

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit β -ständigen elektronegativen Substituenten, XXIV ¹⁾

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

Hans-Rudolf Krüger ²⁾, 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 NaI 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, XXIV ¹⁾

4,7-Dimethyl-2,9-dioxatricyclo[5.3.0.0^{4,10}]decane from 3,6-Bis(iodomethyl)- 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 diacetal **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

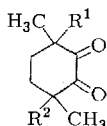
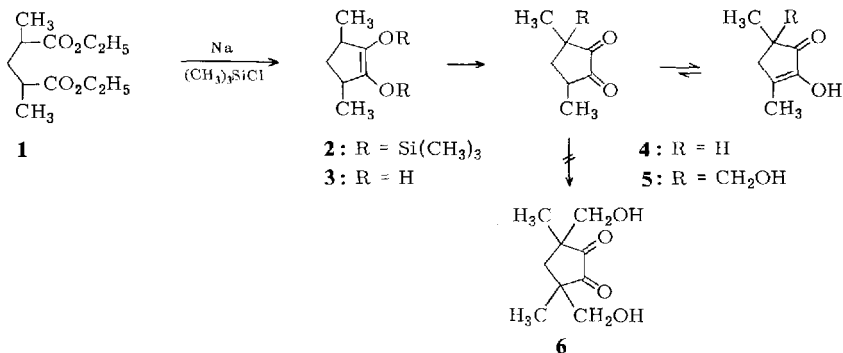
Zuerst versuchten wir, ein 1,2-Cyclopentandion-Derivat darzustellen. Aus 2,4-Dimethylglutarsäure-diäthylester (**1**) wurde mit Na unter Zusatz von Trimethylchlor-silan ³⁾ (**2**) und dessen saure Hydrolyse das Endiol **3** dargestellt, das als Roh-

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

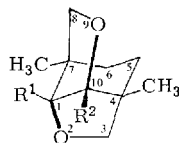
²⁾ H.-R. Krüger, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1970.

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

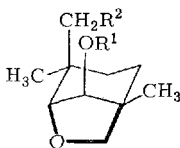
produkt mit Kupfer(II)-acetat zum Diketon **4** oxidiert wurde. Die physikalischen Daten von **4** stimmten mit dem von *Gianturco*⁴⁾ aus geröstetem Kaffee isolierten 3,5-Dimethyl-1,2-cyclopentandion überein. **4** konnte in alkalischem Medium mit Formaldehyd zu **5** mono-aldolisiert werden. **4** und **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**.



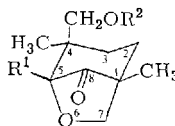
	R ¹	R ²
7	H	H
8	H	CH ₂ OH
9	CH ₂ OH	CH ₂ OH
10	CH ₂ OTs	CH ₂ OTs
11	CH ₂ J	CH ₂ J
12	CH ₂ OAc	CH ₂ OAc
13	CH ₂ J	CH ₂ OTs



	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. Giammarino 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 zwangsweise 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 NaI 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 Klemm⁶⁾ 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 4stündigem 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.

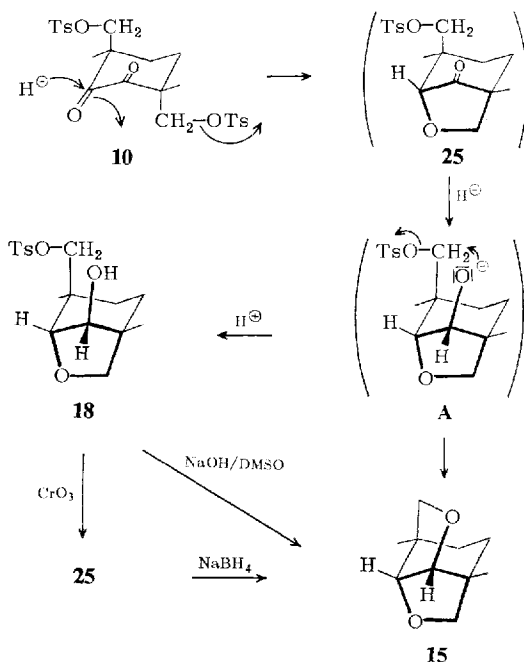
Das NMR-Spektrum von **15** zeigt nur ein Methylsignal bei τ 9.05, die Methylenprotonen in den Tetrahydrofuranringen zeigen ein einziges AB-Spektrum mit τ 6.20

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-Gerüsts 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 Goering⁸⁾ ist nur aus einer derartigen Stellung die Bildung eines 5-Ringäthers möglich. *cis*-1-Hydroxy-3-(tosyloxymethyl)cyclohexan liefert beim Behandeln mit LiAlH₄ ein Tetrahydrofuran-derivat, 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 4mal mit Äther oder Methylenchlorid extrahieren, mit NaHCO₃-Lösung bzw. 10proz. 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 Rühren 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 Rühren 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 70proz. 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 11 250). — 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) 40proz. Formalin werden unter Rühren 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 40proz. 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 verunreinigt ist, wird an Kieselgel mit Benzin/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 3stdg. 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-(acetoxymethyl)-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[5.3.0.0^{4,10}]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*-tolylsulfonyloxymethyl)-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 Rühren 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, CDCl₃): CH—CH s τ 6.25, CH₂J AB-Spektrum 6.27, 6.33 ($J = 7.5$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 6.84, 6.90 ($J = 10.5$ Hz), OH s 8.05 (br), CH₂CH₂ m 8.2—8.8, 2 CH₃ s 8.93.

C₁₀H₁₇JO₂ (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 NaBH₄ 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*-tolylsulfonyloxymethyl)-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 CrO₃, gelöst in 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser, getropft, 2.5 h wird auf 60°C erwärmt und dann aufgearbeitet (CH₂Cl₂). Schmp. 72.0°C (Benzin/Äther), Ausb. 2.4 g (47%).

IR: 1765, 1595, 1370, 1185, 1175, 985, 970 cm⁻¹. — NMR (HA-100): CH₂OTs AB-Spektrum τ 5.93, 6.23 ($J = 8$ Hz), CH₂O AB-Spektrum 6.29, 6.34 ($J = 10$ Hz), CH s 6.64, CH₂CH₂ m 8.2—8.8, 2 CH₃ s 8.92, s 9.03.

C₁₇H₂₂O₅S (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 CH₂O AB-Spektrum τ 6.05, 6.35 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), 2 OCH₃ s 6.57, CH₂CH₂ m 8.0—9.0, 2 CH₃ s 9.22.

C₁₂H₂₀O₄ (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): CH₂O AB-Spektrum τ 6.00, 6.32 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), CH₂O AB-Spektrum 6.11, 6.47 ($J = 7.5$ Hz, A-Teil 3fach mit 1 Hz angespalten), OCH₃ s 6.50, OH s 6.86, CH₂CH₂ m 8.0—9.0, 2 CH₃ s 9.12, s 9.14. — MS: M⁺ *m/e* 214, 199, 168.

C₁₁H₁₈O₄ (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 N₂-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.