

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit  $\beta$ -ständigen elektronegativen Substituenten, XXXII<sup>1)</sup>

## Reaktion von 2,2-Dialkyl-1-cyclohexyl-3-tosyloxy-1-propanon mit Nucleophilen

Helga Marschall\* und Wolf B. Mühlenkamp<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 23. Dezember 1975

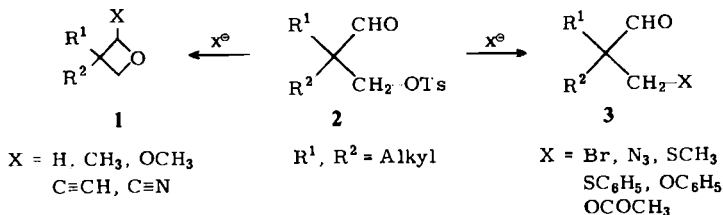
Ausgehend von den Ketonen **4** und **10** werden die Tosylate **6** und **12** dargestellt, die mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  zu den Oxetanen **17** bzw. **20** reagieren.  $\text{LiBH}_4$ -Reduktion von **6** bzw. **12** führt zu den Oxetanen **16** bzw. **19**, daneben werden die Tosyloxy-alkohole **21** bzw. **22** isoliert. Setzt man **6** bzw. **12** mit KCN in DMSO um, so werden die Neopentylsubstitutionsprodukte **7** bzw. **13**, daneben aus **6** auch das Cyan-oxetan **18** erhalten. Mit Kalium-*tert*-butylalkoholat erhält man aus **6** den Enol-äther **23**, dagegen aus **12** das Cyclobutanon **25**. Das Triflat **14** reagiert mit  $\text{NaOCH}_3$  unter Substitution zu **15**.

### Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative $\beta$ -Substituents, XXXII<sup>1)</sup>

#### Reaction of 2,2-Dialkyl-1-cyclohexyl-3-tosyloxy-1-propanone with Nucleophiles

Tosylates **6** and **12** are synthesized starting from ketones **4** and **10**. **6** and **12** react with  $\text{CH}_3\text{Li}$  to yield the oxetanes **17** and **20**.  $\text{LiBH}_4$  reduction of **6** and **12** leads to the oxetanes **16** and **19**, as well as to the tosyloxy alcohols **21** and **22**. The neopentyl substitution products **7** and **13** are obtained from **6** and **12** with KCN in DMSO, whereas from **6** the cyano oxetane **18** was isolated too. With potassium *tert*-butoxide **6** reacts to give the enol ether **23**, whereas **12** leads to the cyclobutanone **25**. The triflate **14** reacts with  $\text{NaOCH}_3$  to give the substitution product **15**.

Bei der Umsetzung von  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyden **2** mit verschiedenen Nucleophilen  $\text{X}^\ominus$  hatten wir einerseits Oxetane **1**, andererseits Substitutionsprodukte **3** erhalten<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> XXXI. Mitteil.: H.-R. Krüger, H. Marschall, V. Sander und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 3864 (1975).

<sup>2)</sup> W. B. Mühlenkamp, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1973.

<sup>3)</sup> K. Lucas, P. Weyerstahl, H. Marschall und F. Nerdel, Chem. Ber. 104, 3607 (1971), und dort zitierte Literatur.

Die Bildung von **3** wird dabei, wie inzwischen auch für die Solvolyse von 3-Oxo-tosylaten gezeigt wurde<sup>4)</sup>, durch Nachbargruppenbeteiligung der Carbonylgruppe begünstigt.

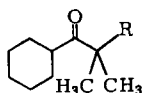
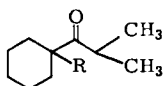
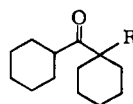
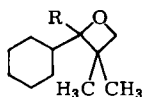
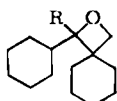
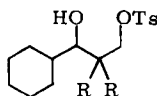
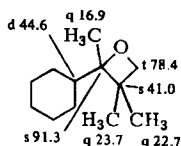
$\beta$ -Tosyloxy-ketone wurden bisher, mit Ausnahme eines bicyclischen Ketotosylats, nur mit Alkoholaten bzw. wäßrig-alkoholischer NaOH umgesetzt, wobei als Hauptprodukte Cyclobutanone isoliert wurden. Die durch *Grob*-Fragmentierung entstehenden Carbonsäuren wurden nur selten gefunden<sup>5)</sup>.

