

Reaktivität von 1-Cyclopropen-1-carbonsäurelactonen in Abhängigkeit von der Ringspannung

Peter Weyerstahl*, Helga Marschall-Weyerstahl und Ludwig Hülskämper

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

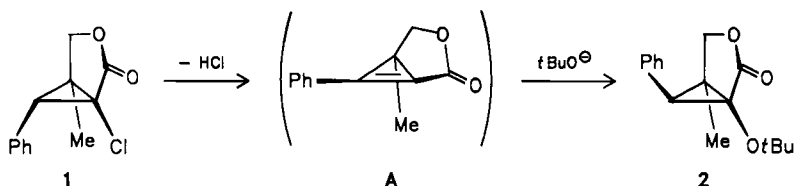
Eingegangen am 17. Oktober 1985

Das Chlorlacton **1** reagiert mit LiTMP (**7**) zum Eliminierungs-Additionsprodukt **3**. Aus **6**, bei dem eine HCl-Eliminierung nicht möglich ist, werden auch weniger acid Protonen abstrahiert und nach Umlagerungen **11** und **12** gebildet. — Die verbrückten Chlorlactone **22–24** reagieren mit KO^tBu unterschiedlich, wobei die extrem gespannten Cyclopropenolactone **J–L** durchlaufen werden. Abgesehen von Solvolysereaktionen der Lactone **23** und **24** werden als Endprodukte aus **23** die Carbonsäure **25** und aus **24** das erwartete *tert*-Butoxylacton **34** isoliert. Die Stellung der *tert*-Butoxygruppen wird durch LiAlH₄-Reduktion bewiesen. Hierbei wird aus dem Ester **26** der Alkohol **27** erhalten, während **34** in ungewöhnlicher Reaktion überwiegend den Hydroxyether **37** liefert.

Reactivity of 1-Cyclopropene-1-carboxylic Acid Lactones Depending on the Ring Strain

Chlorolactone **1** reacts with LiTMP (**7**) to give the elimination-addition product **3**. From **6**, where elimination of HCl is not possible, also less acidic protons are abstracted, and after rearrangements **11** and **12** are formed. — The bridged chlorolactones **22–24** react with KO^tBu in different pathways with the extremely strained cyclopropenolactones **J–L** as intermediates. Besides some solvolysis reactions of lactones **23** and **24**, the carboxylic acid **25** (from **23**) and the expected *tert*-butoxylactone **34** (from **24**) are isolated as final products. The position of the *tert*-butoxy groups is proven by LiAlH₄ reduction. Thus, the ester **26** gives the alcohol **27**, while **34** in an unprecedented reaction mainly yields the hydroxy ether **37**.

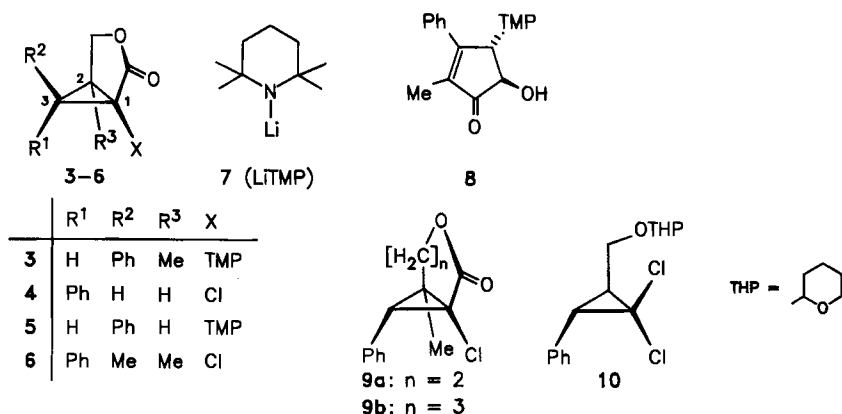
Vor einiger Zeit beschrieben wir die ungewöhnliche Reaktion des α-Chlorlactons **1** mit KO^tBu, die das *tert*-Butoxylacton **2** ergab¹⁾. Zwischenstufe ist dabei das extrem gespannte Cyclopropenolacton **A**, dessen Doppelbindung infolge eines Interplanarwinkels von etwa 40° nur noch eine geringe Konjugation mit der Carbonylgruppe besitzt²⁾. Daher wird das *tert*-Butoxy-Anion nicht wie üblich in der β-Stellung addiert, sondern durch die Stabilität



des entstehenden Benzyl-Anions in die α -Stellung gelenkt. Bei den weniger gespannten Sechs- und Siebenring-Analoga tritt diese Besonderheit nicht mehr auf, und die Addition erfolgt in der „normalen“ β -Position. In diesem Zusammenhang wollten wir mehr über die Reaktivität solcher hochgespannten Cyclopropen-Doppelbindungen erfahren. Wir haben daher einerseits das Verhalten gegenüber einer starken, nicht nucleophilen Base untersucht, andererseits haben wir die Ringspannung der Cyclopropenolactone weiter erhöht.

Reaktionen der α -Chlorlactone 1, 4, 6 und 9 mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP)

Unter der großen Zahl der inzwischen benutzten Lithium-Derivate sterisch gehinderter Amine gehört LiTMP (7) zu denen, die besonders eindeutig reagieren, d. h. sehr hohe Protonenaffinität, aber vergleichsweise geringe Nucleophilie besitzen³⁾.

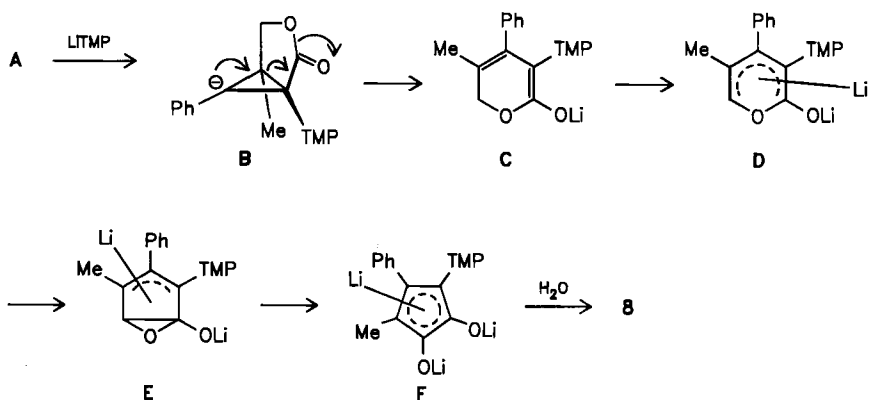


Wir haben nun 1 mit 7 bei 0°C in THF umgesetzt und mit 66% Ausbeute das Lacton 3 erhalten. Die Struktur folgt einwandfrei aus allen spektroskopischen Daten, wobei der direkte Vergleich mit 2¹⁾ wichtig ist. Hieraus geht auch die aus sterischen Gründen zu erwartende *endo*-Stellung des Phenylrings hervor, die sich in charakteristischen Hochfeldverschiebungen der OCH₂-Gruppe im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum zeigt. Die Auswertung der fünf Methylsingulets im ¹H-NMR-Spektrum zeigt, unter Heranziehung der später erwähnten Verbindung 5, daß eine Methylgruppe des TMP-Restes in die Nähe der Carbonylgruppe gerät, was eine Tieffeldverschiebung um etwa 0.3 ppm bewirkt. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Dreidingmodell, das eine stark eingeschränkte Drehbarkeit um die C-1 – N-Bindung zeigt. Die erstaunlich eindeutige Bildung von 3 zeigt die hohe Reaktivität von A, selbst einem sterisch gehinderten Anion gegenüber.

Als Nebenprodukt wird aus 1 in geringen Mengen das Cyclopentenon 8 erhalten, ebenfalls ein überraschendes Ergebnis. Im ¹H-NMR-Spektrum findet sich eine Methylgruppe des TMP-Restes, die durch den Phenylring abgeschirmt wird, bei $\delta = 0.94$, also um etwa 0.3 ppm hochfeldverschoben. Zwei miteinander gekoppelte Protonen bei $\delta = 5.12$ und 3.83 gehören zu einer CHO- bzw. CHNR₂-Gruppe,

jeweils in Nachbarstellung zur α,β -ungesättigten Carbonylgruppe. Die *cis*- oder *trans*-Stellung der beiden Gruppen zueinander ist aus der Kopplungskonstanten von 3.5 Hz nicht abzuleiten, aus sterischen und mechanistischen Gründen ist allerdings die *trans*-Struktur sehr wahrscheinlich. Die allylische Methylgruppe bei $\delta = 2.22$ entspricht ebenfalls dem Substitutionsmuster von **8**. Auch dem ^{13}C -NMR-Spektrum sind wertvolle Hinweise zur Struktur zu entnehmen, von denen das zur Carbonylgruppe β -ständige olefinische C-Atom, das die Phenylgruppe trägt, mit $\delta = 163.5$ besonders wichtig ist.

Die Bildung von **8** kann vielleicht so erklärt werden: Das Anion **B**, das sich nach Addition von LiTMP an **A** bildet, wird zu **C** geöffnet, das das Pentadienyl-System **D** bildet. Dessen electrocyclischer Ringschluß zum Allyl-System **E** und erneute Öffnung führt über das Cyclopentadienyl-Diolat **F** nach Hydrolyse schließlich zu **8**.

