

# BASENINDUZIERTE UMLAGERUNGEN VON 3,9 DIOXATRICYCLO[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]NONAN-7-ONEN ZU *m*-HYDROXYPHENYLCARBONYL-VERBINDUNGEN

BALDUR FÖHLISCH\* und OTTO HERRSCHER

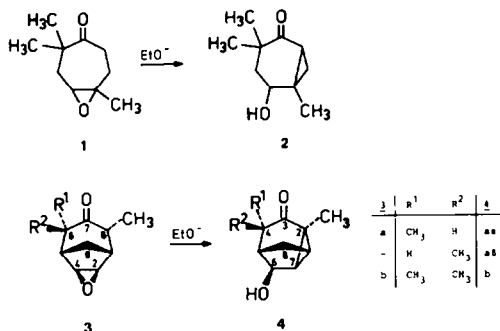
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,  
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80, Bundesrepublik Deutschland

(Received in Germany 7 May 1984)

**Zusammenfassung**—Durch [4 + 3]-Cycloaddition leicht zugängliche 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one (5) wurden an der C=C-Doppelbindung epoxidiert. Die gebildeten 3,9-Dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-one (6) lagerten sich bei der Behandlung mit ethanolischem Natriumethoxid in guten Ausbeuten zu 3-Hydroxybenzaldehyden (8a–d) und 3-Hydroxy-2,4,5-trimethylacetophenon (8e) um. Als Zwischenstufen dieser Umlagerungen werden 8-Hydroxy-6-oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-one postuliert; das Trimethyl-Derivat 7g und die 6-Carba-Derivate 4a,b konnten isoliert werden.

**Abstract**—8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ones (5), easily available by [4 + 3]cycloaddition, were epoxidised at the C=C double bond. The 3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-ones (6) thus obtained are rearranged on treatment with sodium ethoxide in ethanol to form 3-hydroxybenzaldehydes (8a–d) and 3-hydroxy-2,4,5-trimethylacetophenone (8e) in good yields. As intermediates of these rearrangements, 8-hydroxy-6-oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-ones are postulated; the trimethyl derivative 7g and the 6-carba-derivatives 4a,b could be isolated.

4,5-Epoxykarahanaenon (1) wird nach Gaoni durch Natriumethoxid in Ethanol zu dem bicyclischen Hydroxyketon 2 umgelagert.<sup>1</sup> Es interessierte uns, ob sich diese Umlagerung auf die Epoxide der überbrückten Cycloheptenone 3 und 6 übertragen lassen würde; denn wir erwarteten, dass die erhöhte Spannungsenergie in den tricyclischen Produkten (z.B. 4) weitere Reaktionen begünstigen würde.

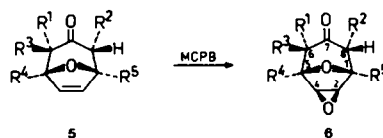


In der Tat liess sich das bereits von Hoffmann und Vathke<sup>2</sup> beschriebene Epoxid 3a glatt zum tricyclischen Hydroxyketon 4a umsetzen. Neben der Bildung des Cyclopropanrings erfolgte jedoch in dem basischen Milieu eine Äquilibrierung an dem zweiten der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom (C-4). Gleichgültig, ob reine 6 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -Dimethylverbindung 3a, deren 6 $\beta$ , 8 $\beta$ -Epimer oder ein Epimerengemisch eingesetzt wurde, resultierte stets ein Gemisch zweier Stereoisomerer von 4a im Verhältnis 1.9 : 1.

Die Stereoisomeren unterscheiden sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vor allem in der chemischen Verschiebung des der Hydroxygruppe benachbarten Protons an C-6. Aus mechanistischen Gründen (Öffnung des Oxiranrings von der Rückseite) muss die Hydroxygruppe jeweils  $\beta$ -konfiguriert sein. In Einklang damit steht der Befund, dass in beiden Isomeren das Signal des 6 $\alpha$ -H als verbreitertes Singulett erscheint, da beide Nachbarprotonen (5-H und 7-H) mit 6 $\alpha$ -H einen Torsionswinkel von ca. 90°

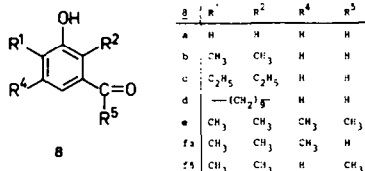
bilden, folglich nur schwach gekoppelt sein können. Eine 4 $\alpha$ -Methylgruppe steht zum 6 $\alpha$ -H in 1,3-diaxialer Beziehung und sollte daher dessen Resonanz nach tieferer Feldstärke verschieben.<sup>3</sup> Das überwiegende Isomer zeigt die 6 $\alpha$ -H-Resonanz bei  $\delta$  = 4.06, das im Unterschuss vorliegende bei  $\delta$  = 4.23. Letzteres sollte also eine 4 $\alpha$ -Methylgruppe besitzen (4a $\alpha$ ). In analoger Reaktion erhielten wir aus dem trimethylierten Epoxid 3b den Tricyclus 4b. Die chemische Verschiebung des 6 $\alpha$ -H in 4b von  $\delta$  = 4.37 unterstützt die für die 4 $\alpha$ -Epimeren getroffene Zuordnung.

