

HORST PRINZBACH, HERMANN HAGEMANN,  
JOHANNES H. HARTENSTEIN und RAINER KITZING

Photochemische Umwandlungen.  
Zur Photochemie des Cyclohexadiens-(1.3), III<sup>1)</sup>

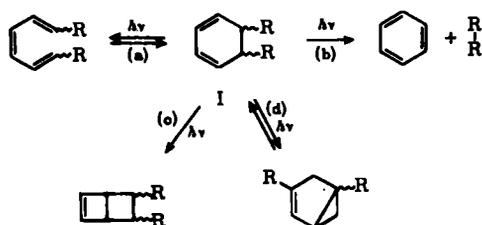
**Photoisomerisierung des  
Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylesters zu  
Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivaten**

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 28. Januar 1965)

Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester wird photochemisch mit 60–70% Ausbeute zum Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (XV) isomerisiert. Durch Variation des Anregerlichtes sowie der Reaktionstemperatur lassen sich der offenkettige Hexatrien-(1.3.5)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (XXVII) sowie der mit XV isomere Bicyclus XXII als Zwischenprodukte nachweisen. Die Photoisomerisierungsstufen XIV → XXVII sowie XXII → XV sind bei vergleichsweise sehr niedrigen Aktivierungsenergien thermisch umkehrbar. Entgegen unseren früheren Angaben vermag Diazomethan die Valenzisomerisierung zum Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat XXIX nicht zu sensibilisieren.

Durch UV-Licht angeregte Cyclohexadien-(1.3)-Derivate (I) stabilisieren sich in der Regel<sup>2)</sup> unter Ringöffnung je nach Art der Substitution in 5- und 6-Stellung zu offenkettigen<sup>3)</sup> oder cyclischen<sup>4)</sup> Trienen-(1.3.5) (a). Nur in seltenen, durch geeignete sterische oder elektronische Faktoren ausgezeichneten Beispielen vermag die Spaltung der exocyclischen C–R-Bindungen mit der Homolyse der zweifach allylständigen C-5–C-6-Bindung zu konkurrieren (b).



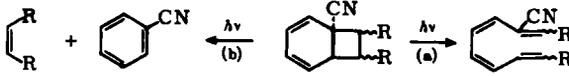
<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. PRINZBACH und J. H. HARTENSTEIN, *Angew. Chem.* **75**, 639 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 477 [1963]; s. a. *Angew. Chem.* **74**, 651 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 507 [1962].

<sup>2)</sup> D. H. R. BARTON, *Helv. chim. Acta* **42**, 2604 [1959].

<sup>3)</sup> O. L. CHAPMAN, „Photochemical Rearrangements of Organic Molecules“ in „Advances in Photochemistry“, Vol. I, Interscience Publishers, New York 1963; P. DE MAYO, „Ultraviolet Photochemistry of Simple Unsaturated Systems“ in „Advances in Organic Chemistry“, Vol. II, Interscience Publishers, New York 1960; E. HAVINGA, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **16**, 146 [1962].

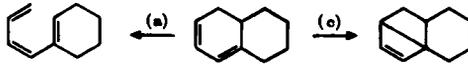
<sup>4)</sup> E. GROVENSTEIN JR. und D. V. RAO, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 148; D. BRYCE-SMITH und J. E. LODGE, *Proc. chem. Soc.* [London] **1961**, 333; E. J. COREY und A. G. HORTMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 4033 [1963].

Die photochemische Dehydrierung von Cyclohexadien-(1.3)-Derivaten zu benzoiden Aromaten<sup>5)</sup>, die Photolyse eines der Cyclooctatetraen-Dimeren zu Benzol und „Bullvalen“<sup>6)</sup> oder die Spaltung des Cyclooctatetraen-Systems zu Benzol- und Acetylen-Derivaten<sup>7)</sup> seien als präparativ bedeutsam angeführt. Fraglos ist in der Mehrzahl der letzten Beispiele die Valenzisomerisierung in das Bicyclo[4.2.0]octatrien-Gerüst der Fragmentierung vorgelagert. Dementsprechend wurde bei der Photolyse des erst kürzlich in Substanz isolierten<sup>8)</sup> Bicyclo[4.2.0]octatriens — neben Ringöffnung — Fragmentierung beobachtet<sup>9)</sup>. Zu 90% werden auch Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)-Verbindungen vom Typus II bei der Einwirkung von UV-Licht in die Ausgangskomponenten zerlegt; die bei der thermischen Anregung begünstigte Öffnung der C-5—C-6-Bindung (a) spielt daneben nur eine sehr untergeordnete Rolle<sup>10)</sup>.



II

Die Leichtigkeit der Ringöffnung nach (a) sowie die geringe thermodynamische Stabilität des Bicyclo[2.2.0]hexen-Systems<sup>11)</sup> lassen auch verstehen, daß die Isomerisierung im Sinne einer intramolekularen 1.4-Überbrückung (c) nur in Einzelfällen möglich ist; Photopyrociferol, Photoisopyrociferol, Photolävopimarsäure und möglicherweise Photopalustrinsäure sind die von WINDAUS<sup>12)</sup>, DIMROTH<sup>13)</sup>, DAUBEN<sup>14)</sup> und LAWRENCE<sup>15)</sup> beschriebenen Beispiele. In wechselndem Ausmaß ist die Bildung der Bicyclo[2.2.0]hexen-(2)-Verbindungen dabei von Ringöffnungsreaktionen begleitet; letztere ist sicherlich im Falle der Palustrinsäure<sup>16)</sup> mit Abstand bevorzugt. Nach jüngsten Ergebnissen von FONKEN<sup>17)</sup> halten sich die beiden Prozesse (a) und (c) bei der Bestrahlung des Hexahydronaphthalins III in etwa die Waage.



III

Im Anhydrid IV hingegen verhindert die Anhydridklammer, wie VAN TAMELEN<sup>18)</sup> zeigen konnte, die im Falle der zugehörigen Dicarbonsäure rasch erfolgende Ringöffnung; das tricyclische Anhydrid V, eine Vorstufe des „Dewar-Benzols“ wird dadurch zugänglich.

<sup>5)</sup> H. J. KUHN, Diplomarb. Göttingen 1962; R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2806 [1961]; R. SRINIVASAN und J. C. POWERS JR., ebenda **85**, 1355 [1963]; F. B. MALLORY, C. S. WOOD und J. T. GORDON, ebenda **86**, 3094 [1964].

<sup>6)</sup> G. SCHRÖDER, Chem. Ber. **97**, 3131 [1964].

<sup>7)</sup> E. MIGIRDICYAN und S. LEACH, Bull. Soc. chim. belges **71**, 845 [1962]; E. H. WHITE und R. L. STERN, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 193.

<sup>8)</sup> E. VOGEL, H. KIEFER und W. R. ROTH, Angew. Chem. **76**, 432 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 442 [1964].

<sup>9)</sup> G. J. FONKEN, Chem. and Ind. **1963**, 1625.

<sup>10)</sup> J. G. ATKINSON, D. E. AYER, G. BÜCHI und E. W. ROBB, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2257 [1963]; W. R. ROTH und H. PELTZER, Angew. Chem. **76**, 378 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 440 [1964].

<sup>11)</sup> D. SEEBACH, Chem. Ber. **97**, 2953 [1964].

<sup>12)</sup> A. WINDAUS, K. DIMROTH und W. BREYWISCH, Liebigs Ann. Chem. **543**, 240 [1940].

<sup>13)</sup> K. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1631 [1937].

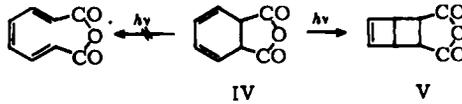
<sup>14)</sup> W. G. DAUBEN und G. J. FONKEN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4060 [1959].

<sup>15)</sup> W. H. SCHULLER, R. N. MOORE, J. E. HAWKINS und R. V. LAWRENCE, J. org. Chemistry **27**, 1178 [1962].

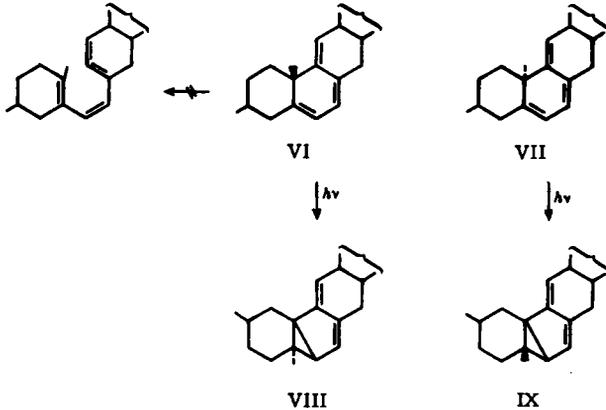
<sup>16)</sup> U. S. DEPT. OF AGRICULTURE (Erf. W. H. SCHULLER und R. V. LAWRENCE), Amer. Pat. 3086989, C. A. **59**, 11 575 [1963]; W. G. DAUBEN und R. M. COATES, J. org. Chemistry **29**, 2761 [1964].

<sup>17)</sup> G. J. FONKEN und K. MEHROTRA, Chem. and Ind. **1964**, 1025.

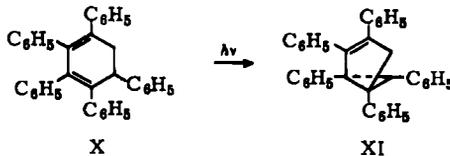
<sup>18)</sup> E. E. VAN TAMELEN und S. P. PAPPAS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3297 [1963].



Eine vierte Möglichkeit der Stabilisierung steht dem angeregten Cyclohexadien-(1.3)-Molekül mit der Isomerisierung zum Bicyclo[3.1.0]hexen-System offen (d). In Dehydroergosterin (VI) und Dehydrolumisterin (VII)<sup>19</sup> verhindert freilich die Doppelbindung im Ring C die Ausbildung des Triens und damit die Öffnung des Ringes B; im Einklang damit erfolgt nach Untersuchungen von BARTON<sup>20</sup> die Reorganisation der Bindungen zu VIII und IX stereospezifisch unter Konfigurationsumkehr an C-10.



Mit einem gleichartigen, im gleichen Sinne als synchron zu verstehenden „bond-switching“-Prozeß erklären EVANEGA et al.<sup>21</sup> die Isomerisierung des 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-cyclohexadiens-(1.3) (X) zu XI.



