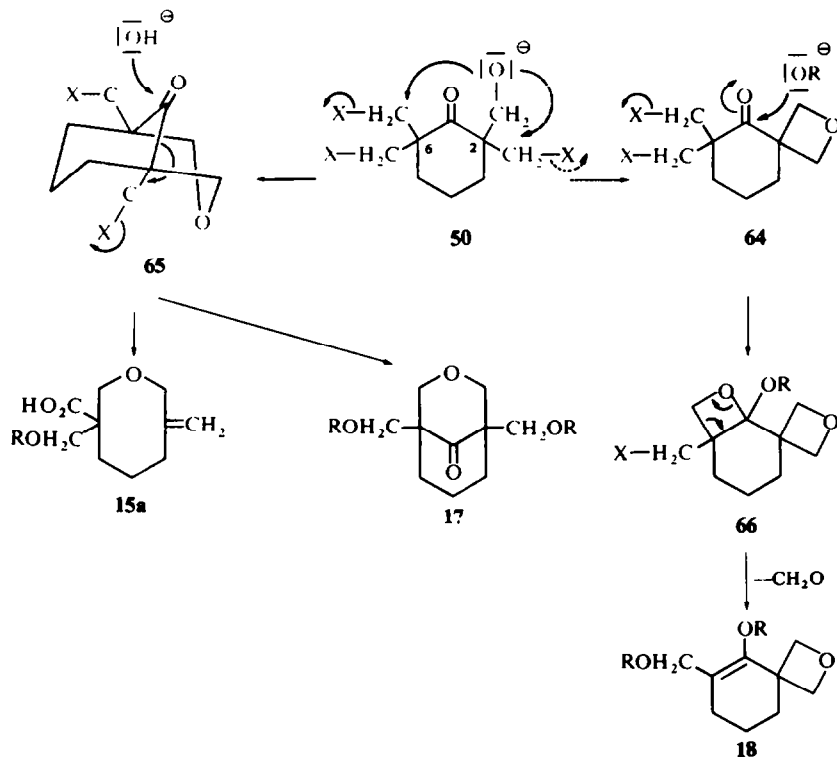






In Wasser-Dioxan bzw. —t-Butanol kann ein **54** → **55** entsprechender Schritt nicht stattfinden, statt dessen tritt hier eine Konkurrenzreaktion in den Vordergrund, die als elektrophiler Angriff des positivierten C-Atoms einer Tosyloxymethylgruppe an der polarisierten exocyclischen Methylengruppe betrachtet werden kann. Nach Austritt des Tosylatrestes würde formal das Kation **62** entstehen, dessen Ladung jedoch sofort durch ein Hydroxylion kompensiert wird. Die Bildung von bicyclischen Alkoholen aus Sulfonsäureestern unter Beteiligung einer Doppelbindung ist an einer Reihe von Beispielen untersucht worden.<sup>22</sup> Das bicyclische Hydroxyketon **63** kann nun zur Säure **2a** fragmentieren. Für die Zwischenprodukte **62** bzw. **63** spricht, dass in Wasser-Dioxan keine 2-[2-Hydroxymethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure gefunden wird. Neben der Eliminierung von Toluolsulfonsäure → **54** kann durch intramolekulare Alkylierung aus **52** auch das Keton **61** entstehen. Analog **56** kann nun Fragmentierung und Verätherung zu **3-8a** eintreten oder eine Tosyloxymethylgruppe wird zuerst veräthert → **56** und anschliessend tritt Fragmentierung ein.

Der Angriff von Alkoxyionen auf **56** bzw. **61** kann auch direkt zu dem als Nebenprodukt isolierten Keton **16** führen. Die Bildung der anderen Nebenprodukte lässt sich am besten ausgehend von der Zwischenstufe **50** erklären. Dieses Alkoholatanion kann eine der bisher unangegriffenen Tosylatgruppen am C<sub>2</sub> bzw. C<sub>6</sub> innermolekular substituieren → **64** bzw. **65**.

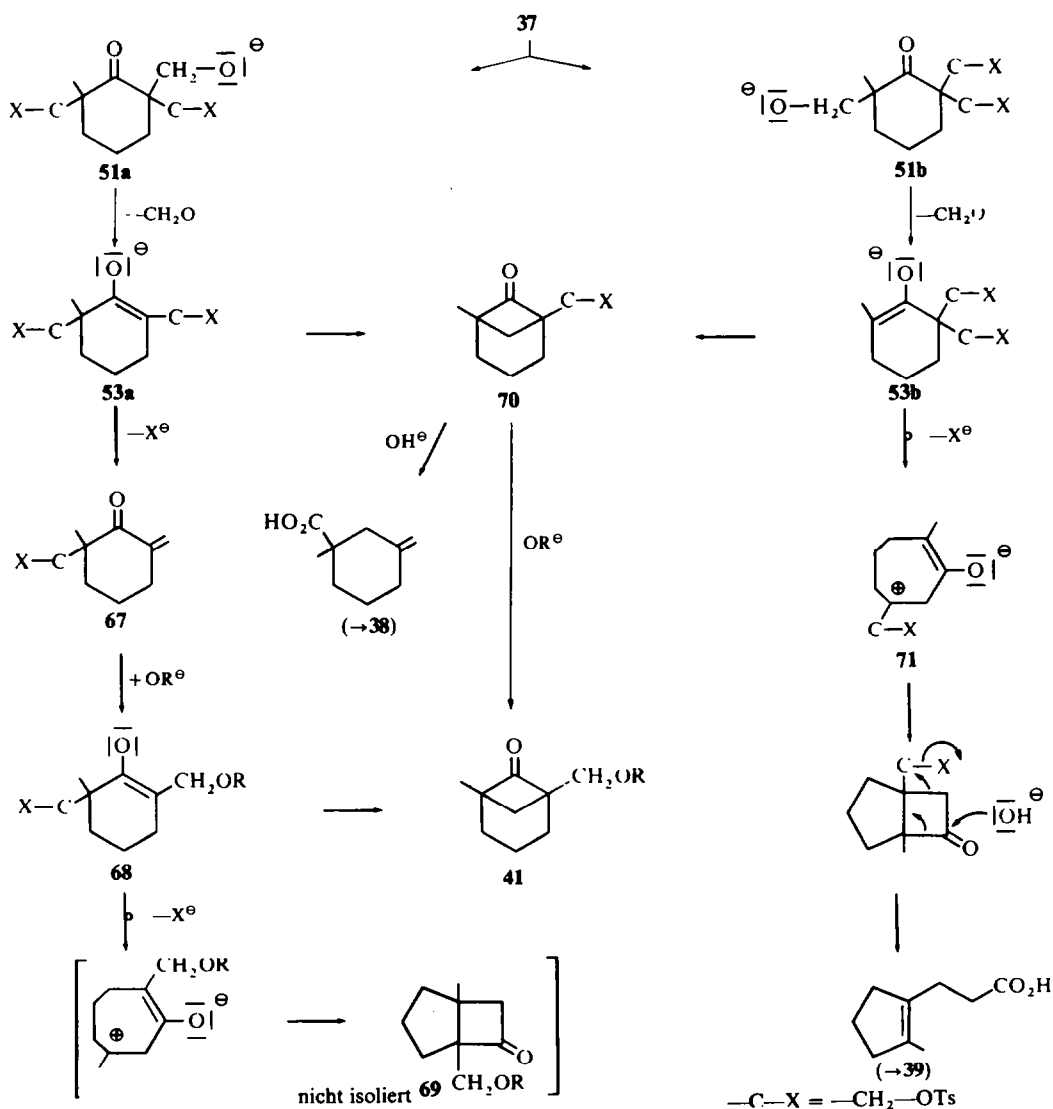


**65** kann nun zu **17** veräthert werden oder aber nach Angriff eines Hydroxylions fragmentieren → **15a**.

Wie wir bereits bei den Solvolysen p-substituierter Benzol-sulfonsäureester des

2-Hydroxymethyl-2-äthyl-butanal-(1)<sup>8</sup> und beim 3-*p*-Tosyloxy-2,2-dimethyl-1-phenylpropanon-(1)<sup>23</sup> feststellten, können in einer Konkurrenzreaktion Oxetane bzw. deren Folgeprodukte, die Enoläther, entstehen. Diesen Weg beschreitet offensichtlich die Verbindung **64**; das intermediäre Vierringacetal **66** spaltet unter den Solvolysbedingungen Formaldehyd ab und liefert den Enoläther **18**.

Die Produkte, die bei der wässrig-methanolischen Solvolyse von **37** erhalten wurden, lassen sich durch ähnliche Zwischenstufen erklären wie bei 1. Da **37** asymmetrisch gebaut ist, treten nach der O—S-Spaltung einer Tosylatgruppe 2 Typen, **51a** und **b**, auf. Retroaldolspaltung liefert dann **53a** und **b**. **53a** ergibt nach Abspaltung von Toluolsulfonsäure das **54** entsprechende Vinylketon **67**, das Methanol addieren kann  $\rightarrow$  **68**. Dieses Enolat kann zu **41** oder durch Umlagerung zu **69** führen. **69** wurde zwar aus dem Neutralteil nicht isoliert, jedoch kann seine Anwesenheit nicht mit Sicherheit



ausgeschlossen werden. Das **55** entsprechende Enolat **53b** kann keine Toluolsulfonsäure eliminieren, intramolekulare Alkylierung kann jedoch, wie auch von **53a** aus, das **56** entsprechende bicyclische Keton **70** liefern, das analog zu **38** bzw. **41** weiter reagiert.

Über die gleichen Stufen, die bereits für den Übergang von **55** → **9a** formuliert wurden, entsteht durch Neopentylumlagerung von **53b** → **71** die Säure **39**. **40** und **42** werden aus **51a** bzw. **b** analog **15** bzw. **17** gebildet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mettler-Gerät FP 1 bestimmt. Badtemp. bei Kugelrohrdestillationen sind mit KR gekennzeichnet worden. Alle Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen: IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 225 bzw. 257, NMR-Spektren mit dem Varian A-60 (wenn nicht anders angegeben), TMS als innerer Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Varian M-66 (70 eV) aufgenommen.

Für die präparativen gaschromatographischen Trennungen (PGC) wurde ein Wilkens Autoprep A-700 (WLD,  $20' \times \frac{3}{8}"$  A1-Säule, 200 ccm  $\text{H}_2/\text{Min.}$ ) verwandt. Alle dargestellten Verbindungen wurden, soweit möglich, mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 6-4 (Golaysäulen 11 G 20, SE 30, 11 G 1, Apiezonfett L, 50 m, 2 G 27 Polyphenyläther, 25 m, FID, Trägergas  $\text{N}_2$ ) auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht.

Die Analysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte durch Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Schrader, Institut für Spektrochemie, Dortmund, mit einem Laser-Raman-Gerät (He-Ne-Laser, Anregungslinie  $6328 \cdot 10^{-8}$  cm, Substanzmengen 5-8 mg).

#### Darstellung der Ausgangssubstanzen

**2,2,6,6-Tetrakis-(hydroxymethyl)-cyclohexanon-(1)**. Zu einer Mischung von 98 g (1.0 Mol) Cyclohexanon, 360 g (4.8 Mol) 40 proz. Formalin-Lösung, 100 ccm Wasser und 400 g Eis werden unter Rühren und Eiskühlung 11 g Calciumoxid gegeben und 6 Stdn. weitergerührt. Nach Filtration wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, das Wasser abgezogen, die zurückbleibende gelbe viskose Flüssigkeit in 200 ccm Methanol gelöst, 200 ccm Aceton hinzugefügt und das ausgefallene Calciumformiat und -sulfat abfiltriert. Das Filtrat wird eingedickt, mit 400 ccm Methanol aufgenommen und bei  $-25^\circ$  zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisation aus Methanol werden 99.5 g (46%) erhalten, Schmp.  $141^\circ$  (Lit.<sup>8</sup> Schmp.  $143^\circ$ ).

