

Horst Prinzbach und Wolfgang Eberbach

## Photochemische $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloadditionen im *exo*- und *endo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6)-System<sup>1)</sup>

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Institut für Organische Chemie der Universität Lausanne, Schweiz

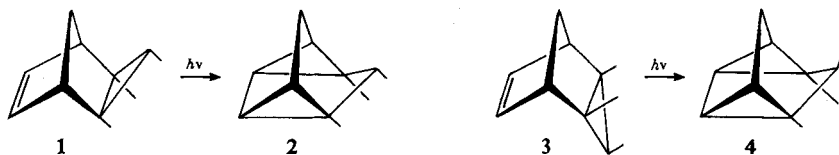
(Eingegangen am 4. Juni 1968)

Durch direkte Lichtanregung gelingt die Valenzisomerisierung der Homovinyl-cyclopropan-Systeme **7**, **15** und **16** zu den Bis-homo-cyclopentadien-Derivaten **9**, **17** und **20**. Der Anteil dieser  $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloadditionen am photochemischen Geschehen wird wesentlich durch stereo-elektronische Faktoren und durch Milieueinflüsse bestimmt.

Lichtinduzierte  $[2+2]$ -Additionen zwischen zwei Äthyleneinheiten zu Cyclobutan-Derivaten haben ihren festen Platz in der präparativen organischen Chemie<sup>2)</sup>. Ohne Beispiel ist hingegen bisher die Bildung des Cyclopentangerüsts aus selbständigen Äthylen- und Cyclopropan-Einheiten.



Wie wir<sup>3a)</sup> und später auch Freeman et al.<sup>3b)</sup> fanden, sind derartige Additionen *intramolekular* in den Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-Systemen **1** und **3** möglich. Je nach Art der Substitution lassen sich Valenzisomerisierungen zu den überbrückten Bis-homo-cyclopentadien-Abkömmlingen **2** und **4** thermisch<sup>4)</sup> oder photochemisch<sup>3)</sup> erreichen.



<sup>1)</sup> XXII. Mitteil. in der Reihe „Photochemische Umwandlungen“; XXI. Mitteil.: H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus und G. v. Veh, Chem. Ber. **101**, 4066 (1968), vorstehend.

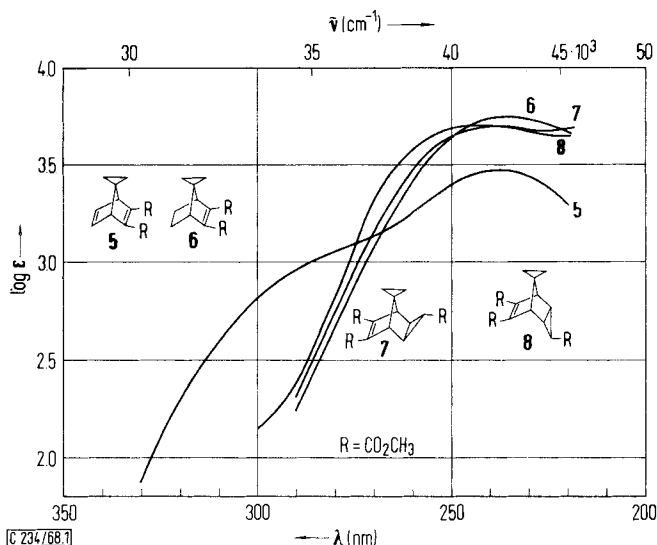
<sup>2)</sup> R. Steinmetz, „Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen“, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 445 (1967).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> H. Prinzbach, W. Eberbach und G. v. Veh, Angew. Chem. **77**, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 436 (1965); <sup>3b)</sup> P. K. Freeman, D. G. Kuper und V. N. M. Rao, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3301; <sup>3c)</sup> W. Eberbach, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1966.

<sup>4)</sup> H. Prinzbach und H. D. Martin, Helv. chim. Acta **51**, 438 (1968).

