

# Synthese und Solvolyse von 2-Cycloalkin-1-ylmethyl-sulfonaten mittlerer Ringgröße

Michael Hanack\* und Andreas E. F. Wächtler

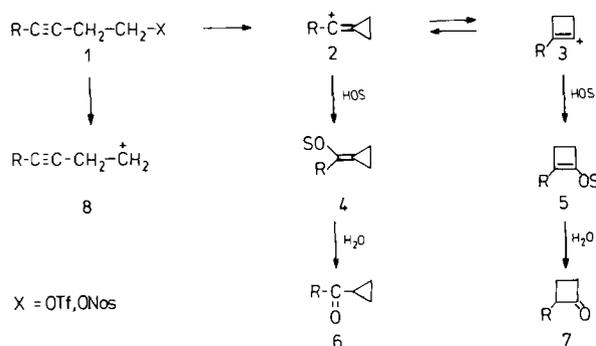
Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 20. November 1986

Zur Untersuchung der Solvolysereaktionen der 2-Cycloalkin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonate **9a, b** wurden zunächst die 2-Cycloalkin-1-ylmethanole **17a, b** synthetisiert. Nachdem es gelungen war durch Oxidation der cyclischen Allene **12a, b** mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  die Propargylacetate **13a, b** und daraus die entsprechenden Propargylbromide **16a, b** im präparativen Maßstab zu gewinnen, wurden diese mit Zink und Formaldehyd in die Alkohole **17a, b** übergeführt. Die Solvolysen von **9a, b** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Ionisierungsstärke verlaufen ausschließlich unter Beteiligung der Dreifachbindung. 2-Cyclononin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat (**9a**) reagiert zum Cyclopropylidenmethyl-Kation **21a**, das anschließend zu dem sekundären, ringerweiterten cyclischen Homopropargyl-Kation **22a** und zum 2,3-überbrückten Cyclobutenyl-Kation **25a** umlagert, aus denen die Substitutionsprodukte **23a** und **26a** bzw. **24a** und **28a** erhalten werden. Bei der Solvolyse von 2-Cyclodecin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat (**9b**) wurde über das cyclische Homopropargyl-Kation **22b** ausschließlich der entsprechende Homopropargylalkohol **23b** erhalten.

Homopropargylverbindungen **1** mit guten Abgangsgruppen X solvolysieren in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Trifluorethanol, Trifluoressigsäure) unter Beteiligung der Dreifachbindung ( $k_A$ -Prozeß). Als reaktive Zwischenstufen bilden sich dabei die Vinylkationen **2** und **3**, die mit Wasser entweder direkt oder nach Hydrolyse der entsprechenden Enolether bzw. Ester **4** und **5** zu den Cyclopropylketonen **6** und den Cyclobutanonen **7** reagieren<sup>1,2)</sup> (Schema 1).

Schema 1



In Konkurrenz zur Homopropargylumlagerung steht die direkte nucleophile Substitution ( $k_s$ -Prozeß) von X in **1**, die aber durch Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke und geringer Nucleophilie [Ameisensäure, (wäßriges) Trifluorethanol, Trifluoressigsäure] sowie durch die Verwendung guter

## Synthesis and Solvolysis of Medium Ring 2-Cycloalkyn-1-ylmethyl Sulfonates

The 2-cycloalkyn-1-ylmethanols **17a, b** were synthesized to study the solvolysis behavior of their 4-nitrobenzenesulfonic esters **9a** and **9b**. After having been succeeded in preparing the propargyl acetates **13a, b** by oxidation of the cyclic allenes **12a, b** with  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  and subsequently the propargyl bromides **16a, b** in preparative scale, the latter were converted to the alcohols **17a, b** with zinc and formaldehyde. The solvolyses of **9a, b** in solvents of varying ionizing power proceed exclusively with participation of the triple bond. 2-Cyclononyn-1-ylmethyl 4-nitrobenzenesulfonate (**9a**) reacts to give the cyclopropylidenemethyl cation **21a**, which rearranges subsequently to the secondary, ring enlarged cyclic homopropargyl cation **22a** and to the 2,3-bridged cyclobutenyl cation **25a**, from which the substitution products **23a** and **26a** as well as **24a** and **28a** are obtained. The corresponding homopropargyl alcohol **23b** was obtained exclusively from the solvolysis of 2-cyclodecyn-1-ylmethyl 4-nitrobenzenesulfonate (**9b**) via the cyclic homopropargyl cation **22b**.

Abgangsgruppen X [Tosylate, 4-Nitrobenzolsulfonate (Nosylate), Trifluormethansulfonate (Triflate)] in den Hintergrund gedrängt werden kann.

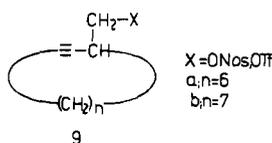
Von den bei der Homopropargylumlagerung auftretenden Vinylkationen **2** und **3** ist nach *ab initio*-Berechnungen das unsubstituierte Cyclobutenyl-Kation **3** ( $\text{R} = \text{H}$ ) etwa 8 kcal/mol stabiler als das isomere Cyclopropylidenmethyl-Kation **2** ( $\text{R} = \text{H}$ )<sup>3)</sup>. Die Untersuchung der entsprechenden Ionen in der Gasphase durch Stoßaktivierungsmassenspektroskopie liefert eine experimentelle Bestätigung dieser Berechnungen<sup>4)</sup>. Die Messung von <sup>14</sup>C- und Deuterium-Isotopeneffekten bei der Solvolyse von 3-Pentyn-1-yl-triflat (**1**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{OTf}$ ) zeigte<sup>5)</sup>, daß die Bildung der Kationen **2** und **3** über einen  $\text{S}_\text{N}2$ -artigen, nichtlinearen Übergangszustand verläuft.

Elektronenliefernde Substituenten R stabilisieren das Cyclopropylidenmethyl-Kation **2** stärker als das Cyclobutenyl-Kation **3**<sup>6)</sup>. Als Folge davon kann das Cyclopropylidenmethyl-Kation **2** durch geeignete Substituenten stabiler als das Cyclobutenyl-Kation **3** werden<sup>5,7)</sup>. Damit bestimmt bei der Homopropargylumlagerung der Substituent R in **1** das Produktverhältnis von Cyclobutanonen zu Cyclopropylketonen<sup>7)</sup>. Ist  $\text{R} = \text{H}$  oder Alkyl, dann überwiegen Cyclobutanone **7**, während man bei  $\text{R} = \text{Aryl}$  oder Cyclopropyl wegen der stabilisierenden Wirkung dieser Substituenten auf das Cyclopropylidenmethyl-Kation **2**<sup>8,9)</sup> hauptsächlich Cyclopropylketone **6** erhält.

