

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XXIV¹⁾

4,7-Dimethyl-2,9-dioxatricyclo[5.3.0.0^{4,10}]decane aus 3,6-Bis(jodomethyl)- und 3,6-Bis(*p*-tolylsulfonyloxymethyl)-3,6-dimethyl-1,2-cyclohexandion

Hans-Rudolf Krüger²⁾, Helga Marschall, Peter Weyerstahl und Friedrich Nerdel †*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 14. März 1973

Durch Umsetzung von 3,6-Dimethyl-1,2-cyclohexandion (**7**) mit CH₂O wird das Di-aldol **9** (**14**) dargestellt, das zu **10** tosyliert wird. **10** liefert mit NaJ in Diäthylketon das Dijodid **11**. Die Umsetzung von **10** bzw. **11** mit NaOH/CH₃OH führt in guten Ausbeuten zum tricyclischen Di-acetal **16**. Die Reduktion von **10** bzw. **11** mit NaBH₄/C₂H₅OH liefert dagegen nur in geringer Ausbeute die entsprechende tricyclische Verbindung **15**, als Hauptprodukt wird jeweils die bicyclische Verbindung **18** bzw. **22** isoliert. Aus **18** kann durch Reaktion mit NaOH in DMSO oder durch CrO₃-Oxidation zu **25** und anschließende NaBH₄-Reduktion in fast quantitativer Ausbeute **15** erhalten werden.

Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative Substituents in the β -Position, XXIV¹⁾

4,7-Dimethyl-2,9-dioxatricyclo[5.3.0.0^{4,10}]decane from 3,6-Bis(jodomethyl)- and 3,6-Bis(*p*-tolylsulfonyloxymethyl)-3,6-dimethyl-1,2-cyclohexanedione

3,6-Dimethyl-1,2-cyclohexanedione (**7**) reacts with CH₂O to give the di-aldol **9** (**14**), which is tosylated to yield **10**. The diiodide **11** is prepared from **10** by treatment with NaI in diethylketone. Solvolysis of **10** or **11** with NaOH/CH₃OH leads in good yields to the tricyclic di-acetal **16**. Reduction of **10** or **11** with NaBH₄/C₂H₅OH affords as the main product the bicyclic compound **18** or **22**, respectively; the tricyclic compound **15** is obtained only in low yield. **15** is prepared in quantitative yield from **18** by reaction with NaOH in DMSO or by CrO₃-oxidation to **25** followed by NaBH₄ reduction.

In der XXII. und XXIII. Mitteil.¹⁾ beschrieben wir die Umsetzung von offenkettigen β,β' -Bis(tosyloxy)-1,2-diketonen mit NaBH₄ zu 2,6-Dioxabicyclo[3.3.0]-octanen; wir wollten diese Reaktion nun auf cyclische 1,2-Diketone übertragen.

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

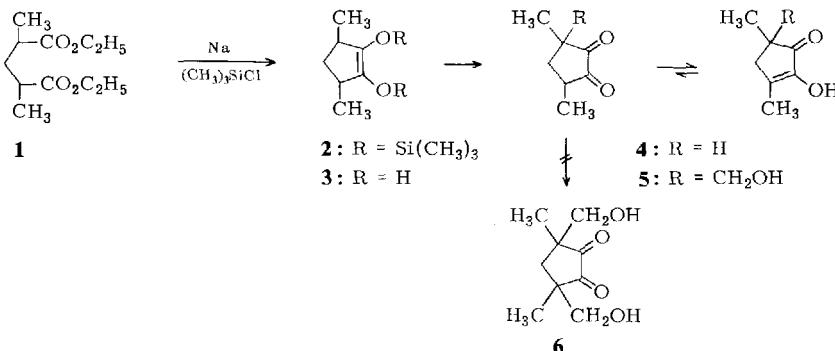
Zuerst versuchten wir, ein 1,2-Cyclopentandion-Derivat darzustellen. Aus 2,4-Dimethylglutarsäure-diäthylester (**1**) wurde mit Na unter Zusatz von Trimethylchlorosilan³⁾ (**2**) und durch dessen saure Hydrolyse das Endiol **3** dargestellt, das als Roh-

¹⁾ XXIII. Mitteil.: H.-R. Krüger, H. Marschall, P. Weyerstahl und F. Nerdel †, Chem. Ber. **106**, 91 (1973).

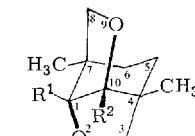
²⁾ H.-R. Krüger, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1970.