**2,2,6,6-Tetrakis-[p-toluolsulfonyloxymethyl]-cyclohexanon(1)**. Zu einer Lösung von 172.0 g (0.90 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 200 ccm absol. Pyridin werden unter Rühren und Eiskühlung 44.0 g (0.20 Mol) 2,2,6,6-Tetrakis-[hydroxymethyl]-cyclohexanon gegeben. Nach 5 Stdn. wird mit 400 ccm Eiswasser versetzt, 4 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt, die Extrakte mit Wasser, verd. Schwefelsäure, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausb. 160 g (97%) vom Schmp.  $143^\circ$  (Äthanol/Aceton) (Lit.<sup>8</sup> Schmp.  $137-138^\circ$ ); IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1700, 1595, 1360, 1185, 1175, 970/cm; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4  $\text{CH}_2\text{OTs}$  AB-System  $\tau$  6.01, 6.18 ( $J_{AB} = 10$  Hz), Ringprotonen m 8.04-8.45 (6 H).

**2,6,6-Tris-(hydroxymethyl)-2-methyl-cyclohexanol-(1) (35)**. Zu 44.0 g (0.4 Mol) 2-Methyl-cyclohexanon, 800 ccm Wasser und 150 g (2.0 Mol) 40 proz. Formalin-Lösung werden unter Rühren 20 g Calciumoxid gegeben. Nach 2 Tagen wird mit 1 ccm Ameisensäure angesäuert, das Wasser abgezogen, 700 ccm Methanol zugesetzt, Calciumformiat abfiltriert, das Filtrat mit 600 ccm Aceton versetzt, vom entstehenden Niederschlag abfiltriert und die Lösungsmittel abgezogen. Zurück bleiben 51.8 g (64%) hellgelber Sirup. Davon werden 33.0 g in 40 ccm Aceton gelöst und über 600 g Kieselgel chromatographiert (0.15-0.30 mm, Benzol, steigende Mengen Aceton). Ausb.: 22.3 g Sirup (44%), nach mehrtägigem Stehen kristallin, Schmp.  $98-2^\circ$  (Lit.<sup>24</sup> Schmp.  $100^\circ$ ); IR (KBr): 3240 (br), 1040/cm.

**2,6,6-Tris-(p-toluolsulfonyloxymethyl)-2-methyl-cyclohexanol-(1) (36)**. 20.4 g (0.1 Mol) **35** in 150 ccm absol. Pyridin werden portionsweise bei  $20^\circ$  mit 76.0 g (0.4 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid versetzt, nach 12-stdg. Rühren wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb.: 54.0 g (81%) Sirup. ( $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}_3$  (666.8) Ber: C, 55.75; H, 5.69; S, 14.41. Gef: C, 53.38; H, 5.81; S, 13.74%); IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3550, 1595, 1350, 1185, 1170, 1090, 960/cm.

**2,6,6-Tris-(p-toluolsulfonyloxymethyl)-2-methyl-cyclohexanon (37)**. 33.3 g (0.05 Mol) **36** werden in 70 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren in 1 Std. 7 g (0.07 Mol)  $\text{CrO}_3$  in 7 ccm Wasser/7 ccm Eisessig gelöst zugetropfelt, nach 12 Stdn. Rühren wird mit Wasser und viel Äther versetzt, die Säure mit Soda neutralisiert, 5 mal mit Äther extrahiert, die Extrakte neutral gewaschen und getrocknet. Ausb.: 27.8 g (84%) Sirup.

( $C_{31}H_{36}O_{10}S_3$  (664·8) Ber: C, 55·98; H, 5·42; S, 14·48. Gef: C, 55·92; H, 4·94; S, 13·85%); IR ( $CHCl_3$ ): 1690, 1590, 1355, 1180, 1170, 1090, 970/cm; NMR ( $CDCl_3$ ): 2  $-CH_2OTs$  AB-System  $\tau$  5·95, 6·15 ( $J = 7·5$  Hz),  $-CH_2OTs$  AB-System 5·96, 6·27 ( $J = 9$  Hz) Ringprotonen 3  $-CH_2-$  m 8·1–8·5,  $-CH_3$  s 9·02.

#### Vergleichssynthesen

**2-Methoxymethyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon (45).** Zu 114·0 g (0·67 Mol) **43** in 900 ccm absol. Toluol werden unter Rühren und Sieden 15·5 g (0·67 g-At.) Na gegeben, 4 Stdn. erhitzt, abgekühlt, bei 0–10° in 20 Min. 56 g (0·70 Mol) Chlordimethyläther zugetropft, 5 Stdn. bei 0° gerührt und 10 Stdn. unter Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird über eine Vigreux-Kolonne (25 cm) destilliert. Die mittleren Fraktionen vom Sdp.<sub>12</sub> 139–142° bestanden aus **44** und **45** (30·8 g), die letzte Fraktion war reiner 1-Äthoxycarbonyl-cyclohexen-(1-ol-(2)-methoxymethyläther (**44**), Sdp.<sub>12</sub> 142–145°, 32·0 g (22%)  $n_D^{20}$  1·4773. ( $C_{11}H_{18}O_4$  (214·3) Ber: C, 61·67; H, 8·46. Gef: C, 61·05; H, 8·35%); IR: 1715, 1640, 1270, 1240, 1220, 1150, 1140, 1060, 1055/cm; NMR:  $-CH_2O-$  s  $\tau$  5·12,  $-CO_2CH_2-$  q 5·90 ( $J = 7$  Hz),  $-OCH_3$  s 6·59,  $-CH_3$  t 8·73 ( $J = 7$  Hz).

28·2 g **44/45**-Gemisch werden in 30 ccm Äther gelöst und 16 Stdn. mit 30 ccm 10 proz. Salzsäure gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird fraktioniert destilliert. Sdp.<sub>20</sub> 145–147°, 10·0 g (36%); Gesamtausbeute 11%)  $n_D^{20}$  1·4582. ( $C_{11}H_{18}O_4$  (214·3) Ber: C, 61·67; H, 8·46. Gef: C, 61·92; H, 8·61%); IR: 1735, 1705, 1200, 1190, 1095/cm; NMR:  $-CO_2CH_2-$  q  $\tau$  5·83 ( $J = 7$  Hz),  $-CH_2O-$  AB-System 6·33, 6·55 ( $J = 9$  Hz),  $-OCH_3$  s 6·71,  $-CH_3$  t 8·74 ( $J = 7$  Hz).

**2-Methoxymethyl-2-äthoxycarbonyl-cyclohexanon-äthylenketal.** 15·0 g (0·07 Mol) **45** werden in 200 ccm Toluol mit 7 g (0·11 Mol) Äthylenglykol und 200 mg *p*-Toluolsulfonsäure 16 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert. 15·9 g (88%) vom Sdp.<sub>0·5</sub> 95–105° (KR). ( $C_{13}H_{22}O_5$  (258·3) Ber: C, 60·04; H, 8·56. Gef: C, 60·88; H, 8·72%); IR: 1730, 1220, 1090/cm; NMR (HA-100):  $-CO_2CH_2-$  q  $\tau$  5·92 ( $J = 7$  Hz),  $-OCH_2-CH_2-O-$  s 6·20,  $-CH_2O-$  AB-System 6·20, 6·54 ( $J = 8·5$  Hz),  $-OCH_3$  s 6·76,  $-CH_3$  t 8·76 ( $J = 7$  Hz).

**2-Methoxymethyl-2-hydroxymethyl-cyclohexanon.** Zu 1·5 g (0·04 Mol)  $LiAlH_4$  in 50 ccm absol. Äther werden unter Sieden 16·0 g (0·06 Mol) des obigen Ketals in 20 ccm absol. Äther getropft, 1 Std. erwärmt, unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die äther. Phase abgetrennt und die wässr. Lösung 4 mal mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Das nach Abziehen der Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt (12·5 g) wird mit 40 ccm Methanol, 20 ccm Wasser und 0·2 ccm konz. Salzsäure 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung ( $CH_2Cl_2$ -Extraktion) wird destilliert. 9·0 g (84%) vom Sdp.<sub>14</sub> 155–160° (KR). ( $C_9H_{16}O_3$  (172·2) Ber: C, 62·78; H, 9·36. Gef: C, 61·94; H, 9·50%); IR: 3520, 1700, 1100/cm; NMR (HA-100,  $CDCl_3$ ):  $-CH_2O-$  AB-System  $\tau$  6·16, 6·37 ( $J = 10$  Hz),  $-CH_2O-$  AB-System 6·28, 6·60 ( $J = 9$  Hz),  $-OCH_3$  s 6·66,  $-OH$  s 7·3 (breit).

**2-Methoxymethyl-2-*p*-toluolsulfonyloxymethyl-cyclohexanon (46).** 4·0 g (23 m Mol) des obigen Hydroxyketons werden in 3 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung 4·5 g (24 m Mol) *p*-Toluolsulfochlorid zugegeben. Nach 36 Stdn. wird wie üblich aufgearbeitet, 5·0 g (66%) vom Schmp. 61·0° (Benzol/Petroläther). ( $C_{16}H_{22}O_3S$  (326·4) Ber: C, 58·96; H, 6·78; S, 9·81. Gef: C, 58·58; H, 6·67; S, 9·63%); IR (KBr): 1700, 1600, 1360, 1280, 1110, 1100, 982, 970, 855, 660, 550/cm; NMR (HA-100,  $CDCl_3$ ):  $-CH_2OTs$  AB-System  $\tau$  5·70<sub>s</sub>, 5·95<sub>s</sub> ( $J = 10$  Hz),  $-CH_2O-$  AB-System 6·33, 6·63 ( $J = 9·5$  Hz)  $-OCH_3$  s 6·83.

**2,4-Dinitro-phenylhydrazon.** Schmp. 132° aus Dioxan/Wasser. ( $C_{22}H_{26}N_4O_8S$  (506·5) Ber: C, 52·17; H, 5·17; N, 11·06; S, 6·32. Gef: C, 52·63; H, 5·48; N, 9·49; S, 6·10%).

**2-Methoxymethyl-2-äthoxycarbonyl-6-methyl-cyclohexanon (24).** 51·0 g (0·28 Mol) 2-Äthoxycarbonyl-6-methyl-cyclohexanon (aus 2-Methylcyclohexanon und Oxalester analog l.c.<sup>23</sup>) werden in 450 ccm absol. Benzol gelöst, 32 g Natriumäthylat (aus 6·5 g Na und 100 ml Äthanol) hinzugefügt, 20 Min. unter Rückfluss erhitzt, 350 ccm Benzol/Äthanol abdestilliert, 300 ccm Benzol zugesetzt, bei 0–5° 25·0 g (0·31 Mol) Chlordimethyläther zugetropft, 3 Stdn. bei 20° gerührt und 7 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird über eine 25 cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Die Fraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 135–145° (32·5 g, 52%: ca. 30% **24**, 70% **25**) wird in 20 ccm Äther gelöst, mit 20 ccm 10 proz. Salzsäure 16 Stdn. gerührt und wie üblich aufgearbeitet. 10·8 g **24** (33%, Gesamtausbeute 17%) vom Sdp.<sub>12</sub> 140–143°,  $n_D^{20}$  1·4584; IR: 1735, 1710, 1245, 1220, 1110/cm; NMR (HA-100):  $-CO_2CH_2-$  q  $\tau$  5·86 ( $J = 7$  Hz),  $-CH_2O-$  AB-System 6·30, 6·36 ( $J = 9$  Hz),  $-OCH_3$  s 6·71,  $-CH_3$  t 8·75 ( $J = 7$  Hz),  $-CH_3$  d 9·01 ( $J = 6·5$  Hz).

