

Desaminierungsreaktionen, 18¹⁾

Umlagerung von 1-Alkoxybicyclo[n.1.0]alkan-2-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Jörg Alberti

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 25. September 1972

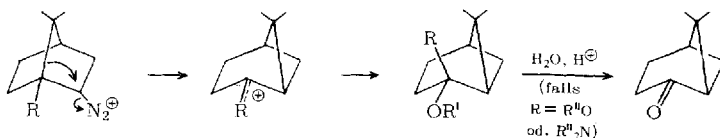
Photolyse von 1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-on-tosylhydrazon (**3**) in Natronlauge ergab Bicyclo[2.1.1]hexan-5-on (**6**) (37%). **6** wurde auch aus den 1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-ol-(3,5-dinitrobenzoaten) (**8b**, **9b**) erhalten. 1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-on-tosylhydrazon (**10**) und die entsprechenden 3,5-Dinitrobenzoate lieferten Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**12**) als Hauptprodukt (ca. 90%) und Bicyclo[3.1.1]heptan-6-on (**13**) als Nebenprodukt (1–9%). Die Stereochemie der Abgangsgruppe hat nur einen geringen Einfluß auf diese Umlagerungen; Ionisierung und Alkylwanderung verlaufen wahrscheinlich nicht synchron. Die Solvolyse von 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-methanol-*p*-toluolsulfonat (**25**) ergab **12** und **13** im Verhältnis 1.3:1.

Deamination Reactions, 18¹⁾

Rearrangements of 1-Alkoxybicyclo[n.1.0]alkane-2-diazonium Ions

Photolysis of 1-isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-one tosylhydrazone (**3**) in aqueous sodium hydroxide afforded bicyclo[2.1.1]hexan-5-one (**6**) (37%). **6** was also obtained from 1-isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-ol 3,5-dinitrobenzoates (**8b**, **9b**). 1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-one tosylhydrazone (**10**) and the corresponding 3,5-dinitrobenzoates afforded bicyclo[3.2.0]heptan-6-one (**12**) as the major product (ca. 90%) and bicyclo[3.1.1]heptan-6-one (**13**) as the minor product (1–9%). The stereochemistry of the leaving group has only a very small effect on these rearrangements, suggesting that ionization and alkyl shift are not concerted. The solvolysis of 2-methoxy-2-cyclohexene-1-methanol *p*-toluenesulfonate (**25**) produced **12** and **13** in a 1.3:1 ratio.

Norbornan- und 7,7-Dimethylnorbornan-diazonium-Ionen reagieren unter Umlagerung zu Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivaten, wenn sie in 1-Stellung Elektronendonator-Substituenten tragen^{1–3)}. Dieser Befund wurde durch eine Synchronreaktion der *endo*-Diazonium-Ionen gedeutet, bei der die Stickstoffabspaltung mit der Wanderung des C-7 von C-1 nach C-2 verknüpft ist.

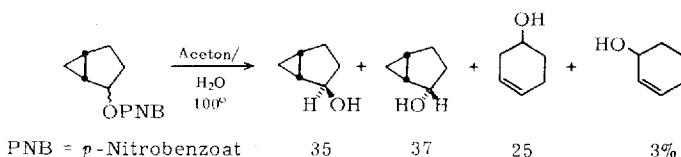


¹⁾ 17. Mittell.: W. Kirmse und W. Gruber, Chem. Ber. **105**, 2764 (1972).

²⁾ W. Kirmse und G. Arend, Chem. Ber. **105**, 2738, 2746 (1972).

³⁾ W. Kirmse und R. Siegfried, Chem. Ber. **105**, 2754 (1972).

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Versuche zur Anwendung des gleichen Prinzips bei Bicyclo[n.1.0]alkan-2-diazonium-Ionen. Die Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate von *exo*- und *endo*-Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol verläuft überwiegend unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts; daneben erfolgt Umwandlung zu Homallylderivaten⁴⁾. Da beide Stereoisomere die gleiche Produktverteilung ergeben, wird man ein Carbonium-Ion als gemeinsame Zwischenstufe formulieren. Alkylwanderungen treten nicht auf. Wie wir im folgenden zeigen, ändert sich dies durch Einführung einer 1-Alkoxygruppe.



Zerfall von 1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-diazonium-Ionen (5)

1,2-Cyclopentandion wurde mit Isobutylalkohol unter azeotroper Wasserabscheidung zum Enoläther **1** umgesetzt⁵⁾. Zur Umwandlung von **1** in ein Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat schien die Simmons-Smith-Reaktion⁶⁾ geeignet, deren erfolgreiche Anwendung auf ungesättigte Ketone⁷⁾ und auf Enoläther⁸⁾ bereits beschrieben wurde. Eine vollständige Umsetzung von **1** wurde mit 1.5 Äquivalenten Methylenjodid und verkupferten Zink erzielt; allerdings entstand hierbei ein nicht identifiziertes Nebenprodukt, das keine Carbonylgruppe enthielt. Durch Destillation konnte **2** in 55proz. Ausbeute isoliert und mit *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid zum Tosylhydrazon **3** umgesetzt werden. Zur Desaminierung wurde **3** in 0.2 *N* NaOH belichtet. Wie früher beschrieben¹⁻³⁾, entsteht hierbei zunächst die Diazoverbindung **4**, die rasch zum Diazonium-Ion **5** protoniert wird. Neben Isobutylalkohol fanden wir als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt Bicyclo[2.1.1]hexan-5-on (**6**) (37% Ausb.), das durch Vergleich seiner Retentionszeit und seines NMR-Spektrums mit einer authentischen Probe⁹⁾ identifiziert wurde.