Um das Verhalten der Ketotosylate mit den Aldotosylaten vergleichen zu können, sollten einige sterisch anspruchsvolle Tosylate dargestellt und mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt werden.

## Darstellung der Ausgangstosylate **6** und **12**

Die bereits bekannten Ketone **4**<sup>6)</sup> und **10**<sup>7)</sup> wurden durch *Grignard*-Reaktion von Cyclohexylmagnesiumchlorid mit Isobutyraldehyd bzw. mit Ameisensäure-äthylester und anschließende *Jones*-Oxidation dargestellt. Durch Umsetzung mit Paraformaldehyd in DMSO wurden die Monoaldole **5** bzw. **11** erhalten, die zu **6** bzw. **12** tosyliert wurden. — Die Aldoladdition von **4** führt zu einem Gemisch der beiden Ketoalkohole **5** und **8** (3:1, nach NMR-Spektrum). Beim Umkristallisieren des **6/9**-Tosylat-Gemischs blieb **9** in der Mutterlauge und wurde nicht weiter untersucht\*).

Aus **11** wurde mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid das Triflat **14** erhalten.

**4-7****8, 9****10-15****16-18****19, 20****21, 22****17**

	R
<b>4, 10</b>	H
<b>5, 8, 11</b>	CH <sub>2</sub> OH
<b>6, 9, 12</b>	CH <sub>2</sub> OTs
<b>7, 13</b>	CH <sub>2</sub> CN
<b>14</b>	CH <sub>2</sub> OTf
<b>15</b>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
<b>16, 19</b>	H
<b>17, 20</b>	CH <sub>3</sub>
<b>18</b>	CN
<b>21</b>	CH <sub>3</sub>
<b>22</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -

<sup>4)</sup> P. Hodgson und S. Warren, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 756.

<sup>5a)</sup> H. Marschall und F. Vogel, Chem. Ber. 107, 2176 (1974), und dort zitierte Literatur. —

<sup>5b)</sup> F. Nerdel und U. Kretzschmar, Liebigs Ann. Chem. 688, 61 (1965).

<sup>6)</sup> M. A. Pineau, Bull. Soc. Chim. France 1936, 2195.

<sup>7)</sup> O. Neunhoeffer, Liebigs Ann. Chem. 509, 115 (1934).

\* Anmerkung bei der Korrektur (12.3.1976): **9** wurde inzwischen kristallin erhalten und mit Kalium-*tert*-butylat umgesetzt. Dabei isolierten wir ausschließlich das Cyclobutanon (3,3-Dimethylspiro[3.5]nonan-2-on).

## Umsetzung von 6 und 12 mit Nucleophilen

Die Tosylate **6** bzw. **12** reagierten mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  ausschließlich unter Oxetanbildung zu **17** bzw. **20**. – Mit  $\text{LiBH}_4$  wurden in mäßiger Ausbeute die Oxetane **16** bzw. **19** erhalten. Hauptprodukt ist jeweils der Tosyloxy-alkohol **21** bzw. **22**. Da im NMR-Spektrum von **21** bzw. **22** das  $\text{CHOH}$ -Signal als Singulett auftritt, wurde die Konstitution **22** zusätzlich durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von **11** und anschließende selektive Tosylierung bewiesen.

Beim Versuch der Oxidation sterisch gehinderter Hydroxy-tosylate mit  $\text{NaHCO}_3$  in DMSO war früher Carbonatbildung beobachtet worden<sup>5a)</sup>. Aus **22** wurde beim Erhitzen mit  $\text{NaHCO}_3$  in DMSO auf  $140^\circ\text{C}$  jedoch das Oxetan **19** erhalten.

Bei der Umsetzung von **6** bzw. **12** mit  $\text{KCN}$  in DMSO trat überwiegend Neopentylsubstitution zu **7** bzw. **13** ein. Daneben war aus **6** auch das Cyan-oxetan **18** isolierbar, das im IR-Spektrum keine CN-Bande zeigt. Jedoch ist bekannt, daß beim Einbau von Sauerstoffatomen in ein Molekül die CN-Absorptionsintensität abnimmt bis zum völligen Verschwinden der CN-Bande, wenn O- und CN-Funktion sich am gleichen C-Atom befinden<sup>8)</sup>.

Alle Oxetane konnten durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert werden.

