

Wolfgang Kirmse und Karl Pöhlmann

Reaktionen des Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-carbens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 18. Mai 1967)

Die intramolekulare 1.3-Einschiebung von *cis*- und *trans*-Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-carben zu *cis*- und *trans*-Tricyclo[4.1.0.0^{2.4}]heptan (**14a**, **b**) verläuft unter Konfigurationserhaltung an C-3. Das gegenüber Cyclopentylcarben verringerte Cyclopropan/Olefin-Verhältnis läßt sich mit der veränderten Konformation erklären. In der *cis*-Reihe erfolgt auch 1.5-Einschiebung zu Nortricyclen (**15**).

Alkylcarbene liefern unter Verschiebung von β -Wasserstoff Olefine und unter Einschiebung in γ -C—H-Bindungen Cyclopropanderivate. Der Cyclopropan-Anteil ist bei Cyclopentylcarben wesentlich höher als bei Cyclohexylcarben¹⁾. Dies wurde auf die günstige, nahezu ekliptische Anordnung der Reaktionspartner im Cyclopentylcarben zurückgeführt. Eine plausible, aber unbewiesene Voraussetzung dieser Betrachtungsweise ist die Konfigurationsstabilität des Carbens. Wir haben beide Annahmen — die entscheidende Bedeutung des Diederwinkels und die Konfigurationsstabilität — an den *cis-trans*-Isomeren des Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-carbens überprüft.

Synthesen

Die Darstellung geeigneter Carben-Vorstufen ging vom Nortricyclanon (**1**) aus. Als nicht enolisierbares Keton läßt sich **1** durch Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid bei 5–10° mit genau dosiertem Wasserzusatz zu *cis*-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3) (**2a**) spalten²⁾. Erhitzt man die Reaktionsmischung anschließend auf 60°, so tritt Isomerisierung zur stabileren *trans*-Säure **2b** ein³⁾. Beide Säuren lassen sich mit Lithiumalanat zu den Carbinolen **3a**, **b** reduzieren³⁾, aus denen wir mit Thionylchlorid/Pyridin die 3-Chlormethyl-bicyclo[3.1.0]hexane **4a**, **b** erhielten. **4a**, **b** wurden der α -Eliminierung mit Natrium oder Amylnatrium unterworfen (S. 3568).

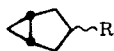
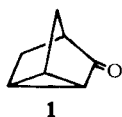
Durch Spaltung von **1** mit Natriumamid erhält man ein Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3)-amid vom Schmp. 200°³⁾, das auch aus **2a** durch Überführen in ein Säurechlorid mittels Thionylchlorid und anschließende Umsetzung mit Ammoniak

1) Thermische Zersetzung der Diazoalkane: W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron [London] **22**, 63 (1966); α -Eliminierung: H. G. Richey Jr. und E. A. Hill, J. org. Chemistry **29**, 421 (1964).

2) P. G. Gassman und F. V. Zalar, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3031, 3251.

3) P. G. Gassman und F. V. Zalar, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2252 (1966); P. G. Gassman, J. T. Lumb und F. V. Zalar, ebenda **89**, 946 (1967).

zugänglich ist. Für dieses Säureamid wurde die *cis*-Struktur **5a** angenommen³⁾; spektroskopische Daten (s. u.) und die weiteren Umsetzungen weisen ihm jedoch die *trans*-Struktur **5b** zu.



a: *cis*
b: *trans*

	R		R
2	CO ₂ H	9	CHN ₂
3	CH ₂ OH	10	CH ₂ OCOCH ₃
4	CH ₂ Cl	11	CH ₂ Br
5	CONH ₂	12	
6	CH ₂ NH ₂	13	CH ₂ N ₃
7	CH ₂ NH-CO-NH ₂		
8	CH ₂ -N-CO-NH ₂ NO		

Ein nicht-stereospezifischer Verlauf der *Haller-Bauer*-Spaltung wurde kürzlich auch beim Norcampher beobachtet; es entstand ein Gemisch von *cis*- und *trans*-3-Methyl-cyclopentan-carbonsäureamid⁴⁾. Auch wir erhielten aus **1** und Natriumamid bei tiefer Temperatur Gemische von **5a** und **5b**.

Das *cis*-Amid **5a** gewannen wir aus **2a**, indem wir mit Chlorameisensäure-äthylester/Triäthylamin das gemischte Anhydrid bereiteten und dieses mit Ammoniak umsetzten. Auch aus dem Methylester von **2a** und Ammoniak war **5a** in mäßiger Ausbeute zugänglich. Wir reduzierten die Amide **5a, b** mit Lithiumalanat zu den Aminen **6a, b** und führten diese über die Harnstoffe **7a, b** und Nitrosoharnstoffe **8a, b** in die Diazoalkane **9a, b** über. Zur Sicherung ihrer Konstitution wurden die Diazoalkane **9a, b** mit Eisessig in die Acetate **10a, b** umgewandelt. Letztere stimmten in ihren IR-Spektren und gaschromatographischen Retentionszeiten mit Präparaten überein, die wir durch Acetylierung der Carbinole **3a, b** erhielten.

Wegen der anfangs noch nicht gesicherten Konstitution der Säureamide **5a, b** führten wir eine weitere Synthese des Amins **6a** durch. Das Carbinol **3a** ergab mit Triphenylphosphin und Brom *cis*-3-Brommethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**11a**). Aus **11a** ließ sich nur mit schlechter Ausbeute das Phthalimid-Derivat **12a** darstellen, dessen Spaltung mit Hydrazin zu **6a** führte. Wesentlich günstiger verlief die Umwandlung von **11a** in das Azid **13a**, welches wir mit Lithiumalanat zu **6a** reduzierten. Alle Präparate von **6a** bzw. von daraus dargestelltem **7a** zeigten übereinstimmende physikalische Daten.

In den IR-Spektren der Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate findet man zwei Banden im Bereich der CH₂-Pendelschwingungen bei 808–828 und 745–780/cm. Die *cis*-Verbindungen zeigten die zweite Bande bei kleineren Wellenzahlen als die *trans*-Verbindungen (Tab. 1).