Durch Epoxidierung der Doppelbindung von 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen (5) mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPB) wurden einige 3,9-Dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-one (6) gewonnen; die Oxidation war in siedendem Chloroform nach 4 Stunden vollendet. Der Angriff der Persäure von der sterisch weniger gehinderten Seite führte ausschliesslich zur Bildung der *exo*-Epoxide, wie es auch bei anderen bicyclischen Systemen, z.B. 2,4-Dimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on,<sup>2</sup> Norbornen<sup>4</sup> und 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepten<sup>5</sup> beobachtet wurde. Dies wird durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Epoxide 6a–g bestätigt: Die Protonen am Oxiran-Ring zeigen—wie bei 3a—keine Kopplung mit den benachbarten Brückenkopfprotonen (Torsionswinkel nahe 90°).<sup>6</sup>

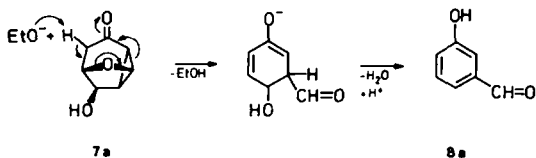


3, 6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
a	H	H	H	H	H
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
d	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		H	H	H
e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
g	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H

Die *exo*-Orientierung des Epoxid-Sauerstoffs in den Tricyclen **6** sollte für den intramolekularen Cyclopropan-Ringschluss ( $S_N2$ ) eine günstige Voraussetzung sein. Zu unserer Überraschung fanden wir jedoch bei den Umsetzungen der Epoxide **6a-f** mit ethanolischem Natriumethoxid keine tricyclischen Verbindungen, sondern Phenole, die in *meta*-Stellung eine Carbonylgruppe tragen (**8**).



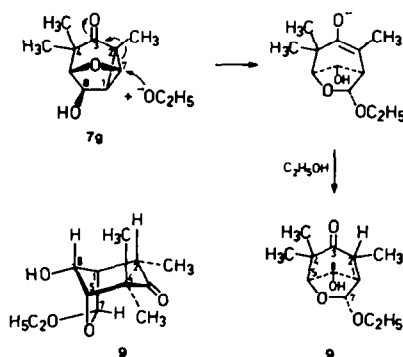
Die Produkte lassen sich durch den für das strukturell einfachste Molekül **6a** skizzierten Reaktionsmechanismus erklären: Zwar erfolgt auch hier die Umlagerung zum tricyclischen Hydroxycyclopropylketon **7a**, aber durch eine weitere Deprotonierung in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe, nukleofuge Spaltung der Sauerstoffbrücke, Ringöffnung des Cyclopropanolats unter Bildung der Carbonylgruppe<sup>7</sup> und anschließende Eliminierung von Wasser, reagiert diese Zwischenstufe spontan zum *m*-Hydroxybenzaldehyd ab. Da der baseninduzierte Cyclopropan-Ringschluss auf beiden Seiten der Carbonylgruppe stattfinden kann, erwartet man nach diesem Mechanismus aus unsymmetrisch substituierten Epoxiden zwei Produkte. So bildet sich aus dem Epoxid **6f** der Benzaldehyd **8fa** und das Acetophenon **8fb**.



Nach Abschluss dieser Arbeit berichteten Sampath und Schore<sup>8</sup> über eine ähnliche Beobachtung bei der Umsetzung von 6,7-Dibrom-8-oxa-bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on mit Basen. Die Autoren hofften, durch Spaltung der Sauerstoffbrücke zum 4-Tropolon zu gelangen, isolierten aber statt dessen *ortho*-, *meta*- und *para*-Hydroxybenzaldehyd.

Versuche, durch Arbeiten bei tieferen Temperaturen die Zwischenstufe **7b** zu fassen, schlugen fehl. Um den postulierten Reaktionsweg dennoch zu untermauern, setzten wir das Epoxid **6g** um, das sich zwar zu **7g** umlagern kann, aber keine Möglichkeit zu einer zweiten Deprotonierung hat. Das Endprodukt der Reaktion mit Natriumethoxid in Ethanol war jedoch nicht der Tricyclus **7g**, sondern das bicyclische Acetal **9**, d.h. ein Molekül Ethanol wurde addiert. Offensichtlich greift Natriumethoxid nucleophil am O-substituierten C-7 an, wobei der Cyclopropanring geöffnet wird. Prinzipiell wäre auch ein Angriff an C-1 möglich, doch fanden wir dafür keinen Hinweis.

Schliesslich wurde das Hydroxyketon **7g** durch Umsetzung von **6g** mit der nicht-nucleophilen, sperrigen Base Lithiumhexamethyldisilazan in Tetrahydrofuran bei  $-78^\circ$  rein erhalten. Wie erwartet, reagierte es mit ethanolischem Natriumethoxid zum Acetal **9**.