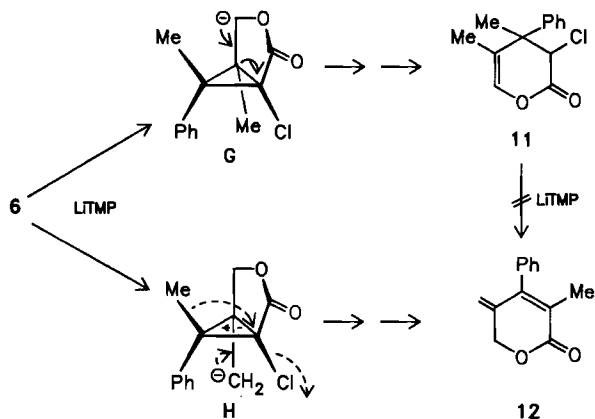


Die Bildung des Hauptproduktes **3** in so hoher Ausbeute muß doch bedeuten, daß **A** bei 0°C eine gewisse Stabilität besitzt und daß unkontrollierte Nebenreaktionen weitgehend ausgeschlossen sind. Wie entscheidend die sterische Gesamtsituation der Cyclopropenolactone ist, zeigt die Reaktion des um die Methylgruppe ärmeren Chlorlactons **4** (dargestellt auf übliche Weise^{1,4}) aus Zimtalkohol über **10**) mit LiTMP. Hier werden in weiten Temperaturbereichen ausschließlich teerige Produkte erhalten und lediglich bei -100°C konnte das zu **3** analoge Lacton **5** zu 2% isoliert werden. Die Struktur wird durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit dem von **3** bestätigt. Da keine Abschirmung durch die 2-Methylgruppe mehr vorhanden ist, fällt die Tieffeldverschiebung des C-3-Protons (**3**: $\delta = 2.91$, **5**: 3.46) und eines Lactonprotons (**3**: 3.96, **5**: 4.31) besonders auf. — Durch das Fehlen der Methylgruppe wird offenbar die Empfindlichkeit des Cyclopropenolactons weiter stark gesteigert, eine Beobachtung, der wir gezielt nachgegangen sind⁵.

Andererseits reagieren die Chlorlactone **9a** und **b**²) mit LiTMP nicht zu definierten Produkten. Hier sind die jeweiligen Cyclopropenolactone für das TMP-Anion nicht mehr reaktiv genug, vielmehr gehen sie davon unabhängige, ungeklärte Folgereaktionen ein.

Die Reaktionen von **1**, **4** und **9** mit LiTMP werden durch zugesetztes Anthracen nicht beeinflusst. Wie schon Dreidingmodelle zeigen, sind die Cyclopropenolactone für Diels-Alder-Reaktionen sterisch zu anspruchsvoll.

Um die Entstehung des Cyclopentenons **8** zu untermauern und um die Reaktivität von LiTMP gegenüber unseren Systemen etwas näher zu untersuchen, haben wir das Chlorlacton **6**¹⁾ eingesetzt, eine Verbindung, bei der eine HCl-Eliminierung zum Cyclopropenolacton ausgeschlossen ist. Hierbei wird ein trennbares Gemisch der beiden Lactone **11** und **12** mit 21 bzw. 14% Ausbeute erhalten. Ihre Entstehung läßt sich gut mit einer Deprotonierung an zwei verschiedenen Stellen erklären: Der einfachere Weg führt vom Anion **G** unter Ringöffnung zum Anion eines δ -Lactons, das zu **11** protoniert wird. Deprotonierung an der *exo*-Methylgruppe ergibt das Anion **H**, dessen Stabilisierung durch Chlorid-Eliminierung unter Ringöffnung und Methylwanderung zu **12** erfolgt. Beide Reaktionen verlaufen unabhängig voneinander, denn reines **11** ergibt unter den Reaktionsbedingungen keine Spur **12**. Die Deprotonierung von **6** zu den Anionen **G** und **H** zeigt einmal mehr die hohe Basizität von LiTMP.



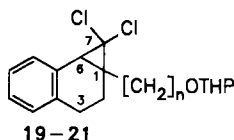
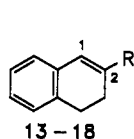
Synthese und Reaktivität der verbrückten Chlorlactone **22–24**

Wie schon Dreidingmodelle zeigen, ist durch Verbrückung der Reste R^1 und R^3 zu einem normalen Ring bei den α -Chlorlactonen keine Erhöhung der Ringspannung zu erwarten: die entsprechenden Verbindungen sollten sich also synthetisieren lassen. Bei den zu **A** analogen Cyclopropenolactonen **J–L** sollte aber eine starke zusätzliche Ringspannung auftreten.

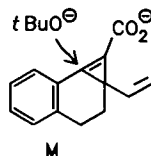
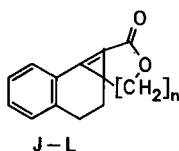
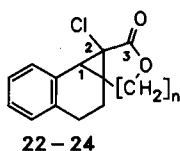
Die Synthese von **22–24** orientierte sich an den schon früher dargestellten α -Chlorlactonen^{1,2)}.

Ausgehend von den jeweiligen Carbonsäureestern **13**⁶⁾ und **15**⁷⁾ bzw. der freien Säure **17**⁸⁾ wurden durch LiAlH_4 -Reduktion die Alkohole **14**, **16** und **18** dargestellt. Reaktion mit Dihydropyran, gefolgt von CCl_2 -Addition nach der Phasentransfer-Methode lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute die Tetrahydropyranyl-Ether (THP-Ether) **19–21**. Umsetzung mit BuLi , Carboxylierung und saure Aufarbeitung ergab aus **19** direkt das γ -Lacton **22**. Mit **20** und **21** blieb diese Reaktionsfolge auf der Stufe der Hydroxycarbonsäuren **28** und **31**

stehen²⁾, wobei allerdings **28** schon beim Stehenlassen relativ schnell cyclisierte. Zur vollständigen Lactonisierung zum δ -Lacton **23** wurde **28** als Rohprodukt mit *p*-Toluolsulfonsäure erhitzt, während die homologe Säure **31** Mukaiyamas Reagenz⁹⁾ (2-Chlor-1-methylpyridinium-iodid) erforderte, um das Siebenringlacton **24** zu ergeben. Die spektroskopischen Daten von **22**–**24** zeigen alle Besonderheiten, die auch bei den 2-Methyl-3-phenyl-Verbindungen gefunden und die eingehend besprochen wurden²⁾.



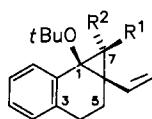
	R		n
13	CO ₂ Et	19, 22, J	1
14	CH ₂ OH	20, 23, K	2
15	CH ₂ CO ₂ Et	21, 24, L	3
16	CH ₂ CH ₂ OH		
17	CH ₂ CH ₂ CO ₂ H		
18	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH		



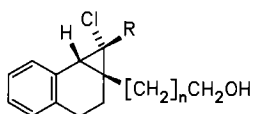
Der Verlauf der Reaktion mit KO^tBu spiegelt die durch die Verbrückung eingetretene Erhöhung der Ringspannung wider. So ergab **22** trotz vielfacher Variation stets nur undefinierte Zersetzungsprodukte.

Die Ergebnisse der Umsetzung von **23** sind stark von der Qualität des verwendeten KO^tBu und der Reaktions- und Aufarbeitungsmethodik abhängig. Auch unter optimalen Bedingungen im Reactival¹⁰⁾ wurden etwa 60% Edukt wiedergefunden, allerdings im wesentlichen in der „sauren“ Fraktion nach einer „Säure-/Neutralteil“-Trennung, wobei der Neutralteil, bedingt durch die Zugabe von NH₄Cl bei der Aufarbeitung, auch bereits schwach sauer ist. Dies spricht für eine alkalische Hydrolyse des Lactonringes zur Säure **28** bereits durch geringste Spuren von Wasser bzw. KOH. Dieser Befund wurde bestätigt durch eine sofortige Veresterung des Säureteils mit Diazomethan zum Ester **29**, dessen Struktur durch die Reduktion zum Diol **30** gesichert wurde. **30** wiederum wurde auch bei der LiAlH₄-Reduktion des Lactons **23** erhalten. Das nicht weiter gekoppelte AB-Spektrum der 7-CH₂OH-Gruppe, verbunden mit dem Singulett bei $\delta = 1.83$ für das Cyclopropan-Proton, beweisen die Stellung der Substituenten. Auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung dieses Protons um mehr als 1 ppm gegenüber dem betreffenden des Esters **29**, das durch die *cis*-ständige CO₂Me-Gruppe bei $\delta = 2.98$

zu finden ist. (Bei weniger vorsichtigem Arbeiten ist die Hydrolyse zu **28** neben Zersetzung der alleinige Reaktionsweg.)



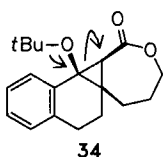
25–27



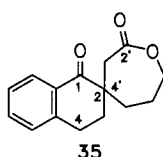
28–33

	R ¹	R ²
25a	H	CO ₂ H
25b	CO ₂ H	H
26a	H	CO ₂ Me
26b	CO ₂ Me	H
27a	H	CH ₂ OH
27b	CH ₂ OH	H

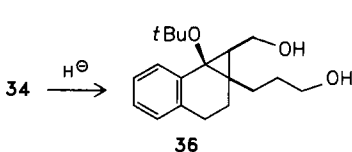
	n	R
28	1	CO ₂ H
29	1	CO ₂ Me
30	1	CH ₂ OH
31	2	CO ₂ H
32	2	CO ₂ Me
33	2	CO ₂ tBu



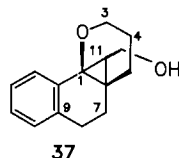
34



35



36



37

Unter den oben genannten Bedingungen wird nach Chromatographie des „Neutralteils“ ein interessantes Reaktionsprodukt zu 16% isoliert, das Stereoisomeren-gemisch (etwa 3:1) der Carbonsäure **25a, b**, die zur besseren Charakterisierung zu **26a, b** verestert wurde. Im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum sind alle Signale des Hauptprodukts **25a**, selbst das ABCD-Spektrum der CH₂CH₂-Gruppe, klar zu interpretieren. Vom Nebenprodukt **25b** sind alle charakteristischen Signale, wie die OtBu- und die Vinylgruppe sowie das Cyclopropan-Proton eindeutig zu erkennen. Bereits daraus ergeben sich Hinweise auf Struktur und Stereochemie. So zeigt die Tieffeldverschiebung von OtBu- und Vinyl-Protonen bei **25b** gegenüber **25a** die *cis*-ständige CO₂H-Gruppe an. Umgekehrt wird bei **25b** das Cyclopropan-Proton abgeschirmt und dadurch hochfeldverschoben (**25b**: $\delta = 2.09$, **25a**: 2.22). All diese Effekte sind auch bei dem Estergemisch **26a, b** zu beobachten. Hier wurde durch ein NOE-Differenz-Spektrum die Stereochemie bewiesen. Einstrahlung auf das Cyclopropan- bzw. das α -Proton der Vinylgruppe verursachte einen starken Effekt auf das jeweils andere dieser beiden. — Reduktion von **26a, b** mit LiAlH₄ zum leicht verunreinigten Alkohol **27a, b** bewies die Regiochemie, da die CH₂OH-Gruppe und das Cyclopropan-Proton vicinal mit 7 bzw. 8 Hz koppeln.