³⁾ U. Schräpler und K. Rühlmann, Chem. Ber. **97**, 1383 (1964).

produkt mit Kupfer(II)-acetat zum Diketon **4** oxidiert wurde. Die physikalischen Daten von **4** stimmten mit dem von *Gianturco*⁴⁾ aus geröstetem Kaffee isolierten 3,5-Dimethyl-1,2-cyclopentandion überein. **4** konnte in alkalischen Medium mit Formaldehyd zu **5** mono-aldolisiert werden. **4** und **5** liegen nach dem NMR-Spektrum fast vollständig in der Enolform vor. Die Synthese von **6** mit Paraformaldehyd in DMSO⁵⁾ gelang weder aus **5** noch aus **4**.

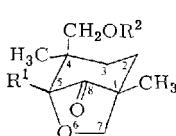


	R ¹	R ²
7	H	H
8	H	CH ₂ OH
9	CH ₂ OH	CH ₂ OH
10	CH ₂ OTs	CH ₂ OTs
11	CH ₂ J	CH ₂ J
12	CH ₂ OAc	CH ₂ OAc
13	CH ₂ J	CH ₂ OTs



	R ¹	R ²
14	OH	OH
15	H	H
16	OCH ₃	OCH ₃
17	OCH ₃	OH

	R ¹	R ²
18	H	OTs
19	H	OC ₂ H ₅
20	Ts	OTs
21	Ts	OC ₂ H ₅
22	H	J



	R ¹	R ²
23	OCH ₃	H
24	OCOCH ₃	COCH ₃
25	H	Ts

⁴⁾ M. A. Gianturco, A. S. Giannarino und R. G. Pitcher, *Tetrahedron* **19**, 2051 (1963).
⁵⁾ B. Wesslén, *Acta Chem. Scand.* **21**, 713 (1967).

Dagegen führte die Umsetzung von 3,6-Dimethyl-1,2-cyclohexandion (7) mit alkalischer Formalinlösung direkt zum Bis-aldol, das jedoch nach dem IR-Spektrum nicht als 9, sondern völlig als Halbacetal 14 vorliegt. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett (τ 9.05) für die beiden CH_3 -Gruppen und ein AB-Spektrum (τ 5.97, 6.29, $J = 7.5$ Hz) für die Methylenprotonen in den beiden Tetrahydrofuranringen. Der A-Teil ist durch Wechselwirkung mit den Methylenprotonen des Cyclohexanringes dreifach angespalten, was durch Spinentkopplung nachgewiesen wurde. Diese Daten und das Dreiding-Modell lassen den Schluß zu, daß die Bildung des Halbacetals nur möglich ist, wenn die CH_3 -Gruppen zwangsläufig äquatorial und damit die eingeführten Hydroxymethylgruppen axial stehen. Um die Halbacetal-Struktur zu beweisen, wurde eine Verätherung mit methanolischem Chlorwasserstoff versucht, jedoch nur das Retroaldolprodukt 8 erhalten, das analog 5 vollständig enolisiert ist. 9 (14) wurde in Pyridin unter Zusatz von ZnO zu 10 tosyliert. Durch Erhitzen mit NaJ in Diäthylketon kann das Dijodid 11 erhalten werden. Wird die *Finkelstein*-Reaktion in Aceton durchgeführt, so erhält man im Gemisch mit 10 und 11 auch das Monojodid 13. Die Acetylierung von 9 (14) mit Acetanhydrid in Pyridin lieferte die Acetate 12 und 24, die durch Chromatographie an Kieselgel getrennt wurden. Die Verbindungen 10–13 konnten von *Klemm*⁶⁾ durch Chromatographie an Celluloseacetat in Benzol partiell in die optischen Antipoden gespalten werden.

2. Umsetzung von 10 und 11 mit NaOH in Methanol zu 16 und 23 (17)

Nach unseren bisherigen Untersuchungen reagierten β -(Tosyloxy)carbonylverbindungen unter diesen Bedingungen gewöhnlich unter *C*- bzw. *O*-Alkylierung zu Cyclobutanonen bzw. Oxetanen, β -Halogencarbonylverbindungen dagegen vorwiegend unter Fragmentierung zu Olefinen. Nach 2- bis 4ständigem Erhitzen mit 2 Äquiv. festem NaOH in Methanol konnte aus 10 wie aus 11 das gleiche tricyclische Bis-acetal 16 in 60–70proz. Ausbeute isoliert werden. Fragmentierungsprodukte wurden nicht gefunden. Als Nebenprodukt erhielten wir aus 10 das Monocyclisierungsprodukt 23, das jedoch nach dem IR-Spektrum (keine $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz) als Tricyclus 17 vorliegt.