Tab.: Physikalische Daten der Oxetane **16**–**20** und **24**

	% Ausb.	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR ( $\text{CCl}_4$ ) $\delta$ (ppm) $\text{CH}_2\text{O}$ –		<i>J</i> (Hz)
<b>16</b>	7	980	4.12	3.80	5.5
<b>19</b>	20	985	4.17	3.97	5.5
<b>17</b>	71	985	4.05	3.77	5.5
<b>20</b>	74	990	4.08	3.89	6.0
<b>18</b>	30	970	4.37	3.87	5.5
<b>24</b>		980	4.28	4.09	4.5

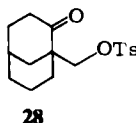
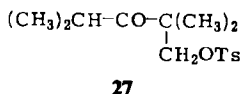
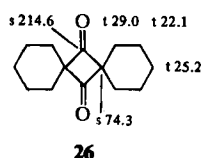
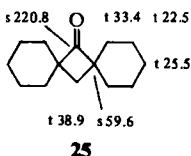
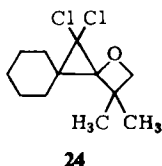
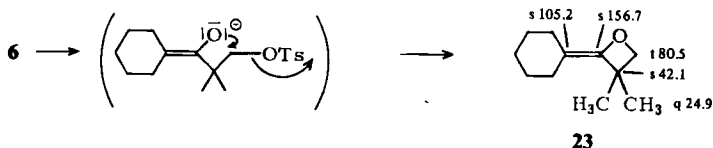
Die Solvolyse von **6** mit Alkoholaten lieferte keine Produkte der *Grob*-Fragmentierung. Beim Erwärmen von **6** mit  $\text{NaOH}$  in Methanol wurde die Ausgangsverbindung quantitativ zurückerhalten. Völlig unerwartet wurde bei der Umsetzung von **6** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in 90proz. Ausbeute der Enoläther **23** isoliert. Er ist destillierbar und hat einen intensiven eukalyptusartigen Geruch. Die Konstitution ist durch die spektroskopischen Daten gesichert. Im IR-Spektrum tritt die Oxetanbande bei  $960$  und die  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei 2-Alkylidenoxetanen wurde die  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung im Bereich von  $1732$ – $1744\text{ cm}^{-1}$  beobachtet<sup>9)</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe ein Singulett bei  $\delta = 4.12$  und für die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen ein Singulett bei  $\delta = 1.33$  ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die typische Lage der Kohlenstoffatome eines Enoläthers bei  $\delta = 156.7$  und  $105.2$  ppm. Die Werte für die Oxetankohlenstoffatome C-3 (42.1) und C-4 (80.5) sind gegenüber jenen im Oxetan **17** (C-3: 41.0, C-4: 78.4 ppm) kaum verändert.

<sup>8)</sup> L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl., S. 206, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

<sup>9)</sup> H. Gotthardt, R. Steinmetz und G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **33**, 2774 (1968).

Inzwischen beobachtete auch Hudrlik<sup>10)</sup>, daß bei der Reaktion eines  $\beta$ -Ketotosylats mit KH in THF sowohl O- als auch C-Alkylierung zum substituierten  $\alpha$ -Methylen-oxetan bzw. Cyclobutanon eintrat.

Der Enoläther **23** wurde nach der Makosza-Methode umgesetzt und das erwartete Dichlorcyclopropan **24** isoliert, jedoch traten zwei weitere, bisher chromatographisch nicht trennbare, Verbindungen ungeklärter Struktur auf. Diese Reaktion soll daher unabhängig erneut untersucht werden.



Die Reaktion von **12** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat lieferte überwiegend das Cyclobutanon **25**, daneben wurde die durch *Grob*-Fragmentierung entstandene Cyclohexan-carbonsäure isoliert. Die Konstitution **25** wurde wiederum durch IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum gesichert. Zur Zuordnung des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **25** wurde als Vergleich das <sup>13</sup>C-Spektrum des Diketons **26**<sup>11)</sup> gemessen.

Während **12** mit Natriummethylat nicht reagiert, setzt sich das Triflat **14** unter Neopentylsubstitution zum Methyläther **15** um.

Die bisherigen Ergebnisse erlauben noch keinen einwandfreien Vergleich zwischen  $\beta$ -Tosyloxy-ketonen bzw. -aldehyden. Daher soll das bereits früher<sup>5b)</sup> untersuchte Tosylat **27** und ein weiteres inzwischen von uns synthetisiertes bicyclisches Tosylat **28** mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>10)</sup> P. F. Hudrlik und M. M. Mohtady, J. Org. Chem. **40**, 2692 (1975).