Sekundäre Homopropargylverbindungen reagieren nach dem gleichen Mechanismus wie primäre, zeigen aber eine etwas geringere Umlagerungstendenz<sup>10,11,12)</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese und Solvolyse der bisher noch unbekanntenen cyclischen Homopropargylsul-

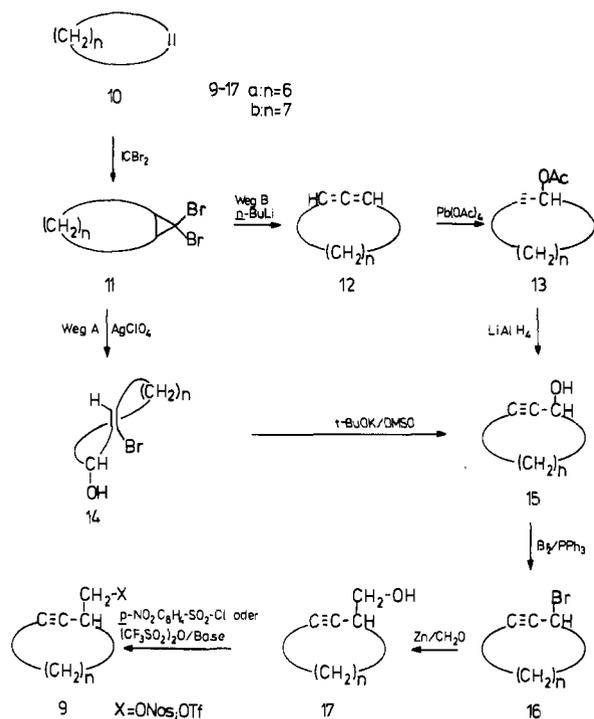
fonate **9** (X = ONos, OTf), bei denen die Dreifachbindung Teil eines Neun- bzw. Zehnrings ist.



### Synthese der Ausgangsprodukte

Für die Synthese der 2-Cycloalkin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonate **9** (X = ONos) kommt den cyclischen Propargylalkoholen **15** eine Schlüsselstellung zu (Schema 2).

Schema 2



2-Cycloalkin-1-ole **15** können durch Dehydrohalogenierung aus *trans*-2-Brom-2-cycloalken-1-olen **14** bzw. aus deren THP-Ethern gewonnen werden (Schema 2, Weg A)<sup>13</sup>. Dieser Syntheseweg ist jedoch für präparative Zwecke ungeeignet. Zum einen benötigt man zur Herstellung der *trans*-2-Brom-2-cycloalken-1-ole **14** aus den Dibromcarbenaddukten **11** große Mengen des teuren Silberperchlorats, zum anderen verläuft die Reaktion beim Zehnring nicht mehr stereospezifisch, so daß in diesem Fall eine aufwendige Trennung des *cis/trans*-Isomerengemisches erforderlich wird. Die Cycloalkinole **15** sind weiterhin unter den zur Dehydrohalogenierung notwendigen stark basischen Bedingungen nicht stabil. Man muß daher die Eliminierungsreaktion bereits nach wenigen Sekunden Reaktionszeit durch Zugabe von Säure abbrechen<sup>13</sup>. Der geringe Spielraum für die Wahl der optimalen Reaktionszeit vermindert die Reproduzierbarkeit der Synthese.

Als brauchbaren alternativen Weg zur Darstellung der Cycloalkinole **15** (Schema 2, Weg B) haben wir die Oxida-

tion cyclischer Allene **12** mit Bleitetraacetat zu den 2-Cycloalkin-1-yl-acetaten **13** verwendet<sup>14</sup>. Die Reaktion wird in ethanolfreiem Chloroform durchgeführt, wobei das entstehende Blei(II)-acetat ausfällt und leicht abgetrennt werden kann.

1,2-Cyclononadien (**12a**) ist aus Cycloocten (**10a**) durch phasentransferkatalysierte Cyclopropanierung mit Bromoform und Natronlauge<sup>15</sup> und sich anschließende Umsetzung des dabei entstandenen Dibromcarbenadduktes **11a** mit *n*-Butyllithium leicht zugänglich<sup>16</sup>.

Reduziert man Cyclononadien (**12a**) mit Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>17</sup>, erhält man Cyclononen (**10b**), das als Ausgangsprodukt für die Synthese des homologen Cyclodecadiens (**12b**) auf dem in Schema 2 angegebenen Weg dient.

Die Acetoxygruppe in **13** läßt sich mit LiAlH<sub>4</sub> bei -30°C reaktiv spalten, ohne daß dabei die Dreifachbindung angegriffen wird. Anschließend werden die so erhaltenen Propargylalkohole **15a** und **15b** mit Brom und Triphenylphosphan in die Bromide **16** übergeführt<sup>18,19</sup>.

Für die Umsetzung von Propargylbromiden zu den entsprechenden Homopropargylalkoholen setzt man mit Vorteil Zinkverbindungen ein, die man unter Reformatzky-Bedingungen, d. h. in Gegenwart einer Carbonylkomponente in situ erzeugt.

Nach anfänglich erfolglosen Versuchen mit Magnesium wird bei dem Propargylsystem **16** zur Einführung der Hydroxymethylgruppe amalgamiertes Zink und Formaldehyd verwendet. Es entstehen die 2-Cycloalkin-1-ylmethanole **17** frei von isomeren Allenen.

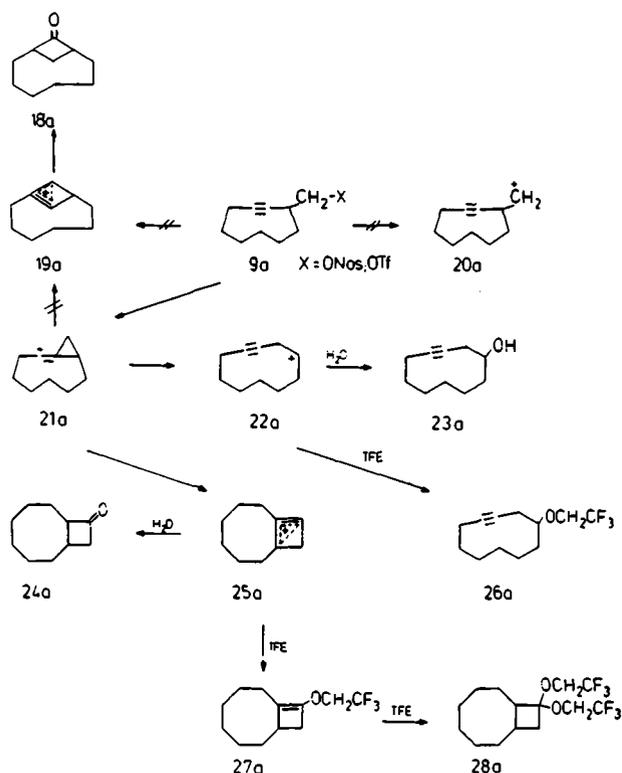
### Solvolyseergebnisse und Diskussion

Die aus den 2-Cycloalkin-1-ylmethanolen **17** nach Standardmethoden erhaltenen Sulfonate **9** (X = ONos, OTf) solvolytisieren in Ameisensäure, Trifluorethanol und 80proz. wäßrigem Trifluorethanol ausschließlich unter Beteiligung der Dreifachbindung. Substitutionsprodukte, die sich z. B. von **20a** ableiten, werden nicht gefunden.