Was die Konfigurationen im Bicyclus **9** betrifft, so ist die *exo*-Stellung der Hydroxygruppe an C-8 bereits durch die *exo*-orientierte Epoxygruppe im Edukt **6g** festgelegt. Sie geht aber auch klar aus dem 300 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hervor, denn man beobachtet keine Kopplung des *endo*-8-H ( $\delta = 4.53$ ) mit den beiden vicinalen Brückenkopffprotonen 1-H und 5-H, deren Torsionswinkel jeweils *ca*  $90^\circ$  betragen. Auch das Proton am ethoxy-substituierten C-7 (Singulett bei  $\delta = 4.89$ ) ist nicht mit dem benachbarten Brückenkopffproton 1-H gekoppelt, muss daher *endo*-ständig sein (Torsionswinkel *ca*  $90^\circ$ ), woraus auch die *exo*-Stellung der Ethoxygruppe folgt. Für die Methylgruppe an C-2 erwartet man, da unter äquilibrierenden Bedingungen gearbeitet wurde, eine Bevorzugung der energetisch günstigeren äquatorialen, d.h. *endo*-Position, zumal das *exo*-2-Methyl-Epimere durch 1,3-diaxiale Wechselwirkung mit der *exo*-Methylgruppe an C-4 über das normale Mass hinaus destabilisiert werden muss. Leider sind die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu klein, um daraus die Konfiguration an C-2 mit Sicherheit ablesen zu können, doch spricht die relativ kleine Konstante der Kopplung der 2-Methylprotonen mit dem 2-H ( $^3J(2\text{-H}, 2\text{-CH}_3) = 6.9$  Hz) für ein *endo*-Methyl.<sup>9,10</sup> Auch die für die Konfigurationsbestimmung von 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen diagnostisch wichtigen Unterschiede in der Vicinalkopplung der Brückenkopffprotonen mit den *exo*- und *endo*-Protonen an C-2 und C-4 sind im Falle der 8-Carba-Verbindungen geringer. Trotzdem steht die bei **9** beobachtete Kopplungskonstante  $^3J_{1,2} = 3.4$  Hz besser mit einer Kopplung zu einem *exo*-2-H als zu einem *endo*-2-H in Einklang, wie der Vergleich mit anderen in unserem Arbeitskreis synthetisierten Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen zeigt.<sup>11</sup>

Bicyclische Acetale, die dem Produkt **9** entsprechen, treten vermutlich auch bei den Reaktionen der Epoxide **6a-f** mit ethanolischem Natriumethoxid in geringer Menge neben den Phenolen **8** auf. Gaschromatogramme der Reaktionslösungen von **6c** und **6d** zeigten nämlich neben dem Hauptpeak von **8c,d** jeweils einen kleinen Peak, dem im GC/CI-MS die für das Analogon zu **9** erwartete relative Molekülmasse ( $MH^+$ -Ion) zugeordnet werden konnte; der Anteil betrug laut GC im Falle von **6c** 5-7%, bei **6d** 10-16%. Wir konnten diese Nebenprodukte nicht isolieren. Da zu erwarten war, dass aus den vermuteten Acetalen durch säurekatalysierte Hydrolyse und Eliminierung ebenfalls die Phenole **8c,d** hervorgehen sollten, rührten wir in diesen Fällen das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure. In der Tat waren nach dieser

Behandlung die GC-Peaks dieser Nebenprodukte verschwunden.

Mit der basenkatalysierten Umlagerung der Epoche 6 wird ein neuer Weg zur Synthese hochsubstituierter Phenole aufgezeigt, denn die Edukte 5 sind durch [4+3]-Cycloaddition nach verschiedenen Methoden aus Furanen leicht zugänglich geworden.<sup>12</sup> Das [9]Metacyclophan 8d könnte von besonderem Interesse sein.

### EXPERIMENTELLER TEIL

60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T60; 80 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP80; 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR- und 75.47 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker CXF300; bei allen NMR-Spektren Tetramethylsilan als innerer Standard. IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 457. EI-Massenspektren: Gerät MAT 711 in Verbindung mit dem Datensystem SS 100 der Firma Varian. CI-Massenspektren wurden mit Methan als Reaktandgas mit einem nach Blum und Richter<sup>13</sup> modifizierten Finnigan GC/MS-System aufgenommen; dieses bestand aus einem Carlo-Erba-Fractovap 2151 AC-Special Gaschromatographen der Firma Brechbühler AG., Urdorf/Schweiz, mit Doppelsplitter und septumfreier Direkteinjektion nach Grob,<sup>14</sup> der mit einem Finnigan 4023 Massenspektrometer mit Incos-Datensystem 2300 direkt gekoppelt war. Schmelzpunkte: Gerät Büchi 510, unkorrigiert.

6,6,8 $\alpha$ -Trimethyl-1 $\alpha$ -H, 2 $\alpha$ -H, 4 $\alpha$ -H, 5 $\alpha$ -H-3-oxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-on (3b)

