

Modifizierte Wichterle-Reaktion. Ein Weg zur Darstellung von 2-Cyclohexenonen und 1,4-Diketonen. Synthese von 4-Estren-3,17-dion und Dihydrojasmon

Makoto KOBAYASHI und Takeshi MATSUMOTO*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060

(Eingegangen November 20, 1978)

Während die Behandlung von 2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclohexanon mit konz. H_2SO_4 2,5-Dimethylbicyclo[3.3.1]non-2-en-9-on als Hauptprodukt ergab, wurde beim Erhitzen in HCO_2H in Anwesenheit von HClO_4 4a-Methyl- $\Delta^{1(8a)}$ -2-octalon in 70 bis 98%-iger Ausbeute erhalten. Unter diesen Bedingungen reagierten andere α -(Chlorbutenyl)ketone analog und lieferten die entsprechende Annelierungsprodukte in hohen bis mässigen Ausbeuten. Aus α -(2-Haloallyl)ketonen wurden 1,4-Diketone gewonnen. Als Anwendungsbeispiele wurden 4-Estren-3,17-dion und Dihydrojasmon synthetisiert.

Bei Synthesen von Naturstoffen spielen Cyclisierungsreaktionen eine wichtige Rolle. Die Robinson-Annelierung ist eine der wirksamsten Cyclisierungsreaktionen, die bis jetzt entwickelt worden ist.¹⁾ 1947 berichteten Wichterle *et al.* über eine Modifizierung der Robinson-Annelierung,²⁾ in der 1,3-Dichlor-2-buten (DCB) anstatt Methylvinylketons verwendet wurde: d.h., das durch Alkylierung von Carbonylverbindung mit DCB dargestellte α -(3-Chlor-2-butenyl)keton **1** wurde mit konz. H_2SO_4 behandelt, wobei das entsprechende 2-Cyclohexenon-Derivat **2** entstand (Schema-1a). Wie bereits Prelog sowie andere Autoren gezeigt haben, führt aber die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf α -(Chlorbutenyl)ketone **3** in den meisten Fällen nicht zu bicyclischen Produkten **4**, die für den Aufbau von gewissen Naturstoffen wertvoll sind, sondern zu verbrückten Olefinen von Typ **5**.³⁾ Marshall *et al.* untersuchten daher die Cyclisierungsbedingungen von **3** näher und es gelang, unter relativ milden Bedingungen das

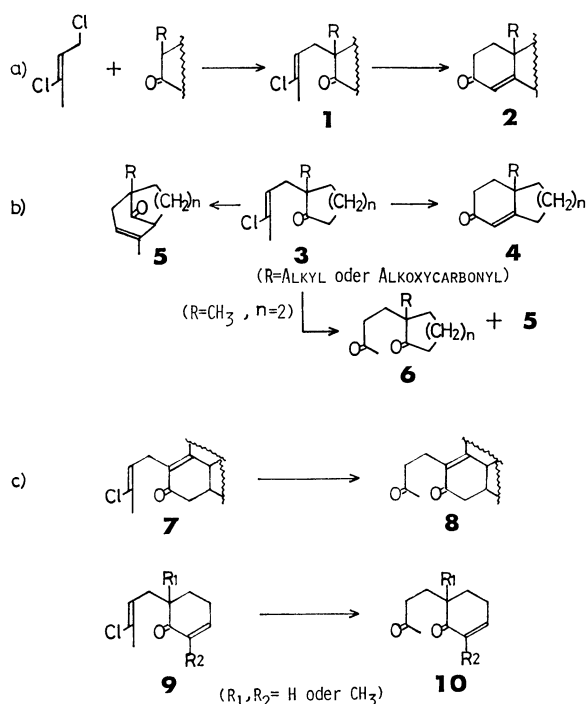
1,5-Diketon **6** in mässiger Ausbeute zu isolieren (Schema-1b).⁴⁾ Andererseits liefern unter den oben erwähnten konventionellen Bedingungen chlorbutenylierte α,β -Enone **7** sowie **9** die entsprechenden 1,5-Diketone **8** und **10** in guten Ausbeuten, was zur Konstruktion des Steroid-A-Rings angewandt wurde (Schema-1c).⁵⁾ Wegen des oben beschriebenen Nachteils, dass oft verbrückte Bicyclene als Hauptprodukt entstehen, wurde die Wichterle-Reaktion zur Synthese von Naturstoff bisher selten verwendet.⁶⁾

Es ist wohlbekannt, dass ein Vinylhalogenid wegen des Doppelbindungscharakters zwischen Halogen- und Kohlenstoffatom im allgemeinen eine geringe Reaktionsfähigkeit besitzt. Ausser der gewöhnlicher Hydrolyse unter stark sauren Bedingungen wurden vor kurzem einige milde Umwandlungen von Vinylhalogeniden zu den entsprechenden Ketonen berichtet, bei welchen Übergangsmetalle verwendet wurden.⁷⁾

Im Zusammenhang mit dem Versuch zur Darstellung eines Zwischenproduktes bei der Totalsynthese eines Diterpens war es erforderlich, die Cyclisierungsbedingungen der Wichterle-Reaktion zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass sich α -(Chlorbutenyl)keton beim Erhitzen mit Mineralsäure in saueren Lösungsmitteln wie HCO_2H leicht ins entsprechende 2-Cyclohexenon-Derivat umwandeln lässt. Darüber möchten wir hier zusammen mit den einfachen Anwendungen zur Darstellung von Steroid-Skeletten und Dihydrojasmon berichten.⁸⁾

A. Lösungsmittelleffekt und Reaktionsweg

Unter Verwendung von 2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclohexanon (**11**) als Modellverbindung wurde der Optimierungsversuch durchgeführt. Der Lösungsmittelleffekt ist in Tabelle-1 zusammengestellt. Daraus ergab sich, dass dieser Ringschluss von **11** zu 4a-Methyl- $\Delta^{1(8a)}$ -2-octalon (**12**) in Lösungsmittel wie HCO_2H sowie CH_3NO_2 in Anwesenheit von starker Säure (Nr. 4, 8) und H_2O (Nr. 3) unter Kochen leicht stattfindet. Bei Verwendung von HCO_2H als Lösungsmittel und HClO_4 als Säure-Katalysator erhielt man die beste Ausbeute an **12** (Nr. 1).⁹⁾ Weder 1,5-Diketon **13** noch verbrücktes Bicyclen **14** wurden isoliert (Schema-2).⁴⁾ Besonders bemerkenswert ist

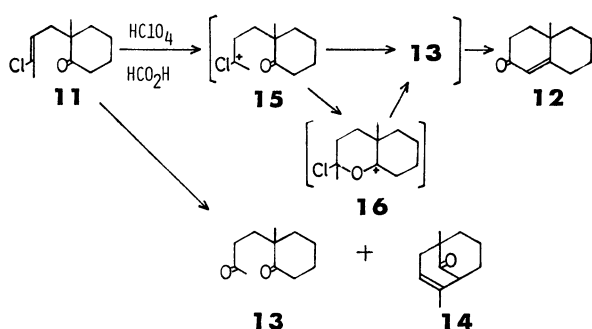


Schema 1. Wichterle-Reaktion unter konventionellen Bedingungen.

TABELLE 1. LÖSUNGSMITTELEFFEKT IN CYCLISIERUNG VON **11** ZU **12**^{a)}

Nr.	Lösungsmittel	pK _b ^{b)}	Säure	Rückflussdauer	Ausb. an 12 ^{c)}
1	HCO ₂ H	>20.2	HClO ₄ ^{d)}	1.5 h	98%
2	HCO ₂ H		HBr ^{e)}	1	90
3	HCO ₂ H ^{f)}		<i>p</i> -TsOH	2.5	77
4	HCO ₂ H		—	18	0
5	AcOH	20.2	HClO ₄	2	98
6	AcOH		H ₂ SO ₄ ^{d)}	4	90
7	AcOH ^{g)}		<i>p</i> -TsOH ^{h)}	3	≈0
8	AcOH		CF ₃ CO ₂ H ⁱ⁾	7	≈0
9	CF ₃ CO ₂ H		HClO ₄	2.5	60
10	Cl ₂ CHCO ₂ H		HClO ₄	0.75 ^{j)}	75
11	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	20	HClO ₄	7	50
12	CH ₃ NO ₂	25	HClO ₄	1 ^{k)}	55
13	EtOH	≈16	HClO ₄	3	0
14	Dioxan	≈17.8	HClO ₄	5.5	0
15	DMSO		HClO ₄	3	0

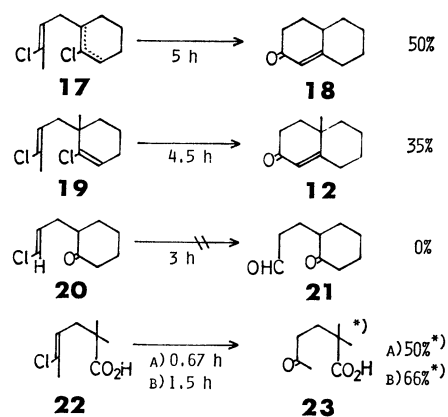
a) Verhältnis von Substrat–Säure–Lösungsmittel = 100 mg: 1 ml: 9 ml. b) pK_b-Werte des Gleichgewichtes: Lösungsmittel + H₃O⁺ ⇌ Lösungsmittel-H⁺ + H₂O, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, und G. S. Hamond, "Organic Chemistry," 3 Auflage, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1970), S. 304–307. c) Ausbeute des isolierten Produktes. d) 60% wässrig. e) 47% wässrig. f) 90% wässrig. g) Eisessig. h) Monohydrat. i) 80% wässrig. j) bei 130 °C. k) bei 75 °C



Schema 2. Reaktionsweg der modifizierten Wichterle-Reaktion.

die Tatsache, dass diese Cyclisierung sehr stark vom Lösungsmittel abhängig ist. Es scheint, dass eine enge Beziehung zum pK_b-Wert des Lösungsmittels besteht. In den Lösungsmitteln wie HCO₂H (pK_b ≈ 20.2) sowie CH₃NO₂ (pK_b ≈ 25), die schwächer basisch als Olefin (pK_b ≈ 18) sind, sollte die Protonierung an die C=C-Doppelbindung des Chlorbutenyl-Restes viel günstiger sein als in den stärker basischen alkoholischen (pK_b ≈ 16) bzw. ätherischen (pK_b ≈ 17.5) Lösungsmitteln. Das durch Addition des Protons an den Chlorbutenyl-Rest gebildete intermediäre Ion **15** würde über das 1,5-Diketon **13** ins Endprodukt **12** umgewandelt werden. Dass die Reaktion die Anwesenheit von H₂O erfordert (Nr. 7), ist verständlich, wenn man die intermediäre Bildung des 1,5-Diketons **13** annimmt. Obwohl die Möglichkeit der Carbonylgruppenbeteiligung (15 → 16 → 13, Schema-2) nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint dieser Verlauf auf Grund der unten beschriebenen Befunde weniger wahrscheinlich.

Um den Reaktionsweg von **11** zu **12** genauer zu untersuchen, wurden Dichlordiolefine **17** und **19** dargestellt und den neuen Cyclisierungsbedingungen der Wichterle-Reaktion unterworfen. Da diese beiden



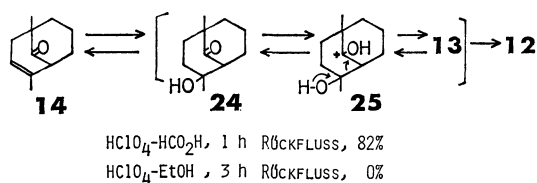
A) HClO₄-HCO₂H, RÜCKFLUSS, B) HBr-HCO₂H, RÜCKFLUSS.
*) ALS METHYLESTER ISOLIERT.

Schema 3.