Bei der Solvolyse des 2-Cyclononin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonats (**9a**, X = ONos) in 80proz. wäßrigem Trifluorethanol wird das nach der Homopropargylumlagerung zu erwartende Cyclobutenyl-Kation **19a** bzw. das als Folgeprodukt entstehende Cyclobutanon **18a** nicht gefunden. Es entstehen die Umlagerungsprodukte **23a** und **26a** bzw. **24a**. Diese leiten sich vom Homopropargyl-Kation **22a** und vom Cyclobutenyl-Kation **25a** durch Reaktion mit dem Lösungsmittel ab. In absol. Trifluorethanol wird nur der Homopropargylether **26a** und das bicyclische Acetal **28a** erhalten. **28a** entsteht aus dem Enoether **27a**, der unter Addition eines weiteren Moleküls Trifluorethanol zum Acetal **28a** reagiert<sup>20</sup>.

Die Solvolyse des Triflates **9a** (X = OTf) in 80proz. wäßrigem TFE mit BaCO<sub>3</sub> als Puffer bestätigt die bei dem Notsylat **9a** (X = ONos) gefundenen und in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse. Für die Solvolyse von **9a** ergibt sich damit der in Schema 3 angegebene Reaktionsweg: Als erste reaktive Zwischenstufe bildet sich durch Homopropargylumlagerung das Cyclopropylidenmethyl-Kation **21a**. Dieses

Schema 3



Tab. 1. Solvolyseprodukte (in %) von 9a und 9b

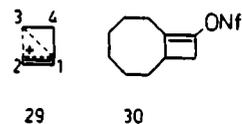
Ausgangsprodukte und Solvolysebedingungen	Produkte				
	24a	23a	23b	26a	28a
9a (X = ONos): 80% TFE/H <sub>2</sub> O, Pyridin, 100°C, 3d	20	57	-	15	-
9a (X = ONos): 100% TFE, Pyridin, 100°C, 5d	-	-	-	59	37
9a (X = OTf): 80% TFE/H <sub>2</sub> O, BaCO <sub>3</sub> , 120°C, 3d	18	48	-	20	-
9a (X = ONos): HCO <sub>2</sub> H/HCO <sub>2</sub> Na, 40°C	16	73*	-	-	-
9b (X = ONos): HCO <sub>2</sub> H/HCO <sub>2</sub> Na, 40°C	-	-	100*	-	-

\* Nach Verseifen mit KOH C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

nimmt für die darauffolgenden Umlagerungsreaktionen eine zentrale Stellung ein, da von ihm mehrere Reaktionswege ausgehen, die über Carbenium-Ionen unterschiedlicher Energie zu den Produkten führen: Aus 21a entsteht neben dem Homopropargyl-Kation 22a nur das 2,3-disubstituierte Cyclobutenyl-Kation 25a, jedoch nicht das dazu isomere 2,4-überbrückte Kation 19a. Dies ist auf die besonderen elektronischen Verhältnisse im 1-Cyclobuten-1-yl-Kation zurückzuführen. Die positive Ladung ist aufgrund der nicht-klassischen Struktur von 1-Cyclobuten-1-yl-Kationen, die in der Formelschreibweise 29 zum Ausdruck kommen soll, über die Kohlenstoffatome 1, 2 und 3 delocalisiert<sup>3,6)</sup>.

Elektronenliefernde Alkylsubstituenten in 2- und 3-Stellung können die positive Ladung stabilisieren, während sie

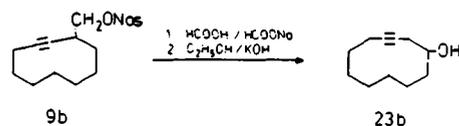
in 4-Stellung dazu nicht in der Lage sind<sup>21)</sup>. Als 2,3-disubstituiertes System ist damit das Cyclobutenyl-Kation 25a stabiler als 19a.



Die gleichen Substituenteneffekte bestimmen auch die Produktbildung bei der Solvolyse bereits früher von uns untersuchter analoger offenkettiger Homopropargylsysteme und von 2,3- und 2,4-Dimethyl-1-cyclobuten-1-yl-nonaflaten<sup>21)</sup>. In Übereinstimmung mit dem Reaktionsweg in Schema 3 entstehen bei der Solvolyse des Nonaflates 30 in 80proz. Trifluorethanol nur die Produkte 23a und 26a bzw. 24a und 27a<sup>21)</sup>.

Vergleicht man die Stabilitäten der beiden konkurrierenden Kationen 22a und 25a, so muß man sterische Faktoren berücksichtigen: Pitzer-Spannung und transannuläre Wechselwirkungen im an-kondensierten Ringteil des bicyclischen Cyclobutenyl-Kations 25a begünstigen das sekundäre Homopropargyl-Kation 22a. Im Vergleich zu gesättigten mittleren Ringen sind in 22a die genannten Wechselwirkungen durch die Dreifachbindung vermindert, die Ringspannung durch die lineare Geometrie der beiden sp-hybridisierten Atome aber vom Zehning an nicht erhöht.

Auf die Solvolyse des homologen 2-Cyclodecin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonates (9b) wirkt sich das so aus, daß ausschließlich 3-Cycloundecin-1-ol (23b), aber kein Cyclobutanon entsteht (Tab. 1). Ausgehend von 9 ergibt sich damit für die Homopropargylumlagerung eine präparative Anwendung für die Darstellung der bisher unbekanntenen Alkohole 23.