**9-Methoxymethyl-7-methyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenz-pyrazolon-(3).** Durch Erhitzen von 2·3 g **24** mit 2·0 g Hydrazin-Hydrat in 2·5 ccm Diäthylenglykol, 0·4 g Kaliumhydroxid und 1 ccm Wasser; Ausbeute: 0·80 g (41%), Schmp. 133·6° (Äther/Petroläther). ( $C_{10}H_{16}N_2O_2$  (196·3) Ber: C, 61·32; H, 8·23; N, 14·28. Gef: C, 60·92; H, 8·43; N, 14·17%); IR (KBr): 3190, 3070, 1690 br, 1605, 1100, 740/cm; NMR (HA-100,  $CDCl_3$ ):

—NH— s  $\tau$  1.02 (breit), —CH<sub>2</sub>O— AB-System 6.21, 6.34 ( $J = 9$  Hz), —OCH<sub>3</sub> s 6.71, —CH<sub>3</sub> d 8.75 ( $J = 6$  Hz).

1-Äthoxycarbonyl-3-methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-methoxy-methyläther (25). Als letzte Fraktion bei vorstehender Destillation nicht völlig rein erhalten. 4.9 g (8 %) vom Sdp.<sub>12</sub> 145–148°; IR: 1715, 1630, 1275, 1155, 1140, 1070 cm; NMR (HA-100): —CH<sub>2</sub>OC= AB-System  $\tau$  5.12, 5.26 ( $J = 6.5$  Hz), —CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— q 5.91 ( $J = 7$  Hz), OCH<sub>3</sub> s 6.59, —CH<sub>3</sub> t 8.74<sub>3</sub> ( $J = 7$  Hz), —CH<sub>3</sub> d 8.86 ( $J = 7$  Hz).

2-Methoxymethyl-2-äthoxycarbonyl-6-methyl-cyclohexanol (23). 1.8 g 24 werden mit 5 ccm Methanol, 5 ccm 1 proz. Natronlauge und 1 g NaBH<sub>4</sub> 5 Stdn. bei 20° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert. 1.0 g (55 %) vom Sdp.<sub>0.5</sub> 75–80° (KR), nicht völlig rein. (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (230.3) Ber: C, 62.66; H, 9.64. Gef: C, 63.27; H, 9.82 %); IR: 3630, 3500, 1720, 1113/cm.

3-Methoxymethyl-3-äthoxycarbonyl-1-methyl-cyclohexen-(1) (22). 0.9 g 23 in 5 ccm Pyridin werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 1 g POCl<sub>3</sub> versetzt, 20 Stdn. bei 25° und 2 Stdn. bei 75° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert. 0.43 g (56 %) vom Sdp.<sub>0.5</sub> 95–105° (KR), nicht völlig rein; IR: 1730, 1215, 1170, 1115/cm; NMR (HA-100): olefin. H s  $\tau$  4.72 (breit), —CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— q 5.92<sub>3</sub> ( $J = 7$  Hz), —OCH<sub>3</sub> s 6.74<sub>3</sub> (3), —CH<sub>2</sub>O— s 6.76, allyl. —CH<sub>3</sub> s 8.33 (breit), —CH<sub>3</sub> t 8.77 ( $J = 7$  Hz).

#### 1-Methoxymethyl-1-äthoxycarbonyl-3-methyl-cyclohexan (21)

(a) 0.35 g 22 werden in 20 ccm Äthanol an 35 mg PtO<sub>2</sub> 20 Stdn. hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert, 0.31 g (88 %) vom Sdp.<sub>20</sub> 130–135° (KR). (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (214.3) Ber: C, 67.39; H, 10.34. Gef: C, 66.18; H, 10.03 %). Die Isomeren werden durch PGC (30 % SE 30 auf Chromosorb W, 180° Säulentemp.) getrennt. 1. Fraktion, IR: 2940, 2920, 2880, 2860, 1730, 1207, 1147, 1122, 1103, 1028/cm; NMR (HA-100): —CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— q  $\tau$  5.91 ( $J = 7$  Hz), —OCH<sub>3</sub> s 6.76<sub>5</sub>, —CH<sub>2</sub>O— s 6.82, —CH<sub>3</sub> t 8.77 ( $J = 7$  Hz), —CH<sub>3</sub> d 9.13 ( $J = 6$  Hz). 2. Fraktion (Hauptprodukt), IR: 2950, 2920, 2860, 1732, 1227, 1202, 1160, 1110, 1028/cm; NMR (HA-100): —CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— q  $\tau$  5.94 ( $J = 7$  Hz), —CH<sub>2</sub>O— s 6.50, —OCH<sub>3</sub> s 6.75, —CH<sub>3</sub> t 8.78 ( $J = 7$  Hz), —CH<sub>3</sub> d 9.12 ( $J = 6$  Hz).

(b) 306 mg Verbindung 3c werden in 20 ccm Äthanol an 37 mg PtO<sub>2</sub> hydriert. Es wird ein Isomeren-Gemisch erhalten, dessen Komponenten nach PGC sich mit den unter (a) erhaltenen identisch erwiesen. 263 mg (85 %) vom Sdp.<sub>20</sub> 130–135° (KR).

2-[2-Cyano-2-hydroxy-cyclopentyl-(1)]-propionsäureäthylester (32). Zu 20.0 g (0.11 Mol) 2-[Cyclopentan-(2)-yl-(1)]-propionsäureäthylester (dargestellt nach l.c.<sup>15</sup>) (33) und 29.0 g (0.45 Mol) KCN in 150 ccm Äthanol werden bei 0° in 20 Min. 32 ccm Eisessig getropft, 30 Min. bei 0° und 30 Min. bei 50° gerührt, dann 3 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt, die HCN abgezogen, die Mischung mit Wasser verdünnt, 5 mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, neutral gewaschen und getrocknet. Ausb.: 22.5 g (98 %); IR (CHCl<sub>3</sub>): 3350, 2220, 1730/cm.

2-[2-Cyano-cyclopenten-(1 und 2)-yl-(1)]-propionsäureäthylester (1:1-Gemisch) (31). Zu 22.5 g (0.11 Mol) rohem 32 in 100 ccm absol. Pyridin werden unter Eiskühlung 26 g (0.17 Mol) POCl<sub>3</sub> getropft, 12 Stdn. bei 25° und 30 Min. bei 75° gerührt, in eiskalte verd. Salzsäure eingegossen und wie üblich aufgearbeitet. 19.0 g (92 %) vom Sdp.<sub>1</sub> 95–105° (KR); IR: 2220, 1735, 1640, 1185/cm; NMR (CDCl<sub>3</sub>): olefin. H  $\tau$  3.19–3.38, —CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— q 5.80 ( $J = 7$  Hz), —CH<sub>3</sub> t 8.72 ( $J = 7$  Hz). (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.3) Ber: C, 68.31; H, 7.82; N, 7.24. Gef: C, 67.04; H, 7.74; N, 7.01 %).

2-[2-Methoxycarbonyl-cyclopenten-(1 und 2)-yl-(1)]-propionsäuremethylester (30). 18.0 g 31 werden mit 100 ccm Diäthylenglykol, 60 ccm Wasser und 22 g Kaliumhydroxid 55 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Ansäuern wird 7 mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, nach Trocknung und Abziehen des Lösungsmittels wird mit Diazomethan verestert. 9.5 g (48 %) vom Sdp.<sub>1</sub> 100–105° (KR). (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (212.3) Ber: C, 62.25; H, 7.61. Gef: C, 61.68; H, 7.51 %); IR: 1740, 1710, 1640, 1260, 1195, 1115/cm; NMR: olefin. H m  $\tau$  3.12–3.37, —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> s 6.28, —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> s 6.30, —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> s 6.35, —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> s 6.37.

#### 3-[2-Methoxymethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propylmethyläther (28)

(a) Aus 30. Zu 3.2 g 30 in 20 ccm absol. Äther werden bei 0° 1.0 g LiAlH<sub>4</sub> gegeben, nach 16 stdg. Rühren bei 25° wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt, der Äther abkantiert, mit verd. Salzsäure der Niederschlag zersetzt und die Lösung 5 mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach Trocknen und Abziehen der Lösungsmittel wird destilliert. 2.0 g (85 %) 3-[2-Hydroxymethyl-cyclopenten-(1 und 2)-yl-(1)]-propanol-(1) (29) vom Sdp.<sub>0.5</sub> 115–120° (KR). (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (156.3) Ber: C, 69.23; H, 10.31. Gef: C, 69.06; H, 10.34 %); IR (CHCl<sub>3</sub>): 3610, 3400/cm.

Zu 1.9 g 29 in 20 ccm absol. Äther wird mehrmals eine Spatelspitze AlCl<sub>3</sub> gegeben und unterdessen äther. Diazomethan-Lösung bei 0° zugetropft. Nach üblicher Aufarbeitung wird destilliert. 1.4 g (63 %) vom Sdp.<sub>0.5</sub>

60–65° (KR). Das Äthergemisch wird durch PGC (20% Carbowax auf Chromosorb W, 160° Säulentemp.) getrennt, jedoch nur die Hauptfraktion isoliert. ( $C_{11}H_{20}O_2$  (184.3) Ber: C, 71.66; H, 10.93. Gef: C, 71.57; H, 11.15%); IR: 1115, 1100, 1085/cm; NMR (HA-100):  $-\text{OCH}_2-\text{C}=\text{s} \tau$  6.16,  $-\text{OCH}_3$  s 6.77,  $-\text{OCH}_2-$  t 6.78 ( $J = 6$  Hz),  $-\text{OCH}_3$  s 6.81<sub>s</sub>, 3 allyl.  $-\text{CH}_2-$  m 7.5–8.0, 2  $-\text{CH}_2-$  m 8.1–8.6.

(b) Aus 27. Analog werden aus 200 mg 27 145 mg (67%) 28 erhalten, der mit dem unter (a) dargestellten nach IR, NMR und analyt. GC völlig identisch ist.

3-[2-Methoxymethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propanol- (1) (27). 300 mg 2-[2-Methoxymethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure-methylester (9b) werden in 20 ccm absol. Äther mit 50 mg  $\text{LiAlH}_4$  wie üblich reduziert. 235 mg (91%) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 95–100° (KR). ( $C_{10}H_{18}O_2$  (170.3) Ber: C, 70.55; H, 10.63. Gef: C, 70.31; H, 10.52%); IR: 3640, 3450, 1090, 1075/cm; NMR (HA-100,  $\text{CDCl}_3$ ):  $-\text{OCH}_2-\text{C}=\text{s} \tau$  6.04<sub>s</sub>,  $-\text{CH}_2\text{OH}$  t 6.45 ( $J = 6$  Hz),  $-\text{OCH}_3$  s 6.68, 3 allyl.  $-\text{CH}_2-$  m 7.45–7.95, 2  $-\text{CH}_2-$  m 8.0–8.5.

### Solvolysen

Solvolyse von 1 (Allgemeine Vorschrift). Jeweils 83 g (0.1 Mol) 1 werden bei Siedetemperatur in 5 Mol Alkohol (160 g Methanol, 230 g Äthanol, 300 g Propanol bzw. Isopropanol, 370 g Butanol, sec.-Butanol, t-Butanol) bzw. in 370 ccm 1,4-Dioxan gelöst, langsam 25 g (0.63 Mol) Natriumhydroxid in 360 ccm Wasser zugesetzt, 100 Stdn. erhitzt, die Lösung eingeeengt, mit Wasser verdünnt, 3 mal mit Äther extrahiert, das erhaltene Neutralstoffgemisch destilliert, die einzelnen Verbindungen jedoch nicht identifiziert.

Die wässr. Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, 4 mal mit Äther extrahiert (an der Phasengrenze auftretende braune, offenbar polymere Säuren werden beim Wasser belassen) und die gelbbraunen Rohsäuregemische isoliert.