Verbindungen keine Carbonylgruppe enthalten, ist eine Carbonylgruppenbeteiligung beim Hydrolysierungsschritt zum Diketon nicht möglich. Obwohl die Reaktionszeit im Vergleich mit **11** etwas länger dauerte, ergaben diese Dichlordiolefine in mässigen Ausbeuten Octalon-Derivate **18** bzw. **12** (Schema-3).^{3a)} Dies weist darauf hin, dass die Nachbargruppenbeteiligung (15 → 16 → 13 → 12) beim Ringschluss unter diesen neuen Bedingungen nicht so wichtig sein sollte. Um diesen Punkt weiter aufzuklären, wurde die Umwandlung von 2-(3-Chlorallyl)cyclohexanon (**20**) in den entsprechenden Ketoaldehyd **21** versucht. Nicht nur unter den neuen, sondern auch unter den konventionellen (konz. H₂SO₄) Bedingungen wurde **21** nicht erhalten. Des weiteren verlief die Hydrolyse von 5-Chlor-2,2-dimethyl-4-hexensäure (**22**) zur Ketocarbonsäure **23** nicht so glatt. Dies deutet darauf hin, dass eine Beschleunigung der Hydrolyse durch einen Nachbargruppeneffekt der Carboxylgruppe nicht stattfindet. Diese Ergebnisse

könnten zeigen, dass bei der Cyclisierung von α -(Chlorbutenyl)ketonen ein intermediäres Carboniumion wie **15** zuerst entsteht und dessen Stabilität sehr wichtig ist, und dass die Methylgruppe des Chlorbutenyl-Restes für die Stabilisierung von **15** eine grosse Rolle spielt. Alle bisher erwähnten Befunde zusammengenommen, könnte der Reaktionsweg der neuen Ringschlussreaktion von **11** über **15** und **13** zu **12** führen (Schema-2).

Sehr interessant ist, dass das verbrückte Bicyclen **14** unter den oben beschriebenen Bedingungen in guter Ausbeute ins Octalon **12** überführt wurde, während in EtOH keine Reaktion eintrat und das Ausgangsmaterial **14** fast quantitativ zurückgewonnen wurde. Die basekatalysierte Retro-Aldolkondensation von **24** zu **12** ist schon bekannt.¹⁰⁾ In diesem Fall würde **14** zuerst zum Ketol **24** hydratisiert, das weiter ins 1,5-Diketon **25** über **25** säurekatalysiert überführt und zum **12** recycliciert würde (Schema-4).



Schema 4.

B. Reaktionsbeispiele¹¹⁾

Um den Anwendungsbereich und die Grenze dieser Annelierung zu untersuchen, liessen sich viele α -(Chlorbutenyl)ketone HCO_2H mit HClO_4 bzw. HBr

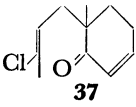
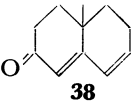
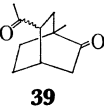
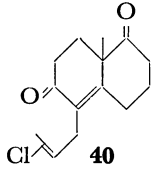
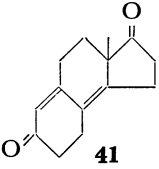
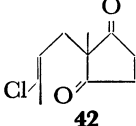
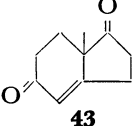
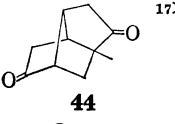
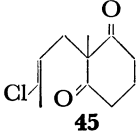
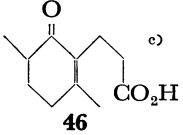
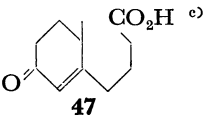
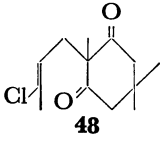
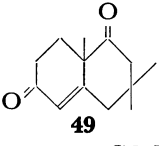
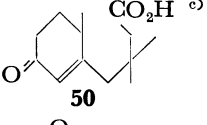
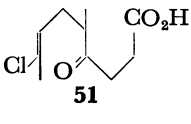
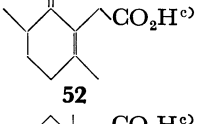
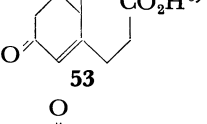
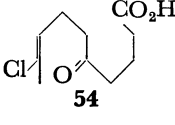
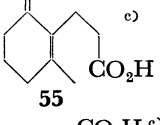
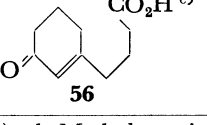
umsetzen. Die Resultate sind in Tabelle-2 zusammengefasst. In allen Fällen wurden weder das entsprechende 1,5-Diketon noch verbrückte Bicyclen wie Typ **5** isoliert. Aus 6-Chlor-3,3-dimethyl-5-hepten-2-on (**28**) wurden Trimethylcyclohexenone **29** und **30** im Verhältnis von ca. 1 : 2 erhalten.¹³⁾ Die Konstitutionen von **29** und **30** folgten aus den charakteristischen NMR-Signalen (2 breite Triplets bei 2.43 ppm für die Methylenprotonen an C-6 von **29** und bei 2.30 ppm für die Methylprotonen an C-4 von **30**) sowie MS-Fragmentierungen (m/e 112 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$) von **29** und m/e 82 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$) von **30**). Ausserdem unterstützt die mechanistische Überlegung auch, dass **30** das Hauptprodukt wird, weil der Weg zu **30** im Übergangszustand die kleinere sterische Hinderung erfährt als derjenige zu **29**.¹³⁾ Bei der Umsetzung von **26** und **33a** war im Vergleich mit **11** eine längere Reaktionszeit erforderlich. Es scheint, dass die Reaktionszeit auch von der Menge der zugesetzten Säure abhängt. In den in der Tabelle-1 gezeigten Beispielen wurde 1 ml 60% HClO_4 zugegeben, die im Fall des Substrates **11** (100 mg) 18 Äq. entspricht. Setzt man beim grossen Ansatz der Reaktion von **11** zu **12** eine kleinere Menge HClO_4 (≈ 2 Äq.) zu, so wurde eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (≈ 8 h) und der Ausbeute ($\approx 70\%$) beobachtet.

2-(3-Chlor-2-butenyl)-3-methyl-2-cyclohexenon (**35**) und 4-(3-Chlor-2-butenyl)-7a-methyl-5,6,7,7a-tetrahydroindan-1,5-dion (**40**) wurden jeweils direkt bis zum $\alpha,\beta:\gamma,\delta$ -Dienon **36** und -Diendion **41** cyclisiert.^{3a,15)} Im Gegensatz dazu fand im Fall des 6-(3-Chlor-2-butenyl)-6-methyl-2-cyclohexenons (**37**) eine intramolekulare Michael-Reaktion statt und 5-Acetyl-1-methylbicyclo-

TABELLE 2.

Nr.	Substrat	Produkt	Medium	Rückflussdauer (h)	Ausb. (%)
1		¹²⁾	a)	3	77
2		^{13a)}	a)	0.75	25
					48
3		¹⁴⁾	a)	1	50
4		^{3,4)}	a)		
	33a (R=H)	18		5	75
	33b (R=CH ₃)	34		1	70
5			a)	1.5	70

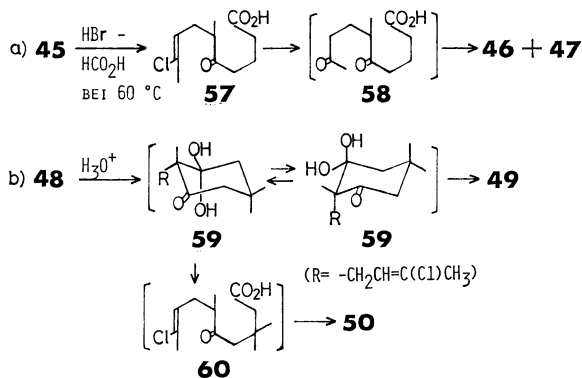
TABELLE 2. Fortsetzung

Nr.	Substrat	Produkt	Medium	Rückflussdauer (h)	Ausb. (%)
6	 37	 38	a)	3	22
		 39			71
7	 40	 41	a)	1	65
8	 42	 43	b)	2.5	40
		 44			10
9	 45	 46	b)	1.5	58.5 ^{c)}
		 47			9.7 ^{c)}
10	 48	 49	b)	1.5	32
		 50			30 ^{c)}
11	 51	 52	b)	1.5	50 ^{c)}
		 53			4 ^{c)}
12	 54	 55	a)	2	63 ^{c)}
		 56			18.5 ^{c)}

a) $\text{HClO}_4\text{--HCO}_2\text{H}$. b) $\text{HBr--HCO}_2\text{H}$. c) als Methylester isoliert.

[2.2.2]octan-2-on (**39**) entstand als Hauptprodukt.⁴⁾ Das erwartete Annelierungsprodukt **38** wurde als Nebenprodukt nur in 22%-iger Ausbeute erhalten.⁴⁾ Ein 1,5-Diketon wie Typ **8** oder **10**, das bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 hauptsächlich entsteht, wurde in keinen Fall isoliert.

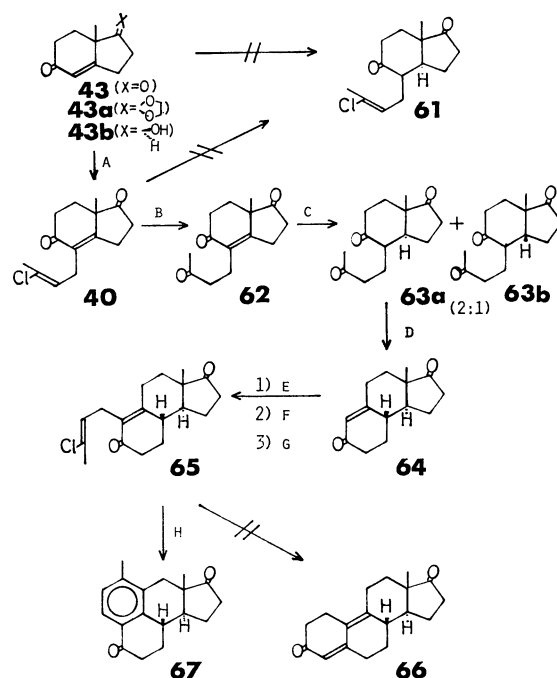
Bei Ringschlüssen von 2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcycloalkan-1,3-dion konnte man im allgemeinen mit HBr eine bessere Ausbeute erzielen als mit HClO_4 . Beim Erhitzen in HCO_2H mit HBr wurde aus 2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclopentan-1,3-dion (**42**) das Annelierungsprodukt **43** in mässiger Ausbeute erhalten,¹⁶⁾ wobei ein Nebenprodukt **44** mit der gleichen Formel ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$) wie **43** in einer Ausbeute von 10% kristallin isoliert wurde.¹⁷⁾ Bei 2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclohexan-1,3-dion (**45**) verlief andererseits bei 60 °C eine Ringöffnung zur Chlorketocarbonsäure **57** glatt,¹⁸⁾ die über **58** zu den 2-Cyclohexenon-Derivaten **46** und **47** weiter cyclisiert wurde.^{19,20)} Das erwünschte Wieland-Miescher-Keton, 8a-Methyl-1,6-dioxo-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahydronaphthalin wurde nicht erhalten. Im Gegensatz dazu wurde aus dem Trimethylkörper **48** das Dioxohydronaphthalin-Derivat **49** neben **50** im Verhältnis von ca. 1:1 isoliert. Wegen der sterischen Hinderung zwischen Hydroxygruppe und *gem*-Dimethylgruppe (**59a** und **59b**) sollte sich die Ringspaltung von **48** zu **60** im Vergleich mit **45** ziemlich unterdrücken lassen (Schema-5). Analog wurden aus Chlorketocarbonsäuren **51** und **54** die entsprechenden 2-Cyclohexenon-Derivate **52**²¹⁾ und **53** bzw. **55** und **56** dargestellt. Die oben beschriebenen Ketocarbonsäuren wurden alle nach Behandlung mit ether. CH_2N_2 als Methylester isoliert und die Ausbeuten bestimmt.