4.20 g (25.6 mmol) 2,2,endo-4-Trimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on<sup>10</sup> wurden mit 5.20 g (30 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 50 ml Chloroform 4 h gekocht. Nach dem Erkalten wurde von ausgefallener *m*-Chlorperbenzoesäure abfiltriert, das Filtrat mit 20 ml gesättigter Natriumcarbonat- und mit 10 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 3.65 g (79%) GC-reines Rohprodukt vom Schmp. 59°. Durch Umkristallisieren aus Diisopropylether wurden farblose Nadeln vom Schmp. 68° erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.12 (d, J<sub>8-H, 8-CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, 8 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 1.17, 1.18 (jeweils s, 6-CH<sub>3</sub>), 1.57 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>9,9</sub> = 12.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1-H, 9 $\alpha$ -H</sub> = <sup>3</sup>J<sub>5-H, 9 $\alpha$ -H</sub> = 5.1 Hz, 9 $\alpha$ -H), <sup>1</sup>5 1.77 (d, <sup>2</sup>J<sub>9,9</sub> = 12.4 Hz, 9 $\alpha$ -H), <sup>1</sup>5 2.33 (d, J<sub>5-H, 9 $\alpha$ -H</sub> = 5.1 Hz, 5-H), 2.48 (dd mit Habitus eines Triplets, J<sub>1-H, 9 $\alpha$ -H</sub>  $\approx$  5 Hz, J<sub>1-H, 8-H</sub>  $\approx$  3 Hz, 1-H), 2.65 (dq, J<sub>8-H, 8-CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz, J<sub>1-H, 8-H</sub> = 3.3 Hz, 8 $\beta$ -H), AB-System mit  $\delta_A$  = 3.41,  $\delta_B$  = 3.33, J<sub>AB</sub> = 2.9 Hz, 2- und 4-H). IR (KBr): 3050 (Oxiran-H) 1700 (C=O). (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.25) Ber. C, 73.30; H, 8.95%. Gef. C, 73.31; H, 8.99%.)

6 $\beta$ -Hydroxy-2,4 $\alpha$ -dimethyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-on (4a $\alpha$ ) und 6 $\beta$ -Hydroxy-2,4 $\beta$ -dimethyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-on (4a $\beta$ )

6 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -Dimethyl-3-oxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-on<sup>2</sup> (3a, 5.42 g, 32.6 mmol) in 50 ml Ethanol wurde mit einer Lösung von 750 mg (32.6 mmol) Natrium in 60 ml Ethanol 1 h gerührt. Man versetzte mit Wasser, extrahierte mit Dichlormethan und trocknete über Magnesiumsulfat. Durch Destillation im Kugelrohr (Ofentemperatur 130°/0.5 Torr) erhielt man in einer Gesamtausbeute von 68% ein Isomerenmisch von 4a $\alpha$  und 4a $\beta$  im Verhältnis 1:1.9. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.05 (d, J = 7 Hz, 4 $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, J = 7 Hz, 4 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.60–2.24 (m, 6H), 3.48 (breites s, OH), 4.06 (s, 6 $\beta$ -H von 4a $\beta$ ), 4.23 (s, 6 $\beta$ -H von 4a $\alpha$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (scharf), 3450 (breit) (OH), 1680 (Cyclopropyl-C=O). CI-MS: *m/e* = 167 (MH<sup>+</sup>). (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C, 72.26; H, 8.49%. Gef. C, 72.44; H, 8.59%.)

Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus einem Gemisch von *tert*-Butylmethylether/Petrolether (35–70°) liess sich das Hauptisomere 4a $\beta$  zu 95% anreichern. 300 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4a $\beta$ :  $\delta$  = 1.06 (d, J<sub>4-H, 4 $\beta$ -CH<sub>3</sub></sub> = 7.3 Hz, 4 $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.76 (d, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.5 Hz, 8 $\alpha$ -H), 1.89

(dq, J<sub>4,5</sub> = 2.3, J<sub>4-H, 4-CH<sub>3</sub></sub> = 7.3 Hz, 4-H), 1.89 (breites s, 1- und 7-H), 2.01 (mc, 5-H), 2.07 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.8 Hz, J<sub>5, 8 $\alpha$ -H</sub> = 5.7 Hz, J<sub>1, 8 $\alpha$ -H</sub> = 1.4 Hz, 8 $\alpha$ -H), 2.22 (breites s, OH), 4.06 (s, 6-H).

6 $\beta$ -Hydroxy-2,4,4-trimethyltricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-3-on (4b)

Analog zur Darstellung von 4a wurden 2.70 g (15 mmol) 3b mit 345 mg (15 mmol) Natrium in 20 ml Ethanol umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (140° Ofentemperatur/0.02 Torr) wurden 2.30 g (85%) eines farblosen Öls erhalten. Kristallisation aus Diisopropylether lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 88°. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.01, 1.04 (jeweils s, 4 $\alpha$ - und 4 $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.77 (d, J<sub>5, 8 $\alpha$ -H</sub> = 5.4 Hz, 5-H), 1.86 (breites s, 1- und 7-H), 1.93 (d, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.8 Hz, 8 $\alpha$ -H), 2.14 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>8,8</sub> = 12.8 Hz, J<sub>5, 8 $\alpha$ -H</sub> = 5.4 Hz, J<sub>1, 8 $\alpha$ -H</sub> = 2 Hz, 8 $\alpha$ -H), 2.42 (breites s, OH), 4.37 (s, 6-H). <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz): 16.92, 23.36, 23.97, 24.84, 29.92, 36.07, 36.91, 43.73, 48.53, 71.54, 214.07. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (scharf), 3450 (breit) (OH), 1680 (Cyclopropyl-C=O). (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.25) Ber. C, 73.30; H, 8.95%. Gef. C, 73.39; H, 9.23%.)

Epoxydierung der 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one 5a – allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung des 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-ons 5<sup>16,17</sup> (10 mmol) in 30 ml trockenem Chloroform wird mit *m*-Chlorperbenzoesäure (12 mmol) versetzt und 4 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches filtriert man die ausgefallene *m*-Chlorperbenzoesäure ab, wäscht das Filtrat zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels destilliert man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und kristallisiert den Rückstand um.