TABELLE 1. REAKTIONSPRODUKTE BEI DER SOLVOLYSE VON 1

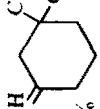
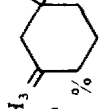
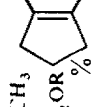

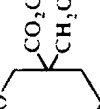
Alkohol	Neutralstoffe (g) Rohprodukt nach Dest.	Säure (g) (Rohprodukt)
Methanol	1.1	0.6
Äthanol	0.8	0.5
Propanol	1.8	0.6
Isopropanol	1.2	0.1
n-Butanol	1.4	0.3
sec.-Butanol	1.9	0.1
tert.-Butanol	2.0	—
Dioxan	1.3	0.1

Darstellung der Methyl- und Äthylester 2b, c-9b, c, 10b. 1–2 g Rohsäure werden in 100 ccm Äther gelöst, bei 0° mit Diazomethan bzw. -äthan versetzt, der Äther abgezogen und bei 110–130°/0.1 Torr (KR) destilliert. Das Estergemisch wird durch PGC getrennt (SE 30, 230–250°). Dabei treten die Ester in der Reihenfolge 2b, 3b, 9b und 3-Methoxymethyl-7-methylen-1-oxa-cyclooctan-carbonsäure-(3)-methylester auf. Diese Reihenfolge wird bei allen dargestellten Estern beobachtet. Zur Ausbeutebestimmung wird die Zusammensetzung der Methylestergemische analyt. gaschromatographisch bestimmt. Die durch PGC getrennten Ester werden unter Zusatz von Aktivkohle am KR bei 110–130°/0.1 Torr destilliert und das Vorhandensein von  $\gamma$ -Lactonen im IR-Spektrum (1770/cm) überprüft. Tritt die Lactonbande auf, so werden 0.1–1 g Ester in 10 ccm Äthanol gelöst, 5 ccm 20 proz. Kalilauge zugesetzt, 3 Stdn. erhitzt, der Alkohol abdestilliert, mit Äther extrahiert und destilliert.

Darstellung von Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und sec.-Butylestern 2d–14g. Das Rohsäuregemisch wird destilliert (Sdp.<sub>0.1</sub> 130–150°), in Äther gelöst, zur Entfernung der Lactone 2 mal mit Sodalösung extrahiert, die wässr. Phase mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 2 mal ausgeäthert. Zu 0.01 Mol Säuregemisch in 100 ccm absol. THF werden 0.008 Mol des jeweiligen O-Alkyl-N,N'-dicyclohexyl-isoharnstoffs<sup>10</sup> gegeben, 2 Tage bei 60° stehengelassen, auskristallisierter Dicyclohexylharnstoff abfiltriert, anhand eines IR-Spektrums der vollständige Umsatz kontrolliert und bei 120–140°/0.1 Torr (KR) destilliert. Ausb. 70–80% (bezogen auf eingesetzte Rohsäure). Die Trennung der Ester erfolgt wieder durch PGC.

3-Propoxymethyl-7-methylen-1-oxa-cyclooctan-carbonsäure-(3)-methylester (15b): aus 1 und n-Propanol. Sdp.<sub>0.1</sub> 95° (KR). ( $C_{14}H_{24}O_4$  (256.3) Ber: C, 65.62; H, 9.44. Gef: C, 65.93; H, 9.59%); IR: 3082, 1739, 1660,

TABELLE 2. METHYLESTERMENGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SOLVOLUMEDIUM

R-OH	inges. Säure (g)	Destillat (g)	Gesamt- ausb (%) bez. auf 1) / %						nicht identif. Rest
CH <sub>3</sub> -	1.60	1.40	68	1	42	19	1	5	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	1.90	1.70	72	2	44	21	4	1	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	1.70	1.50	71	9	36	19	6	1	
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	2.00	1.65	61	11	31	15	3	1	
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	2.13	1.78	66	8	37	17	3	1	
sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	1.45	1.15	55	22	19	10	2	2	
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	3.30	2.30	47	41	2	1	1	2	
Dioxan	1.15	0.75	46	44	—	—	—	—	2



1235, 1166, 1116, 1090, 913/cm; NMR (HA-100):  $=\text{CH}_2$  s  $\tau$  5.04,  $-\text{CH}_2\text{O}-$  s 6.04,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.41,  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System 6.33, 6.47 ( $J = 10$  Hz),  $-\text{CH}_2\text{O}-$  s 6.67,  $-\text{OCH}_2-$  t 6.71 ( $J = 6.5$  Hz),  $-\text{CH}_3$  t 9.13 ( $J = 6.5$  Hz).

Die homologen Ester werden wegen ihrer geringen Menge nicht isoliert, sondern nur gaschromatographisch nachgewiesen.

3-Methyl-8-oxa-bicyclo[3.2.1]octan-carbonsäure-(1)-methylester (19). Wird als 1. Fraktion bei der PGC (SE 30, 230°) des Substanzgemisches erhalten, das nach Destillation (140°/0.1 Torr) der aus 1,4-Dioxan isolierten Rohsäure und Veresterung mit Diazomethan entsteht. Sdp.<sub>0.1</sub> 60° (KR),  $n_D^{20}$  1.4638. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (184.2) Ber: C, 65.20; H, 8.76. Gef: C, 65.50; H, 8.94%); IR: 1733, 1257, 1026/cm; NMR:  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System  $\tau$  6.09, 6.19 ( $J = 8$  Hz),  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.39,  $-\text{CH}_3$  s 8.77. Als 2. Fraktion wird 2b erhalten.

3-Hydroxy-3-methyl-1-hydroxymethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-lacton (20). Wird als 3. Fraktion isoliert. Schmp. 44° (Äther/Petroläther). ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$  (170.1) Ber: C, 63.54; H, 8.29. Gef: C, 64.07; H, 8.32%); IR (KBr): 3440, 1763/cm; NMR:  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System  $\tau$  6.23, 6.38 ( $J = 12$  Hz),  $-\text{OH}$  s 7.12,  $-\text{CH}_3$  s 8.52.

3-Hydroxy-3-methyl-1-methoxymethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-lacton. Kristallisiert aus der äther. Lösung, die bei der Reinigung der Säure 3a erhalten wird. Schmp. 40° (Äther/Petroläther). ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (184.2) Ber: C, 65.20; H, 8.76. Gef: C, 65.41; H, 8.96%); IR (KBr): 1763, 1148, 1135, 1103/cm; NMR:  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System  $\tau$  6.60, 6.70 ( $J = 9.5$  Hz),  $-\text{OCH}_3$  s 6.71,  $-\text{CH}_3$  s 8.58.

#### Identifizierung der Neutralstoffe

83.0 g (0.1 Mol) 1 werden mit 400 ccm Methanol, 20 g (0.5 Mol) Natriumhydroxid und 180 ccm Wasser 50 Stdn. am Rückfluss gekocht und wie oben aufgearbeitet. Das Neutralstoffgemisch (4.5 g) wird durch PGC (SE 30, 185°) getrennt. Fraktionen 1 und 3 werden, da aus Gemischen bestehend und in geringer Menge vorliegend, nicht isoliert.

1,3-Bis-methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (16). Wird als 2. Fraktion aufgefangen. 450 mg (Ausb. 2%) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 90–95° (KR). ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (198.3) Ber: C, 66.63; H, 9.15. Gef: C, 66.33; H, 8.98%); IR: 1765, 1095/cm; NMR (HA-100): 2  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System  $\tau$  6.67, 6.83 ( $J = 10$  Hz), 2  $-\text{OCH}_3$  s 6.76, 4  $-\text{CH}_2-$  m 7.7–8.5.

5-Methoxy-6-methoxymethyl-3-oxa-spiro[3.5]nonen-(5) (18). Wird als 4. Fraktion isoliert. 285 mg (1%) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 100° (KR). ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (198.3) Ber: C, 66.63; H, 9.15. Gef: C, 66.45; H, 9.15%); IR: 1667, 1190,

1135, 1100, 980/cm; NMR (HA-100):  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{X AB-System } \tau$  5.27, 5.93 ( $J = 5.5$  Hz),  $-\text{CH}_2\text{O}-$  s 6.21,  $\text{C}=\text{COCH}_3$  s 6.27,  $-\text{OCH}_3$  s 6.81.

1,5-Bis-methoxymethyl-3-oxa-bicyclo[3.3.1]nonanon-(6) (17). Wird als 5. Fraktion aufgefangen. 870 mg (4%) vom Schmp. 42° (Äthanol). ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (228.3) Ber: C, 63.13; H, 8.85. Gef: C, 63.45; H, 9.27%); IR: 1705, 1115, 1100/cm; NMR (HA-100):  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  durch Kopplung über den Äthersauerstoff aufgespaltenes AB-System  $\tau$  5.84, 6.50 ( $J = 10$  und 2 Hz), 2  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System 6.72, 6.82 ( $J = 10$  Hz), 2  $-\text{OCH}_3$  s 6.77. Die Säuren werden wie üblich durch PGC der Methylester 3b bzw. 9b in 40- bzw. 20 proz. Ausb. isoliert.

Solvolyse von 37. 20.0 g (0.03 Mol) 37 werden mit 200 ccm Methanol, 35 ccm Wasser und 5.5 g (0.14 Mol) Natriumhydroxid 6 Tage am Rückfluss gekocht, Methanol abdestilliert, Wasser zugesetzt und 4 mal ausgeäthert. Nach Destillation (KR bis 120°/0.1 Torr) werden 1.74 g Neutralstoffe (Gemisch aus 11 Substanzen) erhalten, wovon die beiden Hauptbestandteile (70%) durch PGC abgetrennt werden (LAC, 17 Min. 150°, 5°/Min. bis 200°, 14 Min. 200°).

1-Methyl-5-methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6)(41). Ausb. 17% vom Sdp.<sub>0.1</sub> 90–95° (KR). ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber: C, 71.36; H, 9.58. Gef: C, 70.17; H, 9.39%); IR: 1770, 1100/cm; NMR:  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System  $\tau$  6.63, 6.80 ( $J = 10$  Hz),  $-\text{OCH}_3$  s 6.73,  $\text{CH}_3$  s 8.95, 4  $-\text{CH}_2-$  m 7.7–8.6.

1-Methyl-5-methoxymethyl-3-oxa-bicyclo[3.3.1]nonanon-(6)(42). Ausb. 5% vom Schmp. ca. 40°. ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (198.3) Ber: C, 66.63; H, 9.15. Gef: C, 66.02; H, 8.94%); IR: 1710, 1115, 1100/cm; NMR:  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$  2 durch Kopplung über den Äthersauerstoff aufgespaltene AB-Systeme  $\tau$  5.70, 6.13 ( $J = 11$  und 1.5 Hz) und 6.40, 6.65 ( $J = 8$  und 2.5 Hz),  $-\text{CH}_2\text{O}-$  s 6.71,  $-\text{OCH}_3$  s 6.72,  $-\text{CH}_3$  s 9.18, 3  $-\text{CH}_2-$  m 7.4–8.6. Die Säuren werden wie üblich isoliert, mit Diazomethan verestert (Ausb. 2.04 g), am KR destilliert (Sdp.<sub>0.1</sub> bis 140°) und durch PGC getrennt (LAC, 150°).