5 reagiert demnach ausschließlich unter Wanderung der „äußeren“ Bindung a des Cyclopropanrings von C-1 nach C-2; eine konkurrierende Wanderung der „inneren“ Bindung b hätte zu Bicyclo[2.2.0]hexan-2-on (**7**) führen müssen. Als Ursache dieser eindeutigen Reaktion kommen in Frage: 1. Unterschiedliche, auf der Ringspannung beruhende Aktivierungsenergien für die Bildung von **6** und **7** (exakte Werte sind nicht bekannt, doch dürfte **7** mit zwei Cyclobutanringen die höhere Ringspannung besitzen). 2. Bevorzugte Bildung und Synchron-Reaktion des *exo*-Diazonium-Ions,

⁴⁾ E. C. Friedrich und M. A. Saleh, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 1373.

⁵⁾ M. F. Ansell und J. W. Ducker, J. chem. Soc. [London] **1959**, 329.

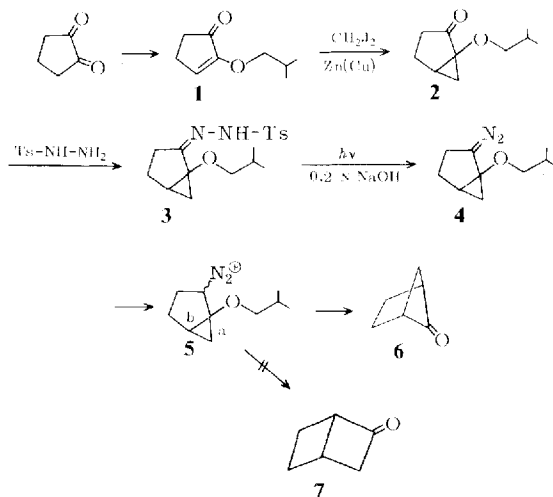
⁶⁾ Übersicht in W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2nd Ed., S. 92, Academic Press, New York 1971.

⁷⁾ J. M. Conia und J. C. Limasset, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3151; J. C. Limasset, P. Amice und J. M. Conia, Bull. Soc. chim. France **1969**, 3981.

⁸⁾ J. H. H. Chan und B. Rickborn, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6406 (1968).

⁹⁾ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und T. H. Colby, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3998 (1961); K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, ebenda **84**, 1594 (1962).

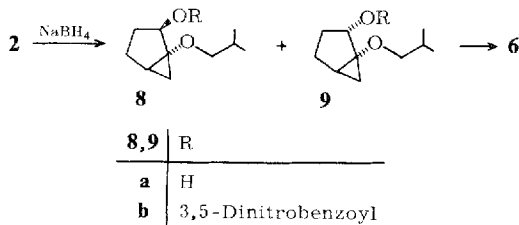
in der Bindung a zur rückseitigen Verdrängung des Stickstoffs passend angeordnet ist. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden, wurde der Stickstoff als Abgangsgruppe durch 3,5-Dinitrobenzoat ersetzt.



Solvolyse der 1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-ol-(3,5-dinitrobenzoate) (**8b**, **9b**)

Die Reduktion von **2** mit Natriumborhydrid ergab zwei Alkohole im Verhältnis 4,7:1. Der in kleinerer Menge entstandene Alkohol besitzt wahrscheinlich die *exo*-Konfiguration **9a**, da die Frequenz der OH-Schwingung (3573 cm^{-1} in CCl_4 , unabhängig von der Konzentration) auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke hinweist. **8a** zeigt $\nu_{\text{OH}} = 3603\text{ cm}^{-1}$ in CCl_4 . Ferner findet man im NMR-Spektrum von **9a** zwei Dubletts für die Methylgruppen des Isobutoxyrestes, bei **8a** nur eines. Es ist plausibel, daß die Diastereotopie der Methylgruppen in **8** und **9** bei **9a** wegen der Nachbarschaft von Hydroxyl- und Isobutoxygruppe stärker hervortritt.