1 $\alpha$ -H, 2 $\alpha$ -H, 4 $\alpha$ -H, 5 $\alpha$ -H-3,9-Dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-on (6a)

Ausbeute 85%, Schmp. 93° (CCl<sub>4</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): AB-System der Methylenprotonen mit  $\delta_A$  = 2.69 (6 $\beta$ - und 8 $\beta$ -H),  $\delta_B$  = 2.45 (6 $\alpha$ - und 8 $\alpha$ -H), J<sub>AB</sub> = 18 Hz, dessen A-Teil dublettiert ist (J<sub>1,8 $\beta$</sub>  = J<sub>5,6 $\beta$</sub>  = 5 Hz) und dessen B-Teil Feinaufspaltung zeigt;  $\delta$  = 3.64 (s, 2- und 4-H), 4.53 (feinaufgespaltenes d, J<sub>1,8 $\beta$</sub>  = J<sub>5,6 $\beta$</sub>  = 5 Hz, 1- und 5-H). IR (KBr): 3050 (Oxiran-H), 1710 (C=O). (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (140.1) Ber. C, 60.00; H, 5.75%. Gef. C, 59.80; H, 5.82%.)

6 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -Dimethyl-1 $\alpha$ -H, 2 $\alpha$ -H, 4 $\alpha$ -H, 5 $\alpha$ -H-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-on (6b)

Ausbeute 70%, Schmp. 84° (Diethylether). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.10 (d, J<sub>6,6-CH<sub>3</sub></sub> = J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 6- und 8-CH<sub>3</sub>), 2.82 (dq, J<sub>1,8</sub> = J<sub>5,6</sub> = 5 Hz, J<sub>6,6-CH<sub>3</sub></sub> = J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 6- und 8-H), 3.58 (s, 2- und 4-H), 4.40 (d, J<sub>1,8</sub> = J<sub>5,6</sub> = 5 Hz, 1- und 5-H). IR (KBr): 3060 (Oxiran-H), 1703 (C=O). (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (168.1) Ber. C, 64.30; H, 7.14%. Gef. C, 64.04; H, 7.31%.)

6 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -Diethyl-1 $\alpha$ -H, 2 $\alpha$ -H, 4 $\alpha$ -H, 5 $\alpha$ -H-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-on (6c)

Ausbeute 75%, Schmp. 102° (Diethylether). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.8–2.3 (m, 10H), 2.3–2.8 (m, 6- und 8-H), 3.55 (s, 2- und 4-H), 4.50 (d, J<sub>1,8</sub> = J<sub>5,6</sub> = 5 Hz, 1- und 5-H). IR (KBr): 3060 (Oxiran-H), 1700 (C=O). (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (196.3) Ber. C, 67.32; H, 8.22%. Gef. C, 67.32; H, 8.27%.)

1 $\alpha$ -H, 2 $\beta$ -H, 12 $\beta$ -H, 13 $\alpha$ -H, 14 $\alpha$ -H, 16 $\alpha$ -H-15,17-Dioxatetracyclo[11.3.1.1.2<sup>1,2</sup>.0<sup>14,16</sup>]octadecan-18-on (6d)

Ausbeute 77%, Schmp. 149° (*tert*-Butylmethylether). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.80–2.40 (m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-), 3.05–3.40 (m, 2- und 12-H), 3.45 (s, 14- und 16-H), 4.30 (d, J<sub>1,2</sub> = J<sub>12,13</sub> = 3.5 Hz, 1- und 13-H). IR (KBr): 3060 (Oxiran-H), 1705 (C=O). (C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (264.4) Ber. C, 72.69; H, 9.15%. Gef. C, 72.47; H, 9.10%.)

1 $\alpha$ , 5 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -Tetramethyl-2 $\alpha$ -H, 4 $\alpha$ -H-3,9-dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan-7-on (6e)

Ausbeute 72%, Schmp. 120° (Petrolether 30–70°). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.15 (d, J<sub>6,6-CH<sub>3</sub></sub> = J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 6-

und 8-H), 1.47 (s, 1- und 5-CH<sub>3</sub>), 2.57 (q, J<sub>6,6-CH<sub>3</sub></sub> = J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 6- und 8-H), 3.36 (s, 2- und 4-H). IR (KBr): 3060 (Oxiran-H), 1700 (C=O). (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>) (196.15) Ber. C, 67.32; H, 8.22%. Gef. C, 67.24; H, 8.22%.)

1 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 8 $\alpha$  - Trimethyl - 2 $\alpha$  - H, 4 $\alpha$  - H, 5 $\alpha$  - H - 3,9 - dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan - 7 - on (6f)

Ausbeute 77%, Schmp. 62° (Diethylether). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (d, J<sub>6,6-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 6-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 8-CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 2.35-3.10 (m, 6-H und 8-H), AB-System der Oxiranprotonen mit  $\delta_A$  = 3.52 (4-H),  $\delta_B$  = 3.38 (2-H), J<sub>AB</sub> = J<sub>2,4</sub> = 2.5 Hz), 4.36 (d, J<sub>5,6</sub> = 5 Hz, 5-H). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3040 (Oxiran-H), 1710 (C=O). (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) (182.2) Ber. C, 65.92; H, 7.74%. Gef. C, 65.98; H, 7.84%.)