***exo*-Spiro[cyclopropan-1.8-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6)]-tricarbonsäure-(3.6.7)-trimethylester (7)\*)<sup>5)</sup>**

In Abbild. 1. sind die Elektronenspektren des Norbornadien-diesters **5**, des Norbornen-diesters **6** sowie der beiden „Mono-homo-norbornadien-triester“ **7** und **8** skizziert. Die zweite, formal nicht-konjugierte C=C-Doppelbindung in **5** verschiebt das intensive Maximum von **6** kaum, erzeugt aber eine deutliche Schulter bei ca. 280 nm. Demgegenüber entspricht der Kurvenverlauf des Homo-diens **7** weitgehend dem von **6**, nur ist das Maximum um 8 nm bathochrom verschoben. Die Erklärung dieser Rotverschiebungen<sup>6,7)</sup> ist angesichts der Schwierigkeiten der theoretischen Behandlung homo-konjugierter Dienchromophore noch unsicher<sup>11)</sup>.

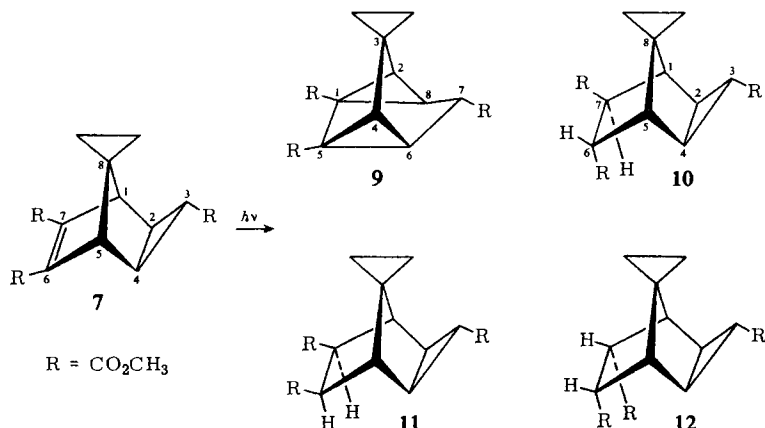


Abbild. 1. Elektronenspektren von **5**, **6**, **7** und **8** (in Äthanol)

\*) Korrekte Bezeichnung: *exo*-Spiro[cyclopropan-1.8'-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6')] -tricarbonsäure-(3'.6'.7')-trimethylester. Der Übersichtlichkeit wegen verzichten wir im Text auf die Bezifferung mit gestrichelten Ziffern.

- 5) I. c.<sup>1)</sup>: XXI. Mittel.; diese Arbeit beschränkt sich auf die Photochemie von Derivaten des Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octens-(6) mit einem Spirocyclopropanring in Position 8. Den Spirodreiring haben wir eingeführt, um die Analyse der NMR-Spektren zu vereinfachen und um durch dessen Anisotropieeffekte stereochemische Informationen zu gewinnen. Über die analogen 8-CH<sub>2</sub>-Substrate werden wir noch berichten.
- 6) R. T. LaLonde, S. Emmi und R. Fraser, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5548 (1964); C. F. Wilcox Jr., S. Winstein und W. G. McMillan, ebenda **82**, 5450 (1960).
- 7) Der Einfluß der an den C=C-Doppelbindungen fixierten Substituenten auf die Lage dieser langwelligen (charge transfer (?)) Bande wurde an zahlreichen Derivaten des 7-Oxa<sup>8)</sup>-, 7-Aza<sup>9)</sup>- und 7-Methylen-norbornadien-Systems<sup>10)</sup> studiert.
- 8) H. Prinzbach, P. Vogel und W. Auge, Chimia [Zürich] **21**, 469 (1967).
- 9) H. Prinzbach, R. Fuchs und R. Kitzing, Angew. Chem. **80**, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 67 (1968); H. Prinzbach, R. Fuchs, M. Joyeux und R. Kitzing, Helv. chim. Acta **51**, 888 (1968).
- 10) H. Prinzbach und J. Rivier, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3713; Zusammenfassung: H. Prinzbach, „Photochemical Reactions with non-conjugated dienes“, Pure and appl. Chem. **16**, 17 (1968).
- 11) N. B. Robin und N. A. Kuebler, J. chem. Physics **44**, 2664 (1966).

Unter Verwendung eines Vycorfilters wurde der Triester **7** dem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Hanau Q 81) ausgesetzt. In sämtlichen, in der Tab. aufgeführten Lösungsmitteln ist die Umsetzung vergleichbar schnell und das Reaktionsergebnis vergleichbar komplex. Bei der Belichtung bis zum vollständigen Umsatz von **7** besteht das Rohprodukt aus einer Vielzahl von Komponenten, von denen sich die vier mit dem kleinsten Molekulargewicht (zusammen ca. 60%) gaschromatographisch abtrennen lassen. Nur bei der Verbindung mit kürzester Retentionszeit handelt es sich nach Ausweis der Massenspektren<sup>12)</sup> um ein Isomeres von **7** (MG 306), die anderen drei sind Hydrierungsprodukte (MG 308).



Für das mit maximal 4% gebildete Isomere von **7** wurde die valenzisomere Bis-homo-cyclopentadien-Struktur **9**<sup>13)</sup> aus den spektroskopischen Daten sowie aus chemischen Abwandlungen<sup>15)</sup> abgeleitet.

Im IR-Spektrum fehlt eine C=C-Schwingungsbande, im UV-Bereich wird oberhalb 220 nm nur Restabsorption ( $\epsilon_{220} = 600$ ) gemessen. Die Stereochemie folgt aus dem NMR-Spektrum (Abbild. 2)<sup>16)</sup>: Entsprechend den beim Übergang **7**→**9** gleichbleibenden Symmetrieverhältnissen weist das Spektrum neben einem breiten Singulett für die Spirocyclopropanprotonen und zwei Singulets für die Methylesterprotonen nur drei Signalgruppen im Verhältnis 2 : 2 : 1 auf. H-2/H-4 bzw. H-6/H-8 sind jeweils isochron und liefern das AA'BB'-Spektrum mit  $J_{AB} \cong 9.0$  Hz. Diese gegenüber der entsprechenden Wechselwirkung in **7** sehr viel größere Kopplung läßt sich befriedigend mit der Struktur **9** vereinbaren. Dem Diederwinkel von ca. 78° zwischen H-6 und H-7 entsprechend ist die Kopplungskonstante  $J_{67} \cong J_{87}$  kleiner als 1 Hz.

12) Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich & Cie, Genf, danken wir sehr herzlich für die Massenspektren.

13) Für weitere Synthesemöglichkeiten dieses vor allem theoretisch<sup>14)</sup> attraktiven Systems siehe R. Askani, Chem. Ber. **98**, 3618 (1965); N. A. Le Bel und R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4301 (1965).

14) S. Winstein, „Nonclassical Ions and Homoaromaticity“, Lecture at the Chemical Society, International Symposium on Aromaticity, Sheffield, 1966, Chem. Soc. Special Publ. No. **21**, 5 (1967).

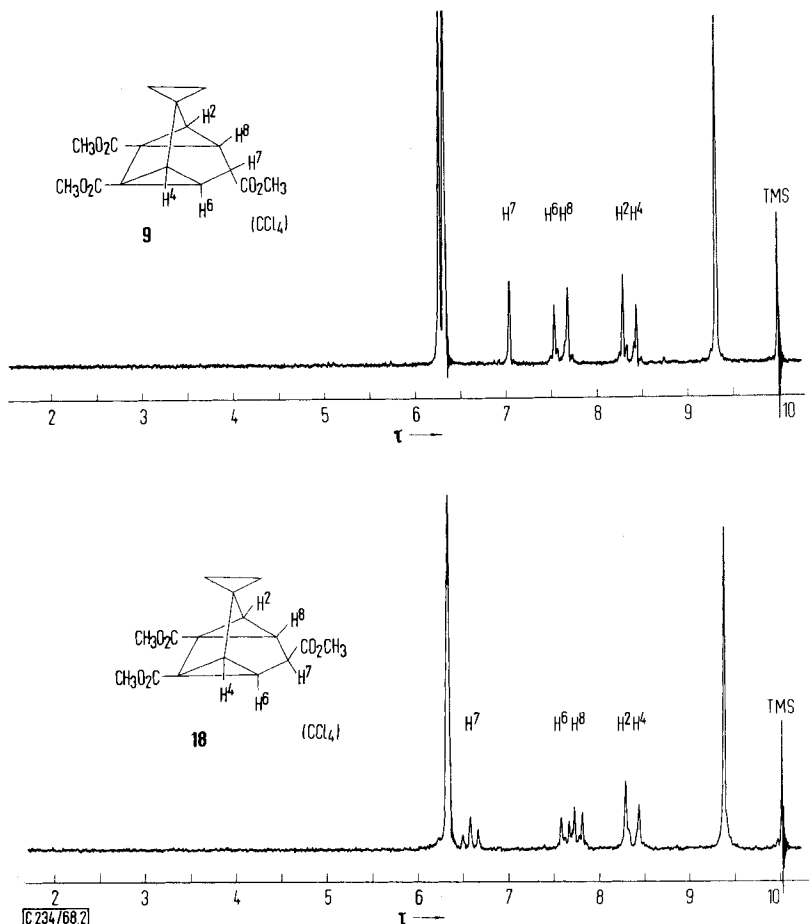
15) H. Prinzbach, W. Eberbach und M. Klaus, in Vorbereitung.

16) Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich, haben wir für großzügige Unterstützung bei der Aufnahme der Spektren bei 100 MHz zu danken.

Der  $\tau$ -Wert von H-7 in **9** ist größer als der von H-3 für **7** (7.04 gegenüber 6.83 in  $\text{CCl}_4$ ), obwohl H-7 in **9** nicht mehr Cyclopropanproton ist. Wegen der weitgehenden Einebnung von C-7 mit C-1, C-5, C-6, C-8 ist H-7 in **9** wesentlich schwächer dem paramagnetischen Anisotropieeffekt des Spiro-Dreirings ausgesetzt<sup>17)</sup>.

Für die mit etwa 40% Ausbeute bei der Photoreaktion anfallende Dihydroverbindung ergibt sich die *trans*-Struktur **10** aus der NMR-Analyse: es werden drei Ester- $\text{CH}_3\text{O}$ -Signale registriert (Fehlen der Symmetrieebene); für H-6 und H-7 werden die für die *exo*- bzw. *endo*-Stellung typischen Kopplungsparameter gemessen,  $J_{56} = 5.0$  und  $J_{17} < 1$  Hz.

Die beiden restlichen Dihydroprodukte wurden nur im Gemisch gewonnen. Das NMR Spektrum der anteilmäßig größeren Verbindung **11** (ca. 12%) zeigt die Erhaltung der Symmetrieebene des Substrats **7**; die *cis-endo*-Addition wird durch die fehlende Kopplung  $J_{65}$



Abbild. 2. NMR-Spektren (60 MHz;  $\text{CCl}_4$ ) der epimeren Bis-homo-cyclopentadiene **9** und **18**.

**9**:  $J_{28} = J_{46} \approx 9.0$  Hz;  $J_{67} = J_{87} < 1$  Hz; **18**:  $J_{28} = J_{46} \approx 8.6$  Hz;  $J_{67} = 5.1$  Hz

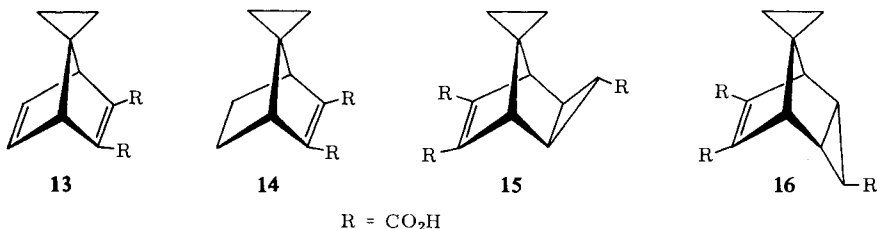
<sup>17)</sup> W. Eberbach und H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* **50**, 2490 (1967); l. c. 1).

bzw.  $J_{71}$  belegt. Auf Grund der Dublett-Multiplizität kommt das Signal mit  $\tau$  8.33 den Protonen H-2/H-4 und mithin das Singulett bei  $\tau$  7.70 den Protonen H-1/H-5 zu. Die hier eindeutige Aussage bestätigt die für **10** getroffene Zuordnung<sup>18)</sup>.

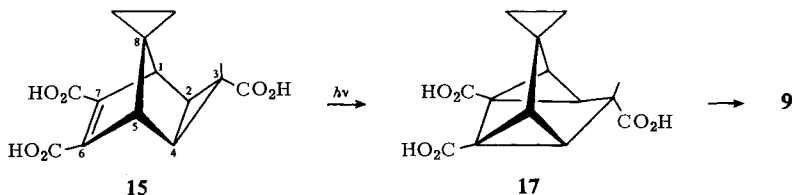
Die schwachen und nicht immer klar getrennten NMR-Signale lassen vermuten, daß die zweite Komponente des Gemischs die *cis-exo*-Dihydroverbindung **12** ist.

### *exo*-Spiro[cyclopropan-1.8-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6)]-tricarbonsäure-(3.6.7) (**15**)

Die UV-Absorptionskurven der Carbonsäuren **13**–**16** sind nach einer Rotverschiebung um ca. 10 nm mit denjenigen der Methylester **5**–**8** (Abbild. 1) annähernd deckungsgleich.



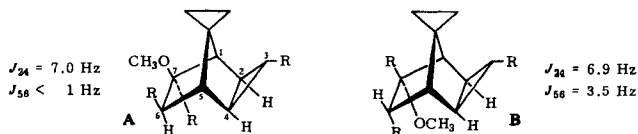
Die Photolyse von **15** (in Wasser) unter sonst unveränderten Bedingungen ist ca. zweimal langsamer als von **7** (Tab.) und vor allem weitgehend spezifisch. In fast quantitativer Ausbeute wird der Tetracyclus **17** gebildet. Der Strukturbeweis basiert auf den bereits für den Triester **9** besprochenen Kriterien (s. experimentellen Teil) und der Überführung in diesen.



### *endo*-Spiro[cyclopropan-1.8-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6)]-tricarbonsäure-(3.6.7)-trimethylester (**8**)

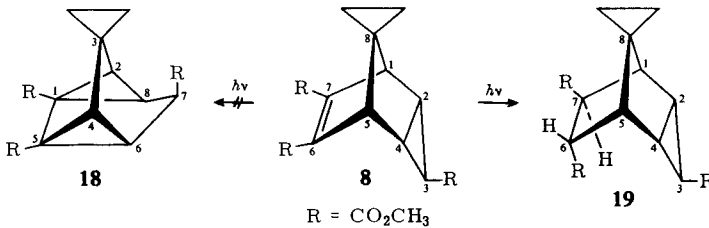
Mit der *endo*-Anordnung des Dreiringes sind gegenüber **7** nur geringfügige Abweichungen im UV-Kurvenzug verbunden (Abbild. 1); das in seiner Lage durch das Lösungsmittel nur wenig beeinflusste Maximum ist um wenige nm blauverschoben (Tab.). Unabhängig vom Medium und ähnlich rasch wie bei **7** ist auch die UV-spektrometrisch grob ermittelte Photolysegeschwindigkeit. Während aber bei der

<sup>18)</sup> Zusätzliche Argumente hierfür ergeben sich aus den NMR-Daten der beiden Methanol-Addukte **A** und **B**<sup>15)</sup>:



Belichtung von **7** das valenzisomere Produkt **9** in geringer Menge noch anfällt, kommt hier die Cycloaddition zu **18** nicht nachweisbar (NMR, Gaschromatographie) zum Zuge.

Neben mehreren nicht aufgeklärten Produkten der Zusammensetzung Substrat + Lösungsmittel wird im wesentlichen nur *eine* Dihydroverbindung isoliert. Wie bei **7** erfolgt anscheinend bevorzugt *trans*-Addition von Wasserstoff an die C=C-Doppelbindung zu **19** (vgl. experimentellen Teil).



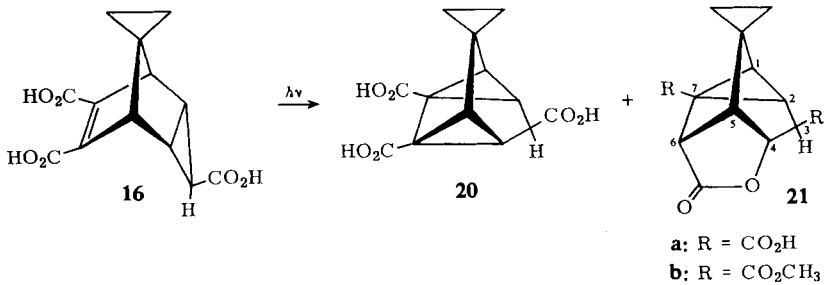
### *endo*-Spiro[cyclopropan-1.8-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6)]-tricarbonsäure-(3.6.7) (**16**)

Das Elektronenspektrum der Tricarbonsäure **16** mit *endo*-ständigem Cyclopropanring unterscheidet sich von dem der *exo*-Verbindung **15** lediglich durch eine geringfügige Blauverschiebung des Absorptionsmaximums. Unter den Bedingungen der Isomerisierung **7** → **9** ist jedoch die Geschwindigkeit der Umsetzung um den Faktor 3 bis 4 kleiner (Tab.).

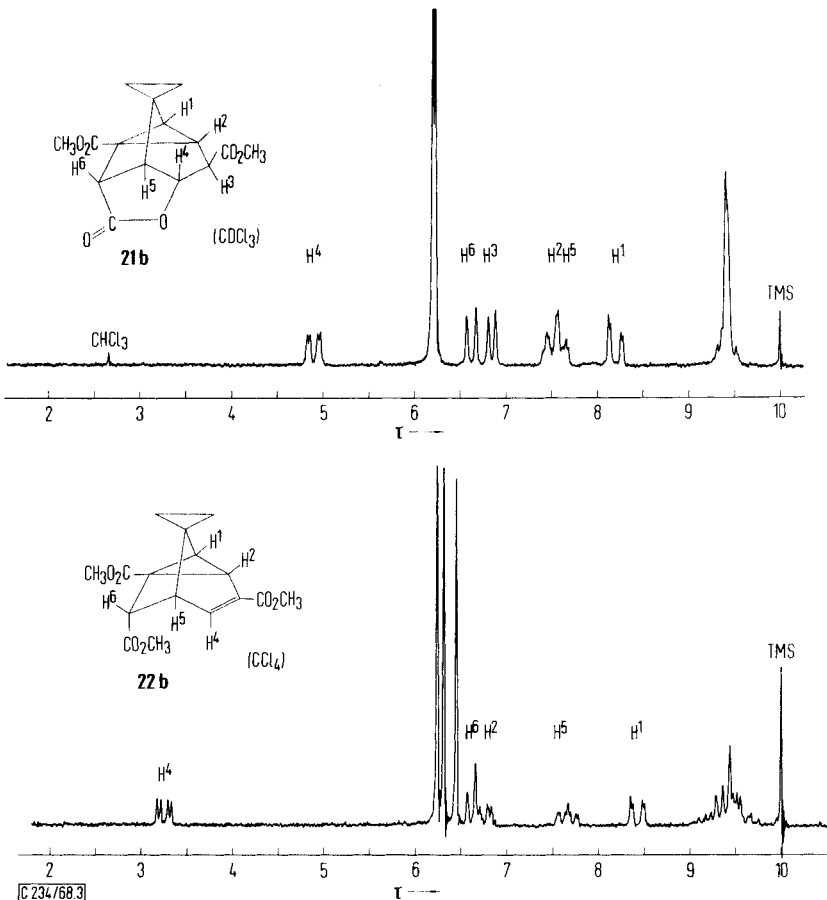
UV-Absorptionsmaxima, Bestrahlungszeiten und Bestrahlungsprodukte für **7**, **8**, **15** und **16**

Substanz	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ )	Belicht.- dauer [Min.] für 0.2 g	Produktverteilung (Durchschnittswerte)
<b>7</b>	Äther	245 (5300)	30	4% <b>9</b> ; 40% <b>10</b> ; 12% <b>11</b> , 4% <b>12</b>
<b>7</b>	Cyclohexan	243 (5300)	25	
<b>7</b>	n-Hexan	243 (5700)	25	
<b>15</b>	Wasser	259 (6200)	70	> 90% <b>17</b>
<b>8</b>	Äther	236 (4400)	40	70% <b>19</b>
<b>8</b>	Cyclohexan	235 (4500)	35	
<b>8</b>	n-Hexan	236 (4800)	35	
<b>8</b>	Äther/THF (7 : 3)	237 (5100)	30	
<b>16</b>	Wasser	249 (5200)	240	26% <b>20</b> ; 18% <b>21 a</b>
<b>16</b>	Äther/THF (7 : 3)	251 (5300)	75	20% <b>20</b> ; 10% <b>19</b> (Trisäure)

Nach ca. 95% Umsatz von **16** wird das Rohprodukt mit PCl<sub>5</sub>/Methanol verestert. Nach Abtrennung der polymeren Anteile (ca. 55%) ermöglicht fraktionierte Kristallisation aus Äther die Reindarstellung des schwererlöslichen Lactons **21 b** (ca. 20%) und des zu **9** epimeren **18** (ca. 25%). Dieser Umweg über die Methylester umgeht die sehr verlustreiche Trennung der Carbonsäuren **20** und **21 a**.



Die tetracyclische Struktur der Phototriscarbonsäure **20** und ihres Trimethylesters **18** folgt aus den IR-, UV- und NMR-Daten. Auffallende Unterschiede in den NMR-Spektren von **9** und **18** (Abbild. 2) lassen sich mit der geänderten Geometrie erklären:



Abbild. 3. NMR-Spektren (60 MHz) von **21b** und **22b**

**21b** (CDCl<sub>3</sub>):  $J_{12} = 8.4$  Hz,  $J_{15} = 1.2$  Hz,  $J_{23} = 4.8$  Hz,  $J_{24} = 1.9$  Hz,  $J_{45} = 6.8$  Hz,  $J_{56} = 6.0$  Hz

**22b** (CCl<sub>4</sub>):  $J_{12} = 7.6$  Hz,  $J_{15} = 1.4$  Hz,  $J_{24} = 2.4$  Hz,  $J_{45} = 7.0$  Hz,  $J_{56} = 5.1$  Hz

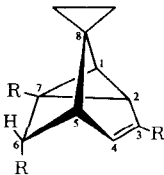
der am Modell abgeschätzte Diederwinkel zwischen H-4 und H-6 bzw. H-2 und H-8 beträgt 40–45°, die nach *Karplus* hierfür wahrscheinliche Kopplungskonstante 4.9–4.2 Hz wird durch das Experiment bestätigt (5.1 Hz). Damit wird gleichzeitig die bei **9** kommentarlos gegebene Zuordnung gestützt, nach der das Dublett bei höherem Feld ( $\tau$  8.37) den Protonen H-2/H-4 zukommt. Für die im Vergleich mit **9** tiefere Lage des H-7-Signals in **18** dürften weniger ein entschirmender Einfluß der beiden Estergruppen in C-1, C-5, als vielmehr unterschiedliche Anisotropieeffekte der diversen Cyclopropanringe verantwortlich sein.

Das Fragmentierungsverhalten der Valenzisomeren **8/18** nach Elektronenbeschuß ist recht ähnlich<sup>19)</sup> und nicht sehr charakteristisch. Wie bei dem Paar **7/9** ist das Molekül-Ion des gesättigten Isomeren (**18**) stabiler.

Das zweite, veresterte Photoprodukt **21b** ist auf Grund der intensiven IR-Bande bei 1780/cm ein Lacton. Doppelresonanzmessungen bei 100 MHz ermöglichten die Totalanalyse des NMR-Spektrums (Abbild. 3).

H-4 koppelt mit H-5 und H-2 („M<sup>cc</sup>-Kopplung“), nicht meßbar jedoch mit H-3, in guter Übereinstimmung mit dem am Modell bestimmten Diederwinkel von ca. 80°. Die Aufspaltung des H-6-Signals ist wieder typisch für dessen *exo*-Stellung, und auch die Kopplung  $J_{23} = 4.8$  Hz stimmt mit dem Diederwinkel von ca. 40° gut überein. Die Kopplung  $J_{12}$  ist in der für *cis*-vicinale Protonen am Cyclopropanring vielfach belegten Größenordnung<sup>20)</sup>; für die „M<sup>cc</sup>-Kopplung  $J_{15}$  sind zahlreiche Beispiele bekannt<sup>21)</sup>.

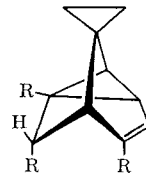
Die Hydrolyse des Lactons **21b** mit methanolischer KOH-Lösung und nachfolgende Wasserabspaltung führt zu der Spiro[cyclopropan-1.8-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octen-(3)]-tricarbonsäure-(3.6.7) (**22a**).

**22**

$\lambda_{\max} = 230$  nm (5300)  
(Äthanol)

**a:** R = CO<sub>2</sub>H

**b:** R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**23**

$\lambda_{\max} = 243$  nm (8000)  
(Äthanol)

Das 60 MHz-Spektrum des Trimethylesters **22b** ist dem des Lactons **21b** in Abbild. 3 gegenübergestellt (für **22a** vgl. experimentellen Teil). Die für sämtliche fünf Protonen des Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octen-Gerüsts durch Entkopplungsexperimente bei 100 MHz ermittelten Kopplungskonstanten sind charakteristisch für die Geometrie von **22b**.

<sup>19)</sup> Z. Dolejšek, V. Hanuš und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **74**, 902 (1962).

<sup>20)</sup> z. B. H. Prinzbach, H. Hagemann, J.-H. Hartenstein und R. Kitzing, *Chem. Ber.* **98**, 2201 (1965); H. Hulton und T. Schäfer, *Canad. J. Chem.* **41**, 684, 2429 (1963); E. Müller H. Kessler und H. Suhr, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 423; E. Müller und H. Kessler, *Liebigs Ann. Chem.* **692**, 58 (1966).

<sup>21)</sup> z. B. R. W. King und P. E. Butler, 142<sup>nd</sup> Meeting of the Amer. chem. Soc., Atlantic City, Sept. 1962, Abstracts S. 84Q; D