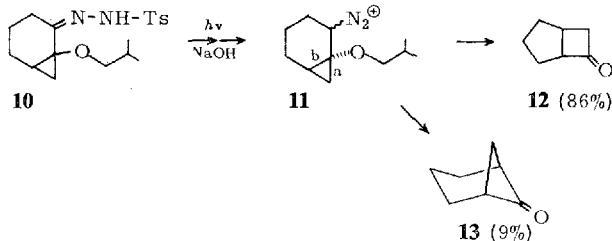
Die Solvolyse von **8b** und **9b** in 70proz. Aceton unter Zusatz von 2,6-Lutidin bei 80° ergab nach 67 h aus **8b** 6,3%, aus **9b** 5,4% **6**; ca. 80% des Ausgangsmaterials wurden jeweils zurückgewonnen. Durch höhere Temperatur oder längere Reaktionsdauer ließ sich die Ausbeute an **6** nicht wesentlich steigern, da Zersetzung eintrat.



Wie die Ergebnisse der Solvolysen zeigen, hat die Stellung der Abgangsgruppe keinen Einfluß auf die Reaktionsprodukte. Die bevorzugte Bildung von **6** aus **5** dürfte daher energetisch und nicht stereochemisch bedingt sein.

Zerfall von 1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-diazonium-Ionen (11)

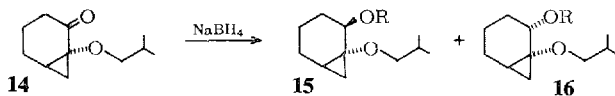
Analog **3** wurde das Tosylhydrazon **10** dargestellt und umgesetzt. Wir fanden 86% Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**12**) und 9% Bicyclo[3.1.1]heptan-6-on (**13**), die durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden. **12** erhielten wir durch Addition von Dichlorketen an Cyclopenten und reduktive Entfernung des Chlors¹⁰; die Gewinnung von **13** ist nachstehend beschrieben.



Die bei **5** ausschließlich erfolgende Wanderung der „äußeren“ Bindung a des Cyclopropanrings tritt bei **11** nur noch als Nebenreaktion auf; hauptsächlich wandert die „innere“ Bindung b unter Bildung von **12**. Zur Klärung der Ursachen wurden wieder die 3,5-Dinitrobenzoate mit definierter Stellung der Abgangsgruppe herangezogen.

Solvolyse der 1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-ol-(3,5-dinitrobenzoate)

Die Reduktion des Ketons **14** mit Natriumborohydrid lieferte zwei Alkohole im Verhältnis 3:2:1. Auf Grund der OH-Schwingung bei 3570 cm^{-1} und der Nichtäquivalenz der Methylgruppen im Isobutoxy-Rest muß hier dem Hauptprodukt die *exo*-Konfiguration **16** zugeschrieben werden. Der in kleinerer Menge entstandene Alkohol zeigte $\nu_{\text{OH}} = 3600\text{ cm}^{-1}$ und keine Aufspaltung der Methyl-Signale im NMR-Spektrum.



Solvolyseprodukte von **15b** und **16b** (R = 3,5-Dinitrobenzoyl) in 60proz. Aceton, 80°, 50 h (% Ausb.)

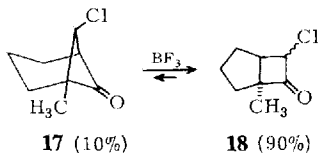
	12	13
15 b	90.3	1.8
16 b	93.4	6.6

Wie die Tab. zeigt, verlief die Solvolyse von **15b** und **16b** unter nahezu quantitativer Bildung von **12** und **13**. Die Stellung der Abgangsgruppe hat einen geringen Einfluß auf die Produktverteilung; aus **16b** mit *trans*-Stellung der „äußeren“ Cyclopropan-Bindung zur Abgangsgruppe entstand mehr **13** als aus **15b**. Hauptprodukt mit über

¹⁰⁾ L. Ghosez, R. Montaigne und P. Mollet, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 135; L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde und P. Mollet, Tetrahedron [London] **27**, 615 (1971).

90% Ausbeute war jedoch in beiden Fällen **12**. Auch bei den 1-Alkoxybicyclo[4.1.0]-heptan-2-Derivaten ist demnach die Stereochemie von untergeordneter Bedeutung für die Produktverteilung.

Über die energetische Begünstigung von **12** lassen sich Hinweise aus Arbeiten von *Wenkert et al.*¹¹⁾ gewinnen. Zwischen den substituierten Bicycloheptanonen **17** und **18** konnte mittels Bortrifluorid ein Gleichgewicht eingestellt werden, in dem **18** mit 90% überwiegt.

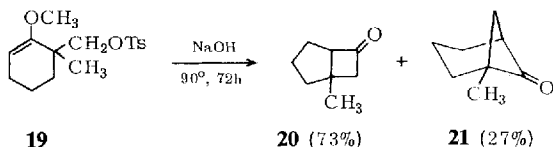


Unter unseren alkalischen Versuchsbedingungen ist die Bildung von **12** und **13** kinetisch kontrolliert; die höhere Ringspannung von **13** kann sich jedoch bereits im Übergangszustand der zu **13** führenden Umlagerung bemerkbar machen.