3-Methylen-1-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methylester (38). Wird als 1. Fraktion in 17 proz. Ausb. isoliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 80° (KR). ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (168.2) Ber: C, 71.36; H, 9.58. Gef: C, 71.02; H, 9.64%); IR: 3070,

TABELLE 3. ANALYT. UND PHYSIK. DATEN DER 1-ALKOXYMETHYL-1-ALKOXYCARBONYL-3-METHYLEN-CYCLOHEXANE

Substanz-Nr.	-3-methylen-cyclo-hexan	Sdp./Torr ( $n_D^{20}$ )	Analyse	Summenformel (Mol.-Gew.)	H	NMR-Daten ( $\tau$ )	IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )
2a	1-Hydroxymethyl-1-hydroxycarbonyl	Schmp. 104° (Äther/PAc.)	Anal. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$	(170.1)		$\text{=CH}_2$ s 5.36 $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.48 in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3330 (br), 3065, 1700, 1646, 1260, 1048, 891 (in KBr)	
			Gef. 63.54	8.29				
2b	1-Hydroxymethyl-1-methoxycarbonyl	70/0.1 (1.4857)	Anal. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	(184.2)		$\text{=CH}_2$ s 5.37, $\text{-CO}_2\text{CH}_3$ s 6.37, $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.49, $\text{-OH}$ s 7.33	3520, 3070, 1715, 1668, 1255, 1198, 1050, 898	3075, 1718, 1650, 884
			Ber. 65.20	8.76				
2c	1-Hydroxymethyl-1-äthoxycarbonyl	70/0.1 (1.4785)	Anal. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$	(198.3)		$\text{=CH}_2$ s 5.38, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ — q 5.92 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.51, $\text{-OH}$ s 7.57, $\text{-CH}_3$ t 8.77 ( $J = 7$ )	3530, 3070, 1710, 1649, 1252, 1193, 1050, 1036, 898	3074, 1714, 1651, 877
			Ber. 66.63	9.15				
2d	1-Hydroxymethyl-1-propoxycarbonyl	70/0.1 (—)	Anal. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$	(212.3)		$\text{=CH}_2$ s 5.38, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ — t 6.01 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.51, $\text{-OH}$ s 7.33, $\text{-CH}_3$ t 9.05 ( $J = 6.5$ )	3640, 3540, 3075, 1732, 1715, 1650, 1256, 1216, 1196, 1057, 899	
			Ber. 67.90	9.50				
2e	1-Hydroxymethyl-1-isopropoxycarbonyl	70/0.1 (1.4724)	Anal. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$	(212.3)		$\text{-CO}_2\text{CH}$ < sept. 5.07 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.58, 6.48, $\text{-OH}$ s 7.49 7.39, 2 $\text{-CH}_3$ d 8.79 ( $J = 6$ )	3640, 3545, 3078, 1725, 1705, 1648, 1255, 1107, 897	3074, 1710, 1650, 880
			Ber. 67.90	9.50				
			Gef. 68.18	9.57				

<b>2f</b>	1-Hydroxymethyl- 1-butoxycarbonyl	70/0-1 (1-4766)	$C_{13}H_{22}O_3$ Ber: Gef:	(226-3) 69-00 69-51 10-04	9-80 9-80	$=CH_2$ s 5-37, $-CO_2CH_2-t$ 5-97 ( $J = 6$ ), $-CH_2O-s$ 6-52, $-OH$ s 7-67	3525, 3070, 1710, 1649, 1256, 1194, 1051, 898	3073, 1714, 1651, 885
<b>2g</b>	1-Hydroxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	70/0-1 (1-4734)	$C_{13}H_{22}O_3$ Ber: Gef:	(226-3) 69-00 68-90 9-79	9-80 9-79	$=CH_2$ s 5-33, $-CO_2CH < m$ 5-18, $-CH_2O-s$ 6-49, $-OH$ s 7-67, $-CH_3$ d 8-82 ( $J = 6$ ), $-CH_3$ t 9-08 ( $J = 7$ )	3540, 3070, 1724, 1704, 1648, 1255, 1195, 1113, 1051, 897	3075, 1705 1649, 875
<b>3b</b>	1-Methoxymethyl- 1-methoxycarbonyl	65/0-1 (1-4672)	$C_{11}H_{18}O_3$ Ber: Gef:	(198-3) 66-63 66-74	9-15 9-28	$=CH_2$ s 5-35, $-CO_2CH_3$ s 6-40, $-CH_2O-s$ 6-65, $-OCH_3$ s 6-75	3065, 1734, 1725, 1648, 1228, 1193, 1170, 1124, 1108, 1099, 894	1734, 1653, 890
<b>3c</b>	1-Methoxymethyl- 1-äthoxycarbonyl	65/0-1 (1-4617)	$C_{13}H_{20}O_3$ Ber: Gef:	(212-3) 67-90 67-87 9-09	9-50 9-09	$=CH_2$ s 5-40, $-CO_2CH_2-q$ 5-94 ( $J = 7$ ), $-CH_2O-s$ 6-69, $-OCH_3$ s 6-77	3065, 1735, 1723, 1649, 1192, 1125, 1110, 1103, 893	3075, 1734, 1652, 884
<b>3d</b>	1-Methoxymethyl- 1-propoxycarbonyl	65/0-1 (1-4624)	$C_{13}H_{22}O_3$ Ber: Gef:	(226-3) 69-00 68-80	9-80 9-85	$=CH_2$ s 5-37, $-CO_2CH_2-t$ 6-01 ( $J = 6$ ), $-CH_2O-s$ 6-67, $-OCH_3$ s 6-75, $-CH_3$ t 9-05 ( $J = 6-5$ )	3065, 1722, 1646, 1223, 1190, 1167, 1120, 1104, 894	3076, 1733, 1651, 890
<b>3e</b>	1-Methoxymethyl- 1-isopropoxycarbonyl	65/0-1 (1-4568)	$C_{13}H_{22}O_3$ Ber: Gef:	(226-3) 69-00 68-81	9-80 9-83	$=CH_2$ s 5-40, $-CO_2CH < sept.$ 5-08 ( $J = 6$ ), $-CH_2O-s$ 6-70, $-OCH_3$ s 6-78 2 $-CH_3$ d 8-81 ( $J = 6$ )	3070, 1726, 1647, 1227, 1206, 1193, 1170, 1123, 1106, 895	3079, 1728, 1652, 883

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Substanz-Nr.	-3-methylen-cyclo-hexan	Subp./Torr ( $n_D^{20}$ )	Analyse	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	NMR-Daten ( $\tau$ )	IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )
3f	1-Methoxymethyl- 1-butoxycarbonyl	70/0-1 (1-4622)	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$	(240-3)	69-97	10-06	$\text{=CH}_2$ , s 5-40, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 6-00 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-70, $\text{-OCH}_3$ , s 6-78	3065, 1736, 1722, 1648, 1223, 1191, 1170, 1121, 1109, 893	3074, 1733, 1652, 888
			Ber: Gef:			69-80	10-19	$\text{=CH}_2$ , s 5-38, $\text{-CO}_2\text{CH}$ < m 5-23, $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-68, $\text{-OCH}_3$ , s 6-76, $\text{-CH}_3$ , d 8-86 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ , t 9-10 ( $J = 6$ )	3070, 1727, 1646, 1227, 1206, 1193, 1171, 1124, 1109, 895
3g	1-Methoxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	70/0-1 (1-4594)	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$	(240-3)	69-97	10-06	$\text{=CH}_2$ , s 5-40, $\text{-CO}_2\text{CH}_3$ , s 6-42, $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-64, $\text{-OCH}_2$ - q 6-63 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_3$ t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3070, 1734, 1648, 1226, 1170, 1109, 893	1733, 1651, 880
			Ber: Gef:			67-90	9-50	$\text{=CH}_2$ , s 5-35, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 5-99 ( $J = 6-5$ ), $\text{-OCH}_2$ - q 6-62 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-66, $\text{-CH}_3$ , t 8-79 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_3$ , t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3070, 1733, 1649, 1227, 1203, 1172, 1111, 894
4b	1-Äthoxymethyl- 1-methoxycarbonyl	70/0-1 (1-4646)	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$	(212-3)	67-90	9-50	$\text{=CH}_2$ , s 5-40, $\text{-CO}_2\text{CH}_3$ , s 6-42, $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-64, $\text{-OCH}_2$ - q 6-63 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_3$ t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3070, 1734, 1648, 1226, 1170, 1109, 893	1733, 1651, 880
			Ber: Gef:			67-36	9-18	$\text{=CH}_2$ , s 5-35, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 5-99 ( $J = 6-5$ ), $\text{-OCH}_2$ - q 6-62 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-66, $\text{-CH}_3$ , t 8-79 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_3$ , t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3070, 1733, 1649, 1227, 1203, 1172, 1111, 894
4c	1-Äthoxymethyl- 1-äthoxycarbonyl	70/0-1 (1-4563)	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$	(226-3)	69-00	9-80	$\text{=CH}_2$ , s 5-39, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - q 5-94 ( $J = 7$ ), $\text{-OCH}_2$ - q 6-62 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-66, $\text{-CH}_3$ , t 8-79 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_3$ , t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3070, 1733, 1649, 1227, 1203, 1172, 1111, 894	3075, 1733, 1652, 880
			Ber: Gef:			68-45	9-87	$\text{=CH}_2$ , s 5-35, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 5-99 ( $J = 6-5$ ), $\text{-OCH}_2$ - q 6-62 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-66, $\text{-CH}_3$ , t 8-79 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_3$ , t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3070, 1733, 1649, 1227, 1203, 1172, 1111, 894
4d	1-Äthoxymethyl- 1-propoxycarbonyl	70/0-1 (1-4591)	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$	(240-3)	69-97	10-06	$\text{=CH}_2$ , s 5-35, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 5-99 ( $J = 6-5$ ), $\text{-OCH}_2$ - q 6-62 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-66, $\text{-CH}_3$ , t 8-79 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_3$ , t 8-88 ( $J = 6-5$ )	3065, 1729, 1648, 1223, 1192, 1171, 1107, 893	3075, 1728, 1650, 889
			Ber: Gef:			69-88	9-99	$\text{=CH}_2$ , s 5-35, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 5-99 ( $J = 6-5$ ), $\text{-OCH}_2$ - q 6-62 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ - s 6-66, $\text{-CH}_3$ , t 8-79 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_3$ , t 8-87 ( $J = 6-5$ ), $\text{-CH}_3$ , t 9-03 ( $J = 6-5$ )	3065, 1729, 1648, 1223, 1192, 1171, 1107, 893

4c	1-Äthoxymethyl- 1-isopropoxycarbonyl	70/0-1 (1-4534)	$C_{14}H_{24}O_3$ Ber: 69-97 Gef: 69-80	(240-3) 69-97 10-06 69-80 10-21	$=CH_2$ s 5-40, —CO <sub>2</sub> CH < sept. 5-08 (J = 6), —OCH <sub>2</sub> — q 6-63 (J = 6-5), —CH <sub>2</sub> O— s 6-67, —CH <sub>3</sub> t 8-88 (J = 6-5), 2 —CH <sub>3</sub> d 8-82 (J = 6)	3070, 1725, 1646, 1229, 1209, 1197, 1177, 1107, 894	3074, 1728, 1650, 885
4f	1-Äthoxymethyl- 1-butoxycarbonyl	75/0-1 (1-4603)	$C_{15}H_{26}O_3$ Ber: 70-83 Gef: 70-97	(254-4) 70-83 10-35 70-97 10-06	$=CH_2$ s 5-38, —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> — t 5-97 (J = 6), —OCH <sub>2</sub> — q 6-63 (J = 6-5), —CH <sub>2</sub> O— s 6-64, —CH <sub>3</sub> t 8-88 (J = 6-5)	3065, 1733, 1722, 1649, 1223, 1194, 1172, 1110, 893	3075, 1733, 1650, 888
4g	1-Äthoxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	75/0-1 (1-4560)	$C_{15}H_{26}O_3$ Ber: 70-83 Gef: 70-42	(254-4) 70-83 10-35 70-42 10-37	$=CH_2$ s 5-41, —CO <sub>2</sub> CH < m 5-23, —OCH <sub>2</sub> — q 6-65 (J = 6-5), —CH <sub>2</sub> O— s 6-67, —CH <sub>3</sub> t 8-90 (J = 6-5), —CH <sub>3</sub> d 8-87 (J = 6), —CH <sub>3</sub> t 9-12 (J = 6)	3065, 1720, 1645, 1225, 1206, 1196, 1173, 1111, 892	3076, 1726, 1649, 877
5b	1-Propoxymethyl- 1-methoxycarbonyl	75/0-1 (1-4612)	$C_{13}H_{22}O_3$ Ber: 69-00 Gef: 68-95	(226-3) 69-00 9-80 68-95 9-75	$=CH_2$ s 5-38, —CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> s 6-39, —CH <sub>2</sub> O— s 6-61, —OCH <sub>2</sub> — t 6-70 (J = 6), —CH <sub>3</sub> t 9-10 (J = 6)	3070, 1735, 1649, 1225, 1209, 1170, 1121, 1103, 894	3074, 1734 1652, 883
5c	1-Propoxymethyl- 1-äthoxycarbonyl	75/0-1 (1-4578)	$C_{14}H_{24}O_3$ Ber: 69-97 Gef: 69-91	(240-3) 69-97 10-06 69-91 9-99	$=CH_2$ s 5-42, —CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> — q 5-98 (J = 7), —CH <sub>2</sub> O— s 6-67, —OCH <sub>2</sub> — t 6-76 (J = 6), —CH <sub>3</sub> t 8-82 (J = 7), —CH <sub>3</sub> t 9-15 (J = 6)	3065, 1735, 1648, 1224, 1194, 1172, 1123, 1101, 894	3074, 1727, 1650, 884