3. Umsetzung von 10 und 11 mit NaBH_4 in Äthanol zu 15, 18, 19 und 22

Auch bei der Reduktion von 10 und 11 wurden keine Fragmentierungsprodukte, sondern ausschließlich sauerstoffhaltige Neutralstoffe isoliert. Als Hauptprodukt konnte aus 10 wie aus 11 jeweils ein Monocyclisierungsprodukt 18 (63%) bzw. 22 (52%) erhalten werden. Daneben fanden wir die minz-campherartig riechende tricyclische Verbindung 15 in 18- bzw. 4proz. Ausbeute. Bei der Umsetzung von 10 wurde außerdem das Neopentylsubstitutionsprodukt 19 (3%) isoliert.

Aus der Betrachtung des Dreiding-Modells von 10 ergibt sich, wie schon für 14 ausgeführt, daß eine spannungsfreie Dicyclisierung zu 15 nur möglich ist, wenn beide Tosyloxymethylgruppen axial stehen, d. h. zueinander *trans*-ständig sind.

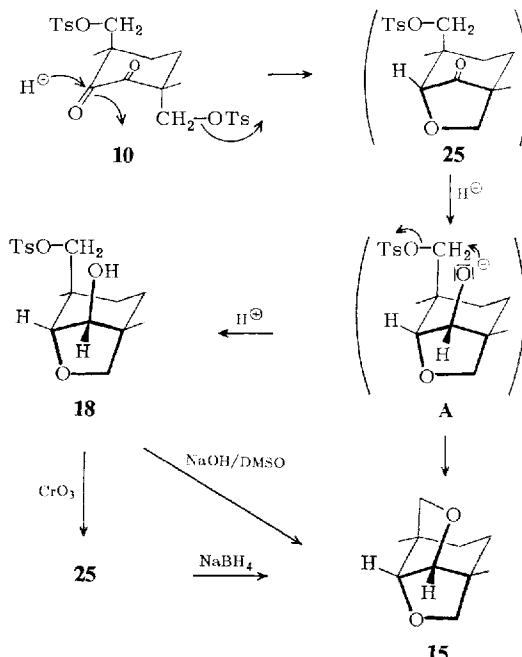
Das NMR-Spektrum von 15 zeigt nur ein Methylsignal bei τ 9.05, die Methylenprotonen in den Tetrahydrofuranringen zeigen ein einziges AB-Spektrum mit τ 6.20

⁶⁾ P. Klemm, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1970.

und 6.28 ($J = 9$ Hz), wobei der B-Teil durch Kopplung mit den Cyclohexan-Methylenprotonen dreifach mit 1 Hz angespalten ist, was durch Spinentkopplung bewiesen wurde. Die beiden Brückenprotonen des 2,6-Dioxabicyclo[3.3.0]octan-Gerüstes treten als Singulett bei τ 5.84 auf.

4. Zum Mechanismus

Das Auftreten nur eines Mono- (**18**) und nur eines Dicyclisationsproduktes (**15**) ist bemerkenswert. Da für den ersten Ringschluß keine Zwischenstufen abfangbar sind, erscheint uns auch hier ein Synchronmechanismus, wie er allgemein für die reduktive Cyclisierung der ersten Carbonylgruppe des 1,2-Diketonsystems postuliert wurde⁷⁾, am plausibelsten. Es wird die Bildung eines Monocyclisationsproduktes **25** angenommen, das zwar während der Reduktion nicht isoliert werden konnte, sich jedoch aus **18** durch Chromsäure-Oxidation darstellen und mit NaBH_4 in Äthanol quantitativ zu **15** reduzieren ließ. Das aus **25** intermediär entstehende Alkoholat **A** kann entweder spontan zu **15** cyclisieren oder in einer Konkurrenzreaktion durch Protonierung **18** bilden. Ist erst einmal **18** entstanden, so ist der zweite Ringschluß zu **15** blockiert, und weder durch Erwärmen mit NaOH bzw. NaOCH_3 in Methanol, noch durch erneute Reduktion mit einem großen Überschuß NaBH_4 in Äthanol, noch mit NaH in Dioxan ist **15** zu erzeugen. Erst mit NaOH in DMSO wird es aus **18** gebildet. Dies ist ein Hinweis dafür, daß zumindest der zweite Ringschluß von **25** zu **15** in zwei Schritten unterschiedlicher Geschwindigkeit abläuft, nämlich dem der momentanen Hydridübertragung und dem der langsameren Cyclisierung des **18**-Alko-