Eines der Überbestrahlungsprodukte des Ergosterins, das von WINDAUS<sup>22</sup> isolierte und von DAUBEN<sup>23</sup> als Derivat des Bicyclo[3.1.0]hexens aufgeklärte Suprasterin-II (XIII), wird jedoch aus dem offenkettigen Vitamin D (XII) gebildet. Auch die bei der Belichtung pentacyclischer Triterpene mit einer 1.3-Dien-Anordnung in Ring C anfallenden Bicyclo[3.1.0]hexen-Verbindungen sind Photoprodukte der zum Teil nicht isolierbaren offenkettigen Triene-(1.3.5)<sup>24</sup>.

<sup>19</sup> A. WINDAUS, J. GAEDE, J. KÖSER und J. STEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **483**, 17 [1930].

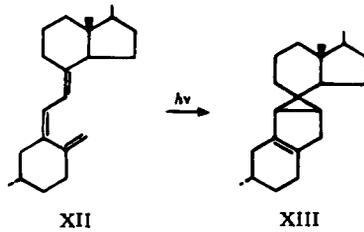
<sup>20</sup> D. H. R. BARTON und A. S. KENDE, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 688; D. H. R. BARTON, R. BERNASCONI und J. KLEIN, *ebenda* **1960**, 511.

<sup>21</sup> G. R. EVANEGA, W. BERGMANN und J. ENGLISH JR., *J. org. Chemistry* **27**, 13 [1962].

<sup>22</sup> H. H. INHOFFEN und K. IRMSCHER, „Fortschritte der Chemie der Vitamine D und ihrer Abkömmlinge“ in *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien]* **XVII**, 70 [1959].

<sup>23</sup> W. G. DAUBEN und P. BAUMANN, *Tetrahedron Letters [London]* **1961**, 565.

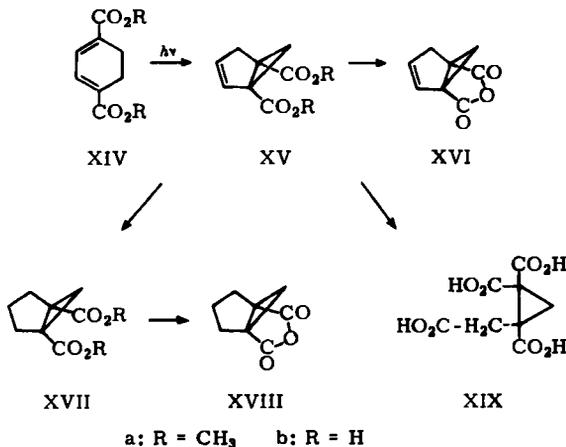
<sup>24</sup> R. L. AUTREY, D. H. R. BARTON, A. K. GANGULY und W. H. REUSCH, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 3313.



## PHOTOISOMERISIERUNG XIV→XV

Im Verlauf von Arbeiten zur 1,4-Addition photochemisch erzeugter Carbene an konjugierte *cis*-Diene<sup>25)</sup> haben wir das Verhalten des Cyclohexadien-(1,3)-dicarbonsäure-(1,4)-dimethylesters (XIV a) gegenüber UV-Licht (Uviolglasfilter) untersucht und dabei eine im Ergebnis den zuletzt besprochenen „unregelmäßigen“ Photoreaktionen des Cyclohexadien-(1,3)-Systems sehr ähnliche Umlagerung gefunden<sup>1)</sup>.

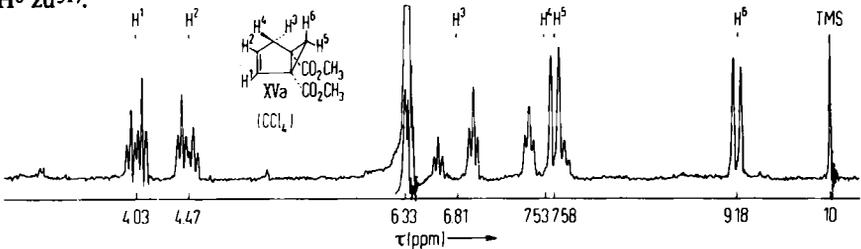
Bei der Belichtung einer 10<sup>-3</sup> molaren, auf unterhalb von 10° gekühlten und sauerstofffreien ätherischen Lösung von XIV a wird neben höhermolekularem Material Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester (XV a) in 60–70-proz. Ausbeute gebildet; mit steigender Temperatur, vor allem auch mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff, wird die Ausbeute an XV a indes rasch geringer. Die Struktur dieses photostabilen Produktes wurde durch spektrometrische und chemische Befunde gesichert: XV a weist im UV-Bereich nur mehr Endabsorption (220 mμ, ε = 1000) auf; die gegenseitige Isolierung der C=C-Doppelbindung und der Estergruppen wird durch das IR-Spektrum belegt. Aufschlußreicher ist noch das NMR-Spektrum (Abbild. 1).



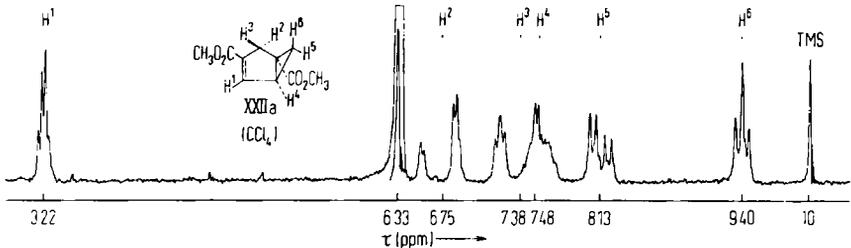
Dieses setzt sich zusammen aus den Signalen der zwei olefinischen (H<sup>1</sup>; H<sup>2</sup>), der zwei allylständigen (H<sup>3</sup>; H<sup>4</sup>), der zwei Cyclopropyl-(H<sup>5</sup>; H<sup>6</sup>)-Protonen und der Ester-CH<sub>3</sub>O-Gruppen. Auf Grund recht charakteristischer Spin-Spin-Wechselwirkungen

<sup>25)</sup> H. PRINZBACH und J. H. HARTENSTEIN, *Angew. Chem.* **74**, 506 [1962].

liefert jedes der vier Cyclopentenprotonen jeweils zwei Triplettsignale<sup>26)</sup>, die sich als ABXY-Spektrum analysieren lassen. Sowohl die vicinale ( $J_{12} = 5.8$  Hz)<sup>27)</sup> als auch die geminale ( $J_{34} = 18.4$  Hz)<sup>28)</sup> Kopplung haben die für einen Cyclopentenring erwartete Größenordnung; zugunsten der Cyclopenten-Struktur spricht die auch durch die Triplet-Multiplizität der AB- und der XY-Dublette angezeigte, praktisch gleichgroße Kopplung sämtlicher vier Protonen untereinander. Die Zuordnung der geminalen H<sup>3</sup>H<sup>4</sup>-Protonen haben wir unter Berücksichtigung bekannter Anisotropie-Effekte des Dreiringes bzw. der Carboxylgruppen getroffen. Das Signal des zur Methoxycarbonylgruppe *cis*-ständigen Protons erfährt eine paramagnetische Verschiebung<sup>29)</sup>, das praktisch senkrecht zur Ebene des Dreiringes stehende Proton andererseits unterliegt dem diamagnetischen Anisotropie-Effekt des Dreiringes<sup>30)</sup>. *cis*-Ständig zu zwei Estergruppen ist auch H<sup>5</sup>, während H<sup>6</sup> dazu *trans*-ständig ist. Das Dublett bei niedrigerer Feldstärke kommt deshalb mit Sicherheit H<sup>5</sup>, das Dublett bei höherer Feldstärke H<sup>6</sup> zu<sup>31)</sup>.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylesters (XVa).  $J_{12} = 5.8$  Hz,  $J_{13} \approx J_{23} \approx J_{14} \approx J_{24} \approx 2.1$  Hz,  $J_{34} = 18.4$  Hz,  $J_{56} = 5.2$  Hz



Abbild. 2. NMR-Spektrum des Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylesters (XXIIa).  $J_{12} \approx 1.7$  Hz,  $J_{13} \approx 2.5$  Hz,  $J_{23} \approx 18.0$  Hz,  $J_{56} = J_{46} = 3.5$  Hz,  $J_{45} = 8.0$  Hz

<sup>26)</sup> Das zweite, bei höherer Feldstärke absorbierende H<sup>4</sup>-Triplet wird von dem H<sup>5</sup>-Dublett überlagert; durch Änderung der Anisotropie des Lösungsmittels (z. B. CHCl<sub>3</sub>) werden diese Signale indes deutlich unterscheidbar.

<sup>27)</sup> J. L. CHAPMAN, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2014 [1963]; G. V. SMITH und H. KRILOFF, ebenda **85**, 2019 [1963].

<sup>28)</sup> H. CONROY, „Nuclear Magnetic Resonance“ in „Advances in Organic Chemistry“, S. 310, Vol. II, Interscience Publishers, New York 1960.

<sup>29)</sup> J. D. GRAHAM und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2249 [1962]; K. B. WIBERG und B. J. NIST, ebenda **85**, 2788 [1963].

<sup>30)</sup> D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3218 [1963]; S. FORSÉN und T. NORIN, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2845.

<sup>31)</sup> Diese Zuordnung wird durch das Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) des aus dem Diester XVa gewonnenen 1.5-Bis-hydroxymethyl-bicyclo[3.1.0]hexens-(2) eindeutig bestätigt: die Signale der in XVa zu den Methoxycarbonylgruppen *trans*-ständigen Protonen H<sup>4</sup> und H<sup>6</sup> sind um 0.05 bzw. 0.42 ppm, die der *cis*-ständigen Protonen H<sup>3</sup> und H<sup>5</sup> hingegen um 0.32 bzw. 1.49 ppm nach höherer Feldstärke verschoben. H. PRINZBACH und H. D. MARTIN, unveröffentlicht.

Die aus XVa freigesetzte Dicarbonsäure XVb ergibt in siedendem Acetanhydrid nicht das tricyclische Anhydrid XVI; offensichtlich erfolgt die weiter unten besprochene Isomerisierung zu XXII unter diesen Bedingungen sehr rasch. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid (55°) wurde indes eine leichtflüchtige Verbindung gebildet, deren Struktur als das hochgespannte Anhydrid XVI durch die Elementaranalyse, das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht<sup>32)</sup>, sowie durch die im Versuchsteil ausführlich wiedergegebenen physikalischen Messungen bewiesen ist. Überzeugend sind die NMR-Daten, die in fast allen Einzelheiten mit denjenigen des Diesters XVa übereinstimmen. Die einzige bemerkenswerte Diskrepanz, die um ca. 0.9 ppm nach tieferer Feldstärke verschobene Lage des H<sup>6</sup>-Dubletts, spiegelt die unterschiedliche magnetische Anisotropie der Anhydridgruppe und möglicherweise auch die Aufweitung des Winkels zwischen den Ebenen des Cyclopropan- und Cyclopenten-Ringes wider.