Die Entstehung von **25a, b** könnte so erklärt werden: Die Einwirkung von KOtBu auf **23** führt zum Cyclopropenolacton **K**, das noch gespannter ist als **A** und eine Reaktion mit sich näherndem tBuO[⊖] nicht abwarten kann, sondern das seine Spannung auf eine in dieser Verbindungsklasse noch nicht beobachtete Weise vermindert, nämlich durch spontane Lactonspaltung zum Anion **M**. Dieses immer noch gespannte Intermediat addiert KOtBu in „normaler“ Weise, wobei aus sterischen Gründen die Bildung von **25a** gegenüber der *all-cis*-Struktur **25b** bevorzugt ist.

Damit gut vereinbar ist das Verhalten des Chlorlactons **24**, das unter optimalen Bedingungen als einziges Reaktionsprodukt mit etwa 60% Rohausbeute das *tert*-Butoxylacton **34** ergibt. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren entsprechen weitgehend dem nicht verbrückten Analogon²⁾ mit einigen Besonderheiten. So wird das zur tBuO-Funktion *peri*-ständige Aromatenproton durch deren Nähe auf $\delta = 7.79$ tieffeldverschoben, während eines der CH₂CH₂-Protonen im Tetralin-Ring auf die ungewöhnliche Lage von $\delta = 1.60$ hochfeldverschoben wird, offensichtlich abgeschirmt durch den Siebenring. Die alleinige Bildung von **34** zeigt, daß das verbrückte Cyclopropeno- ϵ -lacton **L** deutlich weniger gespannt ist als das δ -Lacton **K** und damit vergleichbar dem analogen unverbrückten Cyclopropeno- δ -lacton²⁾ ist.

Im NMR-Röhrchen (in CDCl₃) hatte sich eine Probe **34** nach 3 Wochen weitgehend verändert, wobei das hauptsächliche Folgeprodukt wohl das Spirolacton **35** ist, das sich durch wesentliche ¹H-NMR-Daten, besonders durch das nicht gekoppelte AB-Spektrum ($\delta = 2.47, 2.78, J = 15$ Hz) für die CH₂CO₂-Gruppe zu erkennen gab. Offenbar wird aus der sterisch stark gepreßten tBuO-Gruppe durch Säurespuren leicht Isobuten abgespalten, wobei dann unter Cyclopropanringöffnung **35** entstehen würde.

Bei der Reaktion des Chlorlactons **24** mit KOtBu unter weniger rigorosem Wasserausschluß wurden wiederum nur Solvolyseprodukte erhalten. So ergab ein solcher Ansatz nach Säure-/Neutralteil-Trennung etwa 40% der Säure **31**, die sofort mit Diazomethan zu **32** verestert wurde. Alle spektroskopischen Daten des Esters **32** sind mit denen von **29** vergleichbar. Im Neutralteil konnten nach Flash-Chromatographie etwa 20% des *tert*-Butoxy-Esters **33** von 40% Edukt abgetrennt werden.

Zum Beweis der β -Stellung des tBuO-Restes im Lacton **34** wurde dieses wiederum mit LiAlH₄ reduziert, wobei wir das Diol **36** erwarteten. Überraschenderweise wird dies nur als Nebenprodukt gebildet, das in dieser kleinen Menge auch chromatographisch nicht sauber erhalten werden konnte, sondern lediglich an seinen charakteristischen ¹H-NMR-Signalen im Gemisch identifiziert wurde. Doch zeigt das zum Dublett aufgespaltene AB-System der 7-CH₂OH-Gruppe die richtige Stellung der tBuO-Gruppe an. — Hauptprodukt ist eine Verbindung, die sich gut reinigen ließ, und deren wahrscheinliche Struktur aus allen spektroskopischen Daten die des Hydroxyethers **37** ist. Aus dem vollständig spinentkoppelten ¹H-NMR-Spektrum war bereits die Sequenz aller Protonen zu erkennen. Besonders wichtig ist das mit 8.5 bzw. 6 Hz zum Dublett aufgespaltene AB-Spektrum bei $\delta = 3.92, 4.08$ ($J_{AB} = 11.5$ Hz) für die am Cyclopropanring stehende CH₂OH-Gruppe zusammen mit dem dazu gehörigen Cyclopropan-Proton als Dublett vom Dublett bei $\delta = 1.67$. Im DEPT-¹³C-NMR-Spektrum sind abgesehen vom Fehlen der tBu- und der CO-Gruppe keine wesentlichen Änderungen gegenüber **34** zu erkennen, mit Ausnahme der neuen CH₂O-Gruppe bei $\delta = 59.3$ und einer Hoch-

feldverschiebung für das Cyclopropan-Dublett. Im CI-MS ist der Molekülpeak ($M + 1$) deutlich, Basispeak ist das Fragment $M - H_2O$.

Offenbar geht das nach der Reaktion mit $LiAlH_4$ gebildete Dianion von **36** überwiegend Umetherung¹¹⁾ zu **37** ein, wobei vor allem die Abspaltung der sterisch so anspruchsvollen *tert*-Butoxy-Gruppe, aber auch die Bildung des Tetrahydropyranringes, Triebkraft der Reaktion sein dürften.

Aus allen Ergebnissen folgt, daß Cyclopropenolactone, die sich von 3-(ω -Hydroxyalkyl)-2-phenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäuren ableiten, reale Zwischenprodukte von hoher, aber durchaus unterschiedlicher Reaktivität sind. Die Reaktionsweise dieser Verbindungen wird in erster Linie durch ihre Ringspannung bestimmt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Az.: We 502/13-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die materielle Unterstützung dieser Arbeit. — P. W. dankt Manfred Schlosser für wertvolle Diskussionen anlässlich eines Gastaufenthaltes an der Université de Lausanne.

Experimenteller Teil

¹H-NMR ($CDCl_3$, TMS als innerer Standard): Bruker WH-400. — ¹³C-NMR ($CDCl_3$, TMS als innerer Standard; off resonance): Varian CFT-20 und Bruker WH-270; bei den THP-Derivaten **10**, **19**–**21** werden nur typische Signale angegeben. — IR ($CHCl_3$): Perkin-Elmer 257. — MS: Varian MAT 711 (70 eV). — Schmp.: Büchi SMP-20. — Sdp.: Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation (KRD). — SC: Kieselgel mit 3% Wasser desaktiviert. — Flash-SC (FSC): Merck Kieselgel 60, 0.040–0.063 mm. — C,H-Analysen: Hewlett-Packard C,H,N-Analyser. — Raumtemp. = 20°C. — Bei allen Aufarbeitungen wurde die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet. — Verbindungen ohne Angabe eines Schmp. wurden als Öle isoliert. — THF wurde über NaH destilliert. — PE = Petrolether (40–60°C).

Umsetzung von **1**, **4** und **6** mit LiTMP (7)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.56 g (4.0 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in 3 ml THF wird bei 0°C eine Mischung aus 2.6 ml (4.0 mmol) 15proz. BuLi-Lösung in Hexan und 3 ml THF getropft. Dann wird bei der jeweils angegebenen Temp. 1.0 mmol **1** bzw. **4** bzw. **6** in 5 ml THF zugetropft und 5 min bei dieser Temp. gerührt. Danach werden bei 20°C 2 ml *t*BuOH in 2 ml THF zugetropft und weitere 5 min gerührt. Nach Zugabe von Wasser wird 3mal ausgeethert, die vereinigten Etherphasen werden eingengt, und der Rückstand wird mit PE/Ether (4:1) chromatographiert.

Reaktion von 1-Chlor-*c*-2-(hydroxymethyl)-*t*-2-methyl-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropan-carbonsäurelacton (**1**): Aus 223 mg (1.0 mmol) **1**¹⁾ werden bei 0°C 215 mg (66%) *c*-2-(Hydroxymethyl)-*t*-2-methyl-*c*-3-phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl)-*r*-1-cyclopropan-carbonsäurelacton (**3**) als 1. Fraktion erhalten, Schmp. 114–115°C. — IR: 1770 cm^{-1} (γ -Lacton). — ¹H-NMR: δ = 1.20 (s; Me), 1.27 (s; 2 Me), 1.56 (s; Me), 1.59 (s; Me), 1.42–1.90 (m; 3 CH_2), 2.91 (s; 3-H), 3.74, 3.96 (AB-Spektrum, J = 10 Hz; OCH_2), 7.22–7.35 (m; Ph). — ¹³C-NMR: δ = 17.8 (t; C-4'), 19.2 (q; 2-Me), 29.9, 31.8, 32.3, 33.5 (4 q; 2', 6'-Me₂), 36.5 (s; C-2), 40.7 (d; C-3), 41.6, 42.0 (2 t; C-3', -5'), 55.1, 55.6 (2 s; C-2', -6'), 55.4 (s, C-1), 68.2 (t; CH_2O), 179.7 (s; CO); Ph: 127.0, 128.6, 128.8 (3 d), 133.7 (s). — MS: m/z = 327 (M^+ , 7%), 312 (M - Me, 86), 203 (15), 188 (23), 131 (21), 91 (22), 69 (100), 55 (41).