<sup>11)</sup> N. J. Turro, P. A. Leermakers und G. F. Vesley, Org. Synth., Coll., Vol. V, S. 297, J. Wiley & Sons Inc., N. Y. 1973.

## Experimenteller Teil

Apparative Ausrüstung: PE 225 und 257 (IR-Spektren), Varian A-60 und XL-100 ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, TMS als innerer Standard), Varian CFT-20 ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren).  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, in  $\text{CCl}_4$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  gemessen. Varian M-66, MAT CH-7 und MAT 711 (Massenspektren, 70 eV), Büchi-Schmelzpunktapparat (unkorrigierte Schmp.). — Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (Korngröße 0.15–0.30 mm). — Trockenmittel:  $\text{MgSO}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Cyclohexylisopropylketon (**4**, Sdp.  $83^\circ\text{C}/11\text{ Torr}$ )<sup>6)</sup> und Dicyclohexylketon (**10**, Sdp.  $83–85^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ )<sup>7)</sup> werden durch Grignard-Reaktion von Cyclohexylmagnesiumchlorid mit Isobutyraldehyd bzw. Ameisensäure-äthylester und anschließende Jones-Oxidation<sup>12)</sup> dargestellt.

Allgemeine Darstellung der Aldole **5** und **11**: 0.10 mol **4** bzw. **10** werden unter Rühren bei 20 bis  $25^\circ\text{C}$  innerhalb 1 h zu 0.12 mol Paraformaldehyd in 40 ml absol. DMSO und 0.15 g KOH in 4 ml absol. Äthanol getropft, 1 d bei Raumtemp. belassen, auf 200 ml Eiswasser gegossen, mit 3 proz. Salzsäure neutralisiert, mit NaCl gesättigt und 4 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die Extrakte werden mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt.

1-Cyclohexyl-3-hydroxy-2,2-dimethyl-1-propanon (**5**) im Gemisch mit ca. 25% 3-Hydroxy-1-isopropyl-2,2-pentamethylen-1-propanon (**8**): Aus **4**. Ausb. 62%. Sdp.  $65–70^\circ\text{C}/0.06\text{ Torr}$  (Kugelrohr). — IR: 3500 (br, OH),  $1690\text{ cm}^{-1}$  (CO). — NMR:  $\delta = 3.62$  (**8**) und 3.42 (**5**) ppm (s, br,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.8 (mc, CHCO), 2.0–1.2 (m, 11H), 1.12 (**5**, s,  $2\text{CH}_3$ ), 1.05, 1.01 (**8**, d,  $J = 6.5\text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (184.2) Ber. C 71.70 H 10.94 Gef. C 71.24 H 11.23

1-Cyclohexyl-3-hydroxy-2,2-pentamethylen-1-propanon (**11**): Aus **10**. Ausb. 65%. Schmp.  $73–74^\circ\text{C}$  (aus Benzin). — IR (KBr): 3460 (br, OH),  $1685\text{ cm}^{-1}$  (CO). — NMR:  $\delta = 3.63$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.8 (mc, CHCO), 2.44 (s, br, OH), 1.5 (mc,  $2\text{OH}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$  (224.4) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.62 H 10.80

Allgemeine Darstellung der Tosylate **6** und **12**: Zu 0.11 mol *p*-Toluolsulfochlorid in 15 ml absol. Pyridin werden unter Rühren bei  $15–20^\circ\text{C}$  0.10 mol **5** bzw. **11** (in absol. Pyridin gelöst) getropft. Nach 2 d Stehenlassen bei Raumtemp. wird mit Eiswasser und Salzsäure versetzt und wie üblich aufgearbeitet ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

1-Cyclohexyl-2,2-dimethyl-3-tosyloxy-1-propanon (**6**): Aus dem **5/8**-Gemisch. Ausb. 64%. Schmp.  $74^\circ\text{C}$  (aus Benzin). — IR (KBr): 1700 (CO), 1360, 1190, 1180,  $970\text{ cm}^{-1}$  (OTs). — NMR:  $\delta = 3.88$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 2.7 (mc, CHCO), 2.0–1.1 (m, 10H), 1.13 (s,  $2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$  (334.4) Ber. C 64.64 H 6.63 S 9.59 Gef. C 64.60 H 6.77 S 9.49

Das Rohprodukt enthält ca. 25% 1-Isopropyl-2,2-pentamethylen-3-tosyloxy-1-propanon (**9**)<sup>\*)</sup>.