Unter Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff wird XVa über Platinoxid (Äthanol, 20°, Normaldruck) zu XVIIa hydriert. In Übereinstimmung mit anderen Befunden<sup>33)</sup> ist auch dieser, an den Brückenkopfatomen jeweils durch eine Estergruppe substituierte Bicyclo-[3.1.0]hexanring unter diesen Bedingungen gegen weitere Hydrierung beständig<sup>34)</sup>. Nachdem das Kohlenstoffskelett von XVIIa und damit auch von XVa durch eine Zweitsynthese<sup>34)</sup> eindeutig bewiesen war, haben wir uns mit der NMR-spektrometrischen Identifizierung der beim milden oxydativen Abbau<sup>35)</sup> von XVa angefallenen, nicht kristallinen Tetracarbonsäure XIX begnügt.

#### THERMISCHE VALENZISOMERISIERUNG XV→XXII

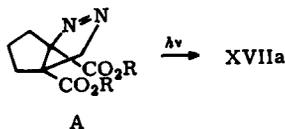
Schon bei vergleichsweise geringer thermischer Aktivierung lagert sich XVa in einer völlig einheitlichen Isomerisierungsreaktion vom Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Typus<sup>36)</sup> in den thermodynamisch stabileren Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (XXIIa) um.

Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Estergruppierung im Isomerisierungsprodukt ist vor allem durch die Lage und Intensität der C=C-Valenzschwingung (1610/cm) sowie der längstwelligen Absorptionsbande im UV-Spektrum (Äthanol,  $\lambda_{\max}$  237 m $\mu$ ,  $\epsilon = 6440$ ) angezeigt. Dieses im Vergleich mit der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Cyclopentenesters<sup>37)</sup> um ca. 15 m $\mu$  rotverschobene Maximum dürfte gleichzeitig die Ver-

<sup>32)</sup> Für die massenspektrometrische Analyse haben wir der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK herzlich zu danken.

<sup>33)</sup> L. SKATTEBØL, Chem. and Ind. 1962, 2140; H. H. STECHL, Chem. Ber. 97, 2681 [1964].

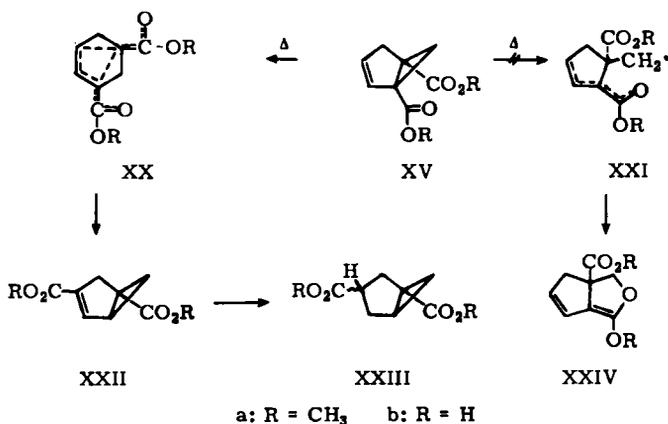
<sup>34)</sup> XVIIa ist identisch mit dem bei der Photolyse des  $\Delta^1$ -Pyrazolins A mit über 90% Ausbeute anfallenden Bicyclo[3.1.0]hexan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester: H. PRINZBACH und H. D. MARTIN, unveröffentlicht.



<sup>35)</sup> R. U. LEMIEUX und E. v. RUDLOFF, Canad. J. Chem. 33, 1701 [1955].

<sup>36)</sup> E. VOGEL, Angew. Chem. 74, 829 [1962].

<sup>37)</sup> H. H. JAFFÉ und M. ORCHIN, „Theory and Applications of UV-Spectroscopy“, S. 214, J. Wiley & Sons, New York 1962.



längerung der Konjugationskette durch den Dreiring widerspiegeln<sup>38)</sup>. Die Hydrierung von XXIIa (PtO<sub>2</sub>, Äthanol, 20°, Normaldruck) führt zu einem Gemisch von zwei Komponenten (4:1); für das Hauptprodukt ist die Bicyclo[3.1.0]hexan-Struktur XXIIIa – mit allerdings noch ungeklärter Konfiguration an C-3 – erwiesen; wahrscheinlich handelt es sich bei der zweiten Komponente um die epimere Verbindung. Eindeutig wird die Struktur XXII durch das NMR-Spektrum (Abbild. 2) gesichert. Dieses zeigt – verglichen mit dem Spektrum des Ausgangsproduktes (Abbild. 1) – nur das Signal eines einzigen olefinischen Protons, dessen chemische Verschiebung die entscheidende Wirkung der benachbarten, in derselben Ebene fixierten Estergruppe erkennen läßt. Das AB-Spektrum der geminalen H<sup>2</sup>H<sup>3</sup>-Protonen ist wiederum mit einer für die Cyclopenten-Methylengruppe typischen, großen Kopplungskonstanten ( $J_{23} = 18.0$  Hz) aufgespalten. Das daraus resultierende H<sup>3</sup>-Dublett besitzt wegen der in etwa gleich großen Spin-Spin-Wechselwirkung mit H<sup>1</sup> und H<sup>4</sup><sup>39)</sup> jeweils Triplettmultiplizität. Von den Dreiringprotonen hat H<sup>4</sup> Allyl-Charakter und ist zudem, wie auch H<sup>5</sup>, *cis*-ständig zu einer Estergruppe. In dieser Reihenfolge sind die Protonen zunehmend stärker abgeschirmt. Die H<sup>4</sup>-, H<sup>5</sup>- und H<sup>6</sup>-Signale lassen sich als ABX-System behandeln: Das doppelte Dublett des A(H<sup>4</sup>)-Protons fällt wegen der zusätzlichen Kopplung mit H<sup>1</sup> und H<sup>3</sup> zu einer breiten unstrukturierten Bande zusammen, die von einem Teil des H<sup>3</sup>-Signals noch überlagert wird; im Einklang mit der relativen Intensität von inneren und äußeren Linien<sup>40)</sup> der B(H<sup>5</sup>)-Signalgruppe (3.0:2.0) ist die *cis*-Kopplung ( $J_{45}$ ) mit 8.0 Hz etwas mehr als doppelt so groß wie die *trans*-Kopplung ( $J_{46}$ ) mit 3.5 Hz. Da *trans*-Kopplung und geminale Kopplung ( $J_{56} = 3.5$  Hz) gleich groß sind, reduziert sich das X(H<sup>6</sup>)-Signal zu einem Triplet. Dieses für Cyclopropylprotonen charakteristische Verhältnis der Kopplungsparameter<sup>41)</sup> stellt in sich einen zusätzlichen Beweis für die Richtigkeit der auf Anisotropie-Effekten beruhenden

<sup>38)</sup> Es erscheint noch wenig gesichert, inwieweit diese Wechselwirkung durch die Geometrie des Systems beeinflusst wird: E. KOSOWER und M. ITO, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 25; A. L. GOODMAN und R. H. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. 86, 908 [1964].

<sup>39)</sup> I. T. PINEHEY, Tetrahedron Letters [London] 1963, 275.

<sup>40)</sup> K. B. WIBERG und B. J. NIST, „Interpretation of NMR-Spectra“, S. 22, W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.

<sup>41)</sup> H. WEITKAMP und F. KORTE, Tetrahedron [London] 1964, 2125.

Zuordnung der Signale der Dreiringprotonen in den Abbild. 1 und 2 dar. Der in Abbild. 2 angegebene  $\tau$ -Wert für  $H^4$  wurde an Hand der für den ABX-Fall gültigen Beziehungen zwischen  $J_{AB}$ , relativer Signalintensität und Linienabstand berechnet.

Da diese ausgeprägte Isomerisierungstendenz von XVa bei experimentellen Untersuchungen berücksichtigt werden muß, haben wir NMR-spektrometrisch die Temperaturabhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit XVa zu XXIIa gemessen; auch in dem als Lösungsmittel eingesetzten Perchlorbutadien sind die  $H^6$ -Signale — wie in den Abbild. 1 und 2 — genügend scharf getrennt; deren Integration gestattet die rasche und exakte Bestimmung der relativen Konzentrationen der beiden Komponenten. Bei 132 bzw. 160° betragen die Halbwertszeiten dieser streng nach erster Ordnung ablaufenden Isomerisierung 300 bzw. 36 Min. Bei Temperaturen unterhalb von 120° kann XVa somit ohne wesentliche partielle Isomerisierung zu XXIIa destillativ in reiner Form gewonnen werden.

Die im Temperaturbereich zwischen 132 und 160° bestimmten Arrhenius-Parameter ( $E_a = 26.3$  kcal/Mol;  $A = 5 \cdot 10^9$ ) spiegeln sowohl den Einfluß der Substituenten als auch des Molekelgerüsts auf den Reaktionsablauf wider. Erwartungsgemäß ist die Aktivierungsenergie sehr viel kleiner als z. B. im Falle der Gasphasenumwandlung des Vinylcyclopropan ( $E_a = 49.65$  kcal/Mol)<sup>42)</sup> oder des 1-Methyl-1-vinyl-cyclopropan ( $E_a = 49.35$  kcal/Mol)<sup>43)</sup>. Wie DOERING und Mitarbb. an Hand mehrerer Beispiele schon zeigen konnten<sup>44)</sup>, setzt eine Fixierung des Vinylcyclopropan-Systems im starren Skelett des sechsgliedrigen Ringes die Aktivierungsschwelle herab. Hinzu kommt, daß die Homolyse der C-1—C-5-Bindung in XVa in starkem Maße durch die Mesomeriestabilisierung des „Diradikals“ XXa erleichtert wird. Es verwundert deshalb kaum, daß  $E_a$  für den Übergang XVa  $\rightarrow$  XXIIa noch um ca. 10 kcal/Mol geringer ist als für die ebenfalls in Lösung verfolgte *cis-trans*-Isomerisierung 1,2-diaryl-substituierter Cyclopropan-Abkömmlinge<sup>45)</sup>. Das aus einer C-1—C-6-Spaltung resultierende „Diradikal“ XXI bietet dem C-6-Elektron keine Delokalisierungsmöglichkeit; eine der Vinylcyclopropan-cyclopenten-Umlagerung im Prinzip gleichartige Formylcyclopropan-dihydrofuran-Isomerisierung<sup>46)</sup> zu XXIV tritt deshalb nicht ein. Im Hinblick auf diese offensichtliche Begünstigung des zu XXII führenden Übergangszustandes ist folglich auch einzusehen, daß keine der vor allem in Pyrolysereaktionen der höheren Ringhomologen überwiegenden Konkurrenzreaktionen<sup>47)</sup> den präparativen Wert der Umlagerung XV  $\rightarrow$  XXII beeinträchtigt<sup>48)</sup>.