Wie unsere Versuche zeigen, hat die Einführung von 1-Alkoxygruppen einen starken Einfluß auf die Solvolysenprodukte von Bicyclo[n.1.0]alkan-2-Derivaten: an die Stelle der direkten Substitution und Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung bei unsubstituierten Verbindungen tritt bei **5**, **8**, **9**, **11**, **15** und **16** eine Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Umlagerung. Ursache ist die Bildung von mesomeriestabilisierten Carbonium-Oxonium-Ionen, aus denen durch Hydrolyse Ketone hervorgehen. Der geringe Einfluß stereochemischer Faktoren deutet darauf hin, daß Ionisierung und Umlagerung *nicht* synchron, sondern als Folgereaktionen ablaufen. Auch in früher untersuchten Systemen¹⁻³⁾ wurden Synchronreaktionen durch Alkoxygruppen nur wenig gefördert; die dort als besonders wirksam erkannten Aminogruppen konnten wir in die 1-Stellung von Bicyclo[n.1.0]alkan-2-Derivaten bisher nicht einführen.

Solvolyse von 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-methanol-*p*-toluolsulfonat (**25**)

Bicyclo[3.1.1]heptan-6-on (**13**) wurde von *Wiberg* und *Hess*¹²⁾ durch eine vielstufige Synthese gewonnen, deren entscheidender Schritt die Wolff-Umlagerung von 7-Diazobicyclo[3.2.1]octan-6-on ist. Wesentlich einfacher ist 1-Methylbicyclo[3.1.1]heptan-6-on (**21**) nach *Wenkert et al.*¹³⁾ durch Solvolyse des Tosylats **19** zugänglich.

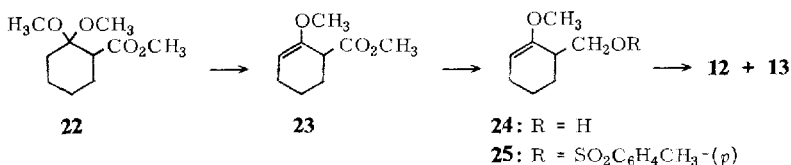


¹¹⁾ W. F. Erman, R. S. Treptow, P. Bazukis und E. Wenkert, J. Amer. chem. Soc. **93**, 657 (1971).

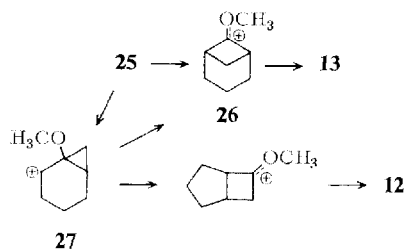
¹²⁾ K. B. Wiberg und B. A. Hess jr., J. org. Chemistry **31**, 2250 (1966); J. Amer. chem. Soc. **89**, 3015 (1967). Wir danken Herrn Prof. *Wiberg* für NMR- und IR-Spektren von **13** aus der Dissertation von B. A. Hess jr., Yale University 1966.

¹³⁾ E. Wenkert, P. Bazukis, R. J. Baumgarten, C. L. Leicht und H. P. Schenk, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3208 (1971).

Wir untersuchten daher die Solvolyse des Tosylats **25**, das sich von **19** durch die fehlende Methylgruppe in 1-Stellung unterscheidet. Die Abspaltung von Methanol aus dem Dimethylacetal des 2-Oxocyclohexancarbonsäure-methylesters (**22**) erfolgt bei 130—160°; aus dem Produktgemisch läßt sich der leichter flüchtige β,γ -ungesättigte Ester **23** durch fraktionierte Destillation abtrennen¹⁴⁾. Reduktion von **23** mit Lithiumalanat und Umsetzung des Alkohols **24** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin ergab **25**. Die Solvolyse wurde in dem schwach nucleophilen Trifluoräthanol durchgeführt, um direkte Substitution zu vermeiden. Bei 80° wurden nach 75 h 30% **12** und 23% **13** erhalten; Variation von Temperatur und Versuchsdauer führte zu schlechteren Gesamtausbeuten, während das Verhältnis **12/13** etwa konstant blieb. Durch präparative Gaschromatographie abgetrenntes **13** stimmte in seinen Spektren mit dem authentischen Präparat¹²⁾ überein.



Es ist bemerkenswert, daß **19** und **25** Bicyclo[3.2.0]heptan-Derivate als Hauptprodukt liefern, obwohl der direkte Weg (Homoallyl \rightarrow Cyclobutyl) zu einem mesomeriestabilisierten Carbonium-Oxonium-Ion **26** offensteht. Andererseits zeigen die von **11**, **15** und **16** abweichenden Produktverhältnisse, daß das Cyclopropylcarbonium-Ion **27** nicht die einzige Zwischenstufe sein kann und daß die direkte Bildung von **26** zur Gesamtreaktion von **25** beiträgt.