$C_{21}H_{29}NO_2$ (327.5) Ber. C 77.03 H 8.93 Gef. C 77.27 H 8.66

Als 2. Fraktion werden 25 mg (8%) *r*-5-Hydroxy-2-methyl-3-phenyl-*t*-4-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl)-2-cyclopenten-1-on (**8**) erhalten. — IR: 3600, 3420 (OH), 1720, 1650 cm^{-1}

(Enon). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.94, 1.24, 1.28, 1.29 (4 s; 4 Me), 1.40–1.80 (m; 3 CH_2), 2.22 (s; 2-Me), 2.40 (s, br; OH), 3.83 (d, J = 3.5 Hz; 4-H), 5.12 (d, br., J = 3.5 Hz; 5-H), 7.29–7.42 (m; Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.2 (q; 2-Me), 17.8 (t; C-4'), 27.5, 28.7, 31.9, 33.1 (4 q; 2', 6'-Me₂), 41.0, 43.8 (2 t; C-3', -5'), 54.5, 54.8 (2 s; C-2', -6'), 70.1 (d; C-4), 76.0 (d; C-5), 131.6 (s; C-2), 163.5 (s; C-3), 204.3 (s; CO); Ph: 127.8, 128.1, 129.2 (3 d), 138.6 (s). — MS: m/z = 327 (M^+ , 30%), 312 (M – Me, 85), 187 (M – TMP, 100), 91 (42), 69 (62).

Gef. C 77.29 H 9.04

Reaktion von 1-Chlor-*c*-2-(hydroxymethyl)-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropan-carbonsäurelacton (4): Aus 626 mg (3.0 mmol) 4 werden bei -100°C 21 mg (2%) *c*-2-(Hydroxymethyl)-*c*-3-phenyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyl)-*r*-1-cyclopropan-carbonsäurelacton (5) erhalten, Schmp. 153–155°C. — IR: 1760 cm^{-1} (γ -Lacton). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.15, 1.19, 1.24, 1.59 (4 s; 4 Me), 1.40–1.78 (m; 3 CH_2), 2.75 (ddd, J = 9.5 und 5 und 1 Hz; 2-H), 3.46 (d, J = 9.5 Hz; 3-H), 3.74, 4.31 (AB-Spektrum, J = 10 Hz; A-Teil als d, J = 1, B-Teil als d, J = 5 Hz; CH_2O), 7.22–7.35 (m; Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 18.0 (t; C-4'), 27.7, 28.9, 31.6, 33.2 (4 q; 4 Me), 29.7 (d; C-2), 35.0 (d; C-3), 42.7, 43.3 (2 t; C-3', -5'), 49.8 (s; C-1), 55.0, 55.6 (2 s; C-2', -6'), 63.2 (t; CH_2O), 179.1 (s; CO); Ph: 127.3, 128.8, 129.3 (3 d), 133.0 (s). — MS: m/z = 313 (M^+ , 4%), 298 (M – Me, 3), 189 (25), 117 (30), 115 (26), 98 (58), 69 (100), 55 (29).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (313.4) Ber. C 76.64 H 8.68 Gef. C 76.42 H 8.80

Reaktion von 1-Chlor-*c*-2-(hydroxymethyl)-*t*-2,*c*-3-dimethyl-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropan-carbonsäurelacton (6): Aus 142 mg (0.60 mmol) 6¹⁾ werden bei 20°C erhalten:

2-Chlor-3,4-dimethyl-3-phenyl-4-penten-5-olid (11), 1. Fraktion, 30 mg (21%). — IR: 1775, 1670 cm^{-1} (Enollacton). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.58 (d, J = 1.5 Hz; 4-Me), 1.59 (s; 3-Me), 4.71 (s; 2-H), 6.54 (q, J = 1.5 Hz; 5-H), 7.25–7.41 (m; Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.3 (q; 4-Me), 19.9 (q; 3-Me), 47.0 (s; C-3), 62.4 (d; C-2), 119.0 (s; C-4), 135.8 (d; C-5); 163.7 (s; CO); Ph: 126.5, 128.1, 129.2 (3 d), 139.7 (s). — MS: m/z = 236/238 (M^+ , 35%), 201 (M – Cl, 4), 160 (33), 159 (92), 145 (22), 143 (100), 128 (21).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (236.7) Ber. C 65.97 H 5.54 Gef. C 66.21 H 5.50

2-Methyl-4-methylen-3-phenyl-2-penten-5-olid (12), 2. Fraktion, 17 mg (14%). — IR: 1755 (Lacton), 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.83 (s; 2-Me), 4.75 (d, J = 1 Hz; 5-H₂), 5.57, 5.81 (2 d, J = 1 Hz; $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 7.27–7.37 (m; Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 13.4 (q; Me), 72.4 (t; C-5), 119.3 (t; $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 138.3, 139.3 (2 s; C-2, -4), 159.9 (s; C-3), 173.1 (s; CO); Ph: 126.6, 128.1, 128.6 (3 d), 138.3 (s). — MS: m/z = 200 (M^+ , 35%), 156 (M – CO_2 , 79), 141 (84), 128 (100), 115 (56), 77 (54).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.91 H 5.82

3,4-Dihydro-2-naphthalinmethanol (14): Zu 1.42 g (37 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Ether werden unter Rühren bei 0°C portionsweise 0.60 g (4.5 mmol) AlCl_3 gegeben und dann bei 20°C 2.55 g (12.6 mmol) 3,4-Dihydronaphthalin-2-carbonsäure-ethylester (13)⁶⁾ in 10 ml Ether zugetropft. Nach 5 min wird auf Eis gegossen, verdünnte Schwefelsäure bis zur klaren Lösung zugegeben und 5mal ausgeethert. Der Extrakt wird mit NaHCO_3 - und NaCl -Lösung gewaschen, eingeengt und als Rohprodukt weiterverarbeitet. Ausb. 1.77 g (88%). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.25 (s; OH), 2.31 (td, J = 8 und 1 Hz; 3-H₂), 2.86 (t, J = 8 Hz; 4-H₂), 4.26 (s; CH_2O), 6.44 (t, J = 1 Hz; 1-H), 7.04 (d, J = 7 Hz; 8-H), 7.10–7.20 (5-, 6-, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 24.5, 27.9 (2 t; C-3, -4), 66.0 (t; CH_2O), 122.5 (d; C-1), 140.4 (s; C-2); Ar-C: 126.1, 126.5, 126.8, 127.3 (4 d), 134.1, 135.0 (2 s). — MS: m/z = 160 (M^+ , 34%), 142 (M – H_2O , 35), 129 (M – CH_2OH , 100), 128 (62), 117 (39), 104 (54), 91 (76).

3,4-Dihydro-2-naphthalinethanol (16): Zu 3.05 g (80 mmol) LiAlH_4 in 50 ml Ether werden unter Rühren bei 0°C 10.8 g (50 mmol) 3,4-Dihydro-2-naphthalinessigsäure-ethylester (**15**)⁷ in 100 ml Ether getropft. Nach 30 min bei 20°C wird wie vorstehend aufgearbeitet und durch SC mit PE/Ether (3:7) gereinigt. Ausb. 7.6 g (90%). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.52 (t; J = 4 Hz; OH), 2.32 (td, J = 8 und 1 Hz; 3- H_2), 2.50 (t; J = 6 Hz; 2- CH_2), 2.84 (t, J = 8 Hz; 4- H_2), 3.82 (td, J = 6 und 4 Hz; CH_2O), 6.34 (t, J = 1 Hz; 1-H), 7.02 (d, J = 7 Hz; 8-H), 7.11–7.18 (m; 5-, 6-, 7-H). — (Lit.⁷) m 2.1–2.9, t 3.76, s 6.26, s 7.02). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.2, 28.0 (2 t; C-3, -4), 40.6, 60.5 (2 t; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 124.5 (d; C-1), 138.1 (s; C-2); Ar-C: 125.5, 126.4, 127.2 (3 d), 134.4, 134.5 (2 s). — MS: m/z = 174 (M^+ , 35%), 156 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$, 11), 143 ($\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}$, 100), 141 (50), 129 (54), 128 (98), 115 (46).

3,4-Dihydro-2-naphthalinpropanol (18): Zu 1.0 g (26 mmol) LiAlH_4 in 50 ml THF werden unter Rühren 2.00 g (9.9 mmol) 3,4-Dihydro-2-naphthalinpropionsäure (**17**)⁸ in 50 ml THF getropft. Nach 1 h Erwärmen unter Rückfluß wird wie vorstehend aufgearbeitet und durch SC mit PE/Ether (3:7) gereinigt. Ausb. 1.65 g (89%). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.86 (tt, J = 7 und 6 Hz; 2'- H_2), 2.30 (t, br., J = 8 Hz; 3- H_2), 2.32 (t, br., J = 7 Hz; 3'- H_2), 2.83 (t, J = 8 Hz; 4- H_2), 3.70 (t, J = 6 Hz; CH_2O), 6.25 (s, br., 1-H), 6.98 (d, J = 7 Hz; 8-H), 7.05–7.15 (m; 5-, 6-, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.4, 28.2 (2 t; C-3, -4), 30.5, 33.6, 62.4 (3 t; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 122.5 (d; C-1), 141.4 (s; C-2); Ar-C: 125.4, 126.2, 126.4, 127.2 (4 d), 134.4, 134.8 (2 s). — MS: m/z = 188 (M^+ , 43%), 170 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$, 18), 143 (44), 142 (56), 141 (75), 129 (100), 128 (86), 115 (38).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 83.22 H 8.70

Darstellung der α -Chlorlactone **4** und **22–24**

Allgemeines: Zimtalkohol (käuflich), sowie die Alkohole **14**, **16** und **18** werden wie in Lit.¹¹ beschrieben mit Dihydropyran und danach mit $\text{CHCl}_3/\text{NaOH/BTEAC}$ zu den Dichlorcyclopropanen **19–21** umgesetzt. Wie in Lit.¹¹ zur Darstellung der α -Chlorlactone angegeben, werden **19–21** mit BuLi metalliert, mit CO_2 carboxyliert und mit 2 N HCl hydrolysiert.