6,6,8 $\alpha$  - Trimethyl - 1 $\alpha$  - H, 2 $\alpha$  - H, 4 $\alpha$  - H, 5 $\alpha$  - H - 3,9 - dioxatricyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>]nonan - 7 - on (6g)

Ausbeute 83%, Schmp. 101° (Tetrachlormethan). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (d, J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, 8 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 6 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 6 $\beta$ -CH<sub>3</sub>), 2.96 (dq, J<sub>8,8-CH<sub>3</sub></sub> = 7 Hz, J<sub>1,8</sub> = 5.5 Hz, 8 $\beta$ -H), AB-System der Oxiran-Protonen mit  $\delta_A$  = 3.63,  $\delta_B$  = 3.57, J<sub>AB</sub> = J<sub>2,4</sub> = 3 Hz; 4.00 (s, 5-H), 4.37 (d, J<sub>1,8 $\beta$</sub>  = 5.5 Hz, 1-H). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3060 (Oxiran-H), 1710 (C=O). (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>) (182.2) Ber. C, 65.91; H, 7.74%. Gef. C, 65.75; H, 7.72%.)

Baseninduzierte Umlagerung der Epoxide 6 zu den Phenolen 8; allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 5 mmol Epoxid 6 in 25 ml trockenem Ethanol (das in Ethanol schwerlösliche Epoxid 6d wird in 20 ml Dichlormethan gelöst) wird unter Eiskühlung und Rühren zu 20 ml einer Lösung von Natriumethoxid in Ethanol (0.25 mol/l) getropft. Man entfernt das Eisbad und rührt noch 15 min bei Raumtemp.

**Aufarbeitungsmethode A.** Man versetzt mit 30 ml verdünnter Salzsäure (0.2 mol/l) und destilliert im Wasserstrahl-Vakuum das Ethanol aus dem Reaktionsgemisch ab, wobei sich die Phenole 8 als farblose bis hellbraune Feststoffe abscheiden. Sie werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet.

**Aufarbeitungsmethode B.** Man versetzt mit 30 ml Salzsäure (2 mol/l) und rührt 48 h bei Raumtemp. Danach schüttelt man dreimal mit je 20 ml Dichlormethan aus und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer werden die Rohprodukte durch Chromatographie (8d) oder Destillation und Kristallisation gereinigt.

**3-Hydroxybenzaldehyd (8a).** Ausbeute 72% (Methode A), Schmp. 108°. Die Substanz wurde durch Vergleich der Spektren mit denen einer im Handel erhältlichen Substanzprobe identifiziert.

**3-Hydroxy-2,4-dimethylbenzaldehyd (8b).** Ausbeute 89% (Methode A), Schmp. 117° (Lit.<sup>18</sup>: Öl). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, D<sub>6</sub>-DMSO):  $\delta$  = 2.32 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 2-CH<sub>3</sub>), AB-System der Ringprotonen mit  $\delta_A$  = 7.31 (6-H),  $\delta_B$  = 7.19 (5-H), J<sub>AB</sub> = J<sub>5,6</sub> = 8 Hz; 9.35 (breites s, OH), 10.90 (s, CH=O). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (scharf, OH), 3380 (breit, OH), 2850, 2730 (O=C-H), 1685 (C=O), 1570, 1600 (aromat. C=C). MS (CI, CH<sub>4</sub>): m/e = 150 (100%, M<sup>+</sup>), 149 (99%, M<sup>+</sup> - H), 121 (10%, M<sup>+</sup> - CH=O). (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) (150.1) Ber. C, 72.02; H, 6.67%. Gef. C, 71.91; H, 6.58%.)

**2,4-Diethyl-3-hydroxybenzaldehyd (8c).** Nach Methode B; Kugelrohrdestillation (150°/0.005 Torr) lieferte ein gelbes Öl, das bei Raumtemp. in einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether (30-70°) und Diethylether (9:1) aufgelöst wurde. Im Tiefkühlschrank (-30°) kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 59° aus. Ausbeute 82%. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.24 (t, J = 7.5 Hz, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.28 (t, J = 7.5 Hz, 4-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.76 (q, J = 7.5 Hz, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.17 (q, J = 7.5 Hz, 4-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.00 (breites s, OH), AB-System der Ringprotonen mit  $\delta_A$  = 7.47 (6-H),  $\delta_B$  = 7.23 (5-H), J<sub>AB</sub> = J<sub>5,6</sub> = 8 Hz, 9.95 (s, CH=O). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (scharf, OH), 3360 (breit, OH), 2870, 2720 (O=C-H), 1685 (CH=O), 1600, 1570

(aromat. C=C). (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) (178.2) Ber. C, 74.13; H, 7.92%. Gef. C, 73.88; H, 8.00%.)

**3-Hydroxy-2,4-nonamethylenbenzaldehyd (8d).** Nach der Methode B; das Rohprodukt wurde durch Mitteldruckchromatographie an Lichroprep 40  $\mu$ m (Merck) mit Petrolether (30-70°)/Essigsäureethylester (6:1) als Elutionsmittel gereinigt. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert, letzte Reste im Feinvakuum entfernt. Man erhielt 8d als zähes Harz. Ausbeute 77%. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.10-3.85 (m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-), 6.00 (breites s, OH), AB-System der Ringprotonen mit  $\delta_A$  = 7.53 (6-H),  $\delta_B$  = 7.21 (5-H), J<sub>AB</sub> = J<sub>5,6</sub> = 9 Hz, 10.50 (s, CH=O). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3595 (scharf, OH), 3400 (breit, OH), 2730 (O=C-H), 1680 (CH=O), 1595, 1555 (aromat. C=C). MS (70 eV): m/e = 246 (M<sup>+</sup>, 100%), 217 (11%, M<sup>+</sup> - CH=O) (Hochaufgelöstes Massenspektrum: Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> m/e = 246.1620; Gef.: 246.1619. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (246.3) Ber. C, 78.01, H, 9.00%. Gef. C, 78.46, H, 9.32%.)