### Strukturaufklärung der Solvolyseprodukte

Zur Bestimmung der Struktur des Cyclobutanons 24a (*cis/trans*-Isomerengemisch) diente eine unabhängige Synthese<sup>22)</sup> und der direkte Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten sowie der IR- und der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Ein chemischer Beweis für die Zuordnung des Trifluorethyl-acetals 28a (*cis/trans*-Isomerengemisch) ist die Acetalspaltung mit wäßriger Salzsäure zum Cyclobutanon 24a, die gaschromatographisch verfolgt werden konnte.

Die erstmals isolierten cyclischen Homopropargylalkohole 23a und 23b wurden durch ihre <sup>13</sup>C-NMR-Spektren identifiziert. *J*-modulierte Spin-Echo- bzw. off-resonance-Spektren zeigen, daß es sich bei den Solvolyseprodukten 23a und 23b um sekundäre, cyclische Alkohole mit einer Dreifachbindung im Ring handelt. Geklärt werden mußte die Lage der Hydroxylgruppe zur Dreifachbindung. Dies gelang beim 3-Cyclodecin-1-ol (23a), da der isomere Propargylalkohol 15b zur Verfügung stand.

Die Auswirkungen einer propargylständigen OH-Gruppe auf die chemische Verschiebung der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome einer Dreifachbindung sind bei offenkettigen Propargylalkoholen untersucht worden<sup>23)</sup>. Dabei werden sowohl das β- als auch das γ-C-

Atom der Dreifachbindung nach tiefem Feld verschoben. Das ist insofern bemerkenswert, als der  $\gamma_{\text{OH}}$ -Effekt im ungesättigten Propargylsystem durch die  $\pi$ -Bindung übertragen wird und entschirmend wirkt, während der  $\gamma_{\text{OH}}$ -Effekt im gesättigten System als Folge einer sterisch bedingten Wechselwirkung durch den Raum eine Abschirmung hervorruft.

Im 2-Cyclodecin-1-ol (**15b**) sind beide Resonanzen der Acetylen-Gruppe tieffeldverschoben [87.5 und 84.3 ppm gegenüber 83 ppm im Cyclodecin<sup>24)</sup>] (Tab. 2).

Tab. 2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Cycloalkinole **15a**, **15b**, **23a** und **23b** [in CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm, bezogen auf TMS (breitbandentkoppelt)]

91.8	87.5	85.6	83.2
87.9 $\beta, \gamma$	84.3 $\beta, \gamma$	79.9 $\gamma, \delta$	77.3 $\gamma, \delta$
62.6 $\alpha$	62.0 $\alpha$	69.2 $\alpha$	69.8 $\alpha$
37.4 $\beta'$	34.2 $\beta'$	36.7 $\beta'$	35.9 $\beta'$
29.6	25.9	27.5 ( $\beta$ )	27.8 ( $\beta$ )
26.5	25.2	26.7	25.7
25.3	25.0	25.9	25.4
21.3	23.9	24.3	25.0
18.8 $\delta$	21.6	22.9	24.1
	18.4 $\delta$	18.3 $\epsilon$	23.5
			18.5 $\epsilon$

Im 2-Cyclononin-1-ol (**15a**) wird mit 91.8 bzw. 87.9 ppm gegenüber dem unsubstituierten Cyclononin (87.5 ppm)<sup>25)</sup> ein ähnlicher Effekt beobachtet, doch ist die Verschiebung des einen sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms wahrscheinlich wegen der Ringspannung nur gering. Im Gegensatz dazu erfolgt bei dem cyclischen Homopropargylalkohol **23a**, verglichen mit Cyclodecin, die Verschiebung des einen acetylenischen Kohlenstoffatoms (85.6 ppm) nach tiefem und die des anderen (79.9) nach hohem Feld. Das unterschiedliche Substitutionsmuster von **23a** und **15b** erkennt man auch an der Resonanzlage des Kohlenstoffatoms, an dem sich die Hydroxylgruppe befindet. Die Dreifachbindung bewirkt an den direkt gebundenen Kohlenstoffatomen eine diamagnetische Verschiebung, so daß z. B. die Signale der propargylständigen Methylengruppen bei den bisher untersuchten Cycloalkinen im Bereich zwischen 18 und 19 ppm erscheinen. Entsprechend findet man das Signal des OH-substituierten C-Atoms im Propargylalkohol **15b** bei 62.0 ppm und im Homopropargylalkohol **23a** bei 69.2 ppm. Das  $\beta$ -C-Atom in **23a** erfährt durch die Dreifachbindung eine Hochfeldverschiebung und durch die OH-Gruppe eine Tieffeldverschiebung. Beide Effekte heben sich in etwa gegenseitig auf und dieses Kohlenstoffatom erscheint bei ähnlichem Feld wie die restlichen Methylengruppen, während das  $\beta'$ -C-Atom (36.7 ppm) deutlich von diesen abgesetzt ist. Wenn die OH-Gruppe also nicht in Propargyl- oder Homopropargylstellung steht, sollte man zwei C-Atome finden, die etwa um 10 ppm gegenüber den normalen Ringmethylengruppen nach tiefem Feld verschoben sind. Der homologe Alkohol **15b** besitzt entsprechende <sup>13</sup>C-NMR-, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren wie **15a**. Ebenso kann man durch Vergleich mit **15a** die Struktur des Trifluorethyl-ethers **26a** zuordnen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeines: Geräte und Arbeitsbedingungen wie in Lit.<sup>8,9,21)</sup>

**2-Cyclononin-1-yl-acetat (13a)**: Zu einer Lösung von 55.8 g (0.45 mol) 1,2-Cyclononadien<sup>17)</sup> in 200 ml absol. Chloroform wird in der Siedehitze eine Lösung von 213 g (0.48 mol) Bleitetraacetat in etwa 1 l Chloroform langsam zugetropft. Dabei beginnt aus der Reaktionslösung farbloser Blei(II)-acetat auszufallen. Anschließend wird etwa 12 h unter Rückfluß gekocht. Die Vollständigkeit der Umsetzung überprüft man, indem man wenige ml der überstehenden Lösung abnimmt, mit Wasser versetzt und kräftig schüttelt. Fällt kein dunkelbraunes Bleidioxid mehr aus, ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen, filtriert das Blei(II)-acetat ab und wäscht die Chloroformphase mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutral. Nach dem Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Chloroform im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausb. 58 g (72%), Sdp. 72°C/4 Pa. — IR (Film): 2930 cm<sup>-1</sup>, 2870, 2220 (C≡C), 1740 (C=O), 1460, 1440, 1370, 1240, 1020. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.4–1.8 (s br.; 1 OH), 1.94 (s; 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.0–2.3 (m; 2H, CH<sub>2</sub>-C≡C-), 5.1–5.3 (m; 1H, CH(OAc)). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 MHz):  $\delta$  = 169.1 (C=O), 93.5, 84.0 (C≡C), 64.7 (CHOAc), 33.8, 29.3, 26.1, 25.2, 21.5, 18.6 (CH<sub>2</sub>), 20.4 (CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 180 (5%, M<sup>+</sup>), 138 (83), 120 (75), 109 (60), 97 (100), 91 (88), 79 (89), 43 (80).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 73.33 H 8.88 Gef. C 73.32 H 8.76