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Substanz-Nr.	-3-methylen-cyclo-hexan	Sdp./Torr ( $n_D^{20}$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)		NMR-Daten ( $\tau$ )	IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )
			Analyse	H			
<b>5d</b>	1-Propoxymethyl- 1-propoxycarbonyl	75/0.1 (1.4582)	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$	(254.4)	$\text{=CH}_2$ s 5.38, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 6.02 $(J = 6.5)$ , $\text{-CH}_2\text{O-}$ s 6.63, $\text{-OCH}_2$ - t 6.70 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.04 ( $J = 6.5$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.11 ( $J = 6$ )	3068, 1725, 1648, 1224, 1195, 1171, 1123, 1106, 896	3075, 1730, 1652, 887
			Ber: 70.83	10.35			
			Gef: 70.95	10.37			
<b>5e</b>	1-Propoxymethyl- 1-isopropoxycarbonyl	75/0.1 (1.4532)	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3$	(254.4)	$\text{=CH}_2$ s 5.39, $\text{-CO}_2\text{CH}$ < sept. 5.09 $(J = 6)$ , $\text{-CH}_2\text{O-}$ s 6.67, $\text{-OCH}_2$ - t 6.72 ( $J = 6$ ), 2 $\text{-CH}_3$ d 8.82 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.12 ( $J = 6$ )	3070, 1733, 1726, 1646, 1228, 1209, 1196, 1177, 1108, 895	3075, 1728, 1650, 880
			Ber: 70.83	10.35			
			Gef: 71.14	10.43			
<b>5f</b>	1-Propoxymethyl- 1-butoxycarbonyl	75/0.1 (1.4592)	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$	(268.4)	$\text{=CH}_2$ s 5.40, $\text{-CO}_2\text{CH}_2$ - t 6.00 $(J = 6.5)$ , $\text{-CH}_2\text{O-}$ s 6.65, $\text{-OCH}_2$ - t 6.72 $(J = 6)$ , $\text{-CH}_3$ t 9.11 ( $J = 6$ )	3065, 1730, 1648, 1222, 1212, 1192, 1170, 1120, 1102, 894	3080, 1730, 1652, 885
			Ber: 71.62	10.52			
			Gef: 71.85	10.68			
<b>5g</b>	1-Propoxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	75/0.1 (1.4560)	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$	(268.4)	$\text{=CH}_2$ s 5.36, $\text{-CO}_2\text{CH}$ < m 5.21, $\text{-CH}_2\text{O-}$ s 6.62, $\text{-OCH}_2$ - t 6.69 $(J = 6)$ , $\text{-CH}_3$ d 8.86 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.10 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.11 ( $J = 6$ )	3065, 1723, 1648, 1225, 1207, 1193, 1172, 1124, 1107, 893	3073, 1728, 1651, 883
			Ber: 71.62	10.52			
			Gef: 71.04	10.50			

<b>6b</b>	1-Isopropoxymethyl- 1-methoxycarbonyl	75/0-1 (1-4580)	$C_{13}H_{22}O_3$ Ber: Gef:	(226-3) 69-00 9-80 68-77 9-72	$=CH_3$ , s 5-39, $-CO_2CH_3$ s 6-41, $-OCH$ < m 6-40-6-85, $-CH_2O$ — s 6-64, 2 $CH_3$ d 8-93 ( $J = 6$ ) $=CH_2$ , s 5-41, $-CO_2CH_2$ — 2 q 5-96 u. 5-93 ( $J = 7$ ), $-OCH$ < m 6-35-6-85, 894 $-CH_2O$ — s 6-67, $-CH_3$ 2 t 8-81 u. 8-80 ( $J = 7$ ), 2 $-CH_3$ d 8-95 ( $J = 6$ ) $=CH_2$ , s 5-39, $-CO_2CH_2$ — 2 t 6-04 u. 6-00 ( $J = 6-5$ ), $-OCH$ < m 6-35-6-85, $-CH_2O$ — s 6-65, 2 $-CH_3$ d 8-93 ( $J = 6$ ), $-CH_3$ 2 t 9-06 u. 9-08 ( $J = 6-5$ ) $=CH_2$ , s 5-39, $-CO_2CH$ < 2 sept. 5-09 u. 5-06 ( $J = 6$ ), $-OCH$ < m 6-30-6-85, $-CH_2O$ — s 6-67, 2 $-CH_3$ 2 d 8-82 u. 8-79 ( $J = 6$ ), 2 $CH_3$ d 8-92 ( $J = 6$ )	3065, 1736, 1649, 1224, 1212, 1168, 1122, 1085, 894	3075, 1735, 1652, 888
<b>6c</b>	1-Isopropoxymethyl- 1-äthoxycarbonyl	75/0-1 (1-4589)	$C_{14}H_{24}O_3$ Ber: Gef:	(240-3) 69-97 10-06 69-24 10-01	$=CH_2$ , s 5-41, $-CO_2CH_2$ — 2 q 11-69, 1122, 1087, 894 $-CH_2O$ — s 6-67, $-CH_3$ 2 t 8-81 u. 8-80 ( $J = 7$ ), 2 $-CH_3$ d 8-95 ( $J = 6$ ) $=CH_2$ , s 5-39, $-CO_2CH_2$ — 2 t 12-26, 1195, 1170, 1126, 1087, 895	3065, 1732, 1722, 1646, 1222, 1192, 1169, 1122, 1087, 894	3075, 1727, 1650, 885
<b>6d</b>	1-Isopropoxymethyl- 1-propoxycarbonyl	75/0-1 (1-4602)	$C_{15}H_{26}O_3$ Ber: Gef:	(254-4) 70-83 10-35 70-03 10-40	$=CH_2$ , s 5-39, $-CO_2CH_2$ — 2 t 6-04 u. 6-00 ( $J = 6-5$ ), $-OCH$ < m 6-35-6-85, $-CH_2O$ — s 6-65, 2 $-CH_3$ d 8-93 ( $J = 6$ ), $-CH_3$ 2 t 9-06 u. 9-08 ( $J = 6-5$ ) $=CH_2$ , s 5-39, $-CO_2CH$ < 2 sept. 5-09 u. 5-06 ( $J = 6$ ), $-OCH$ < m 6-30-6-85, $-CH_2O$ — s 6-67, 2 $-CH_3$ 2 d 8-82 u. 8-79 ( $J = 6$ ), 2 $CH_3$ d 8-92 ( $J = 6$ )	3070, 1728, 1649, 1226, 1195, 1170, 1126, 1087, 895	3073, 1726, 1650, 886
<b>6e</b>	1-Isopropoxymethyl- 1-isopropoxycarbonyl	75/0-1 (1-4554)	$C_{15}H_{26}O_3$ Ber: Gef:	(254-4) 70-83 10-35 70-77 10-42	$=CH_2$ , s 5-39, $-CO_2CH$ < 2 sept. 5-09 u. 5-06 ( $J = 6$ ), $-OCH$ < m 6-30-6-85, $-CH_2O$ — s 6-67, 2 $-CH_3$ 2 d 8-82 u. 8-79 ( $J = 6$ ), 2 $CH_3$ d 8-92 ( $J = 6$ )	3070, 1730, 1649, 1230, 1211, 1198, 1180, 1170, 1146, 1127, 1110, 895	3075, 1724, 1651, 885
<b>6f</b>	1-Isopropoxymethyl- 1-butoxycarbonyl	80/0-1 (1-4606)	$C_{16}H_{28}O_3$ Ber: Gef:	(268-4) 71-62 10-52 71-14 10-52	$=CH_2$ , s 5-40, $-CO_2CH_2$ — 2 t 6-00 u. 5-97 ( $J = 6$ ), $-OCH$ < m 6-35-6-85, $-CH_2O$ — s 6-64, 2 $-CH_3$ d 8-96 ( $J = 6$ )	3070, 1727, 1648, 1223, 1193, 1168 114-3, 1086, 894	1728, 1651, 888

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Substanz-Nr.	-3-methylen-cyclo-hexan	Sdp./Torr ( $n_D^{20}$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)		NMR-Daten ( $\tau$ )	IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )
			Analyse	C H			
6g	1-Isopropoxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	80/0-1 (1-4541)	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5$	(268.4)	$\text{=CH}_2$ s 5.36, $\text{=CO}_2\text{CH}$ < 2 m 5.22 u. 5.18, $\text{-OCH}$ < m 6.30-6.80, $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.63, $\text{-CH}_3$ 2 d 8.85 u. 8.82 ( $J = 6$ ), 2 $\text{CH}_3$ — d 8.93 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ 2 t 9.08 u. 9.10 ( $J = 6$ ) $\text{=CH}_2$ s 5.40, $\text{-CO}_2\text{CH}_3$ s 6.43, $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.67, 8.95 $\text{-OCH}_2$ — 1.6.70 ( $J = 6$ ) $\text{=CH}_2$ s 5.38, $\text{CO}_2\text{CH}_2$ — q 5.93 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.64, $\text{-OCH}_2$ — t 6.67 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 8.79 ( $J = 7$ ) $\text{=CH}_2$ s 5.40, $\text{CO}_2\text{CH}_2$ — t 6.04 ( $J = 6.5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.67, $\text{-OCH}_2$ — 1.6.69 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.06 ( $J = 7$ ) $\text{=CH}_2$ s 5.42, $\text{CO}_2\text{CH}$ < sept. 5.10 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.67, $\text{-OCH}_2$ — 1.6.68 ( $J = 6$ ), 2 $\text{CH}_3$ — d 8.84 ( $J = 6$ )	3070, 1726, 1648, 1230, 1210, 1195, 1173, 1143, 1128, 1091, 895	3074, 1726, 1650, 895
			$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$	(240.3)			
7b	1-Butoxymethyl- 1-methoxycarbonyl	75/0-1 (1-4621)	Analise	C H	3070, 1733, 1648, 1229, 1170, 1108, 895	3075, 1733, 1649, 888	
			Ber: 69.97 Gef: 70.17	10.06 10.02			
7c	1-Butoxymethyl- 1-äthoxycarbonyl	75/0-1 (1-4578)	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5$	(254.4)	3070, 1728, 1646, 1226, 1195, 1171, 1100, 894 $\text{=CH}_2$ s 5.38, $\text{CO}_2\text{CH}_2$ — q 5.93 ( $J = 7$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.64, $\text{-OCH}_2$ — t 6.67 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 8.79 ( $J = 7$ ) $\text{=CH}_2$ s 5.40, $\text{CO}_2\text{CH}_2$ — t 6.04 ( $J = 6.5$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.67, $\text{-OCH}_2$ — 1.6.69 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_3$ t 9.06 ( $J = 7$ ) $\text{=CH}_2$ s 5.42, $\text{CO}_2\text{CH}$ < sept. 5.10 ( $J = 6$ ), $\text{-CH}_2\text{O}$ — s 6.67, $\text{-OCH}_2$ — 1.6.68 ( $J = 6$ ), 2 $\text{CH}_3$ — d 8.84 ( $J = 6$ )	3075, 1731, 1651, 885	
			Ber: 70.83 Gef: 70.98	10.35 10.13			
7d	1-Butoxymethyl- 1-propoxycarbonyl	75/0-1 (1-4588)	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5$	(268.4)	3070, 1725, 1648, 1224, 1194, 1169, 1106, 895	3074, 1732, 1651, 887	
			Ber: 71.62 Gef: 71.70	10.52 10.90			
7e	1-Butoxymethyl- 1-isopropoxycarbonyl	75/0-1 (1-4541)	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5$	(268.4)	3070, 1720, 1645, 1229, 1208, 1195, 1173, 1103, 895	3074, 1728, 1650, 884	
			Ber: 71.62 Gef: 72.25	10.52 11.03			