#### PHOTOCHEMISCHE VALENZISOMERISIERUNG XXII $\rightarrow$ XV

Die thermisch ausgelöste Valenzisomerisierung XV  $\rightarrow$  XXII ist photochemisch umkehrbar; bei der Anregung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esterchromophors stabilisiert sich

42) M. C. FLOWERS und H. M. FREY, J. chem. Soc. [London] 1961, 3547.

43) J. ELLIS und H. M. FREY, J. chem. Soc. [London] 1964, 959.

44) W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, Angew. Chem. 75, 27 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 [1963]; W. v. E. DOERING und J. B. LAMBERT, Tetrahedron [London] 19, 1989 [1963].

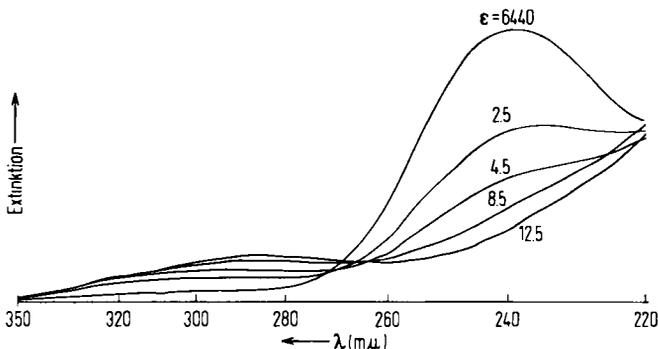
45) L. B. RODEWALD und C. H. DE PUY, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2951; G. S. HAMMOND, P. WYATT, C. D. DE BOER und N. J. TURRO, J. Amer. chem. Soc. 86, 2532 [1964].

46) C. L. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 69, 3002 [1947]; J. WIEMANN und S. L. THIU, Bull. Soc. chim. France 1958, 199; W. A. GIBBSON, W. F. ALLEN und H. E. GUNNING, Canad. J. Chem. 40, 568 [1964]; J. WIEMANN, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 178 [1963]; D. W. BOYKIN JR. und R. E. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 86, 5046 [1964].

47) J. A. BERSON und E. S. HAND, J. Amer. chem. Soc. 86, 1978 [1964].

48) Nach Untersuchungen von E. J. COREY und H. UDA (J. Amer. chem. Soc. 85, 1788 [1963]) isomerisiert sich das 1,5-Diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) mit vergleichbarer Leichtigkeit.

das aktivierte Molekül zu dem thermodynamisch instabilen, unter den gegebenen Bedingungen jedoch zur Absorption des eingestrahlenen Lichtes nicht mehr fähigen XV. Wenngleich die mit diesem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang gekoppelte Energieaufnahme (ca. 120 kcal/Mol) die für die Pyrolyse XV  $\rightarrow$  XXII notwendige Aktivierungsenergie um ein Mehrfaches übersteigt, verläuft die Photorückreaktion mit ähnlicher Selektivität. Bei der Bestrahlung einer ätherischen Lösung von XXIIa mit dem durch Uviolglas gefilterten Licht der Hanau Q 81-Lampe beträgt die Ausbeute an XVa zumindest 80%. Über die Natur der Nebenprodukte informieren Versuche mit der monochromatischen Strahlung eines Hg-Niederdruck-Brenners (Hanau PL 368; 253.7 m $\mu$ ). UV-spektrophotometrisch (Abbild. 3) lassen sich die dabei in jeweils ca. 4% Anteil anfallenden Produkte als Ausgangsdiester XIV und als *trans*-Hexatrien-(1.3.5)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (XXVIII) wahrscheinlich machen. Mit der durch XXII  $\rightarrow$  XXVI  $\rightarrow$  XXVII  $\rightarrow$  XXVIII  $\rightarrow$  XIV schematisierten Reaktionsfolge sind diese Befunde mechanistisch vernünftig erklärt, wobei die Multiplizität der angeregten Zustände sowie die Frage nach dem Zeitpunkt der Desaktivierung – vor oder nach der Reorganisation der Bindungen – offen bleiben müssen. Die Formulierung XXV soll deshalb auch keineswegs zum Ausdruck bringen, daß die thermische (vgl. XX) und photochemische Rückreaktion den gleichartigen Übergangszustand durchlaufen.

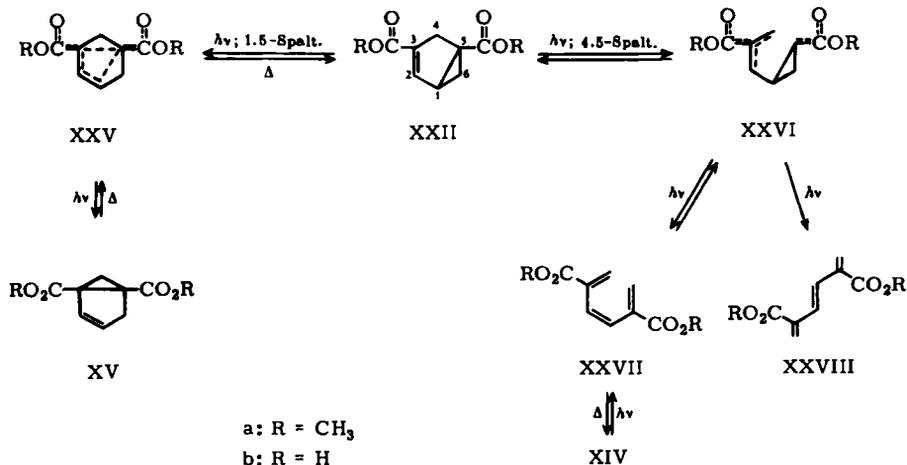


Abbild. 3. Zeitlicher Verlauf (Min.) der Photolyse von XXIIa (0°; 300 ccm einer  $1.3 \cdot 10^{-4}$  m ätherischen Lösung; Hanau PL 368-Lampe, Quarzstutzen)

Für die in XXVI implizierte Spaltung der C-4–C-5-Bindung zu diesem ebenfalls beträchtlich mesomeriestabilisierten „Diradikal“ bzw. dessen Übergang zu den 3.4-*cis/trans*-isomeren Trien-(1.3.5)-Derivaten XXVII und XXVIII finden sich – zumindest formal – zahlreiche Analogiebeispiele, insbesondere bei der Photolyse lumisantonin-ähnlicher Bicyclo[3.1.0]hexen-Verbindungen, wobei allerdings die C-4–C-5-Spaltung in der Regel sehr viel erfolgreicher konkurriert<sup>49)</sup>.

Da – wie wir noch zeigen werden – die Schritte XXII  $\rightarrow$  XXVII und XXVII  $\rightarrow$  XIV photochemisch reversibel sind, die Ringöffnung XIV  $\rightarrow$  XXVII sehr rasch erfolgt, und da sich wenig an XXVII neben viel XXII wegen des sehr ähnlichen Absorptionsverhaltens UV-

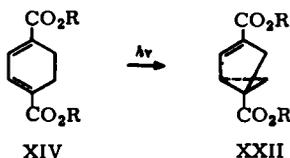
<sup>49)</sup> H. E. ZIMMERMANN und D. J. SCHUSTER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4527 [1962]; vgl. auch die thermische Valenzisomerisierung des 3-Oxa-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-carbonsäure-(6)-esters: G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Liebigs Ann. Chem. **668**, 19 [1963].



spektrophotometrisch nicht nachweisen läßt, erscheint auch für XXII eine in der Produktverteilung nicht erkennbare stärkere Beteiligung der Gleichgewichte XXII/XXVII während der Photolyse von XXII möglich.

#### NACHWEIS VON XXVII UND XXII ALS AUF EINANDERFOLGENDE ZWISCHENSTUFEN DER ISOMERISIERUNG XIV → XV

Dieser photoinstabile, über die thermische Umlagerung des photostabilen Isomeren XV leicht zugängliche Bicyclus XXII ist das auf Grund des eingangs diskutierten „bond-switching“-Prozesses bei der Photoumwandlung des Cyclohexadiens primär zu erwartende Produkt.



Daß XXII in der Tat der Bildung von XV vorgelagert ist, konnte an Hand der nunmehr bekannten UV- und NMR-Daten der reinen Verbindung XXII eindeutig nachgewiesen werden. Aus Gründen, die weiter unten noch besprochen werden, erbringt die UV-spektrophotometrische Kontrolle der Reaktion XIV zu XV zwar wenig Information, NMR-spektrometrisch hingegen kann XXIIa neben XIVa und XVa dank einiger charakteristischer nicht überlagerter Signale, insbesondere des bei sehr hoher Feldstärke liegenden H<sup>6</sup>-Triplets (vgl. Abbild. 2) identifiziert und quantitativ abgeschätzt werden. Die Ergebnisse einer gezwungenermaßen nur grob quantitativen kinetischen Studie sind in der Tabelle zusammengestellt:

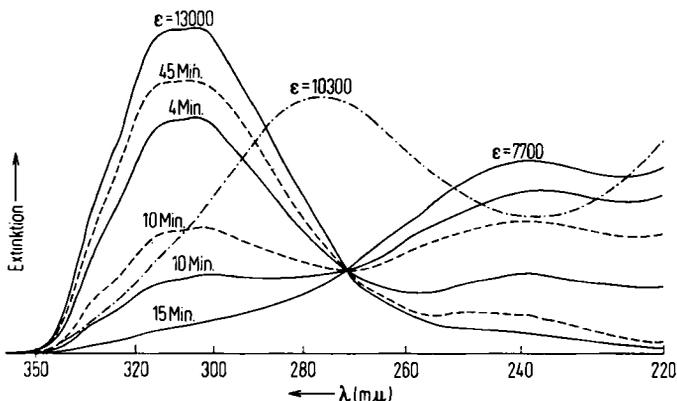
Relative Verteilung der Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivate XXII und XV bei der Reaktion von XIV zu XV in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer (Uviolfilter, 0°, Q81-Lampe)

Belichtungsdauer (Min.)	30	45	60	90	120	150	180
%-Anteil XXII	10	35	40	40	40	40	10
%-Anteil XV	—	10	20	25	30	40	50

Wengleich hier nur die relativen Anteile der Komponenten XXIIa und XVa wiedergegeben sind, wird doch ersichtlich, daß die Konzentration an XXIIa anfänglich ansteigt und mit fortschreitender Belichtungsdauer zugunsten von XVa absinkt. Neben zumindest einem weiteren bislang nicht aufgeklärten Produkt läßt sich XXIIa jedoch mit 60–70-proz. Ausbeute anreichern, sofern XIVa unter Verwendung eines Pyrexfilters anstatt eines Uviolfilters — bei sonst gleichen Bedingungen — belichtet wird; in den Grenzen der Analysengenauigkeit (5% XVa wären im NMR-Spektrum nachweisbar) wird der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester XXII bei dieser Filterung photochemisch nicht verändert.