Experimenteller Teil

1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-on (2): Zu verkupferten Zink¹⁵⁾ aus 3.45 g Zinkstaub und 0.2 g Kupfer(II)-acetat und 20 ml Äther tropfte man unter starkem Rühren ein Gemisch aus 3 g (19.4 mmol) 2-Isobutoxy-2-cyclopenten-1-on (**1**)⁵⁾ und 7.85 g (29.4 mmol) Methyljodid so zu, daß der Äther schwach siedete. Man rührte bei Raumtemp. 2 d und zersetzte unter Eiskühlung mit 200 ml gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Abfiltrieren des Kupfers und Nachwaschen mit Äther wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und die wäßr. Phase noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen trocknete man über Natriumsulfat, entfernte den Äther i. Vak. und fraktionierte i. Vak. Nach einem

¹⁴⁾ S. J. Rhoads, J. K. Chattopadhyang und E. E. Waali, J. org. Chemistry **35**, 3352 (1970).

¹⁵⁾ E. LeGoff, J. org. Chemistry **29**, 2048 (1964).

Vorlauf, der Methylenjodid und Nebenprodukte enthielt, ging **2** bei 90°/3 Torr über, Ausb. 1.8 g (55%). Von Resten eines carbonylfreien Nebenprodukts wurde **2** durch präparative Gaschromatographie befreit: Fraktometer F 21 (Perkin-Elmer), 1.8-m-Säule mit Polypropylenglykol (20%) auf Chromosorb A, 110°, 360 ml N₂/min.

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.05 H 9.24

IR (Film): 2960, 1730 (C=O), 1235, 1090, 1072 cm⁻¹. — NMR (60 MHz, CCl₄, TMS innerer Standard): δ 0.87 ppm d (*J* = 6 Hz), 6H; 0.95–1.67 m, 3H; 1.67–2.2 m, 5H; 3.05–3.6, m, 2H (die Protonen der OCH₂-Gruppe sind diastereotop und erscheinen daher nicht als Dublett, sondern als AB-Teil eines ABX-Systems).

1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-on-p-toluolsulfonylhydrazon (3): Zu 3.8 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid in 50 ml Methanol und 1 ml Pyridin tropfte man bei 40–50° unter Rühren 1.6 g (9.6 mmol) **2** (Rohprodukt) in 10 ml Methanol. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemp. gab man Wasser bis zur beginnenden Trübung zu. Nach 12 h Aufbewahren im Kühlschrank wurde abgesaugt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (27%), Schmp. 154–156°.

C₁₇H₂₄N₂O₃S (336.4) Ber. C 60.70 H 7.19 N 8.33 Gef. C 60.48 H 7.07 N 8.57

IR (Nujol): 3205 (NH), 1662 (C=N), 1592 (Aryl), 1325 cm⁻¹ (SO₂NHR). — NMR (CDCl₃, TMS innerer Standard): δ 0.86 ppm d (*J* = 6.5 Hz), 6H, CH(CH₃)₂; 1.0–2.32 m, 8H; 2.38 s, 3H, ArCH₃; 2.86–3.36 m, 2H, OCH₂; 7.15–7.4 m, 2H und 7.68–7.97 m, 2H, ArH.

Belichtung von 3: 0.19 g (0.57 mmol) **3** in 22 ml 0.18 N NaOH wurden in einem Quarz-Ringgefäß bei 20° mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (14 ml) ca. 30 min belichtet. Man säuerte mit verd. Schwefelsäure an, sättigte mit Kochsalz, gab 70 mg Cyclohexanon als inneren Standard hinzu, schüttelte zweimal mit je 10 ml Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit NaHCO₃-Lösung und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und analysierte gaschromatographisch: Fraktometer F 20, 25 m Kapillarsäule mit Polypropylenglykol (10 G 3), 80°, 2.3 ml N₂/min. Retentionszeiten: Isobutylalkohol 5.9 min, Bicyclo[2.1.1]hexan-5-on (**6**)⁹⁾ 12.2 min, Cyclohexanon (Standard) 16.8 min. Weitere Produkte waren auch auf anderen Säulen nicht nachweisbar. Die gaschromatographisch bestimmte Ausb. an **6** betrug 37%. Die Prüfung der Photolyse-Ansätze auf Carbonsäuren (Ansäuern, mehrtägige Extraktion, Umsetzung mit Diazomethan, Gaschromatographie) verlief negativ.

Aus 3 Ansätzen (wie oben) ohne inneren Standard wurden durch präparative Gaschromatographie (Fraktometer F 21, Säule 0.8 × 270 cm, 20% Polypropylenglykol auf Chromosorb A, 100°, 360 ml N₂/min) 35 mg (ca. 20%) **6** abgetrennt. IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen des authentischen Materials⁹⁾ überein.

1-Isobutoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-ol (8a, 9a): Zu 10 g (59 mmol) **2** in 12 ml Methanol, das mit einigen Tropfen 2 N NaOH leicht alkalisch gemacht war, ließ man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb 15 min 8.5 g (0.225 mol) Natriumboratan in 25 ml Methanol, 25 ml Wasser und 5 ml 2 N NaOH tropfen. Nach weiteren 12 h bei Raumtemp. entfernte man das Methanol am Rotationsverdampfer, sättigte mit Kochsalz, schüttelte dreimal mit je 30 ml Äther aus, wusch die Ätherauszüge mit 2 N Essigsäure, NaHCO₃-Lösung und Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Äthers blieben 10 g Rohprodukt, das bei 0.01 Torr und 55–120° Badtemp. destilliert wurde (teilweise Polymerisation, 3 g Destillat = 30% Ausb.). Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F 6, Säule 1 G 3 (50-m-Kapillarsäule mit Polypropylenglykol), 150°, 1.45 ml N₂/min. Retentionszeiten: *exo*-Alkohol **9a** 9.5 min (17.5%), *endo*-Alkohol **8a** 14.2 min (82.5%).