⁷⁾ H.-R. Krüger, P. Weyerstahl, H. Marschall und F. Nerdel†, Chem. Ber. **105**, 3553 (1972).

holats **A** zu **15**. In **18** stehen Tosylat- und OH-Gruppe diaxial, denn nach Untersuchungen von *Goering*⁸⁾ ist nur aus einer derartigen Stellung die Bildung eines 5-Ringäthers möglich. *cis*-1-Hydroxy-3-(tosyloxymethyl)cyclohexan liefert beim Behandeln mit LiAlH₄ ein Tetrahydrofuranderivat, die entsprechende *trans*-Verbindung wird dagegen zum *trans*-1-Hydroxy-3-methylcyclohexan reduziert.

Experimenteller Teil

Die IR- und NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CCl₄ aufgenommen. Apparative Ausrüstung: PE 125, Varian-A-60 bzw. HA-100 (TMS als innerer Standard), Beckman DK-2A (UV-Spektren), Varian M-66 (Massenspektren), Perkin-Elmer Fraktometer F-7 (analyt. GC, Golaysäulen 2G 27 und 11G 28, Trägergas N₂), Mettler FP 1 (Schmelzpunkte, bei Zers. im Kupferblock gemessen).

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. *U. Faass*.

Übliche Aufarbeitung heißt: 3 bis 4 mal mit Äther oder Methylenechlorid extrahieren, mit NaHCO₃-Lösung bzw. 10 proz. Schwefelsäure und anschließend Wasser neutral waschen, über MgSO₄ trocknen. — Das Kieselgel hatte eine Korngröße von 0.15—0.30 mm.

3,5-Dimethyl-1,2-bis(trimethylsiloxy)-1-cyclopenten (2): Zur Suspension von 23 g (1.0 mol) Na in 300 ml Toluol werden bei 25°C unter N₂ und Röhren 108.5 g (1.0 mol) Trimethylchlorosilan³⁾, dann vorsichtig 54 g (0.25 mol) 2,4-Dimethylglutarsäure-diäthylester (**1**) getropft, 15 h wird erhitzt, das NaCl abfiltriert, mit 150 ml Toluol gewaschen und das Filtrat destilliert. Sdp. 102—105°C/15 Torr, Ausb. 47.0 g (70%).

3,5-Dimethyl-1-cyclopenten-1,2-diol (3): 40.8 g (0.15 mol) **2** werden mit 10 ml 1 N HCl in 100 ml THF 30 min unter Röhren erhitzt, nach Abkühlen wird mit 10 g CaCO₃ versetzt, filtriert und das Filtrat destilliert. Sdp. 95°C/16 Torr, Ausb. 16.0 g (85%).

3,5-Dimethyl-1,2-cyclopentandion (4): 12.8 g (0.1 mol) **3** werden in 250 ml 70 proz. Essigsäure mit 36.0 g Kupfer(II)-acetat 1 h erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Äther wird im Kugelrohr destilliert. Sdp. 100°C/15 Torr, Ausb. 10.5 g (83%). Schmp. 90.8°C (aus Benzin) (Lit.⁴⁾; Schmp. 91—92°C).

UV (CH₃OH): 258 nm (ε 11250). — IR: 3500, 1710, 1670, 1400, 1360, 1290, 1210, 1120, 1070 cm⁻¹. — NMR (A-60): C=COH s τ 3.3 (br), CH₂, CH m 7.0—8.3, Allyl-CH₃ s 8.03 (br, mit 1 Hz angespalten), CH₃ d 8.83 (J = 7.5 Hz).

3-(Hydroxymethyl)-3,5-dimethyl-1,2-cyclopentandion (5): Zu 6.3 g (0.05 mol) **4** in 5 ml Methanol und 8.25 g (0.11 mol) 40 proz. Formalin werden unter Röhren bei 0°C 7.5 ml ca. 1 N NaOH getropft. Nach 14 h wird aufgearbeitet (Äther). Ausb. 4.9 g (63%), Schmp. 85.7°C (aus Benzin/Äther).