**3-Hydroxy-2,4,5-trimethylacetophenon (8e).** Ausbeute 81% (Methode A), Schmp. 115°. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 2.22 (s, 5-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, CH<sub>3</sub>-C=O), 2.57 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 5.75 (sehr breites s, OH), 7.13 (breites s, 6-H). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3600 (scharf, OH), 3460 (breit, OH), 1675 (C=O), 1607, 1560 (aromat. C=C). MS (70 eV): m/e = 178 (52%, M<sup>+</sup>), 163 (100%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 135 (38%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>C=O). (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) (178.2) Ber. C, 74.13; H, 7.92%. Gef. C, 74.25; H, 8.08%.)

**3-Hydroxy-2,4-dimethylacetophenon (8f $\alpha$ ) und 3-Hydroxy-2,4,5-trimethylbenzaldehyd (8f $\beta$ ).** Nach Methode B erhielt man laut <sup>1</sup>H-NMR (Integralverhältnis der Formyl- und Acetyl-Protonen) ein Gemisch von 8f $\alpha$  und 8f $\beta$  im Verhältnis 1:3 in einer Gesamtausbeute von 57%. Das Isomergemisch wurde durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie an mit Octadecyl-Gruppen belegtem Kieselgel (Baker bonded phase octadecyl (C<sub>18</sub>) RP 40  $\mu$ m, Firma J. T. Baker Chemical Co., Phillipsburg, U.S.A.) mit Methanol-Wasser (3:2) als Elutionsmittel getrennt.

**8f $\alpha$ :** Ausbeute 11%, Schmp. 70°. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.29 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, COCH<sub>3</sub>), 2.55 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 5.11 (s, OH), AB-System der Ringprotonen mit  $\delta_A$  = 7.28 (6-H),  $\delta_B$  = 7.13 (5-H), J<sub>AB</sub> = J<sub>5,6</sub> = 8 Hz. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (scharf), 3420 (breit, OH), 1680 (C=O), 1600, 1568 (aromat. C=C). MS (CI, Methan): 165 (MH<sup>+</sup>, 100%), 149 (MH<sup>+</sup> - CH<sub>4</sub>, 7%). (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) (164.2) Ber. C, 73.15; H, 7.36%. Gef. C, 72.99; H, 7.36%.)

**8f $\beta$ :** Ausbeute 34%, Schmp. 111-113° (Lit.<sup>19</sup> 111-113°). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  = 2.23 (s, 5-CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 4-CH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 4.87 (breites s, OH), 7.17 (s, 6-H), 9.80 (s, CH=O). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600 (scharf), 3350 (breit, OH), 2850, 2740 (O=C-H), 1685 (CH=O), 1605, 1560 (aromat. C=C). MS (CI, CH<sub>4</sub>): 165 (MH<sup>+</sup>, 100%), 137 (MH<sup>+</sup> - CO, 54%). (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>) (164.2) Ber. C, 73.15; H, 7.36%. Gef. C, 72.95; H, 7.31%.)

**8 $\beta$  - Hydroxy - 2,4,4 - trimethyl - 6 - oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>] - octan-3-on (7g)**

In einer Argonatmosphäre wurde bei -60° zu 5 mmol Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran eine Lösung von 910 mg (5 mmol) Epoxid 6g in 30 ml absol. THF getropft, das Kühlbad entfernt und noch 1 h weitergerührt. Man liess 20 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zutropfen, trennte die organische Phase ab, und schüttelte die wässrige dreimal mit je 10 ml Diethylether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 10 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Abdestillieren der Lösungsmittel wurde aus Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 74%, Schmp. 115°. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.01, 1.08, 1.10 (jeweils s, 2-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>), 2.10 (mc, 1-H), 3.00 (feinaufgespaltenes d, J<sub>8,8-OH</sub> = 8 Hz, OH), 3.84 (d, J<sub>5,8</sub> = 2 Hz, 5-H), 4.30 (d, J<sub>1,7</sub> = 4 Hz, 7-H), 4.37 (feinaufgespaltenes d, J<sub>8,8-OH</sub> = 8 Hz, 8-H). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3570 (scharf, OH), 3440 (breit, OH), 1685 (Cyclopropyl -C=O). MS (CI, Methan): 183 (MH<sup>+</sup>, 19%),

165 (MH<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O, 7%), 137 (MH<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O - CO, 40%), 95 (100%). (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (182.2) Ber. C, 65.91; H, 7.74%. Gef. C, 65.72; H, 7.82%.)

exo-7-Ethoxy-exo-8-hydroxy-endo-2,4,4-trimethyl-6-oxabicyclo[3.2.1]octan-3-on (9)