Wir hatten einleitend für die Isomerisierung von Cyclohexadien-(1.3)-Derivaten zu Bicyclo[3.1.0]hexen-Verbindungen zwei Möglichkeiten diskutiert; den einstufigen, stereospezifischen „bond-switching-Prozeß“ und den Weg über die offenkettigen Hexatrien-(1.3.5)-Verbindungen. Entgegen unseren ursprünglichen Vorstellungen verläuft die Isomerisierung des Diesters XIV zu XV über den *cis*-Hexatrien-(1.3.5)-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (XXVII). Letzterer ist sehr instabil; mit ungewöhnlicher Leichtigkeit bildet sich in einer thermischen Reaktion der Cyclohexadienring wieder zurück.

Dieser der Photolyse entgegenwirkende Ringschluß dürfte der Grund dafür sein, daß bei der Lichteinwirkung auf XIV die Extinktion der 309-m $\mu$ -Absorptionsbande bei  $-15^\circ$  sehr viel rascher abnimmt als z. B. bei  $+10^\circ$ ; eine bei  $-15^\circ$  15 Min. bestrahlte Probe (Abbild. 4) weist bei 309 m $\mu$  nur noch eine Restabsorption auf; nach gut einstündigem Stehenlassen bei  $20^\circ$  hat diese Bande praktisch ihre volle Intensität wiedergewonnen.

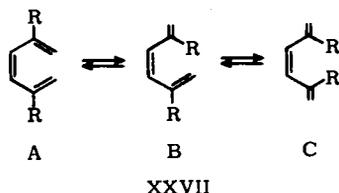


Abbild. 4. Verlauf der Photolyse ( $-15^\circ$ ) XIVa  $\rightarrow$  XXVIIa (—) und der thermischen Rückreaktion XXVIIa  $\rightarrow$  XIVa (---) (250 mg in 300 ccm Äther; Hanau Q81-Lampe; Uviolstutzen). - - - Endabsorptionskurve der jodkatalysierten *cis/trans*-Isomerisierung XXVIIa  $\rightarrow$  XXVIIIa ( $0.4 \cdot 10^{-4}$  Moläquivv. XXVIIa,  $2.5 \cdot 10^{-7}$  Moläquivv. J<sub>2</sub> in 300 ccm Äther;  $0^\circ$ , 7.5 Min.; Hanau-Q81-Lampe, Uviolstutzen). Die für XXVIIa und XXVIIIa angegebenen Extinktionskoeffizienten basieren auf der Annahme, daß die Photolyse-reaktion sowie die Umwandlung XXVIIa  $\rightarrow$  XXVIIIa vollständig und einheitlich verlaufen

Das rückgebildete Produkt wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe (Misch-Schmp., IR, NMR) eindeutig als Ausgangsester XIV identifiziert. Ungewöhn-

lich, wenn auch nicht beispiellos<sup>50</sup>), erscheint der für einen Trien-(1.3.5)-diester sehr kurzwellige  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit einem Maximum um 240–245 m $\mu$  ( $\epsilon = \text{ca. } 7000$ ), der bei tiefen Temperaturen deutlich erkennbar wird (Abbild. 4).

Modellbetrachtungen liefern sowohl für diese kurzwellige Absorption als auch für die Geschwindigkeit des Ringschlusses XXVII zu XIV eine einleuchtende Erklärung: wegen der beiden Estersubstituenten in 2.5-Stellung kann keine der 3.4-*cis*-Konformationen A–C des Triens XXVII ( $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) planar sein; in jedem Fall wird eine der endständigen Doppelbindungen sehr stark aus der Ebene der restlichen Gerüst-Kohlenstoffatome herausgezungen<sup>51</sup>). Anders als beim unsubstituierten Hexatrien-(1.3.5) (XXVII, A–C,  $R = \text{H}$ ), in welchem die *all-cis*-Konformation A energetisch benachteiligt ist<sup>52</sup>), sollte mit  $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$  deshalb die zur Cyclisierung notwendige *all-cis*-Konformation relativ stark besetzt sein.



Offen bleibt noch, inwieweit diese geometrischen Faktoren dafür mitverantwortlich sind, daß die Geschwindigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung XXVIIa  $\rightarrow$  XXVIIIa weit hinter der Bildungsgeschwindigkeit von XXIIa zurückbleibt<sup>53</sup>). Die Photoisomerisierung zum *trans*-Trien (Abbild. 4) läßt sich nur durch Zugabe katalytischer Mengen Jod<sup>54</sup>) schnell erreichen; bei Konzentrationen größer als  $10^{-3} m$  an XXVIIIa polymerisiert indes das Trien zu einem unlöslichen Niederschlag; die UV-Absorption des *trans*-Triens wird nicht mehr registriert. Das nur bei tiefen Temperaturen in Lösung nachweisbare Trien XXVIIa haben wir durch Bestrahlung des Diesters XIV in Gegenwart überschüssigen Diazomethans als 1.2-Bis-[1-methoxycarbonyl-cyclopropyl]-äthylen (XXXIIIa) abgefangen. Der gaschromatographischen Analyse zufolge wird XXXIIIa in zumindest 60–65-proz. Ausbeute erhalten; der Anteil an XXX liegt sicherlich unterhalb von 3%. Diese Selektivität läßt eine primäre  $\beta$ -Addition des Diazomethans an den sehr rasch gebildeten Trien-diester XXVIIa zum Bis- $\Delta^1$ -pyrazolinylläthylen XXXIIa vermuten<sup>55</sup>), wobei die Geschwindigkeit der Addition möglicherweise auf die Mitwirkung des eingestrahelten Lichtes hinweist. XXXIIa würde in der bekannt selektiven Weise<sup>56</sup>) zu XXXIIIa photolysiert.

<sup>50</sup>) Längstwellige Absorptionsmaxima in diesem Bereich weisen auch die aus Dehydro-ursäure-methylester-acetat<sup>24</sup>), Dehydro- $\alpha$ -amyrin<sup>24</sup>) und Palustrinsäure<sup>16</sup>) erzeugten Photo-triene-(1.3.5) auf. Nach Berücksichtigung der Substituenten-Effekte kommt auch dem Triensystem des Vitamins D sehr ähnliche Anregungsenergie zu<sup>52</sup>).

<sup>51</sup>) J. N. LOEB, P. K. BROWN und G. WALD, Nature [London] **184**, 617 [1959].

<sup>52</sup>) N. L. ALLINGER und M. A. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2811 [1964].

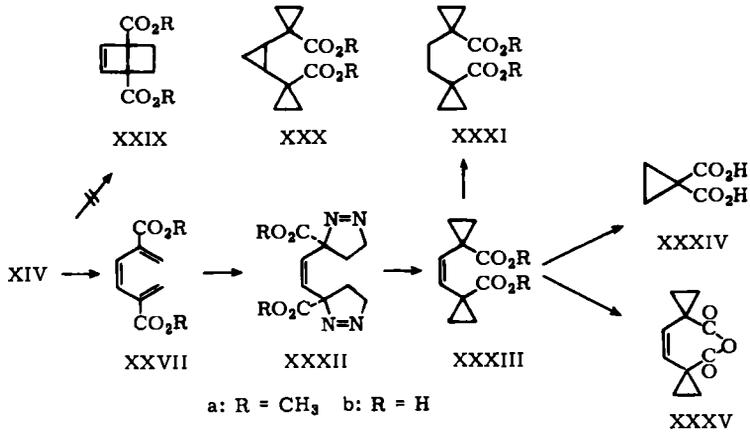
<sup>53</sup>) Für eine ausführliche Diskussion der Problematik photochemischer *cis-trans*-Isomerisierung siehe G. S. HAMMOND und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **86**, 3197 [1964].

<sup>54</sup>) H. H. INHOFFEN, K. BRÜCKNER, R. GRÜNDEL und G. QUINKERT, Chem. Ber. **87**, 1407 [1954]; A. VERLOOP, A. L. KOEVOET und E. HAVINGA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 689 [1957].

<sup>55</sup>) R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 [1955].

<sup>56</sup>) T. v. VAN AUKEN und K. L. RINEHART, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3736 [1962]; K. KOCSIS, P. G. FERRINI, D. ARIGONI und O. JEGER, Helv. chim. Acta **43**, 2178 [1960].

Die Konstitution XXXIII haben wir physikalisch und chemisch bewiesen. Im UV-Spektrum wird bei 220 m $\mu$  nur Endabsorption registriert. Das NMR-Spektrum setzt sich zusammen aus dem Singulett der zwei olefinischen Protonen, dem Singulett der beiden Ester-CH<sub>3</sub>O-Gruppen und dem A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spektrum der acht Cyclopropylprotonen. Daß die A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Signale von Dreiringprotonen herrühren, wurde zusätzlich



durch eine Vollanalyse des A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spektrums bestätigt<sup>57)</sup>. Unter Erhaltung der Dreiringe nimmt XXXIII mit Pt-Katalysator ein Äquivalent Wasserstoff auf; das durch Säulenchromatographie gereinigte Hydrierungsprodukt XXXI ergibt ein sehr einfaches NMR-Spektrum: je ein Singulett-Signal für die sechs CH<sub>3</sub>O- und die vier Methylenprotonen und eine A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Gruppe für die acht Cyclopropylprotonen<sup>59)</sup>. Mit 63% Ausbeute wird XXXIII durch Kaliumpermanganat/Kaliummetaperjodat zur bekannten Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1) (XXXIV) oxydativ abgebaut.

Die durch den thermischen Ringschluß zu XIV und die Jod-katalysierte Isomerisierung zur *trans*-Form XXVIII geforderte *cis*-Konfiguration des Triens XXVII läßt sich chemisch dadurch untermauern, daß die aus XXXIIIa gewonnene Dicarbonsäure XXXIIIb in 17-proz. Ausbeute zu dem siebengliedrigen, sehr hydrolyseanfälligen Anhydrid XXXV cyclisiert werden kann. Letzteres ist durch UV-, IR- und NMR-spektrometrische Daten sowie durch die Hydrolyse zu XXXIIIb ausreichend charakterisiert.