IR (KBr): 3340 (br), 1685, 1635, 1400, 1350, 1210, 1080, 1040 cm⁻¹. — NMR (A-60, CDCl₃): C=COH s τ 3.38, CH₂O AB-Spektrum 6.31, 6.55 (J = 10 Hz), OH s 7.05 (br), CH₂ AB-Spektrum 7.43, 7.87 (J = 17.5 Hz, A- und B-Teil zum Quartett mit J = 1.3 Hz aufgespalten), Allyl-CH₃ t 8.01 (J = 1.3 Hz), CH₃ s 8.93.

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.55 H 7.74 Gef. C 62.16 H 8.06

3,6-Bis(hydroxymethyl)-3,6-dimethyl-1,2-cyclohexandion [9 (14)]: Zu 28.0 g (0.2 mol) 3,6-Dimethyl-1,2-cyclohexandion (**7**) (dargestellt aus 2,5-Dimethyl-1-cyclohexanol durch Oxidation mit K₂Cr₂O₇ zum Keton und anschließende Oxidation mit FeCl₃) in 50 ml Metha-

⁸⁾ *H. L. Goering* und *C. Serres*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5909 (1952).

nol werden 60 g 40 proz. Formalin gegeben und bei 0°C 40 ml ca. 1 N NaOH in 15 min zugetropft. Dann wird 18 h gerührt und aufgearbeitet (CHCl₃). Ausb. 25.2 g (62%), Schmp. 149.8°C (aus Äther/Äthanol).

IR (KBr): 3400 cm⁻¹. — NMR (HA-100, CDCl₃): 2 CH₂O AB-Spektrum τ 5.97, 6.29 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), 2 OH s 6.05, CH₂CH₂ m 7.85–8.80, 2 CH₃ s 9.05.

C₁₀H₁₆O₄ (200.2) Ber. C 60.06 H 8.06 Gef. C 60.39 H 7.82

3-(Hydroxymethyl)-3,6-dimethyl-1,2-cyclohexandion (8): 2.0 g (0.01 mol) **9 (14)** werden mit 50 ml methanol. Chlorwasserstoff 2 h erwärmt. Nach Aufarbeitung mit CHCl₃ Ausb. 1.0 g (59%), Schmp. 87.2°C (Benzin/Äther).

IR: 3460, 1670, 1635 cm⁻¹. — NMR (HA-100): C=COH s τ 4.0 (br), CH₂O AB-Spektrum 6.41, 6.65 ($J = 11$ Hz), CH₂CH₂, CH m 7.2–8.6, Allyl-CH₃ t 8.14 ($J = 1$ Hz), CH₃ s 8.91.

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.52 H 8.29 Gef. C 63.54 H 8.25

3,6-Dimethyl-3,6-bis(*p*-tolylsulfonyloxymethyl)-1,2-cyclohexandion (10): 20 g (0.1 mol) **9 (14)** in 20 ml absol. Pyridin werden zu 78 g (0.4 mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 60 ml absol. Pyridin gegeben, dann werden spatelweise 10 g ZnO zugesetzt. Nach 20 h wird aufgearbeitet (CH₂Cl₂). Ausb. 33.9 g (67%), Schmp. 168°C (Äther/CHCl₃, schwach gelb).

UV (CHCl₃): 262 nm (ε 1200), 273 (1025), 400 (30.4). — IR (KBr): 1730, 1595, 1365, 1185, 1175, 995 cm⁻¹. — NMR (HA-100, CDCl₃): 2 CH₂OTs AB-Spektrum τ 5.82, 6.07 ($J = 9.5$ Hz), 2 CH₃ s 8.93.

C₂₄H₂₈O₈S₂ (508.6) Ber. C 56.67 H 5.55 S 12.61 Gef. C 56.14 H 5.61 S 12.12

3,6-Bis(jodmethyl)-3,6-dimethyl-1,2-cyclohexandion (11): 20.3 g (0.04 mol) **10** werden mit 13.5 g (0.09 mol) NaJ in 400 ml absol. Diäthylketon 40 h unter Rühren erhitzt. Nach Abfiltrieren von Na-Tosylat wird aufgearbeitet (CH₂Cl₂). Falls das Rohprodukt zu stark unreinigt ist, wird an Kieselgel mit Benzин/Äther (7:3) chromatographiert. Ausb. 13.1 g (80%), Schmp. 88.7°C (aus CHCl₃/Äther, leuchtend gelb).

UV (CHCl₃): 257 nm (ε 6210), 390 (216.8). — IR (CHCl₃): 1715, 1465, 1375, 950, 935 cm⁻¹. — NMR (A-60, CDCl₃): 2 CH₂J AB-Spektrum τ 6.50, 6.74 ($J = 10$ Hz), 2 CH₃ s 8.72.