(a) 1.82 g (10 mmol) Epoxid **6g** wurden in 30 ml trockenem Ethanol gelöst und unter Eiskühlung und Rühren zu 40 ml einer Lösung von Natriumethoxid in Ethanol (0.25 mol/l) getropft. Man liess 24 h bei Raumtemp. rühren. Man versetzte mit 60 ml verd. Salzsäure (0.2 mol/l), schüttelte dreimal mit je 25 ml Diethylether aus, wusch die organischen Phasen mit je 10 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Die Lösung wurde eingeeengt und mit Petrolether (30–70°)-Essigsäureethylester (4:1) über 10 g Kieselgel filtriert. Durch Abdampfen der Lösungsmittel erhielt man 1.46 g eines schwach gelben Öls. Kristallisation aus Petrolether (30–70°) lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 63°. Ausbeute 64%.

(b) 30 mg (0.18 mmol) **7g** wurden mit einer Lösung von 5 mg (0.22 mmol) Natrium in 10 ml trockenem Ethanol 24 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei (a) aufgearbeitet. Ausbeute 25 mg (61%) **9**. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09 (s, endo-4-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, J<sub>2,2-CH<sub>3</sub></sub> = 6.9 Hz, exo-2-CH<sub>3</sub>), 1.16 (s, exo-4-CH<sub>3</sub>), 1.21 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.50 (mc, 1-H), 2.69 (dq, J<sub>2,2-CH<sub>3</sub></sub> = 6.9 Hz, J<sub>1,2</sub> = 3.4 Hz, exo-2-H), 3.45 und 3.84 (jeweils dq, <sup>2</sup>J = 9.5, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, jeweils 1-H, diastereotope CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O—), 3.80 (d, J<sub>8,8-OH</sub> = 11.1 Hz, OH), 4.06 (d, J<sub>1,5</sub> = 1.7 Hz, 5-H), 4.53 (d, J<sub>8,8-OH</sub> = 11.1 Hz, endo-8-H), 4.89 (s, endo-7-H). <sup>13</sup>C-NMR (75.47 (MHz, CDCl<sub>3</sub>): 13.16, 15.15, 22.12, 23.44, 42.67, 50.96, 53.17, 63.83, 74.01, 92.02, 103.16, 213.01. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500 (OH), 1715 (C=O). MS (20 eV): m/e = 228 (100%, M<sup>+</sup>), 210 (15%, M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O), 182 (25%, M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (228.3) Ber. C, 63.14; H, 8.83%. Gef. C, 63.14; H, 8.77%.)

**Danksagung**—Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Wolfgang Siegel danken wir für präparative Beiträge.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> Y. Gaoni, *Tetrahedron* **28**, 5533 (1972); dort Literatur über weitere Umlagerungen dieses Typs.
- <sup>2</sup> H. M. R. Hoffmann und H. Vathke, *Chem. Ber.* **113**, 3416 (1980).
- <sup>3</sup> L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 237. Pergamon, Oxford (1969).
- <sup>4</sup> S. B. Solway und S. J. Cristol, *J. Org. Chem.* **25**, 327 (1959).
- <sup>5</sup> M. P. Kunstmann, D. S. Tarbell und R. L. Autrey, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4115 (1962).
- <sup>6</sup> J. Haywood-Farmer, B. T. Friedlander und L. M. Hammond, *J. Org. Chem.* **38**, 3147 (1973).
- <sup>7</sup> C. H. DePuy, *Acc. Chem. Res.* **1**, 33 (1968).
- <sup>8</sup> V. Sampath und N. E. Schore, *J. Org. Chem.* **48**, 4882 (1983).
- <sup>9</sup> L. M. Jackman und S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 298. Pergamon, Oxford (1969).
- <sup>10</sup> H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens und R. H. Smithers, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3940 (1972).
- <sup>11a</sup> B. Föhlich, E. Schupp und G. Schwaiger, *J. Chem. Res. (M)* 4811–4847 (1978); *J. Chem. Res. Synop.* 386–387 (1978);  
<sup>b</sup> B. Föhlich, E. Gehrlach und A. Schädel, unveröffentlicht.
- <sup>12</sup> Übersicht: H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **96**, 29 (1984).
- <sup>13</sup> W. Blum und W. Richter, *J. Chromatogr.* **132**, 249 (1977).
- <sup>14</sup> K. Grob, *Ibid.* **151**, 311 (1978).
- <sup>15</sup> Wir bezeichnen das der Carbonylgruppe zugewandte H-Atom als *syn*-(9s-H), das der Carbonylgruppe abgewandte als *anti*-(9a-H); *exo*- und *endo*-orientierte H-Atome werden mit x und n bezeichnet, in Anlehnung an A. P. Marchand, *Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*. Verlag Chemie International, Deerfield Beach (1982).
- <sup>16</sup> B. Föhlich, W. Gottstein, R. Kaiser und I. Wanner, *Tetrahedron Letters* 3005 (1980).
- <sup>17</sup> R. Herter und B. Föhlich, *Synthesis* 976 (1982).
- <sup>18</sup> S. R. Agrawal, V. B. Desai, H. C. Kanshek, M. S. Khan und J. R. Merchant, *J. Indian Chem. Soc.* **39**, 759 (1962).
- <sup>19</sup> J. Leitich und F. Wessely, *Monatsh. Chem.* **95**, 129 (1964).