<b>7f</b>	1-Butoxymethyl- 1-butoxycarbonyl	80/0-1 (1-4592)	$C_{17}H_{30}O_3$ Ber: Gef:	(282-4) 72-32 10-71 72-29 10-54	$\begin{aligned} &=CH_2 \text{ s } 5-40, \\ &CO_2CH_2-t \text{ 6-01} \\ &(J = 6-5), \\ &-CH_2O-s \text{ 6-66,} \\ &-OCH_2-t \text{ 6-70 } (J = 6) \\ &=CH_2 \text{ s } 5-39, \\ &CO_2CH_2 < m \text{ 5-23,} \\ &-CH_2O-s \text{ 6-65,} \\ &-OCH_2-t \text{ 6-69} \\ &(J = 6), -CH_3 \\ &d \text{ 8-87 } (J = 6), \\ &-CH_3 \text{ t } 9-10 (J = 6-5) \end{aligned}$	3070, 1724, 1648, 1220, 1194, 1169, 1112, 895	3074, 1729, 1649, 886
<b>7g</b>	1-Butoxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	80/0-1 (1-4567)	$C_{17}H_{30}O_3$ Ber: Gef:	(282-4) 72-32 10-71 71-74 10-86	$\begin{aligned} &=CH_2 \text{ s } 5-39, \\ &CO_2CH_2 < m \text{ 5-23,} \\ &-CH_2O-s \text{ 6-65,} \\ &-OCH_2-t \text{ 6-69} \\ &(J = 6), -CH_3 \\ &d \text{ 8-87 } (J = 6), \\ &-CH_3 \text{ t } 9-10 (J = 6-5) \end{aligned}$	3070, 1725, 1648, 1230, 1208, 1194, 1174, 1115, 895	3074, 1727, 1651, 883
<b>8b</b>	1-sec.-Butoxymethyl- 1-methoxycarbonyl	75/0-1 (1-4603)	$C_{14}H_{26}O_3$ Ber: Gef:	(240-3) 69-97 10-06 70-33 10-58	$\begin{aligned} &=CH_2 \text{ s } 5-39, \\ &CO_2CH_3 \text{ s } 6-43, \\ &-OCH_2-t \text{ u.} \\ &-CH_2O-m \text{ 6-55-7-10,} \\ &-CH_3 \text{ d } 8-98 (J = 6), \\ &-CH_3 \text{ t } 9-17 (J = 6) \end{aligned}$	3070, 1734, 1646, 1224, 1169, 1090, 897	3070, 1733, 1650, 888
<b>8c</b>	1-sec.-Butoxymethyl- 1-äthoxycarbonyl	75/0-1 (1-4574)	$C_{15}H_{28}O_3$ Ber: Gef:	(254-4) 70-83 10-35 70-29 10-32	$\begin{aligned} &=CH_2 \text{ s } 5-37, \\ &CO_2CH_2-q \text{ 5-93} \\ &(J = 7), -OCH < \\ &\text{u. } -CH_2O-m \text{ 6-55-} \\ &7-10, -CH_3 \text{ t } 8-78 \\ &(J = 7), -CH_3 \text{ d } 8-96 \\ &(J = 6), -CH_3 \\ &t \text{ 9-15 } (J = 6) \end{aligned}$	3070, 1731, 1647, 1224, 1192, 1168, 1109, 1090, 898	3074, 1730, 1650, 893
<b>8d</b>	1-sec.-Butoxymethyl- 1-propoxycarbonyl	75/0-1 (1-4579)	$C_{16}H_{28}O_3$ Ber: Gef:	(268-4) 71-62 10-52 71-75 10-79	$\begin{aligned} &=CH_2 \text{ s } 5-39, \\ &CO_2CH_2-t \text{ 6-04} \\ &(J = 6-5), -OCH < \\ &\text{u. } -CH_2O-m \text{ 6-55-} \\ &7-10, -CH_3 \text{ d } 8-96 \\ &(J = 6), -CH_3 \text{ t } 9-04 \\ &(J = 6-5), -CH_3 \\ &t \text{ 9-15 } (J = 6) \end{aligned}$	3070, 1734, 1648, 1224, 1194, 1170, 1117, 1092, 897	3076, 1729, 1649, 892

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Substanz-Nr.	-3-methylen-cyclo-hexan	Sdp./Toir ( $n_D^{20}$ )	Summenformel (Mol.-Gew.)		NMR-Daten ( $\tau$ )	IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )
			Analyse	H			
8e	1-sec.-Butoxymethyl- 1-isopropoxycarbonyl	75/0-1 (1-4545)	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ Ber: 71.62 Gef: 71.45	10.52 10.82	$=\text{CH}_2$ s 5.40, $\text{CO}_2\text{CH} < \text{sept}$ 5.10 ( $J = 6$ ), $-\text{OCH} < \text{u}$ . $-\text{CH}_2\text{O} - \text{m}$ 6.55-7.00, 1094, 896 $-\text{CH}_3$ d 8.82 ( $J = 6$ ), $-\text{CH}_3$ d 8.97 ( $J = 6$ ), $-\text{CH}_3$ t 9.15 ( $J = 6$ )	3070, 1727, 1649, 1227, 1207, 1195, 1175, 1144, 1135, 1094, 896	3074, 1728, 1650, 888
	1-sec.-Butoxymethyl- 1-butoxycarbonyl	80/0-1 (1-4583)	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$ Ber: 72.32 Gef: 72.76	10.71 11.22	$=\text{CH}_2$ s 5.41, $\text{CO}_2\text{CH}_2 - \text{t}$ 6.02 ( $J = 6.5$ ), $-\text{OCH} < \text{u}$ . $-\text{CH}_2\text{O} - \text{m}$ 6.55 bis 7.05, $-\text{CH}_3$ d 8.98 ( $J = 6$ ), $-\text{CH}_3$ t 9.17 ( $J = 6$ )	3070, 1722, 1644, 1221, 1193, 1168, 1116, 1090, 895	3073, 1730, 1649, 888
8g	1-sec.-Butoxymethyl- 1-sec.-butoxycarbonyl	80/0-1 (1-4559)	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$ Ber: 72.32 Gef: 72.26	10.71 11.06	$=\text{CH}_2$ s 5.40, $\text{CO}_2\text{CH} <$ 3070, 1723, 1648, m 5.26, $-\text{OCH} < \text{u}$ . 1227, 1209, 1196, $-\text{CH}_2\text{O} - \text{m}$ 6.55-7.10, 1170, 1113, 1092, $-\text{CH}_3$ d 8.87 ( $J = 6$ ), 896 $-\text{CH}_3$ d 8.98 ( $J = 6$ ), $-\text{CH}_3$ t 9.12 ( $J = 6.5$ ), $-\text{CH}_3$ t 9.16 ( $J = 6$ )	3070, 1728, 1650, 885	

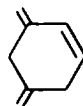
<sup>a</sup> die Vinylgruppe tritt in allen Verbindungen als verbreitertes, nicht mehr aufzählbares Signal auf.

<sup>b</sup> 3b wird auch aus 2a durch Umsetzung mit äther. Diazomethanlösung unter Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  bei  $-78^\circ$  erhalten (90%).

Die Ester 3a-8g zeigen einen sehr schwachen Molpeak ( $M^\oplus \leq 1$  bis 2%). In allen Spektren treten Bruchstücke auf, die der Abspaltung von OR, HOR,  $\text{CO}_2\text{R}$  und  $\text{HCO}_2\text{R}$  entsprechen. Die Hauptpeaks liegen bei  $m/e$  107 und 106. Vermutlich findet zuerst Fragmentierung unter Verlust der Alkoxy-carbonylgruppe sowie eines



unter ROH-Abspaltung zum vermutlichen Bruchstück



2b-g zeigen keinen Molpeak, jedoch  $M^\oplus - \text{H}_2\text{O}$ . Hauptpeaks sind wieder  $m/e$  106 u. 107. Weitere starke Peaks treten bei  $m/e$  93 ( $107 - \text{CH}_2$ ) 91 und 79 ( $93 - \text{CH}_2$ ) auf. Die Hydroxyester

TABELLE 4. ANALYT. UND PHYSIK. DATEN DER 2-[2-ALKOXYMETHYL-CYCLOPENTEN-(1)-YL-(1)]-PROPIONSAURE-ALKYLESTER

Substanz-Nr.	-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure-	Sdp./Torr ( $^{\circ}$ /mm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	C	H	NMR-Daten ( $\tau$ )	IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ )
9b	2-[2-Methoxymethyl-...-methyl-ester	65/0-1 (1-4689)	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (198-3)	Ber: 66-63 Gef: 66-57	9-15 9-32	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-13, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 6-41, — $\text{OCH}_3$ s 6-80	1740, 1193, 1172, 1101	
10b	2-[2-Äthoxymethyl-...-methyl-ester	65/0-1 (1-4703)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212-3)	Ber: 67-90 Gef: 68-20	9-50 9-66	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-07, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 6-48, — $\text{OCH}_2$ — q 6-72 ( $J = 6-5$ ), — $\text{CH}_3$ t 8-88 ( $J = 6-5$ )	1739, 1190, 1168, 1093 Raman: 1737, 1672	
11b	2-[2-Propoxymethyl-...-methyl-ester	70/0-1 (1-4648)	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226-3)	Ber: 69-00 Gef: 68-90	9-80 9-85	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-04, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 6-35, — $\text{OCH}_2$ — t 6-69 ( $J = 6$ ), — $\text{CH}_3$ t 9-08 ( $J = 6$ )	1738, 1191, 1170, 1126, 1051	
12b	2-[2-Isopropoxymethyl-...-methyl-ester	70/0-1 (1-4635)	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226-3)	Ber: 69-00 Gef: 68-73	9-80 9-71	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-04, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 6-35, — $\text{OCH} < \text{m}$ 6-4-6-7, 2 — $\text{CH}_3$ d 8-88 ( $J = 6$ )	1738, 1192, 1170, 1101	
13b	2-[2-Butoxymethyl-...-methyl-ester	70/0-1	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240-3)	Ber: 69-97 Gef: 69-80	10-06 9-87	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-08, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 6-40, — $\text{OCH}_2$ — t 6-69 ( $J = 6$ )	1738, 1192, 1170, 1101	
14b	2-[2-sec.-Butoxymethyl-...-methyl-ester	70/0-1	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240-3)	Ber: 69-97 Gef: 70-15	10-06 10-06	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-10, $\text{CO}_2\text{CH}_3$ s 6-42, — $\text{OCH} < \text{m}$ 6-77, — $\text{CH}_3$ d 8-91 ( $J = 6$ ), — $\text{CH}_3$ t 9-14 ( $J = 6-5$ )	1738, 1190, 1168, 1053	
9c	2-[2-Methoxymethyl-...-äthyl-ester	65/0-1 (1-4650)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212-3)	Ber: 67-90 Gef: 68-36	9-50 9-40	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-08, $\text{CO}_2\text{CH}_2$ — q 5-90 ( $J = 7$ ), — $\text{OCH}_3$ s 6-76, — $\text{CH}_3$ t 8-74 ( $J = 7$ )	1738, 1177, 1100	
10d	2-[2-Äthoxymethyl-...-propyl-ester	70/0-1 (1-4638)	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240-3)	Ber: 69-97 Gef: 69-59	10-06 9-91	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-04, $\text{CO}_2\text{CH}_2$ — t 6-00 ( $J = 6-5$ ), — $\text{OCH}_2$ — q 6-61 ( $J = 7$ ), — $\text{CH}_3$ t 8-85 ( $J = 7$ ), — $\text{CH}_3$ t 9-06 ( $J = 6-5$ )	1734, 1173, 1094	
9e	2-[2-Methoxymethyl-...-isopropyl-ester	70/0-1	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226-3)	Ber: 69-00 Gef: 68-94	9-80 9-82	— $\text{CH}_2\text{O}$ — s 6-08, $\text{CO}_2\text{CH} < \text{sept.}$ 5-03 ( $J = 6-5$ ), — $\text{OCH}_3$ s 6-76, 2 — $\text{CH}_3$ d 8-79 ( $J = 6-5$ )	1732, 1175, 1108	

Die aufgeführten Ester 9b-14b zeigen ebenfalls nur einen schwachen Molpeak, charakteristisch ist die Abspaltung von ROH und der Propionsäuresseitenkette ( $\text{M}^e - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{R}$ ).