C₁₀H₁₄J₂O₂ (420.0) Ber. C 28.59 H 3.36 J 60.37 Gef. C 28.74 H 3.38 J 60.24

3-(Jodmethyl)-3,6-dimethyl-6-(*p*-tolylsulfonyloxymethyl)-1,2-cyclohexandion (13): Analog aus 12.0 g (0.024 mol) **10** und 10.0 g (0.064 mol) NaJ in 300 ml absol. Aceton in 25 h. 6.5 g Rohprodukt werden an Kieselgel chromatographiert (Benzin/Äther/CH₂Cl₂ 45:45:10). **13** wird als 2. Fraktion (1. Fraktion **11**, 3. Fraktion **10**) aufgefangen. Ausb. 2.5 g (24%), Schmp. 85°C (aus CHCl₃/Äther, hellgelb).

IR (CHCl₃): 1720, 1600, 1365, 1300, 1180, 1175 cm⁻¹. — NMR (A-60, CDCl₃): CH₂OTs AB-Spektrum τ 5.78, 6.02 ($J = 10$ Hz), CH₂J AB-Spektrum 6.49, 6.74 ($J = 10.5$ Hz), 2 CH₃ s 8.76, s 8.86.

C₁₇H₂₁JO₅S (464.3) Ber. C 43.99 H 4.56 J 27.38 S 6.91
Gef. C 43.58 H 4.73 J 28.95 S 7.12

3,6-Bis(acetoxymethyl)-3,6-dimethyl-1,2-cyclohexandion (12): Aus 2.0 g (10 mmol) **9 (14)** und 2.0 g (20 mmol) Acetanhydrid durch 3 stdg. Erhitzen in 0.96 g absol. Pyridin. 2.7 g Rohprodukt werden an Kieselgel (Benzin/Äther 1:1) chromatographiert und 0.45 g (16%) **12** als 2. Fraktion eluiert. Schmp. 76°C (gelb).

IR (CHCl₃): 1740 cm⁻¹. — NMR (A-60): 2 CH₂OAc AB-Spektrum τ 5.82, 5.99 ($J = 11.5$ Hz), 2 OCOCH₃ s 7.99, 2 CH₃ s 8.83.

C₁₄H₂₀O₆ (284.3) Ber. C 59.15 H 7.08 Gef. C 59.18 H 7.01

5-Acetoxy-4-(acetoxy methyl)-1,4-dimethyl-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-on (24) wird als 1. Fraktion obiger Chromatographie erhalten. Ausb. 1.5 g (53%), Schmp. 75.2°C (weiß). — IR (CHCl₃): 1780, 1740, 1055, 980 cm⁻¹. — NMR (A-60): CH₂O AB-Spektrum τ 5.87, 6.02 ($J = 7.5$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 6.08, 6.25 ($J = 12$ Hz), 2 OCOCH₃ s 7.93, s 8.03, 2 CH₃ s 8.92.

Reduktionen mit NaBH₄

a) Von 10 zu 15, 18 und 19: 10.2 g (0.02 mol) 10 und 2.46 g (0.07 mol) NaBH₄ werden in 150 ml absol. Äthanol äußerst vorsichtig zum Sieden erhitzt (bzw. erst einige Zeit bei 20°C gerührt, da die Reaktion sonst leicht außer Kontrolle gerät). Nach 24 h wird Äthanol abdestilliert und aufgearbeitet (Äther). Der Äther wird über eine Kolonne abdestilliert, und 5.3 g Rohprodukt werden an 300 g Kieselgel (Benzin/Äther 1:0 bis 1:1) chromatographiert.

4,7-Dimethyl-2,9-dioxa-tricyclo[5.3.0.04.10]decan (15) wird als minz-campherartig riechende Flüssigkeit (erstarrt im Kühlschrank) als 1. Fraktion eluiert. Sdp. 80°C/14 Torr (Kugelrohr), n_D^{20} 1.4730, Ausb. 615 mg (18%). — IR (CHCl₃): 1050, 955, 935 cm⁻¹. — NMR (HA-100, CDCl₃): CH—CH s τ 5.84, 2 CH₂O AB-Spektrum 6.20, 6.28 ($J = 9$ Hz, B-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), CH₂CH₂ m 8.0—8.9, 2 CH₃ s 9.05. — MS: M⁺ m/e 168, 125, 109, 97, 83.