**2-Cyclodecin-1-yl-acetat (13b)**: Es werden 22 g (0.162 mol) 1,2-Cyclodecadien<sup>16)</sup> in 100 ml Chloroform mit 76.8 g (0.173 mol) Bleitetraacetat in 250 ml Chloroform entsprechend der Vorschrift für **13a** in der Siedehitze umgesetzt. Die Reaktionszeit beträgt 5 d. Ausb. 15 g (48%), Sdp. 77°C/1.3 Pa. — IR (Film): 2930 cm<sup>-1</sup>, 2880, 2240, 2200 (C≡C), 1740 (C=O), 1460, 1440, 1370, 1235, 1020. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.2–1.8 (s br.; 12H), 2.0 (s; 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.1–2.3 (m; 2H, CH<sub>2</sub>-C≡C-), 5.1–5.4 (m; 1H, CH(OAc)). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 MHz):  $\delta$  = 169.8 (C=O), 89.6, 80.8 (C≡C), 64.6 (CH(OAc)), 31.3, 26.2, 25.3, 25.1, 24.0, 22.8, 18.7 (CH<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 194 (1, M<sup>+</sup>), 152 (57), 134 (16), 123 (20), 109 (24), 91 (44), 84 (100), 79 (40).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (194.3) Ber. C 74.22 H 9.28  
Gef. C 73.71 H 9.79

**2-Cyclononin-1-ol (15a)**: 15.0 g (0.39 mol) LiAlH<sub>4</sub> werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 1 l absol. Ether gelöst, die Lösung wird auf -40°C abgekühlt und bei dieser Temperatur innerhalb von 30 min 72 g (0.4 mol) **13a**, gelöst in 50 ml Ether, zugetropft. Anschließend rührt man 2 h bei -30°C und gibt dann vorsichtig zu der kalten Lösung 45 ml 15proz. Natronlauge und 45 ml Wasser. Die dabei ausfallenden Oxide werden abgesaugt und gründlich mit Ether gewaschen. Die Etherphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers im Rotationsverdampfer destilliert man den Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen. Ausb. 46 g (83%), Sdp. 62°C/1.3 Pa. — IR (Film): 3350 cm<sup>-1</sup> (OH), 2930, 2860, 2220, 2260 (C≡C), 1455, 1120, 1040, 1010, 725. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.3–1.9 (s br.; 10H), 2.0–2.2 (m; 2H, CH<sub>2</sub>-C≡C-), 2.7 (s, br.; 1H, OH), 4.2–4.5 (m; 1H, CH(OH)). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 MHz):  $\delta$  = 91.8, 87.9 (C≡C), 62.6 (CH(OH)), 37.4, 29.6, 26.5, 25.3, 21.3, 18.8 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 138 (5, M<sup>+</sup>), 137 (14), 110 (30), 109 (80), 96 (30), 95 (74), 82 (30), 81 (94), 79 (88), 68 (100), 67 (96), 55 (40), 53 (42), 41 (90), 39 (80).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138.2) Ber. C 78.26 H 10.14 Gef. C 77.40 H 10.88

**2-Cyclodecin-1-ol (15b)**: Aus 15.0 g (77.2 mmol) **13b** wird mit 3.0 g (81 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml Ether bei -40°C **15b** gewonnen.

Ausb. 9.4 g (79%), Sdp. 68°C/1.3 Pa. — IR (Film): 3350 cm<sup>-1</sup> (OH), 2920, 2860, 2230, 2220 (C≡C), 1455, 1130, 1020, 710. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 1.3–1.9 (s br.; 12H), 2.0–2.3 (m; CH<sub>2</sub>–C≡C–), 2.5–3.0 (s br.; 1H, OH), 4.1–4.5 (m; 1H, CH(OH)). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 MHz): δ = 87.5, 84.3 (C≡C), 62.0 (CH(OH)), 34.2, 25.9, 25.2, 25.0, 23.9, 21.6, 18.4 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 152 (2, M<sup>+</sup>), 151 (12), 135 (8), 123 (76), 110 (26), 109 (100), 95 (72), 81 (78), 80 (76), 68 (94), 67 (89), 55 (50), 41 (80). C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.2) Ber. C 78.95 H 10.53 Gef. C 78.84 H 10.74

*2-Cyclononin-1-yl-bromid* (**16a**): 31.7 g (0.121 mol) fein verriebenes Triphenylphosphan werden in 130 ml absol. Acetonitril suspendiert und unter Eiskühlung mit 18.9 g (0.118 mol) Brom versetzt. Nach der Bromzugabe ist die überstehende Lösung leicht gelb gefärbt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und gibt 16.7 g (0.118 mol) **15a**, gelöst in 30 ml Acetonitril, so zu, daß die Temperatur im Kolben auf etwa 40 bis 50°C ansteigt. Es bildet sich dabei eine klare Lösung. Im Rotationsverdampfer wird i. Vak. die Hauptmenge Acetonitril entfernt. Durch Zugabe von 200 ml Petrolether (30–50°C) bringt man das zurückbleibende Triphenylphosphanoxid zum Auskristallisieren. Die überstehende Petroletherlösung wird dekantiert und das Triphenylphosphanoxid noch zweimal auf diese Weise mit Petrolether ausgewaschen. Der Petroletherextrakt wird im Rotationsverdampfer auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt, dann mit gekörnter Aktivkohle behandelt und filtriert. Nach dem vollständigen Entfernen des Petrolethers reinigt man den Rückstand über eine kurze Kieselgelsäule mit Chloroform als Laufmittel. Anschließend wird das Bromid i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Das Produkt wird sofort weiterverwendet. Ausb. 18.3 g (77%), Sdp. 41°C/1.3 Pa. — IR (Film): 2930 cm<sup>-1</sup>, 2860, 2220 (C≡C), 1455, 1320, 1210, 1185, 1140, 965, 780, 720, 650. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.2–2.0 (s br.; 8H), 2.0–2.4 (m; 4H), 4.4–4.7 (m; 1H, CHBr). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 95.4, 85.8 (C≡C), 38.3 (CHBr), 39.5, 29.2, 26.3, 25.2, 23.7, 19.0 (CH<sub>2</sub>).