Schema 5.

C. Synthese von 4-Estren-3,17-dion

Als ein weiteres Anwendungsbeispiel wurde die Synthese von 19-Nor-steroid versucht. Es wurde zuerst versucht, ausgehend von **43**²²⁾ und dessen Derivaten **43a**, **b**^{2,23)} durch die Stork'sche reduktive Alkylierung^{6d)} oder aus dem von **43** leicht abgeleiteten **40** durch selektive Hydrierung 4-(3-Chlor-2-butenyl)-7a-methylhexahydroindan-1,5-dion (**61**) darzustellen, das in ein wichtiges Zwischenprodukt **64** überführt werden könnte. Alle Versuche waren aber erfolglos. Dan wurde **40** mit konz. H_2SO_4 zum ungesättigten Triketon **62** hydrolysiert, das in AcOH mit 10% Pd-C unter Normaldruck



A) DCB- tAmOK , B) H_2SO_4 , C) $\text{H}_2/\text{Pd-C}$, D) P-TsOH , E) PYRROLIDIN,
F) DCB, G) H_2O , H) $\text{HClO}_4\text{-HCO}_2\text{H}$.

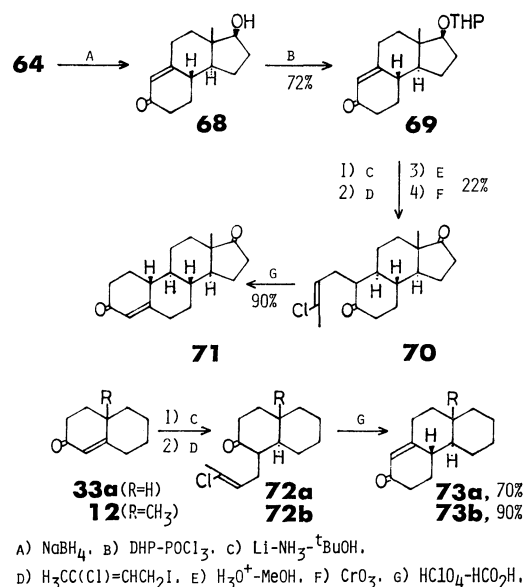
Schema 6.

hydriert wurde, wobei man ein Gemisch von **63a** und **63b** im Verhältnis von 2:1 erhielt. Ohne Trennung und Reinigung wurde das rohe Hydriergemisch in AcOH mit *p*-TsOH unter Rückfluss weiter zum bekannten tricyclischen Diketon **64** cyclisiert, das nach der Säulenchromatographie an SiO_2 in 40%-iger Ausbeute aus **62** isoliert wurde.¹⁵⁾ **64** wurde dann über Dienamin mit DCB weiter zu **65** alkyliert. Die Cyclisierung von **65** in HCO_2H mit HClO_4 ergab aber kein 4,9-Estradien-3,17-dion, sondern ein bekanntes tetracyclisches Diketon **67** (Schema-6).¹⁵⁾ Als nächstes wurde die reduktive Alkylierung von **68** versucht, das aus **64** mit NaBH_4 leicht zugänglich ist.¹⁵⁾ Die reduktive Chlorbutenylierung von **68** in flüss. NH_3 mit Li-DCB und die anschliessende Oxydation mit CrO_3 lieferten die gewünschte Verbindung **70** in geringer Ausbeute. Bei der Alkylierung von **69** liess sich die Ausbeute ebenfalls nicht verbessern ($\approx 17\%$). Deshalb wurden die Bedingungen der Stork'schen reduktiven Alkylierung von **12** sowie **33a** als Testverbindungen untersucht (Tabelle-3). Wenn man 0.8 Äq. tBuOH zusetzte und

TABELLE 3. TESTEXPERIMENT DER REDUKTIVEN ALKYLIERUNG

Substrat	Medium	Alkylierungsreagenz	Ausb.
33a	NH_3	DCB	20%
33a	$\text{NH}_3\text{-THF}$	DCB	15
33a	$\text{NH}_3\text{-tBuOH-THF}$	$\text{H}_3\text{CC}(\text{Cl})=\text{CH-CH}_2\text{I}$	30
12	$\text{NH}_3\text{-tBuOH-THF}$	$\text{H}_3\text{CC}(\text{Cl})=\text{CH-CH}_2\text{I}$	23

anstatt DCB 1-Jod-3-chlor-2-buten als Alkylierungsreagenz verwendete,²⁵⁾ konnte die Ausbeute wenig erhöht werden. Die hier erhaltenen Verbindungen, 1-(3-Chlor-2-butenyl)-2-decalon (**72a**) und 1-(3-Chlor-



Schema 7.

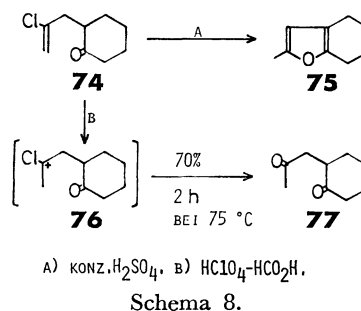
2-butenyl)-4a-methyl-2-decalon (**72b**) wurden durch Behandlung in HCO_2H mit HClO_4 in die entsprechenden Hydrophenanthren-Derivate **73a** bzw. **73b** in guten Ausbeuten überführt.^{6d)} Analog zum oben erwähnten Testexperiment wurde **69** in flüss. NH_3 -THF mit Li und $^t\text{BuOH}$ versetzt und dann mit 1-Jod-3-chlor-2-buten reaktiv alkyliert. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde zur Abspaltung der Schutzgruppe in MeOH mit H_2SO_4 versetzt und anschliessend mit CrO_3 oxydiert, so dass man nach der chromatographischen Reinigung 10-(3-

Chlor-2-butenyl)-des-A-estran-5,17-dion (**70**) in 22%-iger Ausbeute erhielt. Ausserdem wurde Des-A-estran-5,17-dion als Hauptkomponente isoliert und dessen Ausbeute betrug ca. 40%. **70** wurde in HCO_2H in Gegenwart von HClO_4 erhitzt, wobei das Zielprodukt **71** in einer Ausbeute von 90% entstand (Schema-7). Die IR-, NMR-, und MS-Spektren vom hier synthetisierten **71** sind in Übereinstimmung mit denjenigen in der Literatur und die Konstitution von **71** wurde dadurch ermittelt.²⁶⁾

D. Darstellung von 1,4-Diketonen und Synthese von Dihydrojasmon

Wie in Abschnitten A, B, und C beschrieben, wurde festgestellt, dass die modifizierte Wichterle-Reaktion zur Darstellung von 2-Cyclohexenonen geeignet ist. Es wurde dann versucht, sie auf die Umwandlung von α -(2-Haloallyl)keton wie **74** ins 1,4-Diketon wie **77** zu übertragen.²⁷⁾

Nienhaus *et al.* haben bereits darüber berichtet, dass die Behandlung von 2-(2-Chlorallyl)cyclohexanon (**74**)



Schema 8.

TABELLE 4.

Nr.	Substrat	Produkt	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)
1			1.5 bei 70 °C	75
2			5 bei 75—80 °C	(Kompliziertes Gemisch)
3			3.5 Rückfluss	30 ^{b)}
4			2.5 bei 80 °C	55 ^{a)}
5			1 Rückfluss	80

a) In HCO_2H mit HClO_4 . b) Als Methylester isoliert. c) Die Ausbeute ist auf die reagierende Ausgangsverbindung **84** bezogen. Eine kleine Menge **84** wurde zurückgewonnen.

mit konz. H_2SO_4 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran (**75**) in guter Ausbeute liefert.²⁸⁾ Dagegen entstand beim Erhitzen von **74** in HCO_2H in Gegenwart von HClO_4 1,4-Diketon **77** in 70%-iger Ausbeute,²⁹⁾ vermutlich über das Carboniumion **76**. Im NMR-Spektrum des Rohproduktes war das Furan-Derivat **75** nicht zu erkennen. Die Optimierungsversuche zeigten, dass die Umwandlung von **74** in **77** im Vergleich mit α -Chlorbutenylketon wie Typ **1** bei relativ tieferer Temperatur verläuft und dass beim Kochen weniger 1,4-Diketon **77** entsteht. Es zeigte sich auch, dass durch den Zusatz von fast äquimolarer Menge HClO_4 eine bessere Ausbeute resultiert (Schema-8).

In Tabelle-4 sind andere Beispiele zusammengefasst. Während 2-(2-Bromallyl)-6-methylcyclohexanon (**78**) das entsprechende 1,4-Diketon **79**^{27c)} in 75%-iger Ausbeute ergab, wurde aus 2-(2-Chlorallyl)-2-methylcyclohexanon (**80**) kein erwünschtes Produkt **81**,^{29,30)} sondern nur ein kompliziertes Gemisch erhalten. Sogar durch die Behandlung mit konz. H_2SO_4 konnte **80** nicht in **81** überführt werden. Wie das Molekülmodell zeigt, könnte der Angriff eines Nucleophils auf das zwischenstufige Carboniumion wegen der sterischen Hinderung in der Umgebung des in α -Stellung zur Carbonylgruppe liegenden quartären Kohlenstoffatoms gestört werden. 2-(2-Chlorallyl)-2-methylcyclohexan-1,3-dion (**82**) ergab analog zu **45** beim Kochen über Ringöffnung und anschließende Cyclisierung 2-(2-Carboxyethyl)-3,6-dimethyl-2-cyclopentenon (**83**), das nach Veresterung mit CH_3N_2 isoliert und dessen Konstitution spektroskopisch bestätigt wurde. Andererseits wurden aus den leicht enolisierbaren α -(2-Haloallyl)ketonen **84** bzw. **86** die Furan-Derivate **85** bzw. **87** erhalten.³¹⁾

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse wurde die Synthese von Dihydrojasmon versucht.³²⁾ Ausgehend von Acetessigsäureethylester wurde **89a** durch γ -Alkylierung mit $\text{NaH}/n\text{-BuLi}/n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ in THF

dargestellt.³³⁾ Ohne Reinigung wurde **89a** mit $\text{NaH}/2,3$ -Dibrompropen zu **90a** alkyliert. Beim Erhitzen von **90a** in HCO_2H mit HClO_4 entstand ein Gemisch von Undecan-2,5-dion (**91a**) und Dihydrojasmon **92a** im Verhältnis von 8:3 (NMR), das ohne Trennung anschliessend mit 0.5 M- NaOH umgesetzt wurde.³⁴⁾ Nach chromatographischer Reinigung wurde Dihydrojasmon **92a** in 22%-iger Ausbeute aus **90a** isoliert. Auf die gleiche Weise wurde aus Acetessigsäureethylester 2-Hexyl-3-methyl-2-cyclopentenon (**92b**) und 2-Benzyl-3-methyl-2-cyclopentenon (**92c**) in 24%-iger bzw. 16.5%-iger Gesamtausbeute synthetisiert (Schema-9a).

Die Totalausbeute an Dihydrojasmon durch den oben erwähnten Syntheseweg ist gering. Ein Grund dazu scheint in der γ -Alkylierungsstufe zu liegen, weil die α -Alkylierung von **89a** mit 2,3-Dibrompropen gut verläuft. Folgenderweise wurde die verbesserte Ausbeute verwirklicht. Der α -pentylierte Ketoester **93**, der nach einer Vorschrift in guter Ausbeute zugänglich ist,³⁵⁾ wurde in THF mit NaH 1 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Abkühlen auf 0 °C mit $n\text{-BuLi}$ und anschliessend mit 2,3-Dichlorpropen versetzt. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass das γ -Alkylierungsprodukt **94** in 80%-iger Ausbeute entsteht (isolierte Ausb. 60%). Ohne Reinigung wurde das Rohprodukt in HCO_2H mit HClO_4 4 h bei 90 °C erhitzt, wobei Decarboxylierung, Hydrolyse des Vinylchlorides und teilweise Ringschluss stattfanden und eine Mischung von **91a** und **92a** (ca. 1:2) erhalten wurde. Die anschliessende Behandlung dieser Mischung mit 0.5 M- NaOH lieferte Dihydrojasmon in 42%-iger Ausbeute aus **93**. Das hier dargestellte Dihydrojasmon wurde durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit denjenigen in der Literatur identifiziert.³²⁾ Die modifizierte Wichterle-Reaktion erwies sich somit als eine Methode zur Darstellung von 2,3-disubstituierten 2-Cyclopentenonen.