1-Cyclohexyl-2,2-pentamethylen-3-tosyloxy-1-propanon (**12**): Aus **11**. Ausb. 85%. Schmp.  $78^\circ\text{C}$  (aus Benzin). — IR (KBr): 1700 (CO), 1360, 1185, 1175,  $970\text{ cm}^{-1}$  (OTs). — NMR:  $\delta = 3.96$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 2.7 (mc, CHCO), 1.40 (mc,  $2\text{OH}$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}$  (378.5) Ber. C 66.63 H 7.99 S 8.47 Gef. C 66.46 H 7.97 S 8.50

<sup>12)</sup> A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones und A. J. Lemin, J. Chem. Soc. 1953, 2555.

<sup>\*)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (12.3.1976): Aus der **6**-Mutterlauge nach 6maligem Umkristallisieren rein erhalten. Schmp.  $67^\circ\text{C}$  (aus Benzin). — IR (KBr): 1700 (CO), 1360, 1180, 1170,  $950\text{ cm}^{-1}$  (OTs). — NMR:  $\delta = 4.02$  ppm (s,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 3.02 (sept.,  $J = 7\text{ Hz}$ , CHCO), 1.87 (mc, 2H), 1.43 (mc, 8H), 1.00 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).

*l*-Cyclohexyl-2,2-pentamethylen-3-trifluormethylsulfonyloxy-1-propanon (**14**): 3.36 g (15 mmol) **11**, gelöst in 15 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , werden bei  $-5^\circ\text{C}$  unter Rühren zu 4.23 g (15 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid<sup>13)</sup> und 0.88 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  getropft, 30 min bei Raumtemp. gerührt, mit Eiswasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 3.92 g (73 %). Schmp.  $73^\circ\text{C}$  (aus Benzin). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1700 (CO), 1415, 1245, 1215, 1145 (OTf),  $945\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2\text{OR}$ ). – NMR:  $\delta = 4.50\text{ ppm}$  (s,  $\text{CH}_2\text{OTf}$ ), 2.7 (mc,  $\text{CHCO}$ ), 1.5 (mc, 20H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}$  (356.4) Ber. C 50.55 H 6.51 F 15.99 S 9.00

Gef. C 50.19 H 6.41 F 15.55 S 8.78

### Umsetzung von **6**, **12** und **14** mit Nucleophilen

1. Mit  $\text{NaOH}$ : 5.0 mmol **6** bzw. **12** werden mit 50 ml Methanol und 1.6 ml 40proz. Natronlauge 4 d unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung werden **6** bzw. **12** quantitativ zurückgewonnen.

2. Mit  $\text{NaOCH}_3$ : Zu 1.78 g (5.0 mmol) **14** in 5 ml absol. Methanol werden 0.25 g (11 mmol) Natrium, gelöst in 5 ml absol. Methanol, gegeben, 6 h unter  $\text{N}_2$  auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, mit Wasser versetzt, 4mal mit Äther extrahiert, die Extrakte 2mal mit gesätt.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach Destillation am Kugelrohr werden 1.06 g (89 %) *l*-Cyclohexyl-3-methoxy-2,2-pentamethylen-1-propanon (**15**) erhalten. Sdp.  $95\text{--}100^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ . – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1710\text{ cm}^{-1}$  (CO). – NMR:  $\delta = 3.32\text{ ppm}$  (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.22 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.7 (mc,  $\text{CHCO}$ ), 1.4 (mc, 20H). – MS:  $m/e = 238\text{ (M}^+)$ , 193 ( $\text{M} - \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ), 143 (100 %,  $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{11}$ ), 127 ( $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}$ ), 111 ( $\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (238.4) Ber. C 75.58 H 10.99 Gef. C 75.31 H 10.90

### 3. Mit Kalium-*tert*-butylalkoholat

a) 0.42 g (1.3 mmol) **6** werden mit 0.34 g (3.0 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat in 3 ml absol. THF 8 h unter  $\text{N}_2$  auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt und wie bei 2) aufgearbeitet. Die äther. Phase wird über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und bei Raumtemp. eingeeengt (zuletzt kurzzeitig bei 0.1 Torr). Ausb. 0.19 g (91 %) 2-Cyclohexyliden-3,3-dimethylloxetan (**23**): Sdp.  $80^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$  (Kugelrohr). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1725\text{ (C=C-O-)}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  (Oxetan). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.12\text{ ppm}$  (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.9 (mc, 4H), 1.45 (mc, 6H), s 1.33 (2 $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.7\text{ ppm}$  (s, C-2), 105.2 (s, C-1'), 80.5 (t, C-4), 42.1 (s, C-3), 24.9 (q,  $\text{CH}_3$ ), 28.0, 27.0, 26.8, 26.1, 24.4 (t, C-2' bis -6'). – MS:  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. 166.1357, Gef. 166.1350;  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$  136,  $-\text{CH}_3$  121, 111 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}$ ).