*2-Cyclodecin-1-yl-bromid* (**16b**): Entsprechend wird aus 14.0 g (53.3 mmol) Brom mit 7.4 g (48.9 mmol) **15b** in 20 ml Acetonitril bei 0°C und nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel/Chloroform) **16b** gewonnen, das ohne Destillation sofort weiterverwendet wird. Ausb. 9.8 g (90%). — IR (Film): 2930 cm<sup>-1</sup>, 2860, 2230 (C≡C), 1460, 1325, 1210, 1175, 1140, 925, 775, 715, 655. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.3–1.9 (s br.; 10H), 2.0–2.4 (m; 4H), 4.4–4.7 (m; 1H, CHBr).

*2-Cyclononin-1-methanol* (**17a**): 0.75 g Quecksilber(II)-chlorid werden in einer Mischung aus 12 ml Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure gelöst und 10 g Zinkpulver zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 min kräftig geschüttelt, die wäßrige Phase dekantiert und das amalgamierte Zink je dreimal mit destilliertem Wasser, absol. Ethanol und absol. Ether gewaschen und schließlich i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Unter Stickstoff werden zu 6.5 g amalgamiertem Zink und 75 ml absol. THF unter Eiskühlung innerhalb von 30 min 10.0 g (50 mmol) **16a** in 20 ml THF getropft. Man rührt das Reaktionsgemisch 2 h unter Eiskühlung und anschließend 1 h bei Raumtemp. Unter erneutem Kühlen werden dann über ein auf 180°C geheiztes Gaseinleitungsrohr (Ø = 10 mm) in einem schwachen Stickstoffstrom 6 g gasförmiger Formaldehyd eingeleitet, den man durch thermische Depolymerisation von Paraformaldehyd bei 180°C erzeugt. Anschließend wird 30 min bei 40°C gerührt, die abgekühlte Lösung vom überschüssigen Zink dekantiert und mit 100 ml Wasser versetzt. Man säuert mit 5 g konz. Schwefelsäure in 10 ml Wasser an und extrahiert dreimal mit je 150 ml Ether. Die Etherphase wird neutral gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdampfen des Ethers i. Vak. wird auf einer Kieselgel-

säule mit Chloroform als Laufmittel das nicht umgesetzte Bromid abgetrennt und der Alkohol mit einem Gemisch aus Chloroform und Ether eluiert. Nach Kugelrohrdestillation (120°C/2.7 Pa) erhält man **17a**. Ausb. 4.8 g (63%). — IR (Film): 3350 cm<sup>-1</sup> (OH), 2930, 2860, 1455, 1040. — Raman: 2228 cm<sup>-1</sup>, 2272 (C≡C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz): δ = 1.3–1.8 (s br.; 10H), 1.9 (s, br.; 1H, OH), 2.0–2.2 (m; 2H, CH<sub>2</sub>–C≡C–), 2.3–2.8 (m; 1H, –CH(CH<sub>2</sub>–OH)–), 3.46 (d, *J* = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 89.41, 87.60 (C≡C), 64.69 (CH<sub>2</sub>OH), 35.66 (CH), 29.86, 29.79, 26.82, 25.74, 23.59, 18.90 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 122 (72, M<sup>+</sup> – 31), 93 (60), 91 (38), 79 (100), 67 (50).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.2) Ber. C 78.95 H 10.53 Gef. C 78.74 H 10.34

*2-Cyclodecin-1-methanol* (**17b**): Wird entsprechend aus 9.8 g (45.6 mmol) **16b** mit 6.5 g amalgamiertem Zink in 75 ml THF und 6 g gasförmigem Formaldehyd gewonnen. Nach säulenchromatographischer Reinigung und sich anschließender Kugelrohrdestillation (120°C/2.7 Pa) erhält man 4.3 g (57%) **17b**. — IR (Film): 3350 cm<sup>-1</sup> (OH), 2920, 2860, 1455, 1050. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.3–1.9 (s br.; 12H), 2.0–2.4 (m; 2H, CH<sub>2</sub>–C≡C–) 2.4–3.0 (m; 1H, –CH(CH<sub>2</sub>OH)–), 2.9 (s br.; 1H, OH), 3.5 (d, *J* = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 85.66, 83.85 (C≡C), 64.89 (CH<sub>2</sub>OH), 35.19 (CH), 27.40, 26.27, 25.20, 25.18, 24.57, 24.34, 18.69 (CH<sub>2</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 135 (100, M<sup>+</sup> – 31), 93 (64), 91 (40), 81 (42), 79 (70), 67 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166.2) Ber. C 79.52 H 10.84 Gef. C 80.22 H 10.54

*2-Cyclononin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat* (**9a**, X = ONos): Zu einer Lösung von 4.37 g (19.74 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in 12 ml Pyridin gibt man unter Eiskühlung 3.0 g (19.71 mmol) **17a**. Das Reaktionsgemisch wird 30 min unter weiterer Eiskühlung gerührt, nach 10 h bei 0°C mit 50 ml Eiswasser versetzt und das dabei ausgefallene Sulfonat abfiltriert. Das Rohprodukt wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen, mit eiskalter verdünnter Salzsäure pyridinfrei gewaschen und mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutralisiert. Mit CaCl<sub>2</sub> wird getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Ether/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 4.4 g (67%), Schmp. 76°C (aus Ether/Petrolether). — IR (KBr): 3120 cm<sup>-1</sup>, 3070 (Aromat), 2940, 2860, 1605 (Aromat), 1530 (NO<sub>2</sub>), 1455, 1400, 1360, 1345, 1325 (SO, NO), 1180 (SO), 1090, 950, 860, 845. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.3–2.0 (s br.; 10H), 2.1–2.4 (m; 2H, CH<sub>2</sub>–C≡C–), 2.6–3.2 (m; 1H, –CH(CH<sub>2</sub>ONos)–), 4.1 (d, *J* = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>ONos), 8.1–8.7 (AA'BB'; 4H, Aromat).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>S (334.1) Ber. C 56.97 H 5.64 N 4.15 S 9.90

Gef. C 57.28 H 5.90 N 4.18 S 9.57

*2-Cyclodecin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat* (**9b**, X = ONos): Ausgehend von 2.03 g (12.23 mmol) **17b** erhält man mit 2.71 g (12.25 mmol) 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid in 8 ml Pyridin **9b** (X = ONos). Ausb. 2.5 g (59%), Schmp. 89°C (aus Ether/Petrolether). — IR (KBr): 3090 cm<sup>-1</sup> (Aromat), 2920, 2850, 1600 (Aromat), 1530 (NO<sub>2</sub>), 1455, 1400, 1350, 1310, (SO, NO), 1185 (SO), 1085, 980, 950, 855, 815. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 1.3–1.9 (s br.; 12H), 2.0–2.3 (m; 2H, CH<sub>2</sub>–C≡C–), 2.5–3.1 (m; 1H, –CH(CH<sub>2</sub>ONos)–), 4.1 (d, *J* = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>ONos), 8.1–8.7 (AA'BB'; 4H, Aromat).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S (348.4) Ber. C 58.12 H 5.98 N 3.99 S 9.12

Gef. C 58.14 H 6.09 N 3.91 S 8.92

*2-Cyclononin-1-ylmethyl-triflat* (**9a**, X = OTf): 3.81 g (18.6 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin werden in 40 ml Dichlormethan unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß gelöst und 3 ml (17.8 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben.