Experimenteller Teil

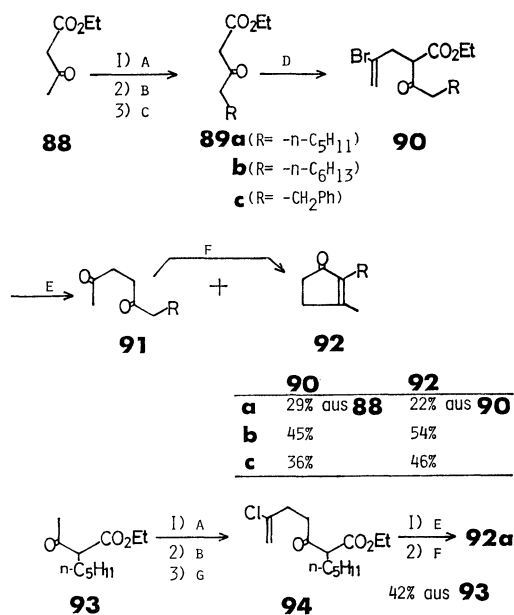
Allgemeine Bemerkungen. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät JASCO-IR-S gemessen und die Lage der Banden in cm^{-1} angegeben. Die MS-Spektren wurden mit einem Gerät Hitachi RMU-6E erhalten. Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Hitachi R-20B bei 60 MHz und JEOL-PS-100 bei 100 MHz aufgenommen. Die chemische Verschiebungen sind in ppm (interner Standard; TMS=0 ppm) angegeben. Die Signale wurden durch folgende Abkürzungen charakterisiert; s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, m=Multipllett und b=breites Band. Die Schmelzpunkte wurden in einer Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert. Es wurden 99–100% HCO_2H und 60% oder 70% HClO_4 sowie 47% HBr verwendet. Die Abkürzung RT. bedeutet Raumtemperatur.

Abschnitte A und B.

Darstellung von Ausgangsmaterialien.

2-bzw. 6-(3-Chlor-2-butenyl)-1-chlor-cyclohexen (**17**).

Zu einer Lösung von 1 g **33a** in 20 ml CCl_4 fügte man 5 g PCl_5 und erhitzte 4 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT. wurde das Reaktionsgemisch auf 50 ml H_2O gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Die CHCl_3 -Auszüge wurden mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, getrocknet und



A) NaH , B) $n\text{-BuLi}$, C) R-Br , D) $\text{NaH}/\text{CH}_2=\text{C}(\text{Br})\text{CH}_2\text{Br}$,
E) $\text{HClO}_4\text{-HCO}_2\text{H}$, F) 0.5N- NaOH , G) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{Cl}$.

Schema 9.

eingedampft. Der Rückstand wurde an der 100-fachen Menge SiO_2 mit Hexan chromatographiert. Man erhielt 830 mg (75%) **17** als ein Gemisch von 2- und 6-Alkylisomeren; IR (Film): 1667, 1653 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 2.09 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.35 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz), 5.75 (0.7 H, t, $J=3$ Hz); MS: 204, 206, 208 (M^+), 169, 171 (M^+-Cl), 115, 117 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$).

1-Chlor-6-(3-chlor-2-butenyl)-6-methylcyclohexen (19).

Gleicherweise wurden 125 mg **19** (57%) aus 200 mg **11** und 1 g PCl_5 erhalten; IR (Film): 1668, 1644 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.14 (3H, s), 2.10 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.32 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz), 5.74 (1H, t, $J=3.5$ Hz); MS: 218, 220, 222 (M^+), 183, 185 (M^+-Cl), 129, 131 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}$).

2-(3-Chlorallyl) cyclohexanon (20). Eine Lösung von 5 g Pyrrolidinenamin des Cyclohexanons³⁶⁾ und 5 ml 1,3-Dichlorpropen in 20 ml Dioxan wurde 18 h unter Ar gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurde die Lösung mit 1 ml konz. HCl und 10 ml H_2O versetzt und 4 h weiter unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung von Dioxan extrahierte man die wässrige Phase mit AcOEt. Die AcOEt-Auszüge wurden mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhielt 4.5 g (80%) **20**; Kp. 93 °C/3 Torr; IR (Film): 1710, 1630 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 5.3–6.2 (2H, m); MS: 172, 174 (M^+), 137 (M^+-Cl); Gef: C, 62.45; H, 7.38; Cl, 20.45%. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}$: C, 62.61; H, 7.54; Cl, 20.58%.

5-Chlor-2,2-dimethyl-4-hexensäure (22). Das zur Darstellung von **28** verwendete rohe Chloraldehyd (2 g) in 10 ml Aceton wurde bei RT. mit CrO_3 (Jones-Reagenz) versetzt und 48 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von *i*-PrOH wurde die Reaktionsmischung mit H_2O verdünnt und mit AcOH extrahiert. Die AcOEt-Extrakte wurden dann mit 5% NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die alkalische Phase wurde mit 3 M-HCl schwach angesäuert und wieder mit CHCl_3 extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 135–140 °C (Öl-Bad)/12 Torr destilliert. Ausb. 1.1 g (50%); IR (Film): 1705, 1670, 1640 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.24 (6H, s), 2.10 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.42 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz); Gef: C, 54.48; H, 7.38; Cl, 20.12%. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_2$: C, 54.39; H, 7.36; Cl, 20.11%.

6-Chlor-5-hepten-2-on (26). Zu einer Lösung von 13.6 g EtONa in 100 ml EtOH fügte man 25 g Acetessigsäure-äthylester und 25 g 1,3-Dichlor-2-buten (DCB) bei 0 °C unter Rühren und N_2 . Die Lösung wurde 24 h bei RT. stehengelassen und dann 1 h gekocht. Das ausgefallene NaCl wurde abgesaugt, und das Filtrat zur Trockene eingengt. Zur Suspension des oben erhaltenen Rückstandes in 320 ml H_2O wurde eine Lösung von 25 g NaOH in 180 ml H_2O unter Rückfluss innerhalb von 2 h tropfenweise gegeben und weiter 4 h gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurde die wässrige Phase mit NaCl gesättigt und mit Ether mehrmals extrahiert. Die organische Phase wurde mit 3 M-HCl, mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde dann bei 78–80 °C/20 Torr destilliert. Ausb. 15 g (53%); IR (Film): 1720, 1663 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 2.06 (6H, bs), 5.42 (1H, qt, $J=1.5$ Hz); MS: 146, 148 (M^+), 111 (M^+-Cl).

6-Chlor-3,3-dimethyl-5-hepten-2-on (28). Zur Suspension von 12.4 g NaOH, 1.13 g *n*-Bu₄NBr, 12.4 g H_2O und 17.4 ml Benzol wurde eine Mischung von 25 g Isobutyraldehyd und 32.5 g DCB bei 70 °C unter Rühren langsam zugetropft und weiter 2 h bei der gleichen Temp. gerührt.³⁷⁾ Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf H_2O gegossen und mit AcOEt ausgezogen. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte man das Rohprodukt bei 75 °C/12 Torr. Zu einer Lösung von 64 mmol CH_3MgI in 30 ml Ether wurde eine Lösung von 8 g (53 mmol) des oben erhaltenen alkylierten Aldehydes in 10 ml Ether bei

0 °C zugegeben und 18 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe der gesätt. NH_4Cl -Lösung extrahierte man mit Ether und erhielt 7 g Alkohol, der anschliessend ohne Reinigung oxydiert wurde. Eine Lösung vom rohen Chloralkohol (7 g) in 200 ml Aceton wurde mit CrO_3 (Jones-Reagenz) bei 0 °C versetzt und bei RT. über Nacht gerührt. Nach Entfernung von Aceton wurde der Rückstand in Ether aufgenommen. Die etherische Phase wurde mit 5% NaOH-Lösung, mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhielt nach Destillation bei 89–90 °C/12 Torr 3 g **28** (14% aus Isobutyraldehyd); IR (Film): 1708, 1663 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.17 (6H, s), 2.07 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 2.12 (3H, s), 5.33 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz); MS: 174, 176 (M^+), 139 (M^+-Cl); Gef: C, 61.91; H, 8.68; Cl, 20.04%. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}$: C, 61, 89; H, 8.68; Cl, 20.34%.

2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclopentan-1,3-dion (31). Ein Gemisch von 2-Methylcyclopentan-1,3-dion (5 g) und NaNH_2 (2 g) in 30 ml Benzol wurde 5 h unter Rühren und N_2 gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurde die Lösung mit 6 ml DCB in 6 ml Benzol tropfenweise versetzt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an der 10-fachen Menge SiO_2 mit Benzol-Hexan (1:1) chromatographiert und man erhielt 3.2 g (34%) **31**; IR (Film): 1740, 1665 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 0.99 (3H, s), 2.05 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.35 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz); Gef: C, 64.33; H, 8.18; Cl, 18.62%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$: C, 64.34; H, 8.10; Cl, 18.99%.

*2-(3-Chlor-2-butenyl)cyclohexanon (33a).*³⁸⁾ Analog zur Darstellung von **20** wurde eine Lösung von Pyrrolidinenamin von Cyclohexanon (16 g) in 55 ml Dioxan mit 16 ml DCB 18 h unter Ar gekocht. Nach der schon beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 11 g (58%) **33a** nach Destillation bei 85–100 °C/3 Torr; IR (Film): 1715, 1675 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 2.07 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.49 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz).

2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclopentan-1,3-dion (42). 2-Methylcyclopentan-1,3-dion³⁸⁾ (2.2 g) wurde in 5.6 ml 20% KOH-Lösung gelöst und mit 0.5 g KI und 2.2 ml DCB versetzt. Die Reaktionsmischung wurde ca. 1.5 h bei 90 °C gerührt, bis diese gegen Lackmus neutral reagierte. Nach Abkühlen auf RT. und Zugabe von H_2O wurde die Mischung mit Ether extrahiert. Die Ether phase wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (3.9 g) wurde an der 15-fachen Menge SiO_2 mit Benzol-AcOEt (9:1) chromatographiert. Man erhielt 2.7 g (67%) **42**; IR (Film): 1765, 1725, 1660 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.15 (3H, s), 2.10 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 2.36 (2H, d, $J=7$ Hz), 2.70 (4H, s), 5.34 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz); Gef: C, 59.95; H, 6.45; Cl, 17.43%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$: C, 59.85; H, 6.53; Cl, 17.67%.

Analog wurden **45** als Öl aus 2-Methylcyclohexan-1,3-dion³⁸⁾ (76%) und **48** als farblose Kristalle aus 2-Methyldimedon³⁸⁾ (80%) dargestellt.

2-(3-Chlor-2-butenyl)-2-methylcyclohexan-1,3-dion (45): IR (Film): 1730, 1690, 1665 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.25 (3H, s), 2.09 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.30 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz).

2,5,5-Trimethyl-2-(3-chlor-2-butenyl)cyclohexan-1,3-dion (48): Schmp. 69–70 °C (Hexan); IR (Nujol): 1725, 1690, 1665 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.90 (3H, s), 1.10 (3H, s), 1.23 (3H, s), 2.09 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.32 (1H, qt, $J=1.5$, 7 Hz); Gef: C, 64.50; H, 7.90; Cl, 14.41%. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$: C, 64.33; H, 7.86; Cl, 14.64%.