Präparative Gaschromatographie: Varian-Aerograph 90 P, Säule 0.8×400 cm mit 20% Carbowax 20 auf Chromosorb W, 180° , 150 ml He/min. Retentionszeiten: **9a** 47–51 min, **8a** 94–113 min. Ausb. ca. 4% **9a** und 20% **8a** (bezogen auf **2**).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66

8a Gef. C 70.77 H 10.14

9a Gef. C 70.38 H 10.58

IR (Film): **8a**: 3400, 2958, 2871, 1471, 1366, 1080, 1054 cm^{-1} .

9a: 3440, 2955, 2872, 1462, 1368, 1232, 1073 cm^{-1} .

IR (CCl_4): **8a**: $\nu_{OH, ass}$ 3440, verschiebt sich beim Verdünnen nach 3460 cm^{-1} , gleichzeitig nimmt $\nu_{OH, frei}$ 3603 cm^{-1} an Intensität zu.

9a: $\nu_{OH, ass}$ 3490 cm^{-1} , verschwindet beim Verdünnen, ν_{OH} 3573 cm^{-1} (intramol. H-Brücke) ändert Lage und Intensität nicht.

NMR (CCl_4 , TMS innerer Standard): **8a** δ 0.93 ppm d ($J = 7$ Hz), 6H, $CH(CH_3)_2$; 1.0–2.2 m, 8H; 2.9 s, 1H, OH; 3.35 d ($J = 7$ Hz), 2H, OCH_2 ; 4.5 d ($J = 8$ Hz), 1H, OCH.

9a: δ 0.95 und 0.97 ppm d ($J = 7$ Hz), je 3H, $CH(CH_3)_2$; 1.1–2.4 m, 8H; 2.35 s, 1H, OH; 3.1–3.5 m, 2H, OCH_2 ; 4.2 d ($J = 4$ Hz), 1H, OCH.

1-Isobutoxy-endo-bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol-(3,5-dinitrobenzoat) (**8b**): Aus 212 mg (1.24 mmol) **8a** und 286 mg (1.24 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 3 ml Pyridin (16 h bei Raumtemp.) erhielten wir nach üblicher Aufarbeitung 151 mg (33%) **8b**, Schmp. $94-96^\circ$ (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_2O_7$ (362.3) Ber. C 56.35 H 5.01 N 7.73 Gef. C 56.98 H 5.43 N 7.65

IR (Nujol): 3108, 1712, 1545, 1344, 730, 718 cm^{-1} .

Solvolyse von 8b: 74 mg (0.2 mmol) **8b**, 40.5 mg (0.37 mmol) 2,6-Lutidin und 4.1 ml 70proz. wäßr. Aceton wurden in einer zugeschmolzenen Ampulle 67 h auf 80° erwärmt. Anschließend säuerte man mit 2 N H_2SO_4 auf pH 2–3 an, entfernte das Aceton größtenteils i. Vak. (bei -78° kondensiert und gaschromatographisch auf Reaktionsprodukte überprüft), gab 31 mg Cyclohexanon als inneren Standard hinzu und schüttelte zweimal mit je 10 ml Äther aus. Gaschromatographisch (Bedingungen wie bei Belichtung von **3**) wurden neben Isobutylalkohol 6.3% **6** nachgewiesen. Bei längerer Versuchsdauer und höherer Temperatur traten nicht identifizierte Zersetzungsprodukte mit höherer Retentionszeit auf. Durch Einengen der Ätherlösung wurden 75% rohes **8b** zurückgewonnen; nach Umkrist. aus Äthanol Schmp. $90-91^\circ$, IR-Spektrum übereinstimmend mit dem des Ausgangsmaterials.

1-Isobutoxy-exo-bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol-(3,5-dinitrobenzoat) (**9b**): Aus 55 mg (0.32 mmol) **9a** und 74 mg (0.32 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 2 ml Pyridin (16 h bei Raumtemp.) erhielten wir 29 mg (25%) **9b**, Schmp. $121-123^\circ$ (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_2O_7$ (362.3) Ber. C 56.35 H 5.01 Gef. C 56.05 H 5.45

IR (Nujol): 3110, 1715, 1549, 1348, 731, 720 cm^{-1} .

Die Solvolyse von **9b** nach den Angaben für **8b** ergab 5.4% **6**; 84% **9b** wurden zurückgewonnen, Schmp. $120-122^\circ$ (aus Äthanol).