(2,2-Dichlor-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropylmethyl)-(tetrahydro-2-pyranyl)-ether (10): Aus 13.4 g (0.10 mol) Zimtalkohol, Ausb. 29.4 g (98%), Diastereomerengemisch. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.50–1.95 (m; 6H), 2.31 (mc; 1-H), 2.63/2.66 (2 d, J = 8.5 Hz; 3-H), 3.55, 3.92 (2 mc; 6'- H_2), 3.78/3.80, 4.01/4.04 (2 AB-Spektren, J = 11 Hz, A-Teile als d, J = 3 bzw. 0.5 Hz, B-Teile als d, J = 7.5 bzw. 5.5 Hz, 1- CH_2OTHP), 4.74 (dd, J = 4 und 3 Hz; 2'-H), 7.24–7.38 (m; Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 34.3/34.6 (d; C-1), 39.2 (d; C-3), 64.7 (s; C-2), 66.8/67.0 (t; 1- CH_2OTHP).

(7,7-Dichlorbenzo[d]bicyclo[4.1.0]hept-1-ylmethyl)-(tetrahydro-2-pyranyl)-ether (19): Aus 1.7 g (10.6 mmol) **14**, Ausb. 3.37 g (97%), Diastereomerengemisch. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.50–1.95 (m; 6H), 2.11, 2.42, 2.65, 2.81 (ABXY-Spektrum, J_{AB} = 14.5, J_{AX} = 5.5, J_{AY} = 11.5, J_{BX} = 4, J_{BY} = 8, J_{XY} = 16 Hz; 2-, 3- H_2), 2.45/2.50 (2 s; 6-H), 3.55, 3.87, 3.96 (3 mc; 6'- H_2), 3.71/3.73, 4.07/4.12 (2 AB-Spektren, J = 10.5 Hz; 1- CH_2OTHP), 4.71 (dd, J = 4 und 3 Hz; 2'-H), 7.11, 7.36 (2 d, br., J = 7 Hz; 2 o-H), 7.21 (mc; 2 H-Ar). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 24.1/24.4 (t; C-2), 27.3 (t; C-3), 33.7/34.0 (s; C-1), 34.6 (d; C-6), 71.3/71.4 (s; C-7), 71.7/71.9 (t; 1- CH_2OTHP).

[2-(7,7-Dichlorbenzo[d]bicyclo[4.1.0]hept-1-yl)ethyl)-(tetrahydro-2-pyranyl)-ether (20): Aus 6.44 g (37 mmol) **16**, Ausb. 12.4 g (98%), Diastereomerengemisch. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.45–1.85 (m; 6H), 2.04–2.29 (m; 4H), 2.40/2.41 (2 s; 6-H), 2.64, 2.74 (AB-Spektrum, J_{AB} = 16 Hz, A-Teil als dd, J = 6 und 5 Hz, B-Teil als dd, J = 8 und 6 Hz; 3- H_2), 3.50, 3.65, 3.85, 4.05 (4 mc; 4H), 4.62 (dd, J = 4 und 3 Hz; 2'-H), 7.08, 7.33 (2 dd, J = 7 und

2 Hz; 2 *o*-H), 7.19 (mc; 2H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 25.4 (t; C-2), 27.2 (t; C-3), 32.0 (s; C-1), 36.5 (d; C-6), 72.4 (s; C-7); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTHP}$: 37.1, 64.6 (2 t).

[3-(7,7-Dichlorbenzo[d]bicyclo[4.1.0]hept-1-yl)propyl]-(tetrahydro-2-pyran-yl)-ether (21): Aus 1.28 g (6.8 mmol) **18**, Ausb. 2.34 g (97%), Diastereomergemisch. — ^1H -NMR: δ = 1.50–2.16 (m; 12H), 2.35/2.36 (2 s; 6-H), 2.65, 2.74 (AB-Spektrum, J_{AB} = 16 Hz, A-Teil als dd, J = 6 und 5 Hz, B-Teil als dd, J = 9 und 7 Hz; 3-H₂), 3.49, 3.80, 3.88 (3 mc; 4H), 4.61 (dd, J = 4 und 3 Hz; 2'-H), 7.09, 7.33 (2 dd, J = 7 und 2 Hz; 2 *o*-H), 7.20 (mc; 2 H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 25.1 (t; C-2), 27.4 (t; C-3), 33.7 (s; C-1), 36.7 (d; C-6), 72.9 (s; C-7); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTHP}$: 26.3, 34.4, 67.1 (3 t).

1-Chlor-*c*-2-(hydroxymethyl)-*t*-3-phenyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäurelacton (4): Aus 15.05 g (50 mmol) **10** werden nach der Hydrolyse 1.55 g (15%) **4** erhalten, Schmp. 109–110°C. — IR: 1785 cm^{-1} (γ -Lacton). — ^1H -NMR: δ = 2.69 (d, J = 5 Hz; 3-H), 2.92 (dd, J = 5 und 4.5 Hz; 2-H), 4.38, 4.60 (AB-Spektrum, J = 9.5 Hz, B-Teil als d, J = 4.5 Hz, CH_2O), 7.22 (dd, J = 7.5 und 1.5 Hz; 2 *o*-H), 7.32–7.41 (m; 3 H-Ph). — ^{13}C -NMR: δ = 29.2 (d; C-2), 34.6 (d; C-3), 46.7 (s; C-1), 68.4 (t; CH_2O), 171.8 (s; CO); Ph: 128.1, 128.5, 128.8 (3 d), 131.9 (s). — MS: m/z = 208/210 (M^+ , 3%), 173 (M – Cl, 58), 145 (17), 128 (30), 117 (58), 115 (100), 91 (35), 63 (46).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_2$ (208.6) Ber. C 63.32 H 4.35 Gef. C 63.25 H 4.51

2-Chlor-4-oxabenzof[*i*]tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]decan-3-on (22): Aus 3.27 g (10.0 mmol) **19** werden nach der Hydrolyse 0.70 g (30%) **22** erhalten, Schmp. 137°C. — IR: 1785 cm^{-1} (γ -Lacton). — ^1H -NMR: δ = 2.13, 2.28, 2.82, 3.05 (ABXY-Spektrum, J_{AB} = 14.5, J_{AX} = 7, J_{AY} = 11, J_{BX} = 4.5, J_{BY} = 7.5, J_{XY} = 16.5 Hz; 7-, 8-H₂), 2.62 (s; 1-H), 4.32, 4.38 (AB-Spektrum, J = 9.5 Hz; CH_2O), 7.14 (dd, J = 8 und 2 Hz; *o*-H), 7.25 (mc; 3H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 19.4 (t; C-7), 25.5 (t; C-8), 32.0 (d; C-1), 34.1 (s; C-6), 52.3 (s; C-2), 72.0 (t; C-5), 171.7 (CO); Ar-C: 126.7, 128.0, 128.7, 130.6 (4 d), 128.2, 135.8 (2 s). — MS: m/z = 234/236 (M^+ , 3%), 199 (M – Cl, 100), 171 (57), 143 (48), 141 (60), 128 (40), 115 (40).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (234.7) Ber. C 66.53 H 4.72 Gef. C 66.51 H 4.75

2-Chlor-4-oxabenzof[*j*]tricyclo[5.4.0.0^{2,7}]undecan-3-on (23): Das aus 11.9 g (35 mmol) **20** erhaltene Rohprodukt wird in 100 ml Benzol mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure 5 h am Wasserbad erhitzt. Nach Waschen mit verd. Natronlauge wird eingengt und der Rückstand mit Ether chromatographiert. Ausb. 1.85 g (21%), Schmp. 173–174°C (aus Ether/PE). — IR: 1730 cm^{-1} (δ -Lacton). — ^1H -NMR: δ = 2.12, 2.29, 2.86, 2.88 (ABXY-Spektrum, J_{AB} = 14, $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 6.5$, $J_{\text{AY}} = J_{\text{BY}} = 7$, $J_{\text{XY}} = 16$ Hz; 8-, 9-H₂), 2.20, 2.42, 4.36, 4.42 (ABXY-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 13.5$, $J_{\text{AX}} = 3.5$, $J_{\text{AY}} = 1$, $J_{\text{BX}} = 12$, $J_{\text{BY}} = 6.5$, $J_{\text{XY}} = 12$ Hz; 6-, 5-H₂), 3.20 (s; 1-H), 7.15 (dd, J = 6 und 2 Hz; *o*-H), 7.23 (mc; 3H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 25.7 (t; C-8), 27.1, 27.9 (2 t; C-6, -9), 28.1 (d; C-1), 31.7 (s; C-7), 53.9 (s; C-2), 65.0 (t; C-5), 166.8 (s; CO); Ar-C: 126.5, 127.9, 128.3, 130.7 (4 d), 129.2, 137.4 (2 s). — MS: m/z = 248/250 (M^+ , 4%), 213 (M – Cl, 100), 183 (18), 155 (17), 153 (14), 141 (24), 128 (18), 115 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (248.7) Ber. C 67.61 H 5.27 Gef. C 67.54 H 5.09