8-Chlor-5-methyl-4-oxo-7-nonensäure (51). 1 g **42** in 18 ml H_2O wurde mit 6.3 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt.³⁹⁾ Nach Abkühlen wurde das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Einleitung von CO_2 in die Reaktionsmischung ausgefällt, bis diese gegen Lackmus neutral reagierte. Das ausgefallene BaCO_3 wurde abgesaugt, die

Carbonsäure durch Zugabe von 2 M-HCl in Freiheit gesetzt und mit CHCl_3 extrahiert. Die CHCl_3 -Auszüge wurden über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Man erhielt 880 mg (81%) **51**, die ohne weitere Reinigung in HCO_2H mit HBr umgesetzt wurde. Zur Analyse wurde **51** mit CH_2N_2 in den Methylester umgewandelt; IR (Film): 1740, 1715 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.14 (3H, d, $J=7$ Hz), 2.06 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 3.65 (3H, s), 5.37 (1H, qt, $J=1.5, 7$ Hz); MS: 232, 234 (M^+); Gef: C, 57.93; H, 7.48; Cl, 13.60%. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$: C, 56.77; H, 7.36; Cl, 15.24%.

9-Chlor-5-oxo-8-decensäure (54). Zu einer Lösung von 1.5 g Cyclohexan-1,3-dion in 3.5 g 20% KOH-Lösung fügte man 1.4 ml DCB und 0.5 g KI und erhitzte 1.5 h bei 85 °C unter Rühren. Nach Abkühlen auf RT. wurde die Reaktionsmischung auf 15 ml 3% NaOH-Lösung gegossen und dreimal mit Ether ausgeschüttelt, um das dialkylierte Produkt zu entfernen. Unter Eiskühlung und Rühren wurde die wässrige Phase mit 6 M-HCl auf pH 4 eingestellt, wobei 2-(3-Chlor-2-butenyl)cyclohexan-1,3-dion (1.2 g, 44%) ausfiel. Dieses monoalkylierte Dion wurde ohne weitere Reinigung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ umgesetzt.

0.5 g vom oben erhaltenen monoalkylierten Dion wurden in 7 ml H_2O mit 1.7 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 4 h unter Rückfluss gekocht.³⁹⁾ Analog zu **51** erhielt man 520 mg (95%) **54**, die auch ohne Reinigung in HCO_2H mit HClO_4 umgesetzt wurde. Zur Analyse wurde die Säure mit CH_2N_2 in den Methylester überführt; IR (Film): 1740, 1715, 1670 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.05 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 3.65 (3H, s), 5.43 (1H, qt, $J=1.5, 7$ Hz); Gef: C, 56.95; H, 7.44; Cl, 14.90%. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$: C, 56.75; H, 7.36; Cl, 15.24%.

Allgemeine Vorschrift der Cyclisierung.

Eine Lösung von α -chlorbutenylisiertem Keton in HCO_2H wurde mit einer kleinen Menge HClO_4 (60% od. 70% wässrig) oder HBr (47% wässrig) versetzt und unter Rückfluss erhitzt, bis das Ausgangsmaterial dünnenschichtchromatographisch nicht nachgewiesen wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung i. Vak. eingengt und in einem organischen Lösungsmittel wie AcOEt, CHCl_3 usw. aufgenommen. Die organische Phase wurde dann vorsichtig mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde danach chromatographisch oder durch Destillation gereinigt. Das Verhältnis von Mineralsäure und HCO_2H zu Substrat kann man gegebenenfalls vielfach ändern.

4a-Methyl- $\Delta^{1(8a)}$ -2-octalon (12). a) 100 mg **11** in 9 ml HCO_2H wurden mit 1 ml HClO_4 (60%) versetzt und 1.5 h gekocht. Nach der oben erwähnten Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an der 50-fachen Menge SiO_2 mit AcOEt-Benzol (1:19) chromatographiert. Ausb. 80 mg (98%).

b) 14 g **11** in 200 ml HCO_2H wurden mit 15 ml HClO_4 (60%) 8 h gekocht. Nach Abdampfen von HCO_2H und Aufarbeitung wurde der Rückstand bei 94–96 °C/3 Torr destilliert. Ausb. 8 g (70%); NMR (CDCl_3): 1.26 (3H, s), 5.75 (1H, bs); MS: 164 (M^+).

Behandlung von 17 und 19. a) **18 aus 17:** 245 mg **17** wurden in 10 ml HCO_2H suspendiert und mit 1 ml HClO_4 (70%) 5 h rückfließend erhitzt. Ausb. 90 mg (50%).

b) **12 aus 19:** Analog wurde eine Lösung von 110 mg **19** in 10 ml HCO_2H mit 1 ml HClO_4 (60%) 4.5 h gekocht. Ausb. 30 mg (35%).

2,2-Dimethyl-5-oxohexensäure (23). a) mit HClO_4 . Zu einer Lösung von 465 mg **22** in 10 ml HCO_2H fügte man 1.5 ml HClO_4 (70%) und kochte 40 Min. unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT. wurde das Reaktionsgemisch auf 100 ml H_2O gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Die CHCl_3 -Auszüge wurden mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in AcOEt gelöst und mit ether. CH_2N_2 verestert. Man erhielt 225 mg (50%) **23**

als Methylester; Kp. 95 °C/12 Torr; IR (Film): 1730, 1725 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.20 (6H, s), 2.12 (3H, s), 3.65 (3H, s); MS: 172 (M^+), 141 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 129 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$); Gef: C, 62.17; H, 9.45%. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 62.76; H, 9.36%.

b) mit HBr. 522 mg **22** in 20 ml HCO_2H wurden mit 3 ml HBr versetzt und 1.5 h gekocht. Nach Veresterung mit CH_2N_2 wurden 336 mg (66%) **23** erhalten.

Umwandlung von 14 in 12. Eine Lösung von 255 mg **13** in 20 ml HCO_2H wurde mit 1 ml HClO_4 (70%) versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 210 mg (82%) **12**.

3-Methyl-2-cyclohexanon (27). 19 g **26** wurden in 300 ml HCO_2H mit 30 ml HClO_4 (60%) 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung ergab Destillation bei 79–80 °C/15 Torr 11 g (77%) **27**; IR (Film): 1673, 1635 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.93 (3H, s), 5.20 (1H, q, $J=1$ Hz); MS: 110 (M^+), 82 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$).

3,4,4-Trimethyl-2-cyclohexanon (29) und 3,6,6-Trimethyl-2-cyclohexanon (30). Eine Lösung von 500 mg **28** in 25 ml HCO_2H wurde mit 2.5 ml HClO_4 (70%) 45 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen von HCO_2H wurde der Rückstand in Ether gelöst und mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde dann dünnenschichtchromatographisch (Laufmittel: Hexan-AcOEt 1:1) abgetrennt. Man erhielt 100 mg (25%) **29** und 193 mg (48%) **30**. **29**; Kp. 106–110 °C (Öl-Bad)/12 Torr; IR (Film): 1666, 1615 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.20 (6H, s), 1.90 (3H, d, $J=1$ Hz), 2.43 (2H, bt, $J=6$ Hz), 5.75 (1H, bs); MS: 138 (M^+), 110 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ bzw. CO), 96 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$). **30**; Kp. 87–90 °C (Öl-Bad)/12 Torr; IR (Film): 1668, 1640 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.10 (6H, s), 1.80 (2H, bt, $J=6$ Hz), 1.92 (3H, d, $J=1$ Hz), 2.30 (2H, bt, $J=6$ Hz), 5.71 (1H, q, $J=1$ Hz); MS: 138 (M^+), 110 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 82 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$).

7a-Methyl-5,6,7,7a-tetrahydro-5-indanon (32). Eine Lösung von 250 mg **31** in 9 ml HCO_2H wurde mit 1 ml HClO_4 (60%) versetzt und 1 h rückfließend gekocht. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt, wobei 100 mg (50%) **32** mit Benzol-AcOEt (19:1) eluiert wurden; IR (Film): 1665 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.17 (3H, s), 5.60 (1H, d, $J=1$ Hz); MS: 150 (M^+), 112 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$).

$\Delta^{1(8a)}$ -2-Octalon (18). 19 g **33a** wurden in 300 ml HCO_2H mit 30 ml HClO_4 (60%) 3 h gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung ergab Destillation bei 90–106 °C/3 Torr 11.5 g (75%) **18**; IR (Film): 1670, 1620 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 5.79 (1H, s).

8-Methyl- $\Delta^{1(8a)}$ -2-octalon (34). Eine Lösung von 600 mg **33b** in 30 ml HCO_2H wurde mit 3 ml HClO_4 (60%) versetzt und 1 h gekocht. 345 mg (70%) **34** wurden säulenchromatographisch abgetrennt; IR (Film): 1670, 1615 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.10 (3H, d, $J=6$ Hz), 5.80 (1H, d, $J=1$ Hz).

5-Methyl-2-oxo-2,3,4,6,7,8-hexahydronaphthalin (36). 150 mg **35^{3a)}** wurden in 10 ml HCO_2H mit 1 ml HClO_4 (60%) 1 h rückfließend umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man 86 mg (70%) **36**; IR (Film): 1660, 1632, 1585 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.35 (3H, s), 5.54 (1H, bs).

4a-Methyl-2-oxo-2,3,4,4a,5,6-hexahydronaphthalin (38) und 5-Acetyl-1-methylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (39). Eine Lösung von 510 mg **37⁴⁾** in 30 ml HCO_2H wurde mit 3 ml HClO_4 (60%) versetzt und 3 h unter Rückfluss umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand an der 50-fachen Menge SiO_2 chromatographiert, wobei 90 mg (22%) **38** und 320 mg (71%) **39** mit Benzol-AcOEt (19:1) abgetrennt wurden. Die Konstitution von **38** wurde durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit denjenigen in der Literatur⁴⁾ ermittelt. **39**; Schmp. 76–77 °C (Isopropylether); IR (Nujol): 1715

cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 0.92 (3H, s), 2.15 (3H, s); MS: 180 (M⁺); Gef: C, 73.33; H, 9.02%. Ber. für C₁₁H₁₆O₂: C, 73.30; H, 8.95%.

Des-A-estra-Δ^{9(10),8(14)}-dien-5,17-dion (41). 370 mg **40**¹⁵ wurden in 15 ml HCO₂H gelöst und mit 1 ml HClO₄ (60%) 1 h gekocht. Das Rohprodukt wurde an der 50-fachen Menge SiO₂ mit Benzol-AcOEt (4:1) chromatographiert. Man erhielt 205 mg (65%) **41**. Die spektroskopischen Daten von **41** sind in Übereinstimmung mit denjenigen in der Literatur¹⁵; IR (Film): 1745, 1663, 1635, 1585 cm⁻¹; NMR (CCl₄): 1.14 (3H, s), 5.68 (1H, bs).

7a-Methyl-5,6,7,7a-tetrahydroindan-1,5-dion (43) und 1-Methylbrexan-4,9-dion (44). Eine Lösung von 1.89 g **42** in 100 ml HCO₂H wurde mit 10 ml HBr 1.5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen von HCO₂H wurde der Rückstand in AcOEt aufgenommen. Die organische Phase wurde mit gesätt. NaHCO₃-Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde dann an der 100-fachen Menge SiO₂ chromatographiert, wobei 150 mg (10%) **44**¹⁷ mit Benzol-AcOEt (4:1) eluiert wurden, dann folgten 620 mg (40%) **43**. **43**; Schmp. 70–71 °C (Ether); IR (Nujol): 1745, 1675 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 1.32 (3H, s), 5.94 (1H, d, J=1.5 Hz); Gef: C, 73.32; H, 7.12%. Ber. für C₁₀H₁₂O₂: C, 73.14; H, 7.37%.