1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-on: Die Darstellung aus 2-Isobutoxy-2-cyclohexen-1-on¹⁶⁾, Methylenjodid und verkupferten Zink folgte den Angaben für **2** (Reaktionsdauer 40 h, Ausb. an Rohprodukt 24%). Präparative Gaschromatographie (160° , Bedingungen sonst wie bei **2**) lieferte ein reines Präparat.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.55 H 9.72

IR (Film): 2920, 2840, 1680 ($C=O$), 1470, 1230, 1112, 1096, 1048, 1032, 1002 cm^{-1} .

NMR (CCl_4 , TMS innerer Standard): δ 0.87 ppm d, 6H ($J = 6.5$ Hz), $CH(CH_3)_2$; 0.95 bis 1.55 m, 2H; 1.55–2.25 m, 8H; 3.25 und 3.35 d ($J = 6.5$ Hz), 2H, OCH_2 .

1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-on-*p*-toluolsulfonylhydrazon (10): Analog **3** erhielten wir aus 2 g (8.8 mmol) 1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-on (Rohprodukt) und 3.8 g (20.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid 1.24 g (40%) **10**, Schmp. 154–156° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{26}N_2O_3S$ (350.5) Ber. C 61.69 H 7.48 N 7.99 Gef. C 61.04 H 7.51 N 8.02

IR (Nujol): 3165 (NH), 1630 (C=N), 1323 cm^{-1} (SO_2NHR).

NMR ($CDCl_3$, TMS innerer Standard): δ 0.72 und 0.78 ppm d ($J = 7$ Hz), je 3 H, $CH(CH_3)_2$; 0.9–2.3 m, 10 H; 2.44 s, 3 H, $ArCH_3$; 2.87 d ($J = 6$ Hz), 2 H, OCH_2 ; 7.34 und 7.90 d ($J = 8$ Hz), je 2 H, ArH ; 9.67 s, 1 H, $NHSO_2$.

Belichtung von 10: 72 mg (0.2 mmol) **10** in 20 ml 0.18 N NaOH wurden, wie für **3** beschrieben, belichtet und aufgearbeitet (Norttricyclanon als innerer Standard). Das analytische Gaschromatogramm (Fraktometer F 6, Säule 1 G 3, 75°, 1.3 ml N_2/min) zeigte Isobutylalkohol (Ret.-Zeit 10.2 min), Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**12**) (86%, 34.6 min) und Bicyclo[3.1.1]heptan-6-on (**13**) (9%, 40.6 min). **13** konnte nur durch Vergleich seiner Retentionszeit mit einem authentischen Präparat (s. u.) unter verschiedenen Bedingungen identifiziert werden. Das Hauptprodukt **12** wurde durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **6**, jedoch 120°) in ca. 55proz. Ausb. abgetrennt und stimmte in seinen spektroskopischen Daten mit einem nach l. c.¹⁰⁾ dargestellten Präparat überein.

1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-ol (15a, 16a): Nach der Vorschrift für **8a**, **9a** wurde ein Gemisch der stereoisomeren Alkohole mit 50% Ausb. erhalten. Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F 7, Säule 12 G 3, 150°, 2.5 ml N_2/min . Retentionszeiten: *exo*-Alkohol **16a** 29.8 min (76%), *endo*-Alkohol **15a** 40 min (24%). Die präparative Trennung (Bedingungen wie bei **8a**, **9a**) ergab ca. 8% **15a** und 25% **16a**, bezogen auf 1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-on.

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94

15a Gef. C 72.14 H 11.08

16a Gef. C 72.07 H 10.92

IR (Film): **15a**: 3410, 2935, 2870, 1463, 1366, 1192, 1045 cm^{-1} .

16a: 3570, 3475, 2945, 2870, 1460, 1202, 1032 cm^{-1} .

IR (CCl_4): **15a**: $\nu_{OH, ass}$ 3440, verschiebt sich beim Verdünnen nach 3470 cm^{-1} ; $\nu_{OH, frei}$ 3600 cm^{-1} wird intensiver.

16a: $\nu_{OH, ass}$ 3475, verschiebt sich beim Verdünnen nach 3490 cm^{-1} ; ν_{OH} 3570 cm^{-1} (intramol. H-Brücke) ändert Lage und Intensität nicht.

NMR (CCl_4 , TMS innerer Standard): **15a**: δ 0.95 ppm d ($J = 6.5$ Hz), 6H, $CH(CH_3)_2$; 1.05–2.1 m, 10H; 2.05 s, 1H, OH; 3.21 d ($J = 7$ Hz), 2H, OCH_2 ; 4.27 t ($J = 2$ Hz), 1H, OCH.

16a: δ 0.95 und 0.97 ppm d ($J = 6.5$ Hz), je 3H, $CH(CH_3)_2$; 1.05–2.1 m, 10H; 2.3 s, 1H, OH; 3.15 und 3.35 d ($J = 6$ Hz), 2H, OCH_2 ; 4.3 t ($J = 2$ Hz), 1H, OCH.