2-Chlor-4-oxabenzof[*k*]tricyclo[6.4.0.0^{2,8}]dodecan-3-on (24): Das aus 2.13 g (6.0 mmol) **21** erhaltene Rohprodukt wird in 200 ml CH_2Cl_2 und 10 g Triethylamin gelöst und innerhalb von 7 h zur siedenden Lösung von 6.4 g (25 mmol) 2-Chlor-1-methylpyridinium-iodid (käuflich) in 100 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach weiteren 30 min wird eingengt und der Rückstand mit PE/Ether (1:1) chromatographiert. Ausb. 0.25 g (16%), Schmp. 117–118°C (Ether/PE). — IR: 1740 cm^{-1} (Lacton). — ^1H -NMR: δ = 1.20, 2.37; 1.91, 2.10; 4.38, 4.56 (ABMNXY-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 15$, $J_{\text{AM}} = J_{\text{NV}} = J_{\text{XY}} = 12.5$, $J_{\text{AN}} = J_{\text{BM}} = J_{\text{NX}} = 6.5$,

$J_{\text{BN}} = 1$, $J_{\text{MN}} = 15.5$, $J_{\text{MX}} = 0$, $J_{\text{MY}} = 4$ Hz; 7-, 6-, 5- H_2), 1.98, 2.74, 2.82 (A_2XY -Spektrum, $J_{\text{AX}} = 6$, $J_{\text{AY}} = 8$, $J_{\text{XY}} = 16$ Hz; 9-, 10- H_2), 2.41 (s; 1-H), 7.12, 7.39 (2 dd, $J = 7$ und 2 Hz; 2 o-H), 7.21 (mc; 2 H-Ar). — ^{13}C -NMR: $\delta = 23.0$, 23.2 (2 t; C-7, -9), 26.1 (s; C-8), 27.1 (t; C-10), 31.1 (d; C-1), 32.1 (t; C-6), 53.6 (s; C-2), 66.0 (t; C-5), 168.7 (s; C-3); Ar-C: 126.5, 127.3, 128.1, 130.3 (4 d), 130.1, 137.1 (2 s). — MS: $m/z = 262/264$ (M^+ , 30%), 227 ($\text{M} - \text{Cl}$, 100), 199 (27), 181 (39), 155 (28), 153 (34), 141 (58), 129 (40), 128 (48), 115 (73), 111 (54), 85 (53), 83 (80), 71 (48).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ (262.7) Ber. C 68.57 H 5.75 Gef. C 68.29 H 5.84

Reaktionen der α -Chlorlactone 22–24 mit KOtBu

Allgemeine Vorschrift. A: Eine Lösung von 1.0 mmol Lacton in 5 ml THF wird unter Rühren bei 0°C unter N_2 mit einer Lösung von 0.15 g (1.3 mmol) KOtBu in 5 ml THF versetzt. Nach der jeweils angegebenen Zeit bei 20°C werden 20 ml 10proz. NH_4Cl -Lösung zugegeben, danach wird 5mal ausgeethert (\rightarrow Neutralteil). Die wäßrige Phase wird mit 2 N H_2SO_4 angesäuert und erneut 5mal ausgeethert (\rightarrow Säureteil). Nach Einengen wird jeweils durch FSC mit PE/Ether (1:1) gereinigt.

B: Wie unter A, jedoch wird im 10- bzw. 5-ml-Reactival¹⁰⁾ gearbeitet und frisch über LiAlH_4 destilliertes THF sowie KOtBu aus einer frisch geöffneten Packung verwendet.

Reaktion von 22: Trotz Variation der Reaktionszeit bei 0°C von wenigen min bis zu 2 h werden stets nur nicht identifizierbare Zersetzungsprodukte erhalten.

Reaktion von 23, Methode B: Aus 248 mg 23 werden nach 16 h bei 20°C 111 mg Neutralteil und 138 mg Säureteil erhalten. FSC des Neutralteils ergibt als 1. Fraktion: 46 mg (16%) 1-tert-Butoxy-6-ethenylbenzo[b]bicyclo[4.1.0]heptan-endo-7-(25a) und -exo-7-carbonsäure (25b), 3:1 nach ^1H -NMR, Schmp. 210°C. — IR: 3500–2500 (CO_2H), 1710 (CO), 1680 cm^{-1} (C=C). — ^1H -NMR, 25a: $\delta = 1.10$ (s; tBu), 2.22 (s; 7-H), 2.37, 2.42, 2.49, 2.96 (ABCD-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 15$, $J_{\text{AC}} = 5$, $J_{\text{AD}} = 2$, $J_{\text{BC}} = 12$, $J_{\text{BD}} = 6$, $J_{\text{CD}} = 14$ Hz; 5-, 4- H_2), 5.30 (d, $J = 10$ Hz), 5.35 (d, $J = 17.5$ Hz), 5.92 (dd, $J = 17.5$ und 10 Hz; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.04, 7.52 (2 dd, $J = 8$ und 2 Hz; 2 o-H), 7.13, 7.16 (2 ddd, $J = 8$ und 8 und 2 Hz; 2H-Ar). — 25b: $\delta = 1.35$ (s; tBu), 2.09 (s; 7-H), 5.45 (d, $J = 10$ Hz), 5.47 (d, $J = 17.5$ Hz); 6.18 (dd, $J = 17.5$ und 10 Hz; $\text{CH}=\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR, 25a (25b wegen zu geringer Menge nicht auswertbar): $\delta = 22.2$ (t; C-5), 27.1 (t; C-4), 39.6 (s; C-6), 41.6 (d; C-7), 69.4 (s; C-1), 172.6 (s; CO_2H); OrBu: 83.0 (s), 29.7 (q); $\text{CH}=\text{CH}_2$: 113.0 (t), 140.7 (d); Ar-C: 125.8, 127.4, 127.5, 130.3 (4 d), 133.5, 139.0 (2 s). — MS-Cl: $m/z = 287$ ($\text{M} + 1$, 13%), 231 (100), 213 (50), 185 (30).

25a, b-Methylester (26a, b): Aus 25 mg 25a, b mit etherischer CH_2N_2 -Lösung, 3:1-Gemisch nach ^1H -NMR. — IR: 1730 cm^{-1} (CO_2R). — ^1H -NMR, 26a: $\delta = 1.12$ (s; tBu), 2.28 (s; 7-H), 2.38, 2.42, 2.51, 2.88 (ABCD-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 14$, $J_{\text{AC}} = 4.5$, $J_{\text{AD}} = 2.5$, $J_{\text{BC}} = 12$, $J_{\text{BD}} = 6$, $J_{\text{CD}} = 15$ Hz; 5-, 4- H_2), 3.45 (s; OMe), 5.29 (d, $J = 11$ Hz), 5.35 (d, $J = 17$ Hz), 5.96 (dd, $J = 17$ und 11 Hz; $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.07, 7.52 (2 dd, $J = 8$ und 2 Hz; 2 o-H), 7.15, 7.17 (2 ddd, $J = 8$ und 8 und 2 Hz; 2H-Ar). NOED-Spektrum: Einstrahlung bei 5.96: NOE bei 2.28; Einstrahlung bei 2.28: NOE bei 5.96. — 26b: 1.25 (s; tBu), 2.04 (s; 7-H), 3.67 (s; OMe).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (300.4) Ber. C 75.97 H 8.05 Gef. C 76.30 H 8.19

2. Fraktion: 39 mg (16%) Edukt 23.

Der Säureteil wird sofort mit etherischer CH_2N_2 -Lösung verestert, FSC ergibt 105 mg (37%) endo-7-Chlor-6-(2-hydroxyethyl)benzo[b]bicyclo[4.1.0]heptan-exo-7-carbonsäuremethylester (29). — IR: 3620, 3500 (OH), 1720 cm^{-1} (CO_2R). — ^1H -NMR: $\delta = 2.00$ (t; $J = 6.5$ Hz; 6- CH_2), 2.17, 2.20, 2.68, 2.82 (ABCD-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 15$, $J_{\text{AC}} = J_{\text{AD}} = 4.5$, $J_{\text{BC}} = 11$, $J_{\text{BD}} = 6$, $J_{\text{CD}} = 16$ Hz; 5-, 4- H_2), 2.98 (s; 1-H), 3.80 (t; $J = 6.5$ Hz; CH_2OH), 3.84 (s; OMe), 7.10, 7.23 (2 dd, $J = 8$ und 2 Hz; 2 o-H), 7.17, 7.19 (2 ddd, $J = 8$ und 8 und 2 Hz;

2H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 24.8 (t; C-5), 27.5 (t; C-4), 31.9 (d; C-1), 32.1 (s; C-6), 36.7 (t; 6- CH_2), 53.3 (q; OMe), 56.7 (s; C-7), 59.8 (t; CH_2OH), 169.5 (s; CO_2Me); Ar-C: 126.3, 127.2, 127.9, 130.3 (4 d), 130.6, 137.6 (2 s). — MS: m/z = 280/282 (M^+ , 12%), 244 ($\text{M} - \text{HCl}$, 22), 235 (52), 167 (100), 155 (87), 153 (68), 141 (62), 128 (72), 115 (74).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_3$ (280.8) Ber. C 64.17 H 6.10 Gef. C 64.29 H 5.98

Nach 5 d Stehenlassen einer Probe im NMR-Röhrchen ist ein 3:1-Gemisch aus **23** und **29** vorhanden.

Wird der Säureteil ohne Zugabe von CH_2N_2 3 d stehengelassen, wird nur 115 mg (46%) Edukt **23** erhalten.