b) 1.89 g (5.0 mmol) **12** werden mit 1.12 g (10.0 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat in 8 ml absol. THF 8 h unter  $\text{N}_2$  auf  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  erwärmt, mit Wasser versetzt und 4mal mit Äther extrahiert. Neutralteil: 0.61 g Kristalle, die aus Benzin/Äther umkristallisiert werden.

Dispiro[5.1.5.1]tetradecan-7-on (**25**), Schmp.  $82^\circ\text{C}$ . Ausb. 0.49 g (48 %). – IR:  $1770\text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.67\text{ ppm}$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (mc, 10 $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 220.8\text{ ppm}$  (s, C-7), 59.6 (s, C-6, -8), 39.9 (t, C-14), 33.4 (t, C-1, -5, -9, -13), 25.5 (t, C-3, -11), 22.5 (t, C-2, -4, -10, -12). – MS:  $m/e = 206\text{ (M}^+)$ ,  $-\text{CO}$  178,  $-\text{C}_7\text{H}_{12}$  110.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.51 H 10.98

Die wäbr. Phase wird angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen werden 0.13 g (20 %) Cyclohexancarbonsäure, Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$  (Kugelrohr) isoliert, die mit

<sup>13)</sup> J. Burdon, J. Farazmand, M. Stacey und J. Tatlow, J. Chem. Soc. 1957, 2574.

$\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert werden. Nach analyt. GC identisch mit authent. Cyclohexancarbonsäuremethylester.

c) Umsetzung von **9** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat<sup>\*)</sup>.

4. Mit  $\text{CH}_3\text{Li}$ : Zu 5.0 mmol **6** bzw. **12** in 20 ml absol. Äther werden bei 0 °C unter Rühren und unter  $\text{N}_2$  12 mmol äther.  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung getropft, nach 6 stdg. Rühren wird wie üblich aufgearbeitet (bei Raumtemp. eingengt).

2-Cyclohexyl-2,3,3-trimethyloxetan (**17**): Aus **6**. Ausb. 71 %, riecht stark eukalyptusartig. Sdp. 75 °C/1 Torr (Kugelrohr). — IR: 985  $\text{cm}^{-1}$  (Oxetan). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 4.05, 3.77 ppm (AB-Spektrum,  $J$  = 5.5 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.1–0.9 (m, 11 H), 1.29 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.20 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (s,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 91.3 ppm (s, C-2), 78.4 (t, C-4), 44.6 (d, C-1'), 41.0 (s, C-3), 23.1 (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.7 (q,  $\text{CH}_3$ ), 16.9 (q,  $\text{CH}_3$ ), 28.4, 26.9, 26.5, 26.3, 25.5 (t, C-2' bis -6'). — MS:  $m/e$  =  $\text{M}^+$  —  $\text{CH}_2\text{O}$  152,  $\text{M}^+$  —  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  126.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$  (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.81 H 12.05

1-Cyclohexyl-1-methyl-2-oxaspiro[3.5]nonan (**20**): Aus **12**. Ausb. 74 %. Sdp. 80 °C/0.1 Torr (Kugelrohr). — IR: 990  $\text{cm}^{-1}$  (Oxetan). — NMR:  $\delta$  = 4.08, 3.89 ppm (AB-Spektrum,  $J$  = 6 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.2–0.9 (m, 21 H), 1.13 (s,  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $\text{M}^+$  = 222, —  $\text{CH}_2\text{O}$  192, —  $\text{CH}_3$  177,  $\text{M}^+$  —  $\text{C}_7\text{H}_{11}$  127.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  (222.4) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 80.67 H 11.58

5. Mit  $\text{LiBH}_4$ : 5.0 mmol **6** bzw. **12** werden in 20 ml absol. THF mit 5.0 mmol  $\text{LiBH}_4$  2 h auf 60 °C erwärmt, mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet (Äther). Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Benzin/Äther (8 : 2) chromatographiert.

a) Aus **6** werden erhalten als 1. Fraktion:

2-Cyclohexyl-3,3-dimethyloxetan (**16**) leicht verunreinigt, Ausb. 7 %. — IR: 980  $\text{cm}^{-1}$  (Oxetan). — NMR:  $\delta$  = 4.12, 3.80 ppm (AB-Spektrum,  $J$  = 5.5 Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.87 (d,  $J$  = 10 Hz,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 2.0–1.0 (m, 11 H), 1.23 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (s,  $\text{CH}_3$ ).