Man kühlt das Reaktionsgemisch auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und tropft dazu 2.71 g (17.8 mmol) **17a**. Nach kurzer Zeit fällt ein farblos Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann innerhalb von 30 min auf  $-10^{\circ}\text{C}$  erwärmt und auf eine gekühlte Kieselgelsäule aufgetragen und mit Dichlormethan eluiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man farbloses **9a**,  $X = \text{OTf}$ , das sofort solvolysiert wird. Ausb. 3.6 g (76%). — IR (Film): 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2890, 1420 (SO), 1255, 1215 (CF), 1150 (SO), 960. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\delta = 1.3\text{--}2.0$  (s, br.; 10H), 2.0–2.4 (m; 2H,  $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--}$ ), 2.6–3.2 (m; 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OTf})-$ ), 4.35 (d,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{OTf}$ ).

*Solvolyse von 2-Cyclononin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat (9a, X = ONos) in 80proz. wäßrigem TFE:* 1.0 g **9a**,  $X = \text{ONos}$ , wird in 15 ml 80proz. wäßrigem TFE und 2 ml Pyridin als Puffer in einer abgeschmolzenen Glasampulle 3 d lang bei  $100^{\circ}\text{C}$  solvolysiert. Anschließend gibt man das Solvolysgemisch in 50 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die Dichlormethanphase wird mit verdünnter Salzsäure pyridinfrei gewaschen, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser neutralisiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand gaschromatographisch (Carlo Erba FW 2150, Säulen: Duranglas WCOT Kapillarsäulen, belegt mit Carbowax 20M, Innendurchmesser: 0.3 mm) untersucht. Ergebnisse s. Tab. 1.

*Solvolyse von 2-Cyclononin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat (9a, X = ONos) in absol. TFE:* 2.0 g **9a**,  $X = \text{ONos}$ , werden in 50 ml wasserfreiem TFE und 3 ml Pyridin 5 d lang unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und anschließend die Dichlormethanphase mit verdünnter Salzsäure pyridinfrei gewaschen und neutralisiert. Nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand gaschromatographisch untersucht (Tab. 1). Zur spektroskopischen Identifizierung wird aus einem Teil des Rückstandes durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel/Hexan) der Trifluorethylether **26a** und das *cis/trans*-Isomerengemisch der bicyclischen Acetale **28a** isoliert.

*Solvolyse von 2-Cyclononin-1-ylmethyl-triflat (9a, X = OTf) in 80proz. wäßrigem TFE:* 1.0 g Triflat wird in 15 ml 80proz. wäßrigem TFE gelöst und in Gegenwart von 3.0 g Bariumcarbonat in einer Glasampulle 3 d bei  $100^{\circ}\text{C}$  solvolysiert. Die Abtrennung des Bariumcarbonats erfolgt durch Filtration über eine Kieselgelsäule. Die Dichlormethanphase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand gaschromatographisch untersucht (Tab. 1).

*Solvolyse von 2-Cyclononin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat (9a, X = ONos) in Ameisensäure:* Zu 5.0 g (73.5 mmol) Natriumformiat in 125 ml Ameisensäure gibt man 4.0 g (11.87 mmol) **9a**,  $X = \text{ONos}$ . Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch langsam auf  $40^{\circ}\text{C}$ , wobei das Sulfonat in Lösung geht, und rührt weitere 5 d bei dieser Temperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt. Man extrahiert dreimal mit je 50 ml Dichlormethan, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet sie mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach dem Entfernen des Dichlormethans wird der Rückstand zur Verseifung der entstandenen Ameisensäureester 1 h bei Raumtemp. mit 60 ml ethanolischer Kalilauge (1%) gerührt. Dann wird mit 250 ml Wasser verdünnt. Die Produkte werden durch mehrmaliges Extrahieren mit Ether wieder aufgenommen. Die Etherphase wird mit Wasser neutral gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Produktgemisch wird gaschromatographisch untersucht (Tab. 1) und anschließend auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform getrennt. Man erhält bicyclisches Keton **24a** (*cis/trans*-Iso-

merengemisch), Ausb. 185 mg (10%), und 3-Cyclodecin-1-ol (**23a**), Ausb. 920 mg (51%).

*Solvolyse von 2-Cyclodecin-1-ylmethyl-4-nitrobenzolsulfonat (9b, X = ONos) in Ameisensäure:* 2.2 g (6.3 mmol) **9b**,  $X = \text{ONos}$ , werden in 40 ml Ameisensäure mit 2.5 g (37 mmol) Natriumformiat als Puffer 5 d lang bei  $40^{\circ}\text{C}$  solvolysiert. Die Aufarbeitung der Solvolyse erfolgt wie bereits beschrieben. Ohne säulenchromatographische Reinigung erhält man als einziges Reaktionsprodukt 3-Cycloundecin-1-ol (**23b**). Ausb. 825 mg (79%).

*3-Cyclodecin-1-ol (23a):*  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 1.3\text{--}1.9$  (10H), 1.9–2.4 (4H,  $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$ ), 3.0 (1H, OH), 3.9 (1H,  $\text{CH}(\text{OH})$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 85.6$ , 79.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 69.2 ( $\text{CH}(\text{OH})$ ), 36.7, 27.5, 26.7, 25.9, 24.3, 22.9, 18.3 ( $\text{CH}_2$ ). — IR (in  $\text{CCl}_4$ ): 3620  $\text{cm}^{-1}$ , 3450 (OH), 2940, 2860, 1460, 1020. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 152 (6,  $\text{M}^+$ ), 137 (6), 134 (8), 123 (8), 119 (13), 109 (18), 108 (16), 98 (14), 95 (24), 93 (36), 91 (32), 81 (28), 79 (44), 68 (56), 67 (54), 55 (36), 54 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (152.2) Ber. C 78.95 H 10.53 Gef. C 78.93 H 10.72

*Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (24a, cis/trans-Isomerengemisch)* entspricht in seinen spektroskopischen Daten (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ) und in der gaschromatographischen Retentionszeit einer auf unabhängigem Weg<sup>22)</sup> zur Vergleichszwecken hergestellten authentischen Probe.