Methode A: Aus 248 mg **23** werden nach 4 h bei 20°C 126 mg Neutralteil und daraus nach FSC 24 mg (8%) **25a, b** und 37 mg (15%) **23** sowie nicht identifizierte Produkte erhalten. Aus 136 mg Säureteil werden nach Zugabe von CH_2N_2 und FSC 81 mg (29%) **29** isoliert.

Reaktion von 24, Methode B: Aus 50 mg (0.2 mmol) **24** werden nach 16 h bei 20°C 38 mg Neutralteil und 20 mg Säureteil erhalten. FSC des Neutralteils ergibt 24 mg (42%) *1-tert-Butoxy-4-oxabenzof[k]tricyclo[6.4.0.0^{2,8}]dodecan-3-on* (**34**), Schmp. 90–92°C. — IR: 1730 cm^{-1} (Lacton). — ^1H -NMR: δ = 1.46 (s; *t*Bu), 1.50, 2.02 (AB-Spektrum, J = 15 Hz; A-Teil als dddd, J = 7 und 4 und 4 und 3.5 Hz, B-Teil als dddd, J = 11 und 9 und 6 und 5 Hz; 6- H_2), 1.60, 2.18, 2.45, 2.65 (ABCD-Spektrum, J_{AB} = 14, J_{AC} = 13, J_{AD} = 6.5, J_{BC} = 5.5, J_{BD} = 1.5, J_{CD} = 16 Hz; 9-, 10- H_2), 1.73, 2.54 (AB-Spektrum, J = 14 Hz, A-Teil als dd, J = 9 und 7 Hz, B-Teil als dd, J = 6 und 4 Hz; 7- H_2), 2.08 (s; 2-H), 3.31, 3.85 (AB-Spektrum, J = 11 Hz, A-Teil als dd, J = 11 und 3.5 Hz, B-Teil als dd, J = 5 und 4 Hz; CH_2O), 7.05, 7.79 (2 dd, J = 7.5 und 1 Hz; 2 *o*-H), 7.15, 7.26 (2 ddd, J = 7.5 und 7.5 und 1 Hz; 2H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 22.1, 22.8, 26.7, 28.5 (4 t; C-6, -7, -9, -10), 24.0 (s; C-8), 30.9 (d; C-2), 62.6 (s; C-1), 64.3 (t; C-5), 168.2 (s; CO); *t*BuO: 28.6 (q), 80.6 (s); Ar-C: 125.5, 126.4, 126.7, 128.6 (4 d), 133.3, 138.3 (2 s). — MS: m/z = 300 (M^+ , 2%), 244 ($\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$, 24), 216 (32), 185 (38), 184 (100), 128 (32), 57 (67).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (300.4) Ber. C 75.97 H 8.05 Gef. C 76.38 H 7.99

Der Säureteil wird mit CH_2N_2 verestert. Das ^1H -NMR zeigt ein nicht identifizierbares Gemisch.

Methode A: Aus 70 mg (0.27 mmol) **24** werden nach 15 min bei 0°C und 15 min bei 20°C 50 mg Neutralteil und 30 mg Säureteil erhalten. FSC des Neutralteils ergibt 31 mg Edukt **24** als 1. Fraktion und 17 mg (19%) *endo-7-Chlor-6-(3-hydroxypropyl)-benzof[b]bicyclo[4.1.0]heptan-exo-7-carbonsäure-tert-butylester* (**33**) als 2. Fraktion. — IR: 3620, 3500 (OH), 1720 cm^{-1} (CO_2R). — ^1H -NMR: δ = 1.49 (s; OH), 1.51 (s; *t*Bu), 1.61–1.82 (m; 6- CH_2CH_2), 2.07, 2.16, 2.65, 2.76 (ABCD-Spektrum, J_{AB} = 14, J_{AC} = 4, J_{AD} = 6, J_{BC} = 8.5, J_{BD} = 11, J_{CD} = 16 Hz; 5-, 4- H_2), 2.83 (s; 1-H), 3.61 (t; J = 6 Hz; CH_2OH), 7.07, 7.22 (2 dd, J = 8 und 2 Hz; 2 *o*-H), 7.15, 7.16 (2 ddd, J = 8 und 8 und 2 Hz; 2H-Ar). — ^{13}C -NMR: δ = 24.8 (t; C-5), 27.8 (t; C-4), 31.7 (d; C-1), 33.5 (s; C-6), 58.0 (s; C-7), 167.8 (s; CO); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: 29.4, 31.0, 62.8 (3 t); *Or*Bu: 27.9 (q), 82.8 (s); Ar-C: 126.2, 127.0, 127.9, 130.3 (4 d), 131.3, 137.7 (2 s). — MS-Cl: m/z = 336, 338 (M^+ , 96%), 300 ($\text{M} - \text{HCl}$, 100), 245 (10).

Der Säureteil ergibt nach Versetzen mit CH_2N_2 -Lösung und FSC: 18 mg (23%) *endo-7-Chlor-6-(3-hydroxypropyl)benzof[b]bicyclo[4.1.0]heptan-exo-7-carbonsäure-methylester* (**32**). — IR: 3650, 3500 (OH), 1730 cm^{-1} (CO_2R). — ^1H -NMR: δ = 1.55, 1.77 (2 mc; 6- $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{OH}$), 2.12, 2.20, 2.68, 2.80 (ABCD-Spektrum, J_{AB} = 15, J_{AC} = J_{BD} = 6,

$J_{AD} = 4$, $J_{BC} = 11$, $J_{CD} = 16$ Hz; 5-, 4- H_2), 2.96 (s; 1-H), 3.63 (t; $J = 6$ Hz; CH_2OH), 3.84 (s; OMe), 7.10, 7.23 (2 dd, $J = 8$ und 2 Hz; 2 o-H), 7.16, 7.17 (2 ddd, $J = 8$ und 8 und 2 Hz; 2 Ar-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 24.8$ (t; C-5), 27.7 (t; C-4), 32.6 (d; C-1), 34.3 (s; C-6), 53.3 (q; OMe), 56.8 (s; C-7), 169.5 (s; CO); $CH_2CH_2CH_2OH$: 29.2, 30.8, 62.5 (3 t); Ar-C: 126.3, 127.2, 127.9, 130.3 (4 d), 130.8, 137.6 (2 s). — MS-Cl: $m/z = 295$, 297 ($M^+ + 1$, 5%), 277 (5), 259 (7), 227 (4), 187 (10), 101 (100).

$C_{16}H_{19}ClO_3$ (294.8) Ber. C 65.19 H 6.50 Gef. C 65.33 H 6.46

LiAlH₄-Reduktion von 26a, b zu 27a, b: Aus 16 mg (0.05 mmol) **26a, b** werden mit LiAlH₄ in Ether (30 min unter Rückfluß) nach üblicher Aufarbeitung 12 mg leicht verunreinigtes 1-tert-Butoxy-6-ethenylbenzo[*b*]bicyclo[4.1.0]heptan-endo-7-methanol (**27a**) erhalten. IR: 3620, 3400 cm^{-1} (OH). — **27b** ist im 1H -NMR nur noch an den Signalen bei $\delta = 1.21$ (s; *t*Bu) und 6.27 (dd, $J = 17$ und 10 Hz; $CH=CH_2$) erkennbar. — 1H -NMR: **27a**: $\delta = 1.12$ (s; *t*Bu), 1.68 (dd, $J = 8$ und 7 Hz; 7-H), 2.43, 2.45, 2.58, 2.90 (ABCD-Spektrum, $J_{AB} = J_{CD} = 15$, $J_{AC} = J_{BD} = 5$, $J_{AD} = 3$, $J_{BC} = 14$ Hz; 5-, 4- H_2), 3.08, 3.39 (AB-Spektrum, $J = 12$ Hz, A-Teil als d, $J = 8$, B-Teil als d, $J = 7$ Hz; CH_2OH), 5.20 (d, $J = 11$ Hz), 5.24 (d, $J = 17.5$ Hz), 5.96 (dd, $J = 17.5$ und 11 Hz; $CH=CH_2$), 7.05, 7.56 (2 dd, $J = 8$ und 2 Hz; 2 o-H), 7.13, 7.20 (2 ddd, $J = 8$ und 8 und 2 Hz; 2 Ar-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 23.7$ (t; C-5), 27.4 (t; C-4), 34.2 (s; C-6), 41.4 (d; C-7), 59.6 (t; CH_2OH), 67.4 (s; C-1); *Or*Bu: 29.9 (q), 80.4 (s); Ar-C: 126.1, 127.1, 128.1, 130.2 (4 d), 128.2, 135.4 (2 s); $CH=CH_2$: 110.5 (t), 143.3 (d). — MS: kein M^+ , 216 ($M - C_4H_8$, 26%), 185 (100), 129 (30), 118 (40), 91 (44), 90 (35), 71 (44), 57 (84).