Als 2. Fraktion: 1-Cyclohexyl-2,2-dimethyl-3-tosyloxy-1-propanol (**21**), Ausb. 54 %. — Schmp. 78 °C (aus Benzin/Äther). — IR: 3560 (br, OH), 1365, 1190, 1180, 960  $\text{cm}^{-1}$  (OTs). — NMR:  $\delta$  = 3.93, 3.58 ppm (AB-Spektrum,  $J$  = 9 Hz,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 3.16 (s, br,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 2.0–0.9 (m, 12 H), 0.90 (s,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (s,  $\text{CH}_3$ ); —  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ :  $\delta$  = 4.2 ppm (mc, OH), 3.70 (s, br,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 3.00 (s, br,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 0.82 (s, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$  (340.5) Ber. C 63.50 H 8.29 S 9.42 Gef. C 63.56 H 8.39 S 9.68

Als 3. Fraktion **6** (20 %).

b) Aus **12** werden erhalten als 1. Fraktion:

1-Cyclohexyl-2-oxaspiro[3.5]nonan (**19**), Ausb. 20 %. Sdp. 70 °C/0.05 Torr (Kugelrohr). — IR: 985  $\text{cm}^{-1}$  (Oxetan). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.33, 4.11 ppm (AB-Spektrum,  $J$  = 5.5 Hz, A-Teil mit 1 Hz angespalten,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.69 (d,  $J$  = 10 Hz,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 2.2–1.0 (m, 21 H). — MS:  $m/e$  = 208 ( $\text{M}^+$ ), —  $\text{CH}_2\text{O}$  178,  $\text{M}^+$  —  $\text{C}_7\text{H}_{13}$  111.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$  (208.4) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 80.40 H 11.45

Als 2. Fraktion: 1-Cyclohexyl-2,2-pentamethylen-3-tosyloxy-1-propanol (**22**), Ausb. 50 %. Schmp. 72 °C (aus Benzin). — IR (KBr): 3580, 3480 (OH), 1365, 1190, 1175, 945  $\text{cm}^{-1}$  (OTs). — NMR:  $\delta$  = 4.02, 3.98 ppm (AB-Spektrum,  $J$  = 9 Hz,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 3.17 (s, br,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 1.4 (mc, 22 H):

<sup>\*)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (12. 3. 1976): 334 mg (1.0 mmol) **9** werden mit 0.22 g (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 4 ml absol. THF wie unter a) umgesetzt, jedoch mit Benzin (Sdp. 30 bis 40 °C) extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 86 mg (52 %) 3,3-Dimethylspiro[3.5]nonan-2-on erhalten. Sdp. 70 °C/3 Torr (Kugelrohr). — IR: 1770  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — NMR:  $\delta$  = 1.70 ppm (s,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (mc, 5  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (s, 2  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. 166.1357, Gef. 166.1364;  $\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  Ber. 110.0732, Gef. 110.0725.

in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ :  $\delta = 4.40$  (d,  $J = 6$  Hz, OH), 3.99 (s,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 3.09 (d,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 1.3 (mc, 21 H). Nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet das d bei 4.40, das d bei 3.09 wird s.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}$  (380.6) Ber. C 66.28 H 8.48 S 8.43 Gef. C 66.46 H 8.34 S 8.14

**22** wird zum Vergleich dargestellt durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von **11** zum 1-Cyclohexyl-2,2-pentamethylen-1,3-propandiol [NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.85$ , 3.61 ppm (AB-Spektrum,  $J = 11$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.33 (s, br,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 1.5 (mc, 22H); in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO} + \text{D}_2\text{O}$ : 3.57, 3.40 (AB-Spektrum,  $J = 11$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.18 (s, br,  $\text{CH}-\text{O}$ ), 1.4 (mc, 21H)], das als Rohprodukt bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1 Äquiv. *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin wie üblich umgesetzt wird. Alle physikalischen Daten stimmen mit dem aus **12** erhaltenen Produkt überein.