*(3-Cyclodecin-1-yl)(2,2,2-trifluorethyl)ether (26a):* IR (Film): 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 2860, 1460, 1280, 1160 (CF), 1120, 980, 960, 840, 825, 725, 660. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.2\text{--}2.0$  (s br.; 10H), 2.0–2.6 (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2$ ), 3.7 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 8$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), 3.5–3.8 [m; 1H,  $-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)-$ , überlagert durch das Quartett der  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ -Gruppe]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 123.9$  (q,  $J_{\text{CF}} = 279$  Hz;  $\text{CF}_3$ ), 86.0, 79.2 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 79.8 ( $-\text{O--CH}$ ), 66.5 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 34$  Hz;  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), 33.4, 26.4, 26.3, 24.9, 24.6, 23.2, 18.6 ( $\text{CH}_2$ ). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 (4,  $\text{M}^+$ ), 219 (17), 206 (18), 205 (21), 192 (24), 191 (74), 177 (22), 167 (22), 165 (38), 152 (19), 151 (20), 139 (72), 119 (30), 105 (32), 93 (72), 91 (90), 79 (100), 67 (60).

*cis/trans-Verknüpfte bicyclische Acetale 28a:* IR (Film): 2920  $\text{cm}^{-1}$ , 2840, 1460, 1420, 1280, 1170 (CF), 1070, 995, 960, 900, 840, 660. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.1\text{--}2.0$  (13H), 2.0–2.6 (3H, benachbart zur Acetalgruppe), 3.6–4.0 (4H,  $\text{CH}_2\text{CF}_3$ ). Zwischen 3.6 und 4.0 ppm findet man bei genauer Analyse des Spektrums vier Quartetts, wie sie durch die  $^3J_{\text{HF}}$ -Kopplung für die vier  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ -Gruppen des Isomerengemisches zu erwarten sind. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 21.9$ , 25.1, 25.5, 25.7, 26.5, 27.2, 27.4, 28.1, 29.0, 29.2, 29.9, 36.4, 36.7, 37.2 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1, 31.5, 47.2, 51.1 (CH), 102.5, 103.2 (Acetal-Kohlenstoff). Die sich überlagernden Quartetts der vier Trifluorethylgruppen des Isomerengemisches liegen für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen 59.1 und 60.7 ppm und für die  $\text{CF}_3$ -Gruppen zwischen 11.9 und 128.1 ppm. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 334 (6,  $\text{M}^+$ ), 263 (4), 237 (54), 225 (82), 224 (100), 166 (8), 135 (18), 110 (37), 95 (30), 82 (74), 67 (60).

#### CAS-Registry-Nummern

**9a** ( $X = \text{ONos}$ ): 106864-30-6 / **9a** ( $X = \text{OTf}$ ): 106864-32-8 / **9b** ( $X = \text{ONos}$ ): 106864-31-7 / **12a**: 1123-11-1 / **12b**: 4415-98-9 / **13a**: 106864-23-7 / **13b**: 106864-24-8 / **15a**: 29916-96-9 / **15b**: 106864-25-9 / **16a**: 106864-26-0 / **16b**: 106864-27-1 / **17a**: 106864-28-2 / **17b**: 106864-29-3 / **23a**: 97487-35-9 / **23b**: 106864-33-9 / **24a** (*cis*-Isomeres): 18332-35-9 / **24a** (*trans*-Isomeres): 18332-36-0 / **26a**: 97487-34-8 / **28a** (*cis*-Isomeres): 106864-34-0 / **28a** (*trans*-Isomeres): 106864-35-1

- <sup>1)</sup> M. Hanack, J. Häffner, I. Herterich, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 857.
- <sup>2)</sup> P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, S. 123, Academic Press, New York 1979.
- <sup>3)</sup> Y. Apeloig, J. B. Collins, D. Cremer, T. Bulky, E. Haselbach, J. A. Pople, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3496.
- <sup>4)</sup> W. Franke, H. Schwarz, P. Stahl, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3493.
- <sup>5)</sup> M. Hanack, C. J. Collins, H. Stutz, B. M. Benjamin, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2356.
- <sup>6)</sup> M. Hanack, E. J. Carnahan, A. Krowczynski, W. Schoberth, L. R. Subramanian, K. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 100.
- <sup>7)</sup> C. J. Collins, M. Hanack, H. Stutz, G. Auchter, W. Schoberth, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 5260.
- <sup>8)</sup> M. Hanack, W. Schumacher, E. Kunzmann, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 239; *Chem. Ber.* **115** (1980) 1467.
- <sup>9)</sup> J. Salaün, M. Hanack, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1994; G. Auchter, M. Hanack, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3402.
- <sup>10)</sup> M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel, V. Vött, *Liebigs Ann. Chem.* **733** (1970) 5.
- <sup>11)</sup> G. Auchter, E. Kunzmann, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 577.
- <sup>12)</sup> M. Hanack, *Pure Appl. Chem.* **56** (1986) 1819.
- <sup>13)</sup> C. B. Reese, A. Shaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 2422.
- <sup>14)</sup> R. D. Bach, U. Mazur, R. N. Brummel, L. H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7120; R. D. Bach, J. W. Holubka, C. J. Willis, *ibid.* **104** (1982) 3980.
- <sup>15)</sup> M. Makosza, M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659.
- <sup>16)</sup> L. Skattebøl, S. Solomon, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5** (1973) 306.
- <sup>17)</sup> P. D. Gardner, M. Narayana, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 3518.
- <sup>18)</sup> R. Machinek, W. Lüttke, *Synthesis* **1975**, 255.
- <sup>19)</sup> C. B. Reese, A. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 787.
- <sup>20)</sup> H. Stutz, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2457.
- <sup>21)</sup> M. Hanack, G. Auchter, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5238.
- <sup>22)</sup> D. M. McDaniel, N. J. Turro, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3035; R. Montaigne, L. Ghosez, *Angew. Chem.* **80** (1968) 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 221.
- <sup>23)</sup> M. T. W. Hearn, *Tetrahedron* **32** (1975) 115.
- <sup>24)</sup> A. Krebs, H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2074.
- <sup>25)</sup> H. Meier, H. Petersen, H. Kohlshorn, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2398.

[299/86]