1720, 1640, 890/cm; NMR:  $=\text{CH}_2$  s  $\tau$  5.36,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.39,  $4-\text{CH}_2-$  m 7.3-8.7,  $-\text{CH}_3$  s 8.89.

2-[2-Methyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure-methylester (39). Wird als 2. Fraktion in 8proz. Ausb. aufgefangen. Sdp.<sub>0.1</sub> 100° (KR). IR: 1730, 1165/cm; NMR:  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  s  $\tau$  6.39,  $3=\text{C}-\text{CH}_2-$  m 7.69,  $-\text{CH}_2\text{CO}-$  t 7.83 ( $J = 7$  Hz),  $-\text{CH}_2-$  m 7.85-8.30,  $-\text{CH}_3$  s 8.38.

3-Methyl-7-methylen-1-oxa-cyclooctan-carbonsäure-(3)-methylester (40). Wird als 3. Fraktion in 11proz. Ausb. isoliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 130° (KR). ( $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (198.3) Ber: C, 66.63; H, 9.15. Gef: C, 66.46; H, 9.08%); IR: 3065, 1740, 1642, 905/cm; NMR:  $=\text{CH}_2$  angespaltenes Signal  $\tau$  5.01 ( $J \leq 1$  Hz),  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{O}-$  t 6.01 ( $J \leq 1$  Hz),  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System 6.25, 6.71 ( $J = 11.5$  Hz),  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.39,  $3-\text{CH}_2-$  m 7.7-8.7,  $-\text{CH}_3$  s 8.94.

Solvolyse von 46. 10.5 g 46 werden mit 1.4 g Natriumhydroxid, 60 ccm Methanol und 20 ccm Wasser 13 Stdn. unter Rückfluss erhitzt, nach Erkalten mit Wasser verdünnt, 4 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die Extrakte 2 mal mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Bei der Destillation (KR) Sdp.<sub>1.4</sub> 125-135° werden 3.8 g (77%) 47/48-Gemisch (52:48) erhalten. Als Rückstand verbleiben 1.4 g (13%) 46. Die alkalisch wässr. Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, 5 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die erhaltene Säure 49 mit Diazomethan verestert und destilliert (KR).

6-Methoxymethyl-hepten-(6)-säure-methylester (49-Methylester). 214 mg (4%) vom Sdp.<sub>1</sub> 80-85°. ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (186.2) Ber: C, 64.45; H, 9.74. Gef: C, 64.51; H, 9.88%); IR: 3070, 1740, 1650, 1110, 905/cm;

NMR (HA-100):  $=\text{CH}_2$  durch Allyl-Kopplung aufgespaltenes d  $\tau$  5.13 ( $J = 9$  Hz),  $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{O}-$  s 6.26,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.41,  $-\text{OCH}_3$  s 6.79,  $2-\text{CH}_2-$  m 7.66-8.09,  $2-\text{CH}_2-$  m 8.18-8.78. Massenspektrum:  $\text{M}^{\oplus}$

186 (1%),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  154 (23),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_2=\overset{\text{OCH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$  112 (15),  $\text{C}_7\text{H}_{11}^{\oplus}$  95 (60),  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$  85 (81),  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  71 (100%),  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_3$  45 (65). Die Ketone werden durch PGC (Apiezon L, 155°) getrennt.

1-Methoxymethyl-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (48). Wird als 1. Fraktion erhalten. Sdp.<sub>12</sub> 105° (KR). ( $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  (154.3) Ber: C, 69.97; H, 9.14. Gef: C, 67.69; H, 8.76%); IR: 1777, 1106/cm; NMR (HA-100):  $-\text{CH}_2\text{O}-$   $\tau$  s 6.51<sub>s</sub>,  $-\text{OCH}_3$  s 6.65,  $-\text{CH}_2\text{CO}-$  ABC-System (näherungsweise berechnet) 6.98<sub>s</sub>, 7.50<sub>s</sub>

( $J_{\text{AB}} = 17$ ,  $J_{\text{AC}} = 4$ ,  $J_{\text{BC}} = 3.5$  Hz),  $-\overset{|}{\text{C}}\text{HCO}-$  m 6.7-6.9,  $3-\text{CH}_2-$  m 7.9-8.6; Massenspektrum:  $\text{M}^{\oplus}$  154 (< 1%),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3$  139 (3),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  122 (29),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  112 (49),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{CO}$  111 (41),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \cdot \text{CH}_3$  97 (43),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CO}$  95 (43),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CO}$  94 (71),  $m/e$  84 (66),  $m/e$  81 (95),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  80 (100),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  79 (91),  $m/e$  71 (59),  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_3$  45 (44).

1-Methoxymethyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (47). Wird als 2. Fraktion isoliert. Sdp.<sub>12</sub> 110° (KR). IR: 1775, 1112/cm; NMR (HA-100):  $-\text{CH}_2\text{O}-$  AB-System  $\tau$  6.64, 6.85 ( $J = 10$ ),  $-\text{OCH}_3$  s 6.73  $-\overset{|}{\text{C}}\text{HCO}-$  m 6.98-7.14,  $4-\text{CH}_2-$  m 7.63-8.57. Massenspektrum:  $\text{M}^{\oplus}$  154 (1),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3$  139 (2),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  122 (28),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CO}$  95 (100),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CO}$  94 (73),  $m/e$  81 (58),  $m/e$  80 (49),  $\text{M}^{\oplus} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  79 (65),  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_3$  45 (66),  $m/e$  43 (78),  $m/e$  41 (70).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon. Schmp. 130-131.5° (Äthanol). ( $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$  (334.3) Ber: C, 53.91; H, 5.43; N, 16.77. Gef: C, 54.33; H, 5.44; N, 17.22%); NMR (HA-100,  $\text{CDCl}_3$ ):  $-\text{OCH}_3$  s  $\tau$  6.49,  $-\text{CH}_2\text{O}-$  s 6.52,  $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\overset{|}{\text{C}}=\text{N}-$  m 6.81-7.01,  $4-\text{CH}_2-$  m 7.47-8.54.

Solvolyse von 2-Jodmethyl-2-methoxymethyl-cyclohexanon. 5.5 g des obigen Jodids (Sdp.<sub>0.5</sub> 110-115°, KR, dargestellt durch 9 stg. Erhitzen von 11.5 g 46 mit 8.0 g Natriumjodid in 60 ccm Methyl-äthylketon) werden mit 1.0 g Natriumhydroxid in 30 ccm Methanol und 10 ccm Wasser 6 Stdn. am Rückfluss erhitzt und wie bei der Solvolyse von 46 aufgearbeitet. Erhalten werden 2.1 g (60%) 49-Methylester sowie 1.1 g (30%) Ketongemisch (das zu etwa 80% aus 2-Methoxymethyl-cyclohexanon und nur zu ca. 20% aus 47/48 besteht).

Solvolyse von 2-Jodmethyl-2-methyl-cyclohexanon. 5.0 g Jodid (wie oben dargestellt aus 2-Tosyloxy-methyl-2-methyl-cyclohexanon<sup>5</sup>, Sdp.<sub>0.5</sub> 110-115°, KR (NMR  $-\text{CH}_2\text{J}$  s  $\tau$  6.63,  $-\text{CH}_3$  s 8.82) werden wie

ester<sup>5</sup> und 0.49 g (21%) Ketongemisch bestehend aus (durch quantitative analytische GC (11 G 20, 80°) bestimmt, Vergleichssubstanzen nach<sup>5</sup> dargestellt): 2-Methyl-cyclohexanon (Ausb. 9%), 1-Methyl-bicyclo[3.2.0]- (5%) und 1-Methyl-bicyclo[3.1.1]heptanon-(6) (8%).

*Danksagung*—Wir danken der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, den Farbenfabriken Bayer AG und der Badischen Anilin & Soda-Fabrik AG für die Überlassung von Chemikalien.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> W. Metasch, Diplomarb. bzw. Dissertat., Techn. Univ. Berlin (1965) bzw. (1968).
- <sup>2</sup> K. Gerner, Diplomarb., Techn. Univ. Berlin (1965).
- <sup>3</sup> XVI. Mitteil.: F. Nerdel, H. Kaminski und P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **102**, 3679 (1969)
- <sup>4</sup> Vorläuf. Mitteil.: vgl. F. Nerdel, D. Frank, K. Gerner und W. Metasch, *Tetrahedron Letters* 4499 (1967).
- <sup>5</sup> <sup>a</sup> F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, *Chem. Ber.* **100**, 720 (1967);  
<sup>b</sup> F. Nerdel, D. Frank und K. Rehse, *Ibid.* **100**, 2978 (1967).
- <sup>6</sup> F. Nerdel, D. Frank und H. Marschall, *Angew. Chem.* **74**, 587 (1962).
- <sup>7</sup> P. Lerivérend und J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 116 und 121 (1966).
- <sup>8</sup> F. Nerdel, J. Jančulev, D. Frank und G. Barth, *Chem. Ber.* **100**, 715 (1967).
- <sup>9</sup> E. Schmidt und F. Moosmüller, *Liebigs Ann.* **597**, 235 (1955).
- <sup>10</sup> E. Vowinkel, *Chem. Ber.* **99**, 1479 (1966).
- <sup>11</sup> R. Paul und H. Normant, *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* **216**, 689 (1943).
- <sup>12</sup> H. Normant, *Ibid.* **226**, 1734 (1948).
- <sup>13</sup> C. Geissler und R. Fittig, *Liebigs Ann.* **208**, 37 (1881).
- <sup>14</sup> R. R. Sauers und J. C. Oppelt, *Tetrahedron* **25**, 613 (1969).
- <sup>15</sup> C. F. Huebner, C. Dorfman, M. M. Robison, E. Donoghue, H. W. G. Pierson und P. Strachan, *J. Org. Chem.* **28**, 3134 (1963).
- <sup>16</sup> H. Böhme und K. Kreitz, *Arch. Pharmaz.* **291/63**, 566 (1958).
- <sup>17</sup> F. G. Bordwell, B. M. Pitt und M. Knell, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5004 (1951); W. Hüchel und M. Hanack, *Angew. Chem.* **79**, 555 (1967).
- <sup>18</sup> J. E. Dubois und R. Luft, *C.R. hebd. Séances Acad. Sci.* **242**, 905 (1956).
- <sup>19</sup> K. B. Wiberg und G. W. Klein, *Tetrahedron Letters* 1043 (1963).
- <sup>20</sup> F. Nerdel, H. Goetz und M. Wolff, *Liebigs Ann.* **632**, 65 (1960).
- <sup>21</sup> G. Brieger, D. L. Hachey und D. Ciaramitaro, *J. Org. Chem.* **34**, 220 (1969).
- <sup>22</sup> H. Schneider-Bernlöhr, H.-J. Schneider und M. Hanack, *Tetrahedron Letters* 1425 (1967).
- <sup>23</sup> F. Nerdel und H. Kressin, *Liebigs Ann.* **707**, 1 (1967).
- <sup>24</sup> C. Mannich und W. Brose, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 833 (1923).
- <sup>25</sup> E. J. Eisenbraun, P. G. Hanel, K. S. Schorno, Sr. St. F. Dilgen und J. Osiecki, *J. Org. Chem.* **32**, 3010 (1967)