6. Mit KCN: 2.0 mmol **6** bzw. **12** und 2.2 mmol KCN werden in 10 ml absol. DMSO 3 d bei  $70^\circ\text{C}$  gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung (Äther) wird das Produkt an Kieselgel mit Benzin/Äther (9:1) chromatographiert.

a) Aus **6** werden erhalten als 1. Fraktion:

2-Cyclohexyl-3,3-dimethyloxetan-2-carbonitril (**18**): Ausb. 30%. Sdp.  $40^\circ\text{C}/0.06$  Torr (Kugelrohr). — IR:  $970\text{ cm}^{-1}$  (Oxetan). — NMR:  $\delta = 4.37$ , 3.87 ppm (AB-Spektrum,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.1–1.1 (m, 11H), 1.38 (s,  $2\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/e = 193$  ( $\text{M}^+$ ), — CN 167, M —  $\text{CH}_2\text{O}$  163, —  $\text{CH}_3$  148, 120 ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$ ), 111 ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$  (193.3) Ber. C 74.57 H 9.91 N 7.25 Gef. C 74.46 H 10.15 N 7.50

Als 2. Fraktion: 4-Cyclohexyl-3,3-dimethyl-4-oxobutyronitril (**7**), Ausb. 61%. Sdp.  $50^\circ\text{C}/0.06$  Torr (Kugelrohr). — IR: 2250 (CN),  $1700\text{ cm}^{-1}$  (CO). — NMR:  $\delta = 2.8$  ppm (mc,  $\text{CHCO}$ ), 2.43 (s,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 2.0–1.2 (m, 11H), 1.31 (s,  $2\text{CH}_3$ ). — MS:  $m/e = 193$  ( $\text{M}^+$ ), 110 ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ ).

b) Aus **12** wird erhalten 4-Cyclohexyl-3,3-pentamethylen-3-oxobutyronitril (**13**): Ausb. 81%. Sdp.  $110^\circ\text{C}/0.05$  Torr (Kugelrohr). — IR: 2250 (CN),  $1700\text{ cm}^{-1}$  (CO). — NMR:  $\delta = 2.8$  ppm (mc,  $\text{CHCO}$ ), 2.52 (s,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 1.5 (mc, 20H). — MS:  $m/e = 233$  ( $\text{M}^+$ ), —  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  123, 111 ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}$  (233.4) Ber. C 77.21 H 9.93 N 6.00 Gef. C 77.09 H 9.93 N 6.17

Reaktion von **22** zu **19**: 190 mg (0.50 mmol) **22** in 2 ml absol. DMSO werden bei  $140^\circ\text{C}$  zu 0.40 g  $\text{NaHCO}_3$  in 2 ml absol. DMSO gegeben, 1 h  $\text{N}_2$  durchgeleitet, auf Eis gegossen, 4mal ausgeäthert, die äther. Extrakte mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und eingengt. Ausb. 91 mg (89%) **19**. Sdp.  $70^\circ\text{C}/0.01$  Torr (Kugelrohr).

Reaktion von **23** mit  $\text{CCl}_2$ : Zu 166 mg **23** und 40 mg Tetraäthylbenzylammonium-chlorid, gelöst in 3.0 ml  $\text{CHCl}_3$ , werden 0.3 g NaOH, gelöst in 0.3 ml Wasser, getropft, 2 h bei  $70^\circ\text{C}$  gerührt, mit Wasser versetzt, die  $\text{CHCl}_3$ -Phase abgetrennt, 4mal ausgeäthert, die vereinigten Extrakte mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und eingengt. Ausb. 224 mg. Das Rohprodukt wird an 30 g Kieselgel mit Benzin/Äther (9:1) chromatographiert.

Die ersten Fraktionen (155 mg) bestehen aus 2 Substanzen, die trotz zweifacher SC an Kieselgel mit Pentan/Äther (90:10) bzw. (95:5) nicht getrennt werden konnten. Als letzte Fraktion werden 20 mg 11,11-Dichlor-3,3-dimethyl-1-oxadispiro[3.0.5.1]undecan (**24**) erhalten. Sdp.  $70^\circ\text{C}/0.01$  Torr. Schmp.  $35^\circ\text{C}$ . — IR:  $970\text{ cm}^{-1}$  (Oxetan). — NMR:  $\delta = 4.28$ , 4.09 ppm (AB-Spektrum,  $J = 4.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.8–1.2 (m, 10H), 1.47 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (s,  $\text{CH}_3$ ). — MS:  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClO}$  ( $\text{M}^+ - \text{HCl}$ ) Ber. 212.0963 Gef. 212.0940,  $\text{M}^+ - \text{HCl} - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  156, — CO 128.