2-(2-Carboxyethyl)-3,6-dimethyl-2-cyclohexenon (46) und 3-(3-Carboxypropyl)-4-methyl-2-cyclohexenon (47). Eine Lösung von 240 mg **45**¹⁸ in 18 ml HCO₂H wurde mit 2 ml HBr versetzt und 1 h bei 60 °C erhitzt. HCO₂H wurde abgezogen und der Rückstand in CHCl₃ gelöst. Die organische Phase wurde mit H₂O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhielt 207 mg (77%) **57**. Zur Analyse wurde **57** mit CH₂N₂ in den Methylester umgewandelt; IR (Film): 1740, 1710, 1675 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 1.12 (3H, d, J=6 Hz), 2.09 (3H, d, J=1.5 Hz), 3.65 (3H, s), 5.49 (1H, qt, J=1.5, 7 Hz); Gef: C, 58.66; H, 7.98; Cl, 13.73%. Ber. für C₁₂H₁₈ClO₃: C, 58.41; H, 7.76; Cl, 14.37%. 1.38 g von der oben erhaltenen rohen Carbonsäure **57** wurden in 60 ml HCO₂H mit 6.5 ml HBr 1.5 h rückfließend erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch **46** und **47**, das mit CH₂N₂ verestert und chromatographisch mit Benzol-AcOEt (4:1) auseinander abgetrennt wurde. Methylester von **46** (940 mg, 58.5% aus **45**); IR (Film): 1740, 1660, 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 1.12 (3H, d, J=6 Hz), 1.96 (3H, s), 3.62 (3H, s); Gef: C, 68.56; H, 8.58%. Ber. für C₁₂H₁₈O₃: C, 68.54; H, 8.63%. Methylester von **47** (155 mg, 9.7% aus **45**); IR (Film): 1744, 1670, 1625 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 1.21 (3H, d, J=6 Hz), 3.65 (3H, s), 5.76 (1H, bs); MS: 210 (M⁺); Gef: C, 68.56; H, 8.59%. Ber. für C₁₂H₁₈O₃: C, 68.54; H, 8.63%.

3,3,8a-Trimethyl-1,6-dioxo-1,2,3,4,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (49) und 4-Methyl-3-(2,2-dimethyl-3-carboxypropyl)-2-cyclohexenon (50). Eine Lösung von 800 mg **48** in 40 ml HCO₂H wurde mit 4 ml HBr 1.5 h gekocht. Nach Entfernung von HCO₂H wurde der Rückstand auf H₂O gegossen und mit AcOEt extrahiert. Die AcOEt-Auszüge wurden mit 10% NaOH-Lösung geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der erhaltene neutrale Teil wurde dünnsschichtchromatographisch gereinigt. Man erhielt 220 mg (32%) **49**; Schmp. 93–94 °C (Ether); IR (Nujol): 1705, 1660, 1615 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 0.80 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.42 (3H, s), 5.82 (1H, d, J=2 Hz); MS: 206 (M⁺); Gef: C, 75.59; H, 8.74%. Ber. für C₁₃H₁₈O₂: C, 75.69; H, 80.8%. Die alkalische Phase wurde unter Eiskühlung mit 6 M-HCl angesäuert und mit CHCl₃ extrahiert. Der saure Teil wurde dann in AcOEt mit CH₂N₂ verestert. Der Methylester wurde dann durch Dünnsschichtchromatographie an SiO₂ (Laufmittel: AcOEt-Hexan 1:1) gereinigt. Man erhielt 240 mg (30%) **50** als Methylester; IR (Film): 1730, 1660, 1615 cm⁻¹; NMR (CCl₄): 1.07 (6H, s), 1.22 (3H,

d, J=6 Hz), 3.60 (3H, s), 5.64 (1H, bs); MS: 238 (M⁺); Gef: C, 70.01; H, 9.46%. Ber. für C₁₄H₂₂O₃: C, 70.55; H, 9.31%.

2-Carboxymethyl-3,6-dimethyl-2-cyclohexenon (52) und 3-(2-Carboxyethyl)-4-methyl-2-cyclohexenon (53). Eine Lösung von 510 mg **51** in 20 ml HCO₂H wurde mit 2.7 ml HBr 1.5 h rückfließend erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Veresterung mit CH₂N₂ wurde die Reaktionsmischung dünnsschichtchromatographisch an SiO₂ (Laufmittel: Benzol-AcOEt 4:1) gereinigt. Als Methylester erhielt man 230 mg (50%) **52** und 20 mg (4%) **53**. Methylester von **52**; IR (Film): 1740, 1662, 1640 cm⁻¹; NMR (CCl₄): 1.09 (3H, d, J=6 Hz), 1.88 (3H, s), 3.21 (2H, s), 3.57 (3H, s); Gef: C, 67.10; H, 8.16%. Ber. für C₁₁H₁₆O₃: C, 67.32; H, 8.22%. Methylester von **53**; IR (Film): 1730, 1665, 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 1.24 (3H, d, J=7 Hz), 2.54 (4H, s), 3.68 (3H, s), 5.74 (1H, bs); MS: 196 (M⁺); Gef: C, 66.94; H, 8.13%. Ber. für C₁₁H₁₆O₃: C, 67.32; H, 8.22%.

2-(2-Carboxyethyl)-3-methyl-2-cyclohexenon (55) und 3-(3-carboxypropyl)-2-cyclohexenon (56). Eine Lösung von 260 mg **54** in 13 ml HCO₂H wurde mit 2 ml HClO₄ (60%) versetzt und 2 h gekocht. Analog wurden die beiden Carbonsäuren **55** (136 mg, 63%) und **56** (40 mg, 18.5%) als Methylester abgetrennt (Laufmittel: AcOEt-Hexan 1:1). Methylester von **55**; IR (Film): 1745, 1665, 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 1.99 (3H, s), 3.65 (3H, s); Gef: C, 67.33; H, 8.14%. Ber. für C₁₁H₁₆O₃: C, 67.32; H, 8.22%. Methylester von **56**; IR (Film): 1745, 1670, 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 3.65 (3H, s), 5.81 (1H, t, J=1 Hz); MS: 196 (M⁺); Gef: C, 66.34; H, 8.38%. Ber. für C₁₁H₁₆O₃: C, 67.32; H, 8.22%.

Abschnitt C.

1-(3-Chlor-2-butenyl)-2-decalon (72a). a) Zu einer Lösung von 210 mg (0.03 g-Atom) Li in ca. 50 ml NH₃ wurden 1.5 g (0.01 mol) **33a** bei -33 °C hinzugefügt und 1 h bei der gleichen Temp. gerührt. Dazu wurden 4.5 ml DCB bei -33 °C tropfenweise gegeben und die Reaktionslösung weiter 1 h gerührt. Nach Entfernung von NH₃ wurde die Reaktionsmischung mit H₂O verdünnt, mit 6 M-HCl schwach angesäuert und mit AcOEt extrahiert. Die AcOEt-Auszüge wurden mit H₂O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an der 30-fachen Menge SiO₂ chromatographiert, wobei 430 mg (20%) **72a** mit Benzol eluiert wurden; IR (Film): 1710, 1670 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 2.05 (3H, bs), 5.51 (1H, bt, J=7 Hz); MS: 240, 242 (M⁺), 205 (M⁺-Cl); Gef: C, 69.41; H, 8.81; Cl, 14.61%. Ber. für C₁₄H₂₁ClO: C, 69.84; H, 8.79; Cl, 14.73%.

b) Zu einer Lösung von 105 mg (15 mg-Atom) Li in 30 ml NH₃ wurde eine Lösung von 750 mg (5 mmol) **33a** und 0.38 ml (4 mmol) *t*BuOH in 20 ml THF bei -33 °C gegeben und 1 h bei der gleichen Temp. gerührt. Dann wurde eine Lösung von 1.6 ml (15 mmol) 1-Jod-3-chlor-2-buten in 3.5 ml THF bei -33 °C zugetropft und die Reaktionslösung 1 h gerührt. Nach der oben erwähnten Aufarbeitung erhielt man 350 mg (30%) **72a**.

2-Oxo-2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-dodecahydronaphthalen (73a). Eine Lösung von 138 mg **72a** in 6 ml HCO₂H wurde mit 0.5 ml HClO₄ (70%) versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch präparative Dünnsschichtchromatographie an SiO₂ (Laufmittel: Benzol-AcOEt 9:1) gereinigt. Man erhielt 83 mg (70%) **73a** als farbloses Öl; IR (Film): 1670, 1623 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): 5.77 (1H, bs); MS: 204 (M⁺), 176 (M⁺-C₂H₂); Gef: C, 81.00; H, 9.90%. Ber. für C₁₄H₂₀O: C, 82.30; H, 9.87%.

1-(3-Chlor-2-butenyl)-4a-methyl-2-decalon (72b).^{6d} Analog

zur Darstellung von **72a** (Vorschrift b) wurden 820 mg **12** reduktiv alkyliert. Man erhielt 300 mg (23%) **72b**; IR (Film): 1708, 1663 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.11 (3H, s), 2.05 (3H, d, $J=1.5$ Hz), 5.49 (1H, qt, $J=1.5$ Hz).

8a-Methyl-2-oxo-2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a,9,10-dodecahydrophenanthren (73b). Analog **73a** wurde eine Lösung von 256 mg **72b** in 8 ml HCO_2H mit 0.5 ml HClO_4 (70%) versetzt und 0.5 h bei 95 °C erhitzt. 197 mg (90%) **73b** wurden erhalten; Schmp. 125–127 °C (Ether); IR (Nujol): 1660, 1615 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.00 (3H, s), 5.80 (1H, bs).

17-Tetrahydropyranyloxy-des-A-estr-9-en-5-on (69). Eine Lösung von 1 g **68**¹⁵⁾ in 20 ml abs. THF wurde bei RT. in Gegenwart von einer katalytischen Menge POCl_3 mit 4 ml Dihydropyran versetzt und 1 h stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde dann mit H_2O , mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde dünnschichtchromatographisch an SiO_2 (Laufmittel: AcOEt -Hexan 1:1) gereinigt. Man erhielt 1 g (72%) **69** als farbloses Öl; IR (Film): 1670, 1620 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.95 (3H, s), 5.85 (1H, bs); MS: 304 (M^+).

10-(3-Chlor-2-butenyl)-des-A-estran-5,17-dion (70). a) Zu einer Lösung von 70 mg Li in 50 ml NH_3 wurde eine Lösung von 1 g **69** und 0.25 ml $t\text{BuOH}$ in 25 ml THF gegeben. Die blaue Lösung wurde 0.5 h bei –33 °C gerührt, mit 1.3 ml DCB in 5 ml THF tropfenweise versetzt und 1 h bei der gleichen Temp. gerührt. Nach Abdampfen von NH_3 wurde das Reaktionsgemisch auf H_2O gegossen, mit 6 M-HCl schwach angesäuert und mit AcOEt extrahiert. Nach Eindampfen von AcOEt wurde der Rückstand in 15 ml MeOH gelöst, mit einer katalytischen Menge H_2SO_4 versetzt und 24 h bei RT. stehengelassen. Nach Entfernung von MeOH wurde der Rückstand in 50 ml Aceton aufgenommen, mit CrO_3 (Jones-Reagenz) versetzt und bei RT. über Nacht gerührt. Nach Abdampfen von Aceton wurde der Rückstand in CHCl_3 gelöst. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wurde dann an der 50-fachen Menge SiO_2 mit Benzol- AcOEt (7:3) chromatographiert, wobei 170 mg (17%) **70** eluiert wurden, dann folgten 310 mg (42%) Des-A-estran-5,17-dion.

b) Auf die gleiche Weise wurden 300 mg **69** mit 1-Jod-3-chlor-2-buten reduktiv alkyliert. Die anschliessenden Abspaltung der Schutzgruppe und Oxydation ergaben 65 mg (22%) **70**; IR (Film): 1740, 1710, 1660 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.98 (3H, s), 2.07 (3H, bs), 5.50 (1H, bt, $J=7$ Hz); MS: 308, 310 (M^+), 273 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$); Gef: C, 70.18; H, 7.95; Cl, 11.72%. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClO}_2$: C, 70.00; H, 8.16; Cl, 11.48%.