1-Isobutoxybicyclo[4.1.0]heptan-2-ol-(3,5-dinitrobenzoate) (15b, 16b): Die Darstellung folgte den Angaben für **8b** und **9b**. **15b**: Ausb. 42%, Schmp. 65–66° (aus Äthanol). **16b**: Ausb. 51%, Schmp. 96–97° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{22}N_2O_7$ (378.4) Ber. C 57.13 H 5.86 N 7.40

15b Gef. C 57.84 H 5.76 N 7.87

16b Gef. C 57.88 H 5.67 N 7.29

IR: **15b** (geschmolzener Film) 2955, 1725, 1545, 1345, 1280, 730, 720 cm^{-1} .

16b (Nujol): 3106, 1718, 1550, 1345, 1287, 731, 720 cm^{-1} .

¹⁰⁾ O. P. Vig und R. Y. Levina, Zhur. Obsh. Khim. **31**, 1817 (1961); C. A. **55**, 24668 b (1961).

Die Solvolysen wurden in 60proz. wäbr. Aceton (80°, 50 h) wie bei **8b**, **9b** durchgeführt und aufgearbeitet (Nortricyclanon als innerer Standard). Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse zeigt die Tab. S. 239. Aus der Solvolyse von **16b** wurden die Ketone **12** und **13** durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei **6**, jedoch 120°) abgetrennt und durch Vergleich ihrer IR- und Massenspektren mit authentischen Proben identifiziert.

2-Methoxy-2-cyclohexen-1-methanol (24): 20 g (0.11 mol) 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**23**)¹⁴ tropfte man unter Rühren und Kühlung zu 4.5 g (0.12 mol) Lithiumalanat in 20 ml Äther. Nach 4 h Kochen unter Rückfluß zersetzte man unter Eiskühlung vorsichtig mit 20 ml Wasser, saugte das ausgefallene Aluminiumhydroxid ab und wusch mehrmals mit Äther nach. Die wäbr. Phase sättigte man mit Kochsalz und schüttelte dreimal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Calciumchlorid getrocknet, der Äther am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausb. 15 g (90%) **24**, Sdp. 82–84°/4 Torr, n_D^{20} 1.4882.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 Gef. C 68.21 H 10.35

IR (Film): 3360, 2930, 1663, 1208, 1160 cm^{-1} .

NMR (CCl_4 , TMS innerer Standard): δ 1.13–2.25 ppm m, 7H; 2.55 s, 1H, OH; 3.18 s, 3H, OCH_3 ; 3.21 m, 2H, OCH_2 ; 4.3 t ($J = 4$ Hz), 1H, $CH=C$.

Solvolyse von 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-methanol-p-toluolsulfonat (25): Zu 5 g (35 mmol) **24** in 20 ml trockenem Pyridin gab man unter Rühren und Kühlung auf 0° innerhalb 20 min 6.71 g (35 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, rührte weitere 16 h bei Raumtemp., goß auf ca. 30 g Eis und schüttelte dreimal mit Äther aus. Die Ätherauszüge wurden dreimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther am Rotationsverdampfer entfernt und Reste Pyridin bei Raumtemp. im Ölvak. in eine auf –80° gekühlte Falle destilliert. Das ölige Tosylat **25** ließ sich nicht weiter reinigen und wurde als Rohprodukt zur Solvolyse eingesetzt.

IR (Film): 2933, 1666, 1360, 1175, 955 cm^{-1} .

NMR (CCl_4 , TMS innerer Standard): δ 0.93–1.93 ppm m, 7H; 2.2 s, 3H, $ArCH_3$; 3.1 s, 3H, OCH_3 ; 4.32 t ($J = 4$ Hz), 1H, $CH=C$; 6.83 und 7.28 d ($J = 8$ Hz), je 2H, ArH .

1 g (3.5 mmol) **25**, 15 ml Trifluoräthanol und 0.4 g (3.7 mmol) 2,6-Dimethylpyridin wurden in einem Druckgefäß 75 h auf 80° erwärmt. Zur quantitativen Auswertung wurde ein aliquoter Teil mit dem gleichen Vol. 2 N H_2SO_4 versetzt, bei 30–40°/25 Torr der größte Teil des Trifluoräthanol in eine Kühlfalle abgezogen, der Rückstand mit Nortricyclanon als innerem Standard versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit dem Inhalt der Kühlfalle vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Gaschromatographisch (Fraktometer F 20, Säule 10 G 3, 80°, 2 ml N_2 /min) wurden **12** (Ret.-Zeit 11.7 min, Ausb. 30%) und **13** (Ret.-Zeit 13.4 min, Ausb. 23%) nachgewiesen. Zur präparativen Gaschromatographie (Fraktometer F 21, Säule 0.8×450 cm, 20% Polypropylenglykol auf Chromosorb A, 100°, 250 ml N_2 /min) wurde ohne Standard aufgearbeitet und aus mehreren Solvolyseansätzen **12** (ca. 10%) und **13** (ca. 5%) isoliert. Die IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen authentischer Proben^{10, 12} überein.