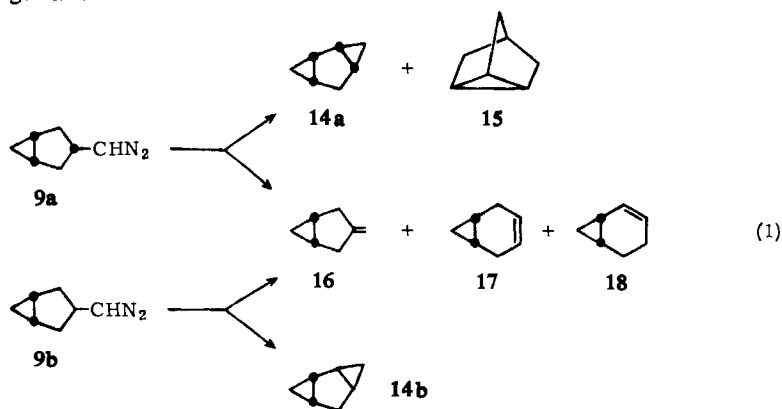
⁴⁾ H. Krieger und K. Manninen, Suomen Kemistilehti **B 39**, 33 (1966), C. A. **65**, 629 (1966).

Tab. 1. Charakteristische IR-Banden der Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate (cm⁻¹)

2a	2b	2a (Methylester)	2b	3a	3b	4a	4b
828	820	811	814	812	812	815	813
753	778	745	763	750	764	755	768
5a	5b	6a	6b	7a	7b	8a	8b
817	813	810	813	810	812	808	819
747	775	747	761	747	760	746	758

Zersetzung von *cis*- und *trans*-3-Diazomethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (9a, b)

Die Diazoalkane **9a** und **9b** wurden photolytisch und katalytisch zersetzt. Die Reaktionsprodukte sind in Gl. (1), die Ausbeuten und Mengenverhältnisse in Tab. 2 zusammengestellt.



cis- und *trans*-Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**14a, b**) sind die Produkte aus der intramolekularen Einschlebung des *cis*- und *trans*-Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-carbonyls in γ -C—H-Bindungen. *Doering* und *Roth*⁵⁾ stellten **14a** und **14b** durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Diazomethan unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse dar. Die Struktur wurde durch katalytische Hydrierung gesichert, bei der **14a** *cis*-1,2- und *cis*-1,3-Dimethyl-cyclopentan ergab, **14b** die entsprechenden *trans*-Isomeren⁵⁾.

Wittig und *Wingler*⁶⁾ erhielten **14** (ohne Erwähnung von *cis-trans*-Isomeren) aus Cyclopentadien und Bis-jodmethyl-zink. Den physikalischen Daten nach dürfte es sich bei ihrem Präparat um **14b** gehandelt haben. Wir fanden bei der ähnlichen Umsetzung von Cyclopentadien mit Methyljodid und verkupferten Zink nach *Simmons-Smith*⁷⁾ **14a** und **14b** im Verhältnis 1 : 92, bei der Reaktion mit Diazomethan und Kupfer(I)-chlorid entstanden

5) *W. v. E. Doering, W. R. Roth* und *W. Grimme*, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963) und persönl. Mitteil.

6) *G. Wittig* und *F. Wingler*, *Chem. Ber.* **97**, 2146 (1964).

7) *H. E. Simmons* und *R. S. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5323 (1958); *E. P. Blanchard* und *H. E. Simmons*, ebenda **68**, 1337 (1964); *H. E. Simmons, E. P. Blanchard* und *R. S. Smith*, ebenda **86**, 1347 (1964).

Tab. 2. Zersetzung von **9a**, **b** in n-Pentan (20°)

Methode	Gesamt- ausb. % ^{a)}	% Anteil im Reaktionsprodukt					
		14a	14b	15	16	17	18
9a Licht ^{b)}	60	38.0	—	6.5	47.0	8.5	—
	CuSCN	80	0.5	—	—	95.4	2.6
	Ag ₂ SO ₄	80	16.2	—	—	78.7	3.4
	KHSO ₄	50	6.0	—	—	45.0	23.0
9b Licht ^{b)}	70	—	44.0	—	52.0	3.3	0.7
	CuSCN	65	—	6.2	—	91.0	1.2
	Ag ₂ SO ₄	75	—	32.6	—	64.1	1.6
	KHSO ₄	45	—	6.3	—	68.0	10.3

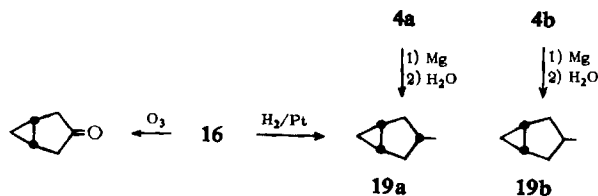
^{a)} C₇H₁₀-Kohlenwasserstoffe, bez. auf eingesetztes Diazoalkan.

^{b)} Quecksilberdampfampe Q 81, Quarzgefäße.

14a und **14b** im Verhältnis 1 : 4. Auch in anderen Fällen, z. B. bei Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-ol-(7)⁸⁾, erwies sich die kupfersalz-katalysierte Methylenierung mit Diazomethan als sterisch weniger „anspruchsvoll“.

14a und **14b** aus der Zersetzung von **9a** und **9b** stimmten in ihren IR-Spektren und gaschromatographischen Retentionszeiten mit den Präparaten aus Cyclopentadien überein. Wie Tab. 2 zeigt, entstand aus **9a** nur **14a**, aus **9b** nur **14b**. Die Konfiguration an C-3 des Bicyclo[3.1.0]hexan-Systems bleibt während der Umsetzung erhalten. Als weiteres Einschleppungsprodukt bildete sich bei der Photolyse von **9a** Nortricyclen (**15**), identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe. Die räumlich dem Carben-Kohlenstoff nahe C—H-Bindung des Cyclopropan-Rings reagiert unter Bildung von **15**, das dementsprechend unter den Photolyseprodukten von **9b** fehlt. Ähnliche, konformativ bedingte 1.5- und 1.6-Einschiebungen sind bei Carbenen bekannt, die sich von mittleren Ringen ableiten⁹⁾.

Als Hauptprodukt entstand bei allen Umsetzungen von **9a** und **9b** 3-Methylenbicyclo[3.1.0]hexan (**16**), das aus einer Wasserstoffverschiebung von C-3 an den Carben-Kohlenstoff hervorgeht. Außer den analytischen und spektroskopischen Daten sprechen folgende Umsetzungen für die Struktur **16**: Ozonolyse ergab das bekannte Bicyclo[3.1.0]hexanon-(3) (identifiziert als Dinitrophenylhydrazon). Katalytische Hydrierung führte zu *cis*- und *trans*-3-Methyl-bicyclo[3.1.0]heptan (**19a**, **b**) im Verhältnis 4 : 1. Vergleichspräparate von **19a**, **b** wurden aus den Chloriden **4a**, **b** durch Hydrolyse der Grignard-Verbindungen gewonnen.