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.48 H 9.58 Gef. C 71.78 H 9.67

4-(Äthoxymethyl)-1,4-dimethyl-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-ol (19) wird als 2. Fraktion isoliert. Sdp. 95°C/0.01 Torr (Kugelrohr). Ausb. 140 mg (3%). — IR: 3600, 3450 (br), 1450, 1375, 1105, 1035, 970, 960 cm⁻¹. — NMR (HA-100): CH d τ 5.52 ($J = 3.5$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 5.78, 5.86 ($J = 5$ Hz), CH d 6.54 ($J = 3.5$ Hz), CH₃CH₂O q 6.58 ($J = 7$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 6.85, 6.96 ($J = 8.5$ Hz), OH s 7.5 (br), CH₂CH₂ m 8.1 bis 8.9, CH₃ t 8.83 ($J = 7$ Hz), 2 CH₃ s 8.80, 8.96.

C₁₂H₂₂O₃ (214.3) Ber. C 67.27 H 10.33 Gef. C 66.47 H 10.57

p-Toluolsulfonat (21): ölig. — IR: 1595, 1370, 1185, 1175, 1110, 930, 910 cm⁻¹. — NMR (HA-100): CH—CH AB-Spektrum τ 5.30, 5.46 ($J = 2.5$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 5.78, 5.94 ($J = 5.5$ Hz), CH₃CH₂O q 6.64 ($J = 7$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 6.84, 7.11 ($J = 9$ Hz), CH₂CH₂ m 8.0—8.9, CH₃ t 8.84 ($J = 7$ Hz), 2 CH₃ s 8.90, s 8.98.

C₁₉H₂₈O₅S (368.5) Ber. C 61.90 H 7.63 S 8.70 Gef. C 61.72 H 7.86 S 8.40

1,4-Dimethyl-4-(p-tolylsulfonyloxy methyl)-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-ol (18) wird als 3. Fraktion erhalten. Ausb. 4.25 g (63%), Schmp. 83.1°C (Benzin/Äther). — IR (KBr): 3530, 1590, 1360, 1350, 1190, 1170, 970, 960, 850, 660, 550 cm⁻¹. — NMR (HA-100, CDCl₃): CH₂OTs AB-Spektrum τ 6.10, 6.20 ($J = 9.5$ Hz), CH₂O s 6.34, CH—CH d 6.31 ($J = 2.5$ Hz), OH s 8.1, CH₂CH₂ m 8.45—8.9, 2 CH₃ s 8.94, s 9.03.

C₁₇H₂₄O₅S (340.4) Ber. C 60.05 H 7.11 S 9.43 Gef. C 60.17 H 7.35 S 9.27

p-Toluolsulfonat (20): Schmp. 122.7°C (CHCl₃/Äther). — IR: 1595, 1370, 1185, 1175, 980, 850 cm⁻¹. — NMR (HA-100): CH—CH s τ 5.40, s 6.50, CH₂OTs s 6.36, CH₂O s 6.45, CH₂CH₂ m 8.4—8.9, 2 CH₃ s 9.05, s 9.16.

C₂₄H₃₀O₇S₂ (494.6) Ber. C 58.25 H 6.10 S 12.97 Gef. C 58.35 H 6.20 S 12.53

b) Von 11 zu 15 und 22: 4.2 g (0.01 mol) 11 und 0.95 g (0.025 mol) NaBH₄ werden in 50 ml absol. Äthanol unter Röhren und N₂-Strom 2.5 h am Sieden gehalten (der N₂-Strom wird durch eine mit Brom-Wasser gefüllte Waschflasche geleitet, der Olefin-Nachweis durch gesonderte Aufarbeitung der Bromlösung verlief negativ). Aufarbeitung wie bei a).

Als 1. Fraktion werden 70 mg (4%) 15 erhalten.

4-(Jodmethyl)-1,4-dimethyl-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-ol (22) wird als 2. Fraktion eluiert. Ausb. 1.5 g (52%), Schmp. 119.8°C (Benzin/Äther). — IR (KBr): 3500 (br), 1070, 1035, 1010, 1000 cm^{-1} . — NMR (HA-100, CDCl_3): $\text{CH}-\text{CH}$ s τ 6.25, CH_2 AB-Spektrum 6.27, 6.33 ($J = 7.5$ Hz), CH_2O AB-Spektrum 6.84, 6.90 ($J = 10.5$ Hz), OH s 8.05 (br), CH_2CH_2 m 8.2—8.8, 2 CH_3 s 8.93.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{JO}_2$ (296.2) Ber. C 40.65 H 5.79 J 42.89 Gef. C 40.70 H 5.80 J 41.13

c) Von 25 zu 15: 2.2 g (6.5 mmol) 25 werden mit 0.5 g NaBH_4 in 30 ml absol. Äthanol 24 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeiten wie bei a) wird das Rohprodukt am Kugelrohr destilliert. Sdp. 80°C/14 Torr, Ausb. 950 mg (87%) 15.