4-Estren-3,17-dion (71). Eine Lösung von 95 mg **70** in 5 ml HCO_2H wurde mit 0.5 ml HClO_4 (70%) versetzt und 0.5 h bei 95 °C erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt dünnschichtchromatographisch gereinigt. Man erhielt 75 mg (90%) **71**; Schmp. 152–154 °C (CH_2Cl_2 -Isopropyl ether); IR (Nujol): 1738, 1668, 1620 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.95 (3H, s), 5.82 (1H, bs); MS: 272 (M^+), 244.

Abschnitt D.

Darstellung von α -(2-Haloallyl)ketonen.

2-(2-Bromallyl)-6-methylcyclohexanon (78). Eine Lösung von 4 g Pyrrolidinenamin des 2-Methylcyclohexanons³⁹⁾ in 15 ml Dioxan wurde mit 2.6 ml 2,3-Dibrompropen versetzt und 18 h unter Ar rückfließend gekocht. Danach wurden 1 ml 6 M-HCl und 5 ml H_2O zugegeben und die Reaktionslösung 3 h gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit AcOEt extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an der 20-fachen Menge SiO_2 mit Benzol chromato-

graphiert. Man erhielt 3.5 g (62%) **78** als Öl; IR (Film): 1720, 1630 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 0.99 (3H, d, $J=6$ Hz), 5.40 (1H, t, $J=1$ Hz), 5.60 (1H, t, $J=1$ Hz); MS: 230, 232 (M^+); Gef: C, 51.83; H, 6.57; Br, 34.80%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$: C, 51.96; H, 6.54; Br, 34.57%.

2-(2-Chlorallyl)-2-methylcyclohexanon (80). Ein Gemisch von 3 g 2-Methylcyclohexanon und 1.3 g NaNH_2 in 20 ml Benzol wurde 5 h unter Rückfluss und Ar gerührt. Nach Abkühlen auf RT. wurde eine Lösung von 3.6 ml 2,3-Dichlorpropen in 7 ml Benzol unter Rühren tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionslösung 2 h rückfließend erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an der 20-fachen Menge SiO_2 chromatographiert, wobei 1 g (20%) 6-Methyl-2-(2-chlorallyl)cyclohexanon mit Benzol-Hexan (3:1) eluiert wurde, dann folgten 2.1 g (42%) **80**; IR (Film): 1715, 1635 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.26 (3H, s), 2.62 (2H, s), 5.09 (1H, t, $J=1$ Hz), 5.21 (1H, d, $J=1.5$ Hz); MS: 186, 188 (M^+), 151 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$); Gef: C, 64.46; H, 8.13; Cl, 19.10%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO}$: C, 64.34; H, 8.04; Cl, 19.03%.

2-(2-Chlorallyl)-2-methylcyclohexan-1,3-dion (82). Zu einer Lösung von 1.1 g 2-Methylcyclohexan-1,3-dion und 0.56 g KOH in 2.24 ml H_2O fügte man 1 ml 2,3-Dichlorpropen und 0.3 g KI und rührte 1.5 h bei 90 °C. Nach Abkühlen auf RT. wurde die Reaktionsmischung auf Ether gegossen. Die etherische Phase wurde mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an der 30-fachen Menge SiO_2 mit Benzol- AcOEt (4:1) chromatographiert. Man erhielt 1 g (50%) **82** als farbloses Öl; IR (Film): 1730, 1700, 1630 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.32 (3H, s), 2.90 (2H, s), 5.09 (1H, t, $J=1$ Hz), 5.12 (1H, d, $J=1.5$ Hz); MS: 200, 202 (M^+); Gef: C, 59.78; H, 6.61; Cl, 17.74%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$: C, 59.85; H, 6.53; Cl, 17.67%.

2-(2-Bromallyl)cyclohexan-1,3-dion (84). Zu einer Lösung von MeOK aus 1.6 g K in 14 ml abs. MeOH wurden 4.4 g Cyclohexan-1,3-dion hinzugefügt. Diese Lösung wurde bei 50 °C mit einer Lösung von 4.6 ml 2,3-Dibrompropen versetzt und 10 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung von MeOH wurde der Rückstand in 40 ml 3% NaOH-Lösung aufgenommen und mit Ether geschüttelt. Die wässrige Phase wurde unter Eiskühlung mit 6 M-HCl auf pH 4 eingestellt, wobei 3.1 g (33%) **84** ausfielen; Schmp. 119–120 °C (MeOH -Isopropylether- AcOEt); IR (Nujol): 1635, 1565 cm^{-1} ; MS: 151 ($\text{M}^+ - \text{Br}$); Gef: C, 46.82; H, 4.84; Br, 34.58%. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_2$: C, 46.77; H, 4.80; Br, 34.59%.

α -(2-Chlorallyl)-4-methoxydeoxybenzoin (86). Ein Gemisch von 1 g 4-Methoxydeoxybenzoin⁴⁰⁾ und 276 mg NaH (50% Ölsuspension) in 10 ml Benzol wurde 1 h unter Rühren und Ar gekocht. Nach Abkühlen wurde 0.55 ml 2,3-Dichlorpropen in 10 ml Benzol zugetropft und die Reaktionslösung 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an der 30-fachen Menge SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Man erhielt 930 mg (70%) **86**; Schmp. 114–115 °C (CH_2Cl_2 -Isopropyläther); IR (Nujol): 1665, 1635, 1605, 1575 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.74 (1H, dd, $J=7, 14.5$ Hz), 3.24 (1H, dd, $J=7, 14.5$ Hz), 3.75 (3H, s), 4.93 (1H, t, $J=7$ Hz), 4.98 (1H, d, $J=1$ Hz), 5.04 (1H, d, $J=1$ Hz), 7.24 (5H, s), 6.80 (2H, d, $J=9$ Hz), 7.95 (2H, d, $J=9$ Hz); MS: 265 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$); Gef: C, 71.76; H, 5.69; Cl, 11.97%. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$: C, 71.88; H, 5.66; Cl, 11.81%.

2-(2-Bromallyl)-3-oxononansäureethylester (90a). γ -Alkylierung von 2.6 g Acetessigsäureethylester mit $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ wurde nach der Vorschrift von Huckin *et al.*³⁹⁾ durchgeführt. Zu 365 mg NaH (50% Ölsuspension) in 5 ml THF wurden 1.5 g **89a** in 10 ml THF tropfenweise gegeben, 0.5 h bei RT. und dann 10 Min. bei 50 °C unter Ar gerührt. Die so erhaltene Enolatlösung von **89a** wurde mit 0.84 ml 2,3-Dibrompropen in 5 ml THF versetzt und 18 h bei RT. gerührt. Die

Reaktionsmischung wurde auf H_2O gegossen, mit 6 M-HCl schwach angesäuert und mit Benzol extrahiert. Die Benzolauszüge wurden mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an der 10-fachen Menge SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Man erhielt 1.7 g (29% aus **88**) **90a**; IR (Film): 1745, 1720, 1630 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.89 (3H, bt, $J=5$ Hz), 1.27 (3H, t, $J=7$ Hz), 2.93 (2H, bd, $J=7$ Hz), 3.90 (1H, t, $J=7$ Hz), 4.17 (2H, q, $J=7$ Hz), 5.39 (1H, d, $J=2$ Hz), 5.62 (1H, m); MS: 239 ($\text{M}^+ - \text{Br}$); Gef: C, 52.81; H, 7.41; Br, 25.03%. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BrO}_3$: C, 52.67; H, 7.26; Br, 25.03%. Analog wurden **90b** und **c** dargestellt.

2-(2-Bromallyl)-3-oxodecansäureethylester (**90b**): IR (Film): 1750, 1725, 1633 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.88 (3H, bt, $J=7$ Hz), 1.25 (3H, t, $J=7$ Hz), 2.95 (2H, bd, $J=7$ Hz), 3.91 (1H, t, $J=7$ Hz), 4.18 (2H, q, $J=7$ Hz), 5.42 (1H, d, $J=2$ Hz), 5.62 (1H, m); MS: 253 ($\text{M}^+ - \text{Br}$); Gef: C, 54.19; H, 7.63; Br, 24.52%. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BrO}_3$: C, 54.05; H, 7.56; Br, 23.97%.

2-(2-Bromallyl)-3-oxo-5-phenylpentansäureethylester (**90c**): IR (Film): 1750, 1725, 1633 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 1.19 (3H, t, $J=7$ Hz), 2.82 (4H, s), 2.86 (2H, bd, $J=7$ Hz), 3.78 (1H, t, $J=7$ Hz), 4.05 (2H, q, $J=7$ Hz), 5.31 (1H, d, $J=2$ Hz), 5.53 (1H, m), 7.08 (5H, s); MS: 259 ($\text{M}^+ - \text{Br}$); Gef: C, 56.78; H, 5.73; Br, 23.98%. Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrO}_3$: C, 56.64; H, 5.64; Br, 23.56%.

6-Chlor-3-oxo-2-pentyl-6-heptensäureethylester (**94**). **93** wurde nach der Vorschrift von Marvel *et al.*³⁵ dargestellt (Kp. 120 °C/12 Torr). Zu einer Suspension von 500 mg NaH (55% Ölsuspension) in 25 ml THF wurden 2 g **93** bei 0 °C unter Ar hinzugefügt und 1 h bei RT. gerührt. Dann wurde die Lösung bei 0 °C mit 6.8 ml 15% *n*-BuLi in Hexan versetzt und weiter 10 Min. gerührt. Dazu wurde 1 ml 2,3-Dichlorpropen in 2 ml THF bei 0 °C tropfenweise gegeben und die Reaktionsmischung 0.5 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 7 ml 3.5 M-HCl und 15 ml Ether unter Eiskühlung wurde die Reaktionsmischung mit Ether ausgezogen. Die Etherauszüge wurden mit H_2O neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhielt 3 g (80%) vom Rohprodukt **94**, das ohne weitere Reinigung in **92a** umgewandelt wurde. Zur Analyse wurde eine Probe an SiO_2 chromatographiert (isolierte Ausb. 60%); IR (Film): 1745, 1718, 1635 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 0.89 (3H, bt, $J=6$ Hz), 1.28 (3H, t, $J=7$ Hz), 3.44 (1H, t, $J=7$ Hz), 4.17 (2H, q, $J=7$ Hz), 5.12 (2H, bs); Gef: C, 61.49; H, 8.44; Cl, 12.60%. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClO}_3$: C, 61.72; H, 8.44; Cl, 12.90%.

Allgemeine Vorschrift der Hydrolyse.

Eine Lösung von α -(2-Haloallyl)keton in HCO_2H wurde mit einer kleinen Menge HClO_4 (60 od. 70% wässrig) versetzt und bei 70–75 °C erhitzt. Nach der in Abschnitten A und B beschriebenen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulen- oder dünnstichtchromatographisch gereinigt.

2-(2-Oxopropyl)cyclohexanon (**77**). Eine Lösung von 500 mg **74**²⁸ in 20 ml HCO_2H wurde mit 0.3 ml HClO_4 (70%) versetzt und 2 h bei 75 °C erhitzt. Man erhielt 320 mg (70%) **77**; IR (Film): 1710 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 2.10 (3H, s).

6-Methyl-2-(2-oxopropyl)cyclohexanon (**79**). 410 mg **78** wurden in 10 ml HCO_2H mit 0.2 ml HClO_4 (70%) 1.5 h bei 70 °C erhitzt. 224 mg (75%) **79** wurden erhalten; Kp. 77–80 °C (Öl-Bad)/1 Torr; IR (Film): 1710 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 0.95 (3H, d, $J=6$ Hz), 2.12 (3H, s); MS: 168 (M^+); Gef: C, 70.41; H, 9.34%. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 71.39; H, 9.59%.