LiAlH₄-Reduktion von 23 bzw. 29 zu 30: Aus 30 mg (0.12 mmol) **23** werden mit LiAlH₄ in Ether bei 20°C nach üblicher Aufarbeitung 25 mg (82%) *endo*-7-Chlor-6-(2-hydroxyethyl)benzo[*b*]bicyclo[4.1.0]heptan-*exo*-7-methanol (**30**) erhalten. — Schmp. 129–130°C. — IR: 3640, 3440 cm^{-1} (OH). — 1H -NMR [$[D_6]DMSO$]: $\delta = 1.83$ [2.00] (s; 1-H), 1.79, 2.15, 3.86, 4.06 [1.72, 1.89, 3.58, 3.65] (ABXY-Spektrum, $J_{AB} = 15$, $J_{AX} = 4.5$, $J_{AY} = J_{XY} = 10.5$, $J_{BX} = J_{BY} = 3.5$ Hz; CH_2CH_2OH ; [$J_{XY,OH} = 4.5$]), 2.05, 2.17, 2.74, 2.76 [1.91, 2.01, 2.56, 2.69] (ABCD-Spektrum, $J_{AB} = 15$, $J_{AC} = J_{AD} = 5.5$, $J_{BC} = 6$; $J_{BD} = 8$, $J_{CD} = 16$ Hz; 5-, 4- H_2), 3.88, 4.18 [3.78, 3.86] (AB-Spektrum, $J = 13$ Hz; 7- CH_2OH ; [$J_{A,OH} = 5$, $J_{B,OH} = 6.5$ Hz]), [4.78 (t, $J = 4.5$; OH), 5.29 (dd, $J = 6.5$ und 5 Hz; OH)], 7.10–7.20 [7.05–7.16] (m; 4 Ar-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 24.7$ (t; C-5), 27.6 (t; C-4), 28.1 (s; C-6), 29.1 (d; C-1), 37.5, 58.9 (2 t; 6- CH_2CH_2OH), 63.6 (s; C-7), 68.1 (t; 7- CH_2OH); Ar-C: 126.1, 126.7, 128.0, 130.1 (4 d), 131.8, 137.6 (2 s). — MS-Cl: kein M^+ , 235, 237 ($M - OH$, 4%), 217, 219 ($M - OH - H_2O$, 6), 201 (100), 199 (36), 183 (28), 181 (40).

$C_{14}H_{17}ClO_2$ (252.7) Ber. C 66.53 H 6.78 Gef. C 66.49 H 6.66

Ebenso werden aus 6 mg **29** 3 mg **30** erhalten (1H -NMR übereinstimmend).

Verhalten von 34 in $CDCl_3$: Eine 1H -NMR-Probe von **34** (ca. 10 mg) in 0.5 ml $CDCl_3$ wurde nach 3 Wochen erneut vermessen. Neben Signalen des Edukts sowie einigen kleineren, nicht näher definierbaren Signalen sind für die Hauptkomponente (ca. 80%), vermutlich 3,4-Dihydrospiro[naphthalin-2(1*H*),4'-oxepan]-1,2'-dion (**35**), klar erkennbar: $\delta = 1.65$ –1.85 (m; 5', 6'- H_2), 2.09, 2.40, 2.93, 3.08 (ABCD-Spektrum, $J_{AB} = 14$, $J_{AC} = J_{AD} = J_{BC} = 5$, $J_{BD} = 10$, $J_{CD} = 17$ Hz; 3-, 4- H_2), 2.47, 2.78 (AB-Spektrum, $J = 15$ Hz; 3'- H_2), 3.60 (t, br., $J = 6$ Hz; 7'- H_2), 7.22 (d, br., $J = 7.5$ Hz; 5-H), 7.31 (dd, br., $J = 7.5$ und 7.5 Hz; 7-H), 7.46 (ddd, $J = 7.5$ und 7.5 und 1 Hz; 6-H), 8.04 (dd, $J = 7.5$ und 1 Hz; 8-H).

LiAlH₄-Reduktion von 34: Aus 6 mg (0.02 mmol) **34** werden mit LiAlH₄ in Ether (1 h bei 20°C) nach üblicher Aufarbeitung 6 mg eines Rohprodukts erhalten, das nach 1H -NMR ca. 20% 1-tert-Butoxy-6-(3-hydroxypropyl)benzo[*b*]bicyclo[4.1.0]heptan-endo-7-methanol (**36**)

enthält. — $^1\text{H-NMR}$ (aus dem Gemisch mit **37**): $\delta = 1.18$ (s; $t\text{BuO}$), 3.28, 3.51 (AB-Spektrum, $J = 11$ Hz, A-Teil als d, $J = 8$, B-Teil als d, $J = 7$ Hz; $7\text{-CH}_2\text{OH}$), 3.70 (t; $J = 6$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Reinigung an einer SEP-PAK-Florisil®-Kartusche (Fa. Waters) mit PE/Ether (1:1) ergibt 3 mg *Benzo[*i*]-2-oxatricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan-syn-11-methanol* (**37**). — $^1\text{H-NMR}$ (Zuordnung durch vollständige Spinentkopplung): $\delta = 1.25$ (s; OH), 1.60, 1.75 (2 mc; 4-H_2), 1.67 (dd, $J = 8.5$ und 6 Hz; 11-H), 1.55, 2.11, 2.49, 2.63 (ABCD-Spektrum, $J_{AB} = 13$, $J_{AC} = 14$, $J_{AD} = 5.5$, $J_{BC} = 6$, $J_{BD} = 2$, $J_{CD} = 16$ Hz; $7\text{-}, 8\text{-H}_2$), 1.80, 2.05 (AB-Spektrum, $J = 14$ Hz, A-Teil als dd, $J = 8$ und 8 Hz, B-Teil als dd, $J = 6.5$ und 4.5 Hz; 5-H_2), 3.35, 3.83 (AB-Spektrum, $J = 10.5$ Hz, A-Teil als dd, $J = 10$ und 4 Hz, B-Teil als dd, $J = 5$ und 4 Hz; 3-H_2), 3.92, 4.08 (AB-Spektrum, $J = 11.5$ Hz, A-Teil als d, $J = 6$ Hz, B-Teil als d, $J = 8.5$ Hz; $11\text{-CH}_2\text{OH}$), 7.05, 7.70 (2 dd, $J = 7$ und 1 Hz; 2-o-H), 7.12, 7.24 (2 ddd, $J = 7$ und 7 und 1 Hz; 2 Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.4$, 22.6 (2 t; C-5, -7), 25.9 (s; C-6), 26.6 (t; C-8), 28.1 (t; C-4), 29.0 (d; C-11), 59.3 (t; $11\text{-CH}_2\text{OH}$), 63.4 [t; C-3 und s (unsicher); C-1]; Ar-C: 124.3 , 125.5 , 126.2 , 128.2 (4 d), 133.0 , 138.8 (2 s). — MS-Cl: $m/z = 231$ ($\text{M}^+ + 1$, 18%), 213 ($231 - \text{H}_2\text{O}$, 100), 186 (2).

CAS-Registry-Nummern

1: 77301-67-8 / 3: 100046-52-4 / 4: 100046-54-6 / 5: 100046-55-7 / 6: 77301-69-0 / 8: 100046-53-5 / 10 (Isomeres 1): 100163-46-0 / 10 (Isomeres 2): 100163-47-1 / 11: 100046-56-8 / 12: 100046-57-9 / 13: 100046-58-0 / 14: 100046-59-1 / 15: 63625-94-5 / 16: 63626-01-7 / 17: 41059-40-9 / 18: 100046-60-4 / 19 (Isomeres 1): 100046-61-5 / 19 (Isomeres 2): 100163-48-2 / 20 (Isomeres 1): 100046-62-6 / 20 (Isomeres 2): 100163-49-3 / 21 (Isomeres 1): 100046-63-7 / 21 (Isomeres 2): 100163-50-6 / 22: 100046-64-8 / 23: 100046-65-9 / 24: 100046-66-0 / 25a: 100046-67-1 / 25b: 100163-51-7 / 26a: 100046-68-2 / 26b: 100163-52-8 / 27a: 100046-73-9 / 27b: 100163-53-9 / 29: 100046-69-3 / 30: 100046-74-0 / 32: 100046-72-8 / 33: 100046-71-7 / 34: 100046-70-6 / 35: 100046-75-1 / 36: 100046-76-2 / 37: 100082-86-8 / Zimtalkohol: 104-54-1

- ¹⁾ L. Hülskämper und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **114**, 746 (1981).
- ²⁾ G. Frenking, L. Hülskämper und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **115**, 2826 (1982).
- ³⁾ R. A. Olofson und C. M. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. **95**, 582 (1973).
- ⁴⁾ L. Hülskämper und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **117**, 3497 (1984); Bei der Darstellung einer analogen Verbindung wurde hier im experimentellen Teil die Zugabe von CO_2 zwar in der Überschrift erwähnt, im Text aber versehentlich nicht beschrieben.
- ⁵⁾ Md. A. Hashem und P. Weyerstahl, Tetrahedron **40**, 2003 (1984).
- ⁶⁾ Org. Synth., Bd. III, S. 300, J. Wiley, New York, 1967.
- ⁷⁾ T. H. Smith, A. N. Fujiwara, W. W. Lee, H. Y. Wu und D. W. Henry, J. Org. Chem. **42**, 3653 (1977).
- ⁸⁾ ^{8a)} T. Nakabayashi, Nippon Kagaku Zasshi **81**, 121 (1960) [Chem. Abstr. **56**, 1405 d (1962)]. — ^{8b)} S. K. Dasgupta und A. S. Sarma, Tetrahedron **29**, 309 (1973).
- ⁹⁾ T. Mukaiyama, M. Usui und K. Saigo, Chem. Lett. **1976**, 49.
- ¹⁰⁾ Optimale Bedingungen sind gegeben bei möglichst raschem Arbeiten mit $\text{KO}t\text{Bu}$ aus einer frisch geöffneten Packung handelsüblicher Qualität. Reactival heißt eine konische Ampulle, käuflich bei Macherey-Nagel, D-5160 Düren.
- ¹¹⁾ Umetherungen sind relativ seltene Reaktionen, wenn man von der Hg-Salz katalysierten Umetherung der Enoether absieht. Ein Beispiel für eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Umetherung mit Methylat bei Pyridin-Ethern findet sich bei J. A. Zoltewicz und A. A. Sale, J. Org. Chem. **35**, 3462 (1970). Für den hier beschriebenen Spezialfall, bei dem zweifellos die sterische Situation die entscheidende Rolle spielt, haben wir in der Literatur keine Analogien gefunden.

[240/85]