*Oxidation von 18 zu 1,4-Dimethyl-4-(*p*-tolylsulfonyloxyethyl)-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-on (25):* Zu 5.1 g (0.015 mol) 18 in 75 ml Eisessig werden unter Rühren und Kühlen 5 g CrO_3 , gelöst in 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser, getropft, 2.5 h wird auf 60°C erwärmt und dann aufgearbeitet (CH_2Cl_2). Schmp. 72.0°C (Benzin/Äther), Ausb. 2.4 g (47%).

IR: 1765, 1595, 1370, 1185, 1175, 985, 970 cm^{-1} . — NMR (HA-100): CH_2OTs AB-Spektrum τ 5.93, 6.23 ($J = 8$ Hz), CH_2O AB-Spektrum 6.29, 6.34 ($J = 10$ Hz), CH s 6.64, CH_2CH_2 m 8.2—8.8, 2 CH_3 s 8.92, s 9.03.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$ (338.3) Ber. C 60.35 H 6.55 S 9.49 Gef. C 60.59 H 6.69 S 9.21

Solvolysereaktionen mit NaOH

a) Von 10 zu 16 und 23 (17): 5.1 g (0.01 mol) 10 und 0.8 g (0.02 mol) NaOH werden in 100 ml absol. Methanol 4 h unter Rückfluß erhitzt, das Methanol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. 1.6 g Rohprodukt werden an 120 g Kieselgel mit Benzin und steigendem Ätherzusatz (bis 1:1) chromatographiert.

1,10-Dimethoxy-4,7-dimethyl-2,9-dioxatricyclo[5.3.0.0^{4,10}]decan (16) wird als 1. Fraktion eluiert und durch Sublimation im Kugelrohr (115°C/14 Torr) gereinigt. Ausb. 1.6 g (70%), Schmp. 34.6°C. — IR: 1275, 1200, 1050, 1020, 1010 cm^{-1} . — NMR (HA-100): 2 CH_2O AB-Spektrum τ 6.05, 6.35 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), 2 OCH_3 s 6.57, CH_2CH_2 m 8.0—9.0, 2 CH_3 s 9.22.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 63.13 H 8.82 Gef. C 63.49 H 8.66

4-(Hydroxymethyl)-5-methoxy-1,4-dimethyl-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-8-on [23 (17)] wird ölig als 2. Fraktion isoliert. Sdp. 85°C/0.05 Torr (Kugelrohr), Ausb. 200 mg (9%). — IR: 1205, 1190, 1060, 1035, 1015 cm^{-1} . — NMR (HA-100): CH_2O AB-Spektrum τ 6.00, 6.32 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), CH_2O AB-Spektrum 6.11, 6.47 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), OCH_3 s 6.50, OH s 6.86, CH_2CH_2 m 8.0—9.0, 2 CH_3 s 9.12, s 9.14. — MS: M^+ *m/e* 214, 199, 168.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (214.3) Ber. C 61.73 H 8.46 Gef. C 61.62 H 8.48

b) Von 11 zu 16: 4.2 g (0.01 mol) 11 und 0.8 g (0.02 mol) NaOH werden in 50 ml absol. Methanol 1.5 h unter Rückfluß und schwachem N_2 -Strom (durch Bromwasser geleitet, das getrennt aufgearbeitet wurde, ohne jedoch Fragmentierungsprodukte zu finden) erhitzt. 2.1 g Rohprodukt werden an 250 g Kieselgel mit Benzin/Äther (9:1 bis 7:3) chromatographiert. 1.4 g (62%) 16 wurden als einziges Produkt nach Kugelrohrdestillation isoliert.

c) Von 18 zu 15: 0.7 g (0.002 mol) 18 werden mit 1 g NaOH in 20 ml absol. DMSO 48 h bei 25°C gerührt und 100 ml Wasser zugefügt. Nach Aufarbeiten mit Äther werden durch Kugelrohrdestillation (85°C/14 Torr) 270 mg (80%) 15 GC-rein erhalten.