Auf Grund der für XXIXb sowie für das entsprechende Anhydrid zufällig stimmenden, in den späteren Untersuchungen jedoch als inkorrekt erwiesenen Analyseergebnisse sowie auf Grund eines irreführenden IR-Vergleiches der Oxydationsprodukte haben wir früher<sup>1)</sup> das bei der Photolyse von XIVa in Gegenwart von

<sup>57)</sup> Die Rechnung nach DISCHLER-ENGLERT<sup>58)</sup> ergibt für die einzelnen Kopplungsparameter folgende Ergebnisse:

$$\begin{array}{ll} J_{AA} = 9.7 \text{ Hz} & J_{BB} = 9.5 \text{ Hz} \\ J_{AB} = 7.2 \text{ Hz} & J'_{AB} = -3.6 \text{ Hz} \\ \nu_0\delta = 24.1 \text{ Hz} & \text{(B. DISCHLER, in Vorbereitung).} \end{array}$$

<sup>58)</sup> B. DISCHLER und G. ENGLERT, Z. Naturforsch. **16a**, 1180 [1961].

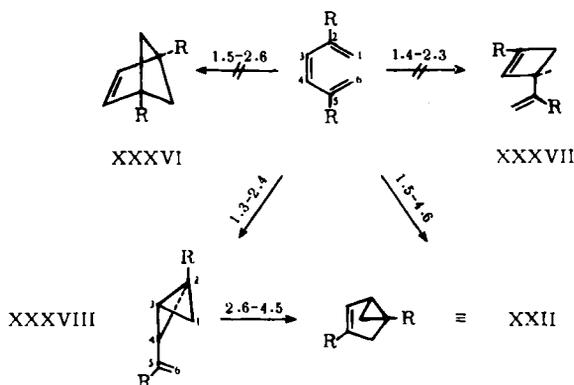
<sup>59)</sup>  $J_{AA} = 9.6 \text{ Hz}$      $J_{BB} = 9.3 \text{ Hz}$   
 $J_{AB} = 6.6 \text{ Hz}$      $J'_{AB} = -3.9 \text{ Hz}$   
 $\nu_0\delta = 26.8 \text{ Hz}$     (B. DISCHLER, in Vorbereitung).

überschüssigem Diazomethan isolierte Hauptprodukt als das Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat XXIXa angesprochen. Schien eine solche Valenzisomerisierung im Hinblick auf andere derartige Beispiele nicht sonderlich überraschend, so erweckten zwei Umstände vor allem Zweifel an der Konstitution XXIX: die ungewöhnliche thermische Stabilität des Produktes und die aus diesem Reaktionsablauf folgende Sensibilisatorwirkung des Diazomethans. Wie die Nachprüfung im präparativen Maßstab ergab, kommt dem Reaktionsprodukt eindeutig die Struktur XXXIII zu, mit Sicherheit handelt es sich auch bei dem noch nicht völlig aufgeklärten Nebenprodukt nicht um XXIX. Das grundsätzliche Problem der Sensibilisatoreigenschaften des Diazomethans bleibt mithin noch offen<sup>60</sup>.

Die thermische Empfindlichkeit des Triens XXVII läßt die Temperaturabhängigkeit der Photoisomerisierung von XIV zu XV verstehen. Wegen der Rückreaktion zu XIV<sup>61</sup> wird je nach Reaktionstemperatur die Stationärkonzentration an XXVII sehr klein gehalten, zum andern werden bei Temperaturen oberhalb von 25° Konkurrenzreaktionen wie z. B. Dimerisierung vorherrschend. Deshalb sinkt z. B. bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 25° der Anteil an XV unter die NMR-spektrometrisch nachweisbare Menge.

Die Reaktionsfolge XIV → XXVII → XXII → XV (S. 2210) liefert auch die Erklärung für die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes (XIV:  $\lambda_{\max}$  309, XXVII: 240–245, XXII: 237  $m\mu$ ).

Das Maximum der Trien-Absorption von XXVII ist gegenüber demjenigen des daraus gebildeten XXII um einige  $m\mu$  rotverschoben; wesentlich aber ist, daß die Absorptionskurve zum sichtbaren Bereich hin wesentlich weniger steil abfällt; bei 280  $m\mu$  besitzt XXVIIa einen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) von 2400 und XXIIa von 320. Der unterhalb von 280  $m\mu$  ohnedies geringe, vom Pyrexfilter nicht absorbierte Lichtanteil des Hg-Brenners reicht deshalb aus, zwar XXVIIa, nicht jedoch XXIIa genügend rasch umzuwandeln.



<sup>60</sup>) Herrn Prof. Dr. G. S. HAMMOND danken wir für die Mitteilung diesbezüglicher, nicht-publizierter Ergebnisse.

<sup>61</sup>) Die Halbwertszeiten XXVIIa → XIVa betragen in  $4 \cdot 10^{-5} M$  ätherischer Lösung bei 18.0° 24 Min., bei 6.0° 75 Min., bei 1.3° 175 Min. (R. KAISER, Staatsarbeit, Freiburg 1965).

Auffallend jedoch, vor allem im Hinblick auf das variationsreiche Verhalten offenkettiger Diene-(1.3)<sup>62)</sup> und Triene-(1.3.5)<sup>63)</sup> bei direkten oder sensibilisierten Photoreaktionen, ist die Ausschließlichkeit, mit der XIVa bei genügend tiefer Temperatur unter 1.5-4.6-Verknüpfung in den [3.1.0]Bicyclus XXII übergeht<sup>63a)</sup>. Wir haben bisher keinen Hinweis für eine partielle 1.5-2.6-Verknüpfung zu dem unter unseren Bedingungen stabilen Bicyclo[2.1.1]hexen-Derivat XXXVI<sup>64)</sup> oder für eine 1.4-Verknüpfung in das der Energieaufnahme allerdings noch fähige und deshalb nur schwerlich isolierbare Cyclobutenderivat XXXVII. Prinzipiell nicht ausschließen läßt sich indes die Möglichkeit, daß der Weg von XIV zu XXII zumindest teilweise über eine weitere Zwischenstufe, den aus einer 1.3-2.4-Verknüpfung hervorgehenden Vinylbicyclo[1.1.0]butan-diester XXXVIII führt; dessen Absorptionsverhalten sollte demjenigen des Isomeren XXII entsprechen, wobei erwartet werden darf, daß die Isomerisierung zu XXII — hier zusätzlich begünstigt durch die sehr große Spannung des Bicyclo[1.1.0]butan-Ringes — noch rascher erfolgen, die Stationärkonzentration deshalb auch noch kleiner sein sollte. Möglicherweise erfolgt selbst die thermische Umwandlung zu XXII so rasch, daß auch die NMR-Analyse zum Nachweis von XXXVIII unzuverlässig wird.

In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß eine Photoisomerisierung zu Bicyclo[3.1.0]hexen-Verbindungen bislang nur bei solchen *cis*-3.4-Hexatrien-(1.3.5)-Derivaten beobachtet wurde, die infolge ihrer Substitution keine planare Geometrie besitzen und deren Umwandlung in die *trans*-Form erschwert scheint<sup>65)</sup>.

Herrn Dr. H. FRIEBOLIN (Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Brsg.) schulden wir Dank für einige der NMR-Aufnahmen. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE haben wir für großzügige Sachbeihilfe zu danken.

<sup>62)</sup> K. J. CROWLEY, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 334; K. J. CROWLEY, J. Amer. chem. Soc. 85, 1210 [1963]; R. SRINIVASAN, ebenda 85, 4045 [1963]; G. O. SCHENCK und G. STEINMETZ, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 [1962]; G. S. HAMMOND und R. S. LIU, Privatmittel.

<sup>63)</sup> L. VELLUZ, G. AMIARD und B. GOFFINET, Bull. Soc. chim. France 1955, 1341; R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 2806 [1961]; K. J. CROWLEY, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 171.

<sup>63a)</sup> Mit über 80-proz. Ausbeute verläuft die kürzlich von H. HART und A. J. WARING (Tetrahedron Letters [London] 1965, 325) publizierte Photoisomerisierung des Hexamethylcyclohexadien-(2.4)-on-(1) in das 1.3.4.5.6.6-Hexamethyl-bicyclo[3.1.0]hexen-(3)-on-(2).

<sup>64)</sup> R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. 85, 819 [1963]; K. J. CROWLEY, ebenda 86, 5692 [1964].

<sup>65)</sup> Das Ausmaß der Bicyclo[3.1.0]hexen-Bildung wird auch dadurch bestimmt, inwieweit die Art der Substitution des Triens Wasserstoffverschiebungen unmöglich macht. Bei dem analog XIVa photolysierten Cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(1)-methylester ist das Produktverhältnis von Isomerisierung zum Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-carbonsäure-(4)-ester und 1.5-H-Transfer zum Allen-ester in etwa 2:7. H. PRINZBACH und E. DRUCKREY, unveröffentlicht.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Schmelzpunktsbestimmung diente ein Kofler-Heiztischmikroskop, die Werte sind nicht korrigiert. Die UV-Messungen wurden mit einem Zeiss RPQ-20c-Gerät, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 221 IR-Spektrophotometer durchgeführt. Für die NMR-Messungen standen ein Varian V 4302 Kernresonanzspektrometer mit Magnetfeldstabilisator (60 MHz) und ein Varian A 60 Spektrometer zur Verfügung. Wenn nicht anders ausgewiesen, sind die NMR-Daten als  $\tau$ -Werte (TMS = 10) angegeben.

*Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (XIVa)*: 100.0 g (0.75 Mol) *Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dinitril*<sup>66)</sup> wurden in 1000 ccm siedender 25-proz. *Salzsäure* verseift (5 Stdn.); Ausb. 125.0 g (97%). 125 g (0.735 Mol) dieser gut getrockneten *Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)* wurden mit 304 g (1.47 Mol) *Phosphorpentachlorid* unter anfänglicher Kühlung umgesetzt und anschließend erwärmt (100°); nach Abziehen des Phosphoroxychlorids wurden zu dem *Säurechlorid* bei 130° Badtemperatur 240 g (1.9 Mol) *Brom* langsam getropft, 2 Stdn. auf 130° erwärmt und nach Abkühlen überschüssiges Brom sowie Bromwasserstoff im Stickstoffstrom ausgetrieben. Unter Eiskühlung wurden zu diesem rohen *Dibrom-dicarbonsäure-dichlorid* 100 ccm absol. *Methanol* gegeben; nach Stehenlassen über Nacht, 3stdg. Rückflußkochen und Abziehen des überschüss. Methanols hinterblieb das Gemisch des *cis-* und *trans-1.4-Dibrom-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylesters* als dunkel gefärbtes, allmählich erstarrendes Öl<sup>67)</sup>. 30 g (84 mMol) dieses rohen Estergemisches blieben 24 Stdn. bei Raumtemperatur in einer Lösung von 67.5 g (1.2 Mol) *Kaliumhydroxyd* in 150 ccm Äthanol stehen; auf dem siedenden Wasserbad (4 Stdn.) wird die Reaktion vervollständigt. Das beim Abkühlen ausfallende Salz ging bei Zusatz von heißem Wasser in Lösung; die *Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)* wurde mit 2n HCl ausgefällt. Nach Umfällen aus 2n KOH ist sie genügend rein. Ausb. 12.8 g (91%)<sup>68)</sup>.

12.8 g (76 mMol) dieser scharf getrockneten und fein pulverisierten *Dicarbonsäure* wurden mit 40 g (190 mMol) *Phosphorpentachlorid* unter anfänglicher Kühlung und abschließendem Erwärmen auf 120° (60 Min.) in das Disäuredichlorid übergeführt. Das Phosphoroxychlorid wurde abgezogen und der Rückstand tropfenweise mit 40 ccm absol. *Methanol* versetzt. Der Ester *XIVa* schied sich beim Abkühlen aus. Aus der eingeengten Mutterlauge ließen sich weitere Anteile gewinnen. Gesamtausb. aus Methanol 11.4 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 83–84°<sup>69)</sup>. Bei kleineren Ansätzen beträgt die Ausb. bis zu 92%.  $\lambda_{\max}$  (Äthanol) 309 m $\mu$  ( $\epsilon = 13000$ )<sup>70)</sup>.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 2.97$  s (2 Protonen); 6.26 s (6 Protonen); 7.48 s (4 Protonen).

*Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (XVa)*: In einer der üblichen Belichtungsapparaturen<sup>71)</sup> wurde eine entgaste, mit gereinigtem Stickstoff durchmischte

66) Eastman Organic Chemicals. Rochester, N. Y.

67) A. v. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **245**, 103 [1888]; P. C. GUHA und G. D. HAZRA, J. Indian Inst. Sci., A **22**, 263 [1939], C. A. **34**, 2822 [1940].

68) Dieses gegenüber den ursprünglichen Angaben<sup>67)</sup> wesentlich vereinfachte Verfahren hat sich zur Darstellung größerer Mengen *XIVa* gut bewährt. Es hat den Nachteil, daß in geringen Anteilen dabei Terephthalsäure und die isomere Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4) mit anfallen.

69) Dieses Produkt enthält durchschnittlich noch ca. 3% Terephthalsäure-dimethylester und Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester.

70) Dieser Extinktionskoeffizient weicht sehr stark von einem früheren Literaturwert (J. chem. Soc. [London] **1954**, 3636) ab; wir haben den Wert von 13000 an mehreren gaschromatographisch einheitlichen Proben reproduziert.

71) G. O. SCHENCK in „Präparative Organische Photochemie“ (A. SCHÖNBERG), S. 222, Springer Verlag, Berlin 1958.

Lösung von 980 mg (5.0 mMol) *XIVa* in 300 ccm Äther mit einem Hanau Q81-Hochdruckbrenner (Kühlstutzen aus Uviolglas) belichtet. Die Lampe war dabei mit Leitungswasser, die Reaktionslösung äußerlich auf  $-15 \pm 2^\circ$  gekühlt. Ein am Kühlmantel sich absetzender Belag wurde jeweils entfernt; nach 9 Stdn. hatte das 309-m $\mu$ -Absorptionsmaximum von *XIVa* den Minimalwert erreicht. Nach Abziehen des Äthers hinterblieb ein mit wenigen Kristallen durchsetzter öliges Rückstand, in dessen NMR-Spektrum sich jeweils ca. 60–70% *XVa* nachweisen ließen. Neben ca. 10% eines Dimeren (Schmp. 180°) bestand der Rest aus höhermolekularen Produkten. *XVa* ließ sich bei 80–90° Badtemperatur und  $10^{-4}$  Torr als farbloses Öl destillieren.

$C_{10}H_{12}O_4$  (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 61.01 H 6.31

IR-Spektrum: CH 3100, 3049, 2985, 2898; C=O 1718/cm.

*Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.5) (XVb)*: Beim Zusammengeben der jeweils auf 0° gekühlten Lösungen von 732 mg (3.7 mMol) *XVa* in 3 ccm Methanol und 1.5 g (27.0 mMol) *KOH* in 3 ccm Wasser trat momentan eine gelbe Verfärbung auf, die sich allmählich nach Dunkelrot vertiefte. Nach 10stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur und 30 Min. Erhitzen auf 100° wurde das Methanol weitgehend abgezogen, der Rückstand mit Äther extrahiert und schließlich mit 2*n*  $H_2SO_4$  angesäuert. 20stdg. Extraktion der wäßr. Lösung erbrachte 500 mg (80%) an roher *Säure*. Aus Essigester farblose Blättchen, Schmp. 231°.

$C_8H_8O_4$  (168.1) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 56.94 H 5.03

IR-Spektrum (KBr): C=O 1730; C=C 1610/cm.

NMR-Spektrum ( $D_2O$ ; bez. auf HDO = 0):  $H^1 -1.58$ ;  $H^2 -1.27$ ;  $H^3 +1.30$ ;  $H^4 +1.83$ ;  $H^5 +2.08$ ;  $H^6 +3.40$  ppm.  $J_{12} = 5.7$ ;  $J_{34} = 18.0$ ;  $J_{13} \approx J_{14} \approx J_{23} \approx J_{24} \approx 2.1$ ;  $J_{56} = 4.6$  Hz.

*Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(1.5)-anhydrid (XVI)*: Nach 4 Stdn. Rückflußkochen hatten sich 1.20 g (7.1 mMol) *XVb* in 6 ccm frisch dest. *Acetylchlorid* gelöst. *Acetylchlorid* und *Acetanhydrid* wurden vorsichtig abgezogen und der Rückstand intensiv mit heißem *n*-Hexan extrahiert. Das in der Kälte ausfallende *Anhydrid* war nach nochmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan analysenrein; farblose Nadeln, Schmp. 100.5°. Bei  $10^{-1}$  Torr läßt sich das *Anhydrid* kurz unterhalb der Schmelztemperatur sublimieren. Ausb. 176 mg (16.5%).

$C_8H_6O_3$  (150.1) Ber. C 64.00 H 4.00 Gef. C 63.89 H 4.00

IR-Spektrum (KBr): C=O 1860, 1780/cm.

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $H^1 \tau = 3.50$ ;  $H^2 3.90$ ;  $H^3 6.65$ ;  $H^4 7.19$ ;  $H^5 7.33$ ;  $H^6 8.27$ .  $J_{12} = 5.6$ ;  $J_{13} \approx J_{14} \approx J_{23} \approx J_{24} \approx 2.1$ ;  $J_{34} = 18.5$ ;  $J_{56} = 5.2$  Hz.

*Bicyclo[3.1.0]hexan-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (XVIIa)*: In einer Halbmikrohydrierapparatur nahmen 403 mg (2.1 mMol) *XVa* in 7 ccm Äthanol über 100 mg vorreduziertes Platinoxid 1 Äquiv.  $H_2$  auf. Das Hydrierungsprodukt ließ sich bei  $10^{-4}$  Torr und 65–75° Badtemperatur als farbloses, leichtbewegliches Öl isolieren. Rohprodukt und Destillat erwiesen sich bei Chromatographie an der Autoprep SE-30-Säule als einheitlich.

$C_{10}H_{14}O_4$  (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.46 H 7.07

IR-Spektrum: C=O 1709/cm.

NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 6.38 s (6 Protonen); komplexes Multiplett zwischen  $\tau = 7.3$  bis 9.1 (Methoxycarbonyl-: Methylenprotonen = 6:8). Deutlich erkennbar ist das Dublett ( $\tau = 8.88$ ) des zu den Methoxycarbonylgruppen *trans*-ständigen Dreiringprotons. Das Dublett des zweiten Dreiringprotons wird von Signalen der Fünfringprotonen überlagert, ist aber auf Grund seiner Intensität und seiner Kopplungskonstanten ( $J = 5.4$  Hz) eindeutig unterscheidbar ( $\tau = 8.04$ ).

*Bicyclo[3.1.0]hexan-dicarbonsäure-(1.5) (XVIIb)*: 889 mg (4.5 mMol) *XVIIa* wurden analog *XVa* verseift und aufgearbeitet. Rohausb. 689 mg (90%). Aus Essigester farblose Nadeln, die zwischen 220–230° sublimieren.

$C_8H_{10}O_4$  (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 Gef. C 56.77 H 6.12

IR-Spektrum: C=O 1690/cm.

NMR-Spektrum (Pyridin): Komplexes Multipllett zwischen  $\tau = 7.0$  und 9.1; davon können die Dublett-Signale der beiden Dreiringprotonen ( $\tau = 7.56, 8.62$ ;  $J = 5.4$  Hz) zugeordnet werden.

*Bicyclo[3.1.0]hexan-dicarbonsäure-(1.5)-anhydrid (XVIII)*: 689 mg (3.5 mMol) rohe, gut getrocknete Säure *XVIIb*, versetzt mit 2 ccm dest. *Acetylchlorid*, wurden über Nacht bei 50° gerührt. Von eventuell noch ungelöstem Material (Säure) wurde abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Aus n-Hexan Anhydrid *XVIII* in feinen, verfilzten Nadeln. Schmp. 94°, Ausb. 128 mg (24%). IR-Spektrum: C=O 1848, 1775/cm.

$C_8H_6O_3$  (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.39 H 5.56

*Oxydativer Abbau von XVa*: Die Lösung von 252 mg (1.5 mMol) *XVa* in 200 ccm Wasser wurde mit 3.4 g (16.0 mMol) *Kaliummetaperjodat*, 52 mg (0.3 mMol) *Kaliumpermanganat* und 830 mg (6.0 mMol) Kaliumcarbonat versetzt und bei 20° 24 Stdn. gerührt. Nach Ansäuern mit 2*n*  $H_2SO_4$ , 180stdg. Extraktion mit Äther und üblicher Aufarbeitung hinterblieb *XIX* als hochviskoses, nichtkristallisierendes Öl. Ausb. 202 mg (58%).

NMR-Spektrum ( $D_2O$ , bez. auf HDO = 0): +1.98 ppm s (2H); +2.78 d (1H,  $J = 6.1$  Hz); +3.20 d (1H,  $J = 6.1$  Hz). In Pyridin,  $H_2O$ : 6.64 d (1H,  $J = 16.0$  Hz); 6.92 d (1H,  $J = 16.0$  Hz)<sup>72)</sup>; 7.48 d (1H,  $J = 4.5$  Hz); 7.95 d (1H,  $J = 4.5$  Hz).

*Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (XXIIa)*: 1.1 g (5.6 mMol) *XVa* wurden in einem kleinen Destillationskölbchen 5 Stdn. auf 130–140° erwärmt. Das Isomerisierungsprodukt wurde bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr und 85–90° Badtemperatur destilliert. Das farblose, ölige Destillat (702 mg; 64%) erstarrte rasch: Schmp. 45–46°. Rohprodukt und Destillat sind gaschromatographisch (Autoprep, SE-30-Säule, 165°, Retentionszeit 12.5 Min.) sowie NMR-spektrometrisch gleichermaßen einheitlich.

$C_{10}H_{12}O_4$  (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 61.08 H 6.00

IR-Spektrum (rein): C=O 1710; C=C 1610/cm. UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{max}$  237 m $\mu$  ( $\epsilon = 6440$ ).

*Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-dicarbonsäure-(3.5) (XXIIb)*: 300 mg (1.5 mMol) *XXIIa* wurden entsprechend *XVa* verseift. Die aus Wasser umkristallisierte Säure (149 mg; 58%) sublimierte zwischen 220–230°.

$C_8H_8O_4$  (168.1) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.36 H 4.93

IR-Spektrum (KBr): C=O 1670; C=C 1600/cm.

NMR-Spektrum (Pyridin, Bezeichnung der Protonen wie in Abbild. 2):  $H^2$  6.11;  $H^3$  6.91;  $H^4$  7.35;  $H^5$  7.85;  $H^6$  9.28.  $J_{12} \approx J_{13} \approx J_{34} \approx 2.0$ ;  $J_{45} = 7.6$ ;  $J_{46} = J_{56} = 3.7$  Hz.

*Bicyclo[3.1.0]hexan-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (XXIIIa)*: 400 mg (2.1 mMol) *XXIIa* wurden analog *XVa* hydriert. Farbloses Öl. Sdp.<sub>0.01</sub> 70–75°. Laut Gaschromatogramm (Autoprep, SE-30-Säule, 165°, Retentionszeit 11.5 Min.) tritt ein zusätzliches Hydrierungsprodukt (Retentionszeit 14.5 Min., ca. 15%) auf.

$C_{10}H_{14}O_4$  (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.78 H 7.15

<sup>72)</sup> H. E. ZIMMERMANN und J. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4036 [1964].

IR-Spektrum (rein): C=O 1736/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): Multipllett mit Zentrum um  $\tau = 7.75$  für die fünf Cyclopentanprotonen; das ABX-Spektrum der Dreiringprotonen ist dem im Spektrum der Dehydroverbindung sehr ähnlich: unstrukturierte, breite Bande um  $\tau = 8.25$ , Quadruplett bzw. Triplett mit  $\tau = 8.67$  bzw. 9.32.

*Photoisomerisierung von XXIIa*: Die entgaste, auf 0° gekühlte und mit gereinigtem Stickstoff durchmischte Lösung von 196 mg (1.00 mMol) XXIIa in 300 ccm Äther wurde mit dem Q81-Hochdruckbrenner (Uviolglasstutzen) belichtet; das 237-m $\mu$ -Maximum von XXIIa nahm kontinuierlich ab, ohne daß bei längeren Wellenlängen eine neue Absorption auftrat. Nach 2 Stdn. war die Photoreaktion zu Ende. NMR-spektroskopisch erweist sich das Isomerisierungsprodukt als ein Gemisch von ca. 80% XVa und polymerem Material. Unter den zur gaschromatographischen Trennung notwendigen Temperaturbedingungen (SE-30-Säule, 163°) wurde XVa auf der Säule wieder vollständig in XXIIa rückverwandelt.

Bei Einsatz einer Hanau-PL368-Niederdrucklampe war die Abnahme der 237-m $\mu$ -Extinktion entsprechend der geringeren Lichtintensität um den Faktor ca. 3 langsamer, vor allem aber bildete sich um 290 m $\mu$  ein neues, allerdings intensitätsärmeres Maximum aus. Basierend auf dem Extinktionskoeffizienten 13000 für XIVa bzw. 10300 für XXVIIIa errechnet sich dabei ein Anteil dieser Produkte von rund je 4%.

*1.2-Bis-[1-methoxycarbonyl-cyclopropyl]-äthylen (XXXIIIa)*: Die Lösung von 1.96 g (10.0 mMol) XIVa in 250 ccm Äther, versetzt mit der Diazomethan-Lösung aus 2.6 g Nitrosomethylharnstoff (in 50 ccm Äther)<sup>73)</sup>, wurde unter Verwendung eines Pyrexglasfilters mit der Q81-Lampe belichtet (0°). Nach 60 Min. war das Diazomethan verbraucht, die Extinktion der 309-m $\mu$ -Absorption von XIVa auf ca. die Hälfte abgesunken. Nach Einengen auf 250 ccm und Zufügen der gleichen Menge Diazomethan, wie oben, belichtete man weitere 60 Min. Daraufhin wurde nur noch Endabsorption im UV-Bereich registriert.

Das Reaktionsprodukt, ein gelbliches, zähflüssiges Öl, ließ sich sowohl destillativ (10<sup>-4</sup>Torr; 75–80°) als auch durch Chromatographie über eine kurze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck; stand.)-Säule von höhermolekularen Produkten abtrennen. Durchschnittlich betrug der Anteil an destillierbarem Material 1.2–1.4 g. Dies setzt sich aus rund 80% XXXIIIa, wenigen Prozenten XIVa und ca. 15% einer bislang nicht eindeutig aufgeklärten Verbindung zusammen, bei der es sich auf Grund des NMR-Spektrums wohl um das Monomethylen-Addukt handeln dürfte. XXXIIIa ließ sich gaschromatographisch (SE-30-Säule) isolieren: farbloses, zähes Öl, das langsam durchkristallisierte. Schmp. 43°.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.25 H 7.31

IR-Spektrum (rein): C=O 1730; C=C 1655/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 4.15 s (2 Protonen); 6.22 s (6 Protonen); 8.65 (2 Protonen, A<sub>2</sub>); 9.05 (2 Protonen, B<sub>2</sub>).

*1.2-Bis-[1-carboxy-cyclopropyl]-äthylen (XXXIIIb)*: 1.4 g (7.0 mMol) XXXIIIa wurden in einer Lösung von 1.5 g KOH, 5 ccm Wasser und 3 ccm Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ätherextraktion (15 Stdn.) der angesäuerten Lösung erbrachte 1.1 g Rohprodukt. Aus Essigester und Wasser feine Nadeln, Schmp. 183–184°, Ausb. 400 mg (29%).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 60.77 H 6.11

NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O) (HDO = 0): -1.06 ppm s (2 olefinische Protonen), +3.34 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spektrum, 8 Cyclopropylprotonen).

<sup>73)</sup> Org. Syntheses Coll. Vol. II, S. 165.

*Anhydrid XXXV*: Nach 1 stdg. Kochen hatten sich 400 mg (2.1 mMol) *XXXIIIb* in 10 ccm dest. *Acetylchlorid* gelöst. Der nach Abziehen des Säurechlorids verbliebene Rückstand wurde mehrfach mit siedendem n-Hexan extrahiert. Bei  $-15^{\circ}$  fielen farblose Kristalle: aus n-Hexan 60 mg (17%) feine, farblose Nadeln, Schmp.  $90^{\circ}$ .

Aus der Mutterlauge konnte kein weiteres kristallisierendes Material isoliert werden. Es schied sich lediglich ein zähes, offensichtlich höhermolekulares Öl ab. Wegen der ausgeprägten Hydrolyseanfälligkeit wurde *XXXV* zur Säure *XXXIIIb* verseift und als solche zur CH-Analyse eingesetzt.

IR-Spektrum (KBr): C=O 1783, 1742; C=C 1645 und 1570/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 4.55 s (2 olefinische Protonen); 8.6 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Multiplet, 8 Cyclopropylprotonen).

*Oxydativer Abbau von XXXIIIa*: Unter den bei XV a beschriebenen Bedingungen ergab die Oxydation von *XXXIIIa* nach 30stdg. Extrahieren mit Äther ein Öl, das beim Stehenlassen langsam durchkristallisierte: Aus Chloroform/n-Hexan farblose Nadeln, Schmp. 136–138°, Ausb. 163 mg (63%).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (130.1) Ber. C 46.16 H 4.65 Gef. C 46.66 H 5.01

NMR-Spektrum (D<sub>2</sub>O; HDO = 0): +3.27 ppm s.

Das Abbauprodukt wurde durch Vergleich mit einer authent. Probe<sup>74)</sup> identifiziert.

*1.2-Bis-[1-methoxycarbonyl-cyclopropyl]-äthan (XXXIa)*: 407 mg (1.8 mMol) *XXXIIIa* hatten unter den bei XVII a beschriebenen Bedingungen nach 60 Min. 1.08 Äquiv. H<sub>2</sub> aufgenommen. Das kristalline Hydrierungsprodukt wurde — in CCl<sub>4</sub> gelöst — an einer kurzen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (Merck, neutral) gereinigt; farblose Kristalle. Schmp.  $64^{\circ}$ , Ausb. 350 mg (88%).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 64.47 H 8.24

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 6.48 s (6 CH<sub>3</sub>O-Protonen); 8.43 s (4 Methylenprotonen); 8.94 (A<sub>2</sub>; 4 Protonen); 9.38 (B<sub>2</sub>; 4 Protonen).

*1.2-Bis-[1-carboxy-cyclopropyl]-äthan (XXXIb)*: 0.90 g (4.0 mMol) *XXXIa* wurden mit 2.2 g KOH, 5 ccm Wasser und 3 ccm Methanol 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Ansäuern und intensiver Ätherextraktion fielen 720 mg (90%) Kristalle an. Schmp.  $266^{\circ}$  (Zers.).

NMR-Spektrum (Pyridin): 7.91 s (4 Methylenprotonen); 8.86 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Multiplet; 8 Protonen).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (198.2) Ber. C 60.62 H 7.08 Gef. C 60.35 H 7.53

<sup>74)</sup> Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, S. 445, Berlin 1964.