⁸⁾ R. E. Pincock und J. I. Wells, J. org. Chemistry **29**, 965 (1964); A. C. Cope, S. Moon, C. H. Park und G. L. Woo, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4865 (1962).

⁹⁾ L. Friedman und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3159 (1961).

Ferner erhielten wir aus **9a** und **9b** zwei Produkte einer Skeletumlagerung, die Norcarene **17** und **18**. Von diesen kann nur **17** direkt aus einer Carben-Zwischenstufe hervorgehen; tatsächlich entstand bei der Photolyse von **9a** ausschließlich und von **9b** vorwiegend **17**. Die säurekatalysierte Zersetzung von **9a, b** ergab relativ große Mengen **17** und **18**, von denen letzteres überwog. Wir vermuten daher, daß **18** bei der Photolyse von **9b** und den Metallsalz-Katalysen mit **9a** und **9b** einer säurekatalysierten Nebenreaktion entstammt. Nach unseren Erfahrungen mit anderen Diazalkanen¹⁰ lassen sich Metallsalz-Katalysen selten ohne konkurrierende Säurekatalyse verwirklichen. Die Mengenverhältnisse in Tab. 2 weisen jedoch darauf hin, daß **17** zumindest bei den Photolysen auch durch eine Carben-Umlagerung entsteht. Alkylwanderungen treten bei der Photolyse von Diazoalkanen häufig auf¹⁰ und sind keine Eigentümlichkeit der hier untersuchten Verbindungen.

Die Produktverteilung bei den katalytischen Reaktionen der Tab. 2 liegt im Rahmen früherer Resultate¹⁰. Besonders bei Kupfersalz-Katalyse tritt die Cyclopropanbildung (**14a, b**) stark zurück zugunsten der Verschiebung von β -Wasserstoff (**16**). Die Silbersalz-Katalyse ordnet sich in dieser Hinsicht zwischen Photolyse und Kupfersalz-Katalyse ein. Auch bei reiner Säurekatalyse (KHSO₄) entstanden geringe Mengen an Cyclopropanderivaten; ähnliche Ergebnisse wurden bei der Desaminierung von Isoalkylaminen erzielt¹¹.

α -Eliminierung an *cis*- und *trans*-3-Chlormethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**4a, b**)

α -Eliminierungen¹² führen nicht zu „freien“ Carbenen. Bei Verwendung von Alkylchloriden und Natriumalkylen als Ausgangsmaterial unterscheiden sich die auftretenden Zwischenstufen („Carbenoide“) jedoch nur durch eine etwas höhere Selektivität von denen der Diazozersetzung¹³. Die Umsetzung von **4a** und **4b** mit Natrium oder Amylnatrium führte zu den Resultaten in Tab. 3. Hauptprodukt waren die gesättigten Kohlenwasserstoffe **19a, b**. Sie sollten bei der Reaktion mit Natrium 50% ausmachen (aus Alkylchlorid und Natrium entsteht zunächst ein Alkylnatrium, das die α -Eliminierung an weiterem Alkylchlorid auslöst), bei der Reaktion mit Amylnatrium überhaupt nicht auftreten. Die überschüssige Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe wurde besonders bei sterisch gehinderten Alkylchloriden beobachtet¹³ und geht wahrscheinlich auf eine Protonen-Ablösung von anderen Substraten als dem Alkylchlorid zurück. Die Olefin-Ausbeuten besagen in solchen Fällen wenig; sie können zusätzlich durch eine konkurrierende β -Eliminierung verfälscht sein.

Diese Einschränkungen erschweren die Interpretation der Cyclopropan-Olefin-Verhältnisse in Tab. 3. Jene sind in der *trans*-Reihe knapp dreimal so hoch wie in der *cis*-Reihe. Bei der Diazozersetzung (Tab. 2) war der Unterschied gering. Man kann

¹⁰ W. Kirmse und K. Horn, Chem. Ber. **100**, 2698 (1967).

¹¹ P. S. Skell und I. Starer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2971 (1960); M. S. Silver, ebenda **82**, 2971 (1960); J. H. Bayless, F. D. Mendicino und L. Friedman, ebenda **87**, 5790 (1965); G. J. Karabatsos, C. E. Orzech jr. und S. Meyerson, ebenda **86**, 1994 (1964); G. J. Karabatsos, N. Hsi und S. Meyerson, ebenda **88**, 5649 (1966).

¹² Zusammenfassung: W. Kirmse, Angew. Chem. **77**, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1 (1965).

¹³ W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron [London] **22**, 73 (1966).

hierin einen Ausdruck der höheren Selektivität bei α -Eliminierungen sehen. Die Bildung von etwas **14a** aus **4b** ist durch eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials **4b** mit dem Isomeren **4a** bedingt. Auch die Zwischenstufen der α -Eliminierung sind konfigurationsstabil.

Tab. 3. α -Eliminierung an **4a**, **b** in Dekalin

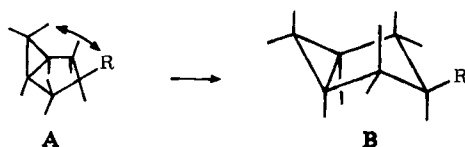
	Gesamt- ausb. %	14a	14b	% Anteil im Reaktionsprodukt					
				15	16	17	18	19a	19b
4a + Na	60	7.5	—	1.5 ^{a)}	12.0	2.6	1.2	75.2	—
4a + C ₅ H ₁₁ Na	60	8.6	—	1.4 ^{a)}	12.6	1.8	0.2	70.2	5.2
4b + Na	65	1.3	22.3	—	14.1	0.6	—	6.3	55.4
4b + C ₅ H ₁₁ Na	60	1.3	24.6	—	14.4	0.5	—	5.5	53.7

^{a)} Ungenau wegen unvollständiger Trennung von **19a**.

Diskussion der Ergebnisse

Ein wichtiges Resultat dieser Arbeit ist die Konfigurationsstabilität des Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-carbens. Die Diskussion der konkurrierenden intramolekularen Reaktionen mit Hilfe von Konformationsbetrachtungen erhält damit die notwendige Grundlage.





Infolge der abstoßenden Wechselwirkung zwischen C⁶-H und C³-H dürfte der Cyclopentanring des Bicyclo[3.1.0]hexans stärker von einer ebenen Anordnung **A** abweichen als unsubstituiertes Cyclopentan.