2-(2-Carboxyethyl)-3,5-dimethyl-2-cyclopentenon (**83**). Zu einer Lösung von 500 mg **82** in 20 ml HCO_2H fügte man 1.5 ml HClO_4 (70%) und kochte 3 h unter Rückfluss. Nach Abdampfen von HCO_2H wurde der Rückstand in AcOEt

aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen, eingeengt und mit CH_2N_2 versetzt. Der Methylester wurde dünnstichtchromatographisch an SiO_2 (Laufmittel: Benzol-AcOEt 4:1) gereinigt. Ausb. 146 mg (30%); IR (Film): 1740, 1695, 1643 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 1.14 (3H, d, $J=7$ Hz), 2.07 (3H, s), 2.47 (4H, s), 3.65 (3H, s); MS: 196 (M^+); Gef: C, 67.47; H, 8.25%. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$: C, 67.32; H, 8.22%.

2-Methyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran (**85**). 1 g **84** wurde in 30 ml HCO_2H mit 3 ml HClO_4 (60%) 2.5 h bei 80 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand dünnstichtchromatographisch an SiO_2 (Laufmittel: AcOEt-Hexan 1:1) abgetrennt. Neben dem nicht umgesetzten Ausgangsmaterial **84** (195 mg) erhielt man 290 mg (55%) **85** als Öl; IR (Film): 1675, 1582, 1240 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): 2.30 (3H, s), 2.88 (2H, t, $J=6$ Hz), 6.22 (1H, q, $J=1$ Hz); MS: 150 (M^+); Gef: C, 71.59; H, 6.78%. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 71.98; H, 6.71%.

5-Methyl-2-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylfuran (**87**). 160 mg **86** wurden in 10 ml HCO_2H mit 1.5 ml HClO_4 (60%) 1 h rückfließend erhitzt. Man erhielt 112 mg (80%) **87** als Öl; IR (Film): 1610, 1580, 1564, 1250 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 2.31 (3H, s), 3.67 (3H, s), 5.98 (1H, bs), 6.63 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.28 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.20 (5H, s); MS: 264 (M^+); Gef: C, 81.61; H, 6.04%. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$: C, 81.79; H, 6.10%.

Dihydrojasmon (**92a**). a) aus **90a**. Eine Lösung von 950 mg **90a** in 33 ml HCO_2H wurde mit 4.5 ml HClO_4 (60%) versetzt, langsam bis auf 80 °C erwärmt und 2 h bei 80–90 °C erhitzt. Nach Abdampfen von HCO_2H wurde der Rückstand auf gesätt. NaHCO_3 -Lösung gegossen und mit AcOEt extrahiert. Die AcOEt-Auszüge wurden mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde 1 ml EtOH gelöst und mit 3 ml 0.5 M-NaOH 2.5 h gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt chromatographisch an SiO_2 (Laufmittel: AcOEt-Hexan 1:1) gereinigt. Man erhielt 110 mg (22% aus **90a**) **92a**; IR (Film): 1706, 1648 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 0.89 (3H, bt, $J=6$ Hz), 2.01 (3H, s); MS: 166 (M^+), 151, 110.

b) aus **94**. Eine Lösung von 1 g **94** in 25 ml HCO_2H wurde mit 3 ml HClO_4 (70%) und 2 ml H_2O 4 h bei 90 °C erhitzt. Das erhaltene Gemisch (ca. 600 mg) von **91** und **92a** wurde in 2 ml EtOH gelöst und mit 6 ml 0.5 M-NaOH 4 h bei 90 °C erhitzt. 233 mg (42% aus **93**) **92a** wurden erhalten.

Analog wurden **92b** und **92c** dargestellt.

2-Hexyl-3-methyl-2-cyclopentenon (**92b**);⁴¹ IR (Film): 1700, 1644 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 0.85 (3H, bt, $J=6$ Hz), 1.97 (3H, s); Gef: C, 79.35; H, 11.33%. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$: C, 79.94; H, 11.18%.

2-Benzyl-3-methyl-2-cyclopentenon (**92c**); IR (Film): 1700, 1645, 1605, 1586 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): 2.02 (3H, s), 3.44 (2H, s), 7.08 (5H, s); MS: 186 (M^+); Gef: C, 83.73; H, 7.67%. Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$: C, 83.83; H, 7.58%.

Herrn Dipl.-Chem. G. Stoll und Herrn G. Burger danken wir für die Korrektur des Deutschen. Herren Y. Shoji und K. Okada danken wir für die experimentelle Mitarbeit.

Literatur und Anmerkung

1) E. D. Bergman, D. Ginsburg, und R. Pappo, *Org. React.* Vol. X, 179, (1959); M. E. Jurg, *Tetrahedron*, **32**, 3 (1976); R. E. Gawley, *Synthesis*, **1976**, 777.

2) O. Wichterle, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **12**, 93 (1947); O. Wichterle und M. Hudliký, *ibid.*, **12**, 101, 129 (1947); O. Wichterle, J. Procházka, und J. Hofman, *ibid.*, **13**, 300 (1948).

- 3) a) V. Prelog, P. Barman, und M. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1284 (1949); V. Prelog und M. Zimmermann, *ibid.*, **32**, 2360 (1949). b) S. A. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **21**, 780 (1954). c) W. G. Dauben und J. W. MacFarland, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4245 (1960).
- 4) J. A. Marshall und D. J. Schaeffer, *J. Org. Chem.*, **30**, 3642 (1965).
- 5) a) L. Velluz, G. Nominé und J. Mathieu, *Angew. Chem.*, **72**, 725 (1965); L. Velluz, J. Valls und G. Nominé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **4**, 81 (1965). b) S. Danishefsky, L. S. Grawely, D. M. Solomon, und P. Heggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2356 (1971). c) A. A. Akhrem und Y. A. Titov, "Total Steroid Synthesis," Plenum Press, New York, N. Y. (1970).
- 6) a) R. Robinson und A. R. Pinder, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1224. b) G. T. Tatevosyan und V. O. Babayan, *J. Gen. Chem. U. S. S. R. (Eng. Transl.)*, **22**, 1465 (1952); S. A. Vardanian, P. A. Zagorets, und G. T. Tatevosyan, *ibid.*, **23**, 867 (1953). c) D. Cain und F. N. Tuller, *J. Org. Chem.*, **34**, 222 (1969). d) G. Stork, P. Rosen, N. L. Goldman, P. V. Coombs, und J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 275 (1965). e) R. E. Irland und R. C. Kierstead, *J. Org. Chem.*, **31**, 2543 (1966).
- 7) T. Mukaiyama, T. Inamoto, und S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1973**, 261, 715; G. W. Klumpp, H. Bos, M. Shakel, R. F. Schmitz, und J. J. Vrieling, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3429; M. Julia und C. Blasoli, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 1941; S. F. Martin und T. S. Chou, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1943.
- 8) Vorläufige Mitteilungen; M. Kobayashi und T. Matsumoto, *Chem. Lett.*, **1973**, 957; M. Kobayashi und T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2935 (1975).
- 9) Obwohl kein Unterschied zwischen HCO_2H und AcOH in der Tabelle-1 zu sehen ist, verläuft aber die Cyclisierung beim präparativen Ansatz in HCO_2H vielfach schneller als in AcOH .
- 10) W. S. Johnson, J. Ackerman, J. F. Eastman, und H. A. DeWalt, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6302 (1956); W. S. Johnson, J. J. Korst, R. A. Clement, und J. Dutta, *ibid.*, **82**, 614 (1960).
- 11) Die Konstitution der bekannten Verbindungen wurde durch den Vergleich der spektroskopischen sowie anderen physikalischen Daten ermittelt. Die Konstitution der unbekannten Substanzen wurde spektroskopisch aufgeklärt.
- 12) M. W. Cronyn und G. H. Riesser, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1664 (1953).
- 13) a) J. W. Apsimon, J. W. Hooper, und B. A. Laishes, *Can. J. Chem.*, **48**, 3064 (1970); C. H. Heathcock, J. E. Ellis, J. E. McMurray, und A. Coppolino, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4995; K. L. Cook und A. J. Waring, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 529. b) E. Wenkert, N. F. Golob, und R. A. J. Smith, *J. Org. Chem.*, **38**, 4068 (1973).
- 14) R. Robinson, E. C. Feu, und F. J. McQuillin, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 53.
- 15) O. I. Fedrova, G. S. Grienko, und V. I. Maskimov, *Zh. Org. Khim.*, **4**, 611, 614, 1219 (1968); *Chem. Abstr.*, **69**, 3061, 96945k (1968).
- 16) C. B. C. Boyce und J. C. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2022.
- 17) M. Kobayashi, T. Minami, und T. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, im Druck.
- 18) I. N. Nazarov, S. N. Anachenko, und I. V. Torogov, *Zh. Obshch. Khim.*, **26**, 819 (1956); *Chem. Abstr.*, **50**, 13843h (1956).
- 19) I. N. Nazarov und S. I. Zavvalov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1952**, 300.
- 20) S. Swaminathan und M. S. Newman, *Tetrahedron*, **2**, 38 (1958).
- 21) K. Balasubramanian, J. P. John, und S. Swaminathan, *Synthesis*, **1974**, 51.
- 22) Eine asymmetrische Synthese, Vgl., U. Eder, G. Sauer, und R. Wiechert, *Angew. Chem.*, **83**, 492 (1971).
- 23) G. Bauduin und Y. Pietrasanta, *Tetrahedron*, **29**, 4225 (1973).
- 24) G. Stork und J. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6181 (1974).
- 25) F. Näf und R. Decorzant, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1317 (1974).
- 26) B. E. Denot und A. Bowers, *Steroid*, **1**, 257 (1963); M. Akhtar und D. H. R. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1528 (1964); K. K. Pivnitsky und I. V. Torogov, *Tetrahedron*, **22**, 1407 (1966); N. S. Wulfson, V. I. Zavetskii, V. L. Sadovskaya, S. N. Anachenko, V. M. Rzhiznikov, und V. I. Torogov, *ibid.*, **22**, 1885 (1966); P. Crabbé, A. Cruz, und J. Iriarte, *Can. J. Chem.*, **46**, 349 (1968); M. Rosenberger, R. Borer, und G. Saucy, *J. Org. Chem.*, **43**, 1550 (1978).
- 27) a) Übersichten: R. A. Ellison, *Synthesis*, **1973**, 397; S. Nimgirawath, E. Ritchie, und W. Taylor, *Aust. J. Chem.*, **29**, 339 (1976); G. Rio und A. Lecas-Nawrocka, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 317. b) J. Tsuji, I. Shimizu, und K. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2975. c) M. Miyashita, T. Yanami, und A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4679 (1976). d) Y. Ito, T. Konoike, T. Harada, und T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1487 (1977). e) H. Stetter, P. H. Schmitz, und M. Schreckenberger, *Chem. Ber.*, **110**, 1971 (1977).
- 28) E. J. Nienhous, R. M. Irwin, und G. R. Fimi, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4557 (1967).
- 29) P. A. Grieco und C. S. Pogonowski, *J. Org. Chem.*, **39**, 733 (1974); R. M. Dessau und E. I. Heiba, *ibid.*, **39**, 3457 (1974).
- 30) G. Stork und M. E. Jung, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3684 (1974).
- 31) Dagegen lieferte die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf **86** bei 0 °C das entsprechende 1,4-Diketon.
- 32) Th. Cuvign, M. Larcheveque, und H. Normant, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 719.
- 33) S. H. Huckin und L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1082 (1974).
- 34) G. Büchi und H. Wüest, *J. Org. Chem.*, **31**, 977 (1966).
- 35) C. S. Marvel und F. D. Hager, *Org. Synth.*, Coll. Vol. I, 248 (1956).
- 36) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkoviz, und R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 207 (1963).
- 37) H. K. Dietl und K. C. Brannock, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 1273.
- 38) H. Stetter, "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry," Academic Press, New York und London (1963), Vol. II, S. 51—100.
- 39) H. Stetter und W. Diericks, *Chem. Ber.*, **85**, 1061 (1952).
- 40) K. Nakazawa, M. Matsumura, und M. Kusuda, *Yakugaku Zasshi*, **74**, 495 (1954).
- 41) H. Hunsdiecker, *Chem. Ber.*, **75**, 455 (1942).