Dieser Effekt wird durch einen größeren *cis*-Substituenten an C-3 noch verstärkt. Wenn die Deformation auch nicht bis zu einer quasi-Sesselform **B** gehen wird, so vergrößert sie doch den Winkel zwischen C³-R und C²-H bzw. C⁴-H. Nach den früher¹⁾ entwickelten Vorstellungen muß hierdurch die Einschiebung des Bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-carbens (R = -CH) in die C²-H- und C⁴-H-Bindungen zu **14a**, **b** erschwert werden. Wie Tab. 4 zeigt, sind die Cyclopropan-Ausbeuten bei den verschiedenen carbenoiden Reaktionen der Bicyclo[3.1.0]hexyl-Reihe tatsächlich geringer als bei denen der Cyclopentyl-Reihe.

Ein strenger Vergleich zwischen der Thermolyse des Diazomethyl-cyclopentans (*Bamford-Stevens-Reaktion*)¹⁾ und der Photolyse von **9a**, **b** ist nicht möglich. Bei der Bildung anderer Isoalkylcarbene durch Photolyse von Diazoalkanen waren jedoch die Cyclopropan-Ausbeuten *höher* als bei der Thermolyse¹⁰⁾. Der Unterschied zwischen Diazomethyl-cyclopentan und **9a**, **b** wäre demnach noch etwas größer als aus Tab. 4 hervorgeht.

Tab. 4. Vergleich der Cyclopropan-Ausbeuten

Ausgangs- material	Reaktion	Cyclopropan	% Ausb. ^{a)}
	Thermolyse		72.5 ¹⁾
9a	Photolyse	14a	38
9b	Photolyse	14b	44
	Natrium		77 ¹⁾
4a	Natrium	14a	30
	Amylnatrium		35
4b	Natrium	14b	61.5
	Amylnatrium		63.5

^{a)} Bezogen auf die Summe der Carben-Folgeprodukte (bei α -Eliminierungen ohne gesättigte Kohlenwasserstoffe).

Die Ergebnisse der *cis*- und *trans*-Reihe differieren bei der Diazoalkan-Photolyse nur wenig, bei der α -Eliminierung dagegen beträchtlich. Die Beteiligung des abgespaltenen Alkalihalogenids am Übergangszustand der α -Eliminierung¹³⁾ bedingt eine größere Empfindlichkeit dieser Reaktion gegenüber sterischen Einflüssen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

NMR-Spektren wurden in CCl_4 mit dem Varian A-60 (60 MHz) mit Tetramethylsilan als innerem oder äußerem Standard aufgenommen. IR-Spektren wurden mit einem Infracord-Gerät (Perkin-Elmer) vermessen (Flüssigkeiten als Film, Feststoffe als Nujolanreibung).

cis-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3) (**2a**): Die Spaltung von Nortricyclanon (**1**) durch Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid ist sehr empfindlich gegenüber Wasser und *tert*-Butylalkohol. Nach l. c.^{2,3)} wurden maximale Ausbeuten mit *sublimiertem* Kalium-*tert*-butylat und Wasser im Verhältnis 10:3 erreicht. Wir haben uns bemüht, ohne Sublimation des Kalium-*tert*-butylats auszukommen: 39.1 g (1 g-Atom) Kalium wurden in 820 ccm *tert*-Butylalkohol gelöst. Durch Abdestillieren i. Vak., zuletzt bei 0.2–0.3 Torr und 180–200° Badtemp., ließ sich der Alkohol bis zu einem Verhältnis Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol = 10:4 entfernen. Das so dargestellte Kalium-*tert*-butylat wurde mit 20 g (185 mMol) Nortricyclanon¹⁴⁾ in 440 ccm Dimethylsulfoxid bei 5–10° 4 Stdn. gerührt und nach l. c.³⁾ gearbeitet. Ausb. bis zu 14.5 g (62%), Schmp. 28–30° (Lit.³⁾: 65%, Schmp. 30–31°).

cis- und *trans*-3-Chlormethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**4a**, **b**): Zu 10.2 g (0.13 Mol) Pyridin in 15 ccm Chloroform wurden unter Eiskühlung und Rühren 14.3 g (0.12 Mol) Thionylchlorid und anschließend 11.2 g (0.1 Mol) *cis*- oder *trans*-3-Hydroxymethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**3a**,

¹⁴⁾ J. Meinwald, J. Crandall und W. E. Hyman, Org. Syntheses **45**, 74, 77 (1965).

b³⁾ in 10 ccm Chloroform getropft. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit 3 mal 20 ccm Wasser ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. destilliert.

4a: Ausb. 78%, Sdp.₁₂₋₁₃ 57–58°, $n_D^{21.5}$ 1.4793.

C₇H₁₁Cl (130.6) Ber. C 64.37 H 8.49 Cl 27.15 Gef. C 64.01 H 8.29 Cl 26.95

IR: 1260, 1020, 815, 755, 730, 685/cm.

4b: Ausb. 70%, Sdp._{20.5} 63°, n_D^{25} 1.4768.

IR: 1280, 1025, 815, 770, 718, 683/cm.

Nach gaschromatographischer Analyse (Fraktometer F6, Perkin-Elmer, 4 m O-Säule (Siliconöl), 130°, 50 ccm/Min. Wasserstoff; Retentionszeiten: **4b** 11.5 Min., **4a** 13.0 Min.) enthielt **4a** ca. 3% **4b**; **4b** enthielt 8–11% **4a**.

cis-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3)-amid (**5a**): Zu 5.0 g (40 mMol) **2a** in 7 ccm Wasser und 30 ccm Aceton wurden bei 0° unter Rühren 4.7 g (47 mMol) Triäthylamin in 50 ccm Aceton und anschließend 5.4 g (51 mMol) Chlorameisensäure-äthylester in 20 ccm Aceton getropft. Nach 1 Stde. wurde die Mischung in 50 ccm konz. wäbr. Ammoniak getropft, 150 ccm Eiswasser zugegeben, das Aceton i. Vak. abgezogen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. 2.6 g (53%), Schmp. (aus Wasser) 158–159°.

C₇H₁₁NO (125.2) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19 Gef. C 66.90 H 8.47 N 11.17

IR: 3350, 3150, 1650, 1620, 1275, 1120, 1030, 1015, 815, 745, 730/cm.

2.0 g (14.3 mMol) des *cis*-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3)-methylesters³⁾ wurden mit 30 ccm konz. wäbr. Ammoniak 10 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen i. Vak. wurde der Rückstand mehrmals mit wenig heißem Benzol ausgezogen. Beim Einengen der vereinigten Benzol-Auszüge schieden sich Kristalle ab, die aus Äthanol/Petroläther (40–60°) umkristallisiert wurden. Ausb. 0.7 g (39%); das IR-Spektrum stimmte mit dem des obigen Präparats überein.

trans-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3)-amid (**5b**)

a) Aus Nortricyclanon (**1**): Zu 130 g einer 30proz. Suspension von Natriumamid in Benzol wurden langsam unter Rühren 54 g (0.5 Mol) **1** getropft und anschließend 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde überschüss. Natriumamid vorsichtig mit Wasser zersetzt, die benzolische Lösung mit 2 mal 100 ccm Wasser gewaschen, eingedampft und der Rückstand (36 g, Schmp. 195–198°) aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. 29.8 g (46%), Schmp. 199–199.5°. Lit.³⁾ (dort als **5a** angesehen): Schmp. 199–200°.

IR: 3350, 3150, 1650, 1620, 1300, 1135, 1020, 1000, 810, 775, 720/cm.

b) Aus *cis*-Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3) (**2a**): 2.1 g (16.5 mMol) **2a** wurden mit 3 g (25 mMol) Thionylchlorid unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß bis zum Ende der Gasentwicklung gekocht (2–3 Stdn.). Überschüss. Thionylchlorid wurde auf dem Wasserbad i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 10 ccm konz. wäbr. Ammoniak versetzt, nach 15 Min. mit 20 ccm Eiswasser verdünnt, mit Salzsäure schwach angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. 0.8 g (38%), Schmp. 184 bis 186°. Trotz des niedrigen Schmp. stimmte das IR-Spektrum mit dem des Präparats unter a) gut überein.

cis- und *trans*-3-Aminomethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**6a**, **b**): 25 g (0.2 Mol) **5b** wurden in kleinen Anteilen in eine Suspension von 11.5 g (0.3 Mol) Lithiumalanat in 150 ccm Äther unter Rühren eingetragen und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden nacheinander 11.5 ccm Wasser, 11.5 ccm 15proz. Natronlauge und 35 ccm Wasser zugetropft, vom körnigen Niederschlag abgesaugt und dieser mit 2 mal 50 ccm Äther ausgewaschen. Nach Trocknen der Ätherlösung über Ätzkali wurde durch Einleiten von trockenem Chlor-

wasserstoff das *Amin-hydrochlorid* ausgefällt (stark hygroskopisch): 26.8 g (91%), Schmp. 265–275° (Zers.). Das Rohprodukt wurde zum Harnstoff **7b** weiterverarbeitet, aus einem Teil mit konz. Kalilauge das *Amin* freigesetzt. Analog wurde **5a** reduziert, die Hauptmenge des *Amins* **6a** erhielten wir jedoch auf dem unten beschriebenen Weg über **11a** und **13a**.

6a: Sdp.₇₆₀ 167°, n_D^{25} 1.4750.

IR: 3350, 3250, 1600, 1075, 1020, 810, 745/cm.

Schmp. des *Hydrochlorids* 261–265° (Zers.).

6b: Sdp.₇₆₀ 162°, Sdp.₁₈ 62°, n_D^{25} 1.4735.

IR: 3350, 3250, 1600, 1080, 1020, 815, 760/cm.

Gaschromatographie: Fraktometer F6, 2 m M87-Säule („Marlophen 87“ auf Teflon), 140°, 40 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **6b** 15.3 Min., **6a** 16.6 Min.

cis-3-*Brommethyl-bicyclo*[3.1.0]hexan (**11a**): Analog einer Vorschrift von Wiley¹⁵⁾ wurde zu 33.6 g (0.3 Mol) **3a** und 84 g (0.32 Mol) *Triphenylphosphin* in 200 ccm trockenem Dimethylformamid unter Stickstoff und unterhalb 50° *Brom* zugetropft, bis eine bleibende orange Farbe entstand. Alle flüchtigen Stoffe wurden i. Ölpumpenvak. in eine mit Trockeneis gekühlte Falle destilliert, das Destillat mit 1 l Wasser versetzt, das ausgeschiedene **11a** abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 43.9 g (83%), Sdp.₁₃ 69°, n_D^{25} 1.5056.

C₇H₁₁Br (175.1) Ber. C 48.00 H 6.34 Br 45.66 Gef. C 48.24 H 6.31 Br 45.69

IR: 1235, 1215, 1020, 810, 745/cm.

cis-3-*Aminomethyl-bicyclo*[3.1.0]hexan (**6a**) aus **11a**

a) Über *cis*-3-*Phthalimidomethyl-bicyclo*[3.1.0]hexan (**12a**): 8.75 g (50 mMol) **11a** und 9.4 g (53 mMol) *Phthalimid-Kalium* in 30 ccm Dimethylformamid wurden 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 150 ccm Wasser versetzt, mit 40 ccm und 2 mal 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Lösungen wurden mit 40 ccm 2*n* NaOH und 30 ccm Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. 1.2 g (10%) **12a**, Schmp. 81–83°.

C₁₅H₁₅NO₂ (241.3) Ber. C 74.75 H 6.27 N 5.80 Gef. C 74.56 H 6.14 N 5.82

12a wurde mit *Hydrazin* nach l. c.¹⁶⁾ in **6a** übergeführt, das in IR-Spektrum und gaschromatographischer Retentionszeit mit dem Präparat aus **5a** übereinstimmte. Wegen der schlechten Ausbeute an **12a** kommt diesem Weg keine präparative Bedeutung zu.

b) Über *cis*-3-*Azidomethyl-bicyclo*[3.1.0]hexan (**13a**): Zu einer Mischung von 16.5 g (0.25 Mol) mit *Hydrazinhydrat* „aktiviertem“ *Natriumazid*¹⁷⁾, 200 ccm Diäthylenglykol-monoäthyläther und 35 ccm Wasser wurden 35 g (0.2 Mol) **11a** gegeben, innerhalb 2 Stdn. auf 95° erwärmt, 36 Stdn. bei 95° gehalten, abgekühlt und in 1 l Eiswasser gegossen. Die obere, organische Phase wurde abgetrennt und die untere, wäBr. Phase mit 2 mal 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak.; 23.5 g (86%) Rohprodukt; IR 2100 (νN₃), 1260, 1240, 810, 745/cm. **13a** verpufft beim Erhitzen und wurde daher nicht destilliert.

27 g rohes **13a** in 50 ccm Äther wurden zu einer Suspension von 30 g (0.8 Mol) *Lithiumalanat* in 150 ccm Äther getropft, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, vorsichtig mit Wasser zersetzt und die Ätherphase durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Hydroxidniederschlag wurde noch zweimal mit je 100 ccm Äther aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Nach dem Abdampfen des Äthers löste man den Rückstand in 10proz. Salzsäure, schüttelte mit Äther aus, alkali-

¹⁵⁾ G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein und B. C. Chung, J. Amer. chem. Soc. **86**, 964 (1964).

¹⁶⁾ H. R. Ing und R. H. F. Manske, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2348.

¹⁷⁾ W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. **671**, 10 (1964), dort S. 21.

sierete die wäbr. Lösung mit 15proz. Kalilauge, nahm das Amin in Äther auf, trocknete über Ätzkali und fällte durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* das hygroskopische *Hydrochlorid* (26 g, 89%). Das hieraus mit *Kalilauge* freigesetzte *Amin 6a* hatte die gleichen physikalischen Daten wie das Präparat aus **5a**.

cis- und *trans*-3-*Ureidomethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (7a, b)*: 37.0 g (0.25 Mol) **6a**, *b-Hydrochlorid* (Rohprodukt) wurden, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einer konz. Lösung von 25 g (0.3 Mol) *Kaliumcyanat* 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde der *Harnstoff 7a, b* abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und i. Vak. über Ätzkali getrocknet.

7a: Ausb. 31.2 g (81%), Schmp. (aus Petroläther, 60–70°) 118–119°.

$C_8H_{14}N_2O$ (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.17 Gef. C 62.49 H 8.96 N 18.14

IR: 3400, 3200, 1650, 1610, 1550, 1015, 810, 748/cm.

7b: Ausb. 33.8 g (88%), Schmp. (aus Wasser) 144–145°.

Gef. C 62.30 H 9.03 N 18.67

IR: 3400, 3200, 1650, 1610, 1550, 1030, 1010, 815, 760/cm.

cis- und *trans*-*N-Nitroso-N-[bicyclo[3.1.0]hexyl-(3)-methyl]-harnstoff (8a, b)*: Zu 15.4 g (0.11 Mol) **7a, b** in 60 ccm Eisessig tropfte man unter Eiskühlung 8.3 g (0.12 Mol) *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser, verdünnte nach 30 Min. mit dem doppelten Vol. Eiswasser und saugte die Nitrosoverbindung **8a, b** ab.

8a: Ausb. 12.1 g (66%), Schmp. (aus Essigester/Petroläther, 60–70°) 103° (Zers.), nur schwach gelb gefärbt.

$C_8H_{13}N_3O_2$ (183.2) Ber. C 52.45 H 7.15 N 22.94 Gef. C 52.79 H 7.28 N 23.10

IR: 3350, 3200, 1690, 1600, 1195, 1050, 1020, 970, 873, 850, 808, 746, 690/cm.

8b: Ausb. 13.2 g (72%), Schmp. (aus Essigester/Petroläther, 60–70°) 144–145° (Zers.), kräftig gelb gefärbt.

Gef. C 52.65 H 7.24 N 23.06

IR: 3350, 3200, 1690, 1600, 1180, 1050, 1010, 925, 850, 819, 758, 690/cm.

cis- und *trans*-3-*Diazomethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (9a, b)*: 5 g (27 mMol) **8a, b** wurden langsam unter Rühren und Eiskühlung in 60 ccm *n*-Pentan und 10 ccm 30proz. *Kalilauge* eingetragen (10–15 Min.). Die *Pentan*-Phase wurde dekantiert, die Lauge mit 2 mal 10 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt und die vereinigten *Pentan*-Lösungen 1 Stde. über festem Ätzkali getrocknet. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titration mit *Benzoessäure*. Ausb. **9a** 85–90%, **9b** 87%.

cis- und *trans*-3-*Acetoxymethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (10a, b)*

a) Aus **9a, b**: Eine aus 2.4 g **8a, b** bereitete Lösung von **9a, b** in 50 ccm *n*-Pentan wurde tropfenweise bis zur Entfärbung mit *Eisessig* versetzt und nach Abziehen des *Pentans* i. Vak. destilliert. Ausb. **10a** 1.6 g (79%), **10b** 1.5 g (75%).

b) Aus **3a, b**: 6.5 g (58 mMol) **3a, b** wurden mit 6.12 g (60 mMol) *Acetanhydrid* und 6.2 g (80 mMol) *Pyridin* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, in Eiswasser gegossen und mit 3 mal 30 ccm *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten *Pentan*-Auszüge wusch man mit 10proz. *Salzsäure*, *Natriumcarbonatlösung* und Wasser, trocknete über *Natriumsulfat* und destillierte nach Abziehen des *Pentans*. Ausb. **10a** 7.9 g (89%), **10b** 7.7 g (86%).

10a: Sdp.₁₄ 83–85°, (Mikro) Sdp.₇₆₀ 192°, n_D^{25} 1.4570.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.03 H 9.04

IR: 1735, 1235, 1030, 810, 745/cm.

NMR: m 0.05 und 0.65 (Cyclopropan-H), m 1.2–1.7 und 1.9–2.7 (Cyclopentan-H), s 2.08 (CH₃–CO), d 3.88 ppm (–CH₂–O).

10b: Sdp.₁₃ 79–80°, n_D^{25} 1.4550. Gef. C 70.01, H 8.87.

IR: 1740, 1235, 1036, 815, 760/cm.

NMR: m 0.1–0.4 (Cyclopropan-H), m 1.1–2.1 (Cyclopentan-H), s 1.98 (CH₃–CO), d 3.95 ppm (–CH₂–O).

Gaschromatographie: Fraktometer F6, 50 m-Golay-Säule 1 G 3 (Polypropylenglykol), 120°, 189 ccm Stickstoff/Min., Strömungsteilung 1:100. Retentionszeiten: **10b** 10.1 Min., **10a** 10.9 Min. Die Präparate aus **9a** und **3a** bzw. **9b** und **3b** zeigten übereinstimmende IR-Spektren und Retentionszeiten.

Zersetzung von **9a**, **b**. a) *Photolyse*: 10 oder 70 ccm einer Lösung von **9a**, **b** in *n*-Pentan wurden in Mantelgefäßen aus Quarz belichtet, die eine Tauchlampe Q 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) umgaben und in einem Wasserbad auf 18–20° gehalten wurden. Belichtungsdauer: 2–3 Std. (10 ccm) oder 4–5 Std. (70 ccm).

b) *Katalyse*: Der Katalysator wurde als Suspension in *n*-Pentan vorgelegt und die Pentan-Lösung von **9a**, **b** unter Rühren und Kühlung zugetropft. Nach der Umsetzung wurde das *n*-Pentan über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen größtenteils abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht. Zur Ausbeute-Bestimmung wurde eine bekannte Menge Methylcyclohexan als innerer Standard zugesetzt.

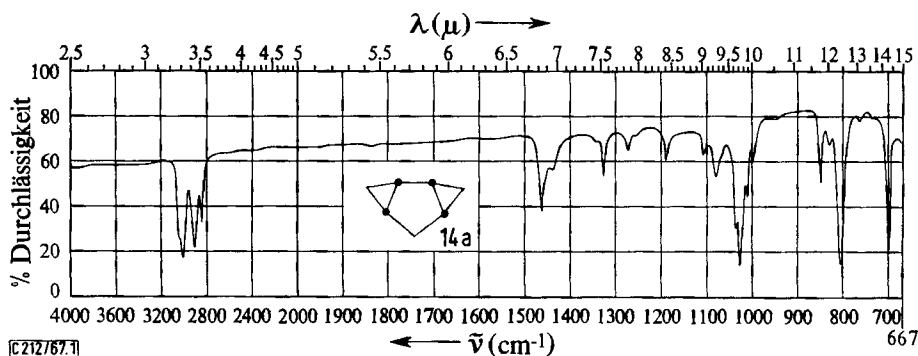
Fraktometer F6, 50 m-Golay-Säule 1 G 3, 30°, 148 ccm Stickstoff/Min., Strömungsteilung 1:100. Retentionszeiten: Methylcyclohexan 7.30, **19b** 8.77, **19a** 9.80, **15** 10.05, **16** 10.70, **14b** 11.35, **17**⁷⁾ 16.7, **18**¹⁷⁾ 17.8, **14a** 20.9 Min.

cis- und *trans*-Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**14a**, **b**): Aus der Photolyse von **9a** ließ sich **14a** durch präparative Gaschromatographie (Säule 3 × 200 cm, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 60°, 0.5 atü Helium, Umwälzanlage) abtrennen. Die Isolierung von **14b** aus der Photolyse von **9b** gelang auf diese Weise nicht, da **14b** und **16** ähnliche Retentionszeiten haben. **14b** und **16** wurden bei der präparativen Gaschromatographie unter obigen Bedingungen gemeinsam aufgefangen und auf einem Wilkens-Aerograph mit 6 m Carbowax-Säule, 70°, 180 ccm/Min. Wasserstoff getrennt.

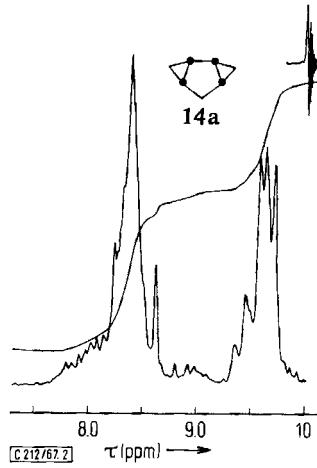
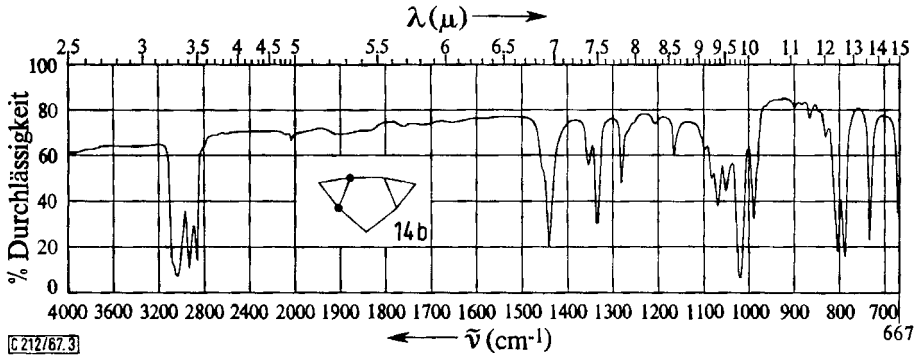
14a: (Mikro) Sdp.₇₆₀ 116–117°, n_D^{25} 1.4632.

C₇H₁₀ (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 88.95 H 10.94

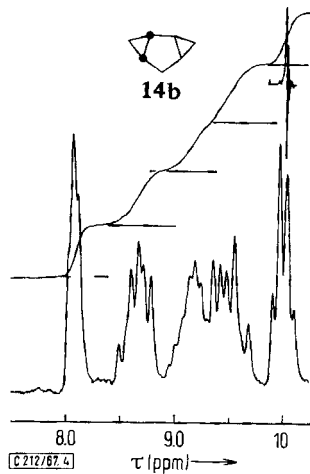
14b: (Mikro) Sdp.₇₆₀ 103–104°, n_D^{25} 1.4578. Gef. C 89.14, H 10.76.



Abbild. 1. IR-Spektrum (Film) von **14a**

Abbild. 2. NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄, TMS als äußerer Standard) von 14a

Abbild. 3. IR-Spektrum (Film) von 14b

Abbild. 4. NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄, TMS als äußerer Standard) von 14b

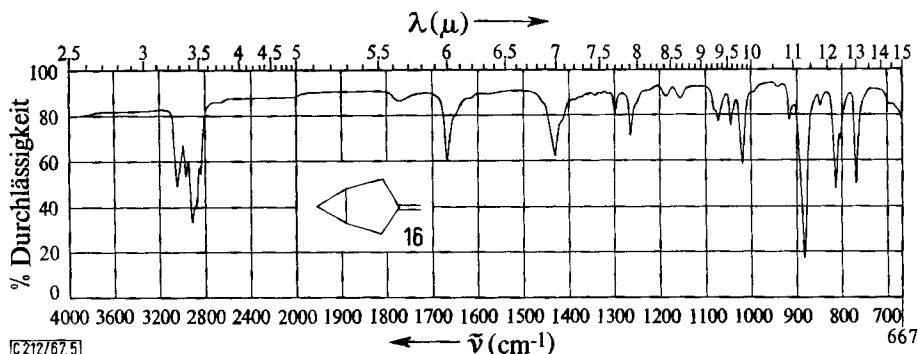
14a, b aus Cyclopentadien und Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid⁵⁾: In eine magnetisch gerührte Suspension von 30 mg Kupfer(I)-chlorid in 10 ccm Cyclopentadien wurde bei 0° mit einem Stickstoffstrom Diazomethan eingeleitet (Apparat nach l. c.¹⁸⁾), das aus 60 g Nitrosomethylharnstoff, 100 ccm 40proz. Kalilauge und 40 ccm Dekalin entwickelt wurde. Das Produktgemisch enthielt nach gaschromatographischer Analyse Cyclopentadien, Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)⁶⁾, **14b** und **14a** im Verhältnis 0.2 : 3.4 : 3.9 : 1. Die Abtrennung von **14a, b** erfolgte durch präparative Gaschromatographie wie oben.

14b aus Cyclopentadien nach Simmons-Smith⁷⁾: Zu einer Suspension von 0.25 Mol Zink-Kupfer-Paar¹⁹⁾ in 50 ccm Äther gab man 0.5 ccm Methylenjodid. Nach Anspringen der Reaktion wurden 6.6 g (0.1 Mol) Cyclopentadien und 67 g (0.25 Mol) Methylenjodid so zugetropft, daß die Mischung im Sieden blieb. Anschließend erhitze man 2 Tage unter Rückfluß, dekantierte die äther. Lösung, zersetzte mit Eis und *n* HCl, schüttelte mit *n* HCl und dreimal mit Wasser aus. Nach Trocknen der Ätherphase über Kaliumcarbonat wurde fraktioniert: 3.9 g (41%) gingen von 85–101° über und enthielten nach gaschromatographischer Analyse 92% **14b**, 1% **14a** und 1.5% Bicyclo[3.1.0]hexen-(2). Fraktometer F6, 2 m O-Säule (Siliconöl), 80°, 58 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: Cyclopentadien 1.3, Bicyclo[3.1.0]hexen-(2) 2.5, **14b** 4.9, **14a** 7.4 Min.

Die aus Cyclopentadien dargestellten Präparate von **14a, b** stimmten mit den aus **9a, b** erhaltenen in den IR-Spektren und gaschromatographischen Retentionszeiten (2 m O- und 50 m 1G3-Säule) überein.

3-Methylen-bicyclo[3.1.0]hexan (**16**): Bei den Photolyseprodukten von **9a** ist die Trennung von **15** und **16** schwierig, bei den Photolyseprodukten von **9b** die Trennung von **16** und **14b**. In beiden Fällen wurden die schwer trennbaren Komponenten zunächst durch präparative Gaschromatographie auf einer 3 × 200 cm-Säule, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 60°, 0.5 atü Helium, gemeinsam isoliert und dann auf einem Wilkens Aerograph mit 6 m Carbowax-Säule, 70°, 180 ccm/Min. Wasserstoff getrennt. (Mikro) Sdp.₇₆₀ 99.8°, *n*_D²⁰ 1.4587.

C₇H₁₀ (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.30 H 10.58



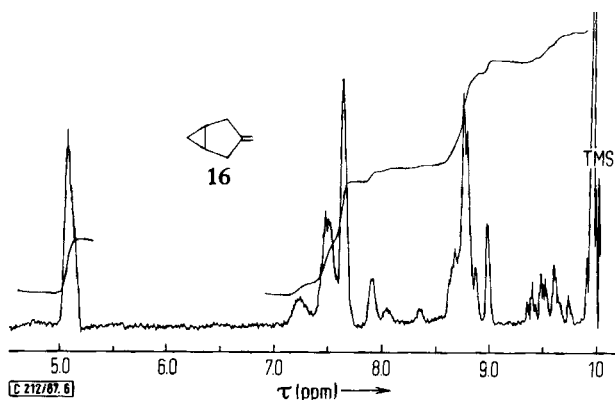
Abbild. 5. IR-Spektrum (Film) von **16**

Ozonolyse: In eine Lösung von 1.8 g (19 mMol) **16** und 4.6 g (23 mMol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 180 ccm Äthanol und 10 ccm konz. Schwefelsäure wurde Ozon eingeleitet, das ausfallende Bicyclo[3.1.0]hexanon-(3)-[2,4-dinitrophenylhydrazon] abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 147–148° (Lit.²⁰⁾: 149.2–149.8°).

¹⁸⁾ W. v. E. Doering und W. Roth, Tetrahedron [London] **19**, 715 (1963).

¹⁹⁾ E. LeGoff, J. org. Chemistry **29**, 2048 (1964).

²⁰⁾ S. Winstein und J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3235 (1961).



Abbild. 6. NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4 , TMS als innerer Standard) von **16**

Katalytische Hydrierung: Mit Adams-Katalysator in *n*-Pentan entstanden **19a** und **19b** im Verhältnis 4:1, identifiziert durch gaschromatographischen Vergleich mit Präparaten, die aus **4a, b** durch Hydrolyse der Grignard-Verbindungen erhalten wurden (Bedingungen und Retentionszeiten S. 3574).

Bicyclo[4.1.0]hepten-(3) (17) und Bicyclo[4.1.0]hepten-(2) (18): **17** und **18** entstanden bei der säurekatalysierten Zersetzung von **9a, b** in größerer Menge und wurden aus einem solchen Ansatz zunächst durch präparative Gaschromatographie (3×200 cm-Säule, 15% Siliconöl auf Sterchamol, 80° , 0.4 atü Helium) gemeinsam isoliert. Die Trennung erfolgte auf dem Wilkens-Aerograph mit 6 m Siliconöl-Säule, 90° , 190 ccm/Min. Wasserstoff. Die IR-Spektren und Retentionszeiten stimmten mit denen authent. Präparate überein, die aus Cyclohexadien-(1.4) nach Simmons-Smith⁷⁾ bzw. aus Cyclohexadien-(1.3) mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid¹⁷⁾ erhalten wurden.

Die Identifizierung von **17** und **18** aus der photolytischen und metallsalz-katalysierten Zersetzung von **9a, b** konnte wegen der geringen Ausbeute nur durch gaschromatographischen Vergleich erfolgen (Bedingungen und Retentionszeiten S. 3574).

α -Eliminierung an **4a, b:** Die Umsetzung von **4a, b** mit Natrium folgte einer früher¹³⁾ gegebenen Vorschrift. Aus 3.8 g (35 mMol) *n*-Amylchlorid und 1.15 g (50 mMol) Natrium-Dispersion in 20ccm Dekalin wurde Amylnatrium bereitet. 2.6 g (20 mMol) **4a, b** wurden zugetropft, 20 Min. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 60° gerührt, mit Wasser zersetzt, die Dekalinphase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Reaktionsprodukte bis zum Siedepunkt des Dekalins abdestilliert. Zur gaschromatographischen Analyse vgl. S. 3574 und Tab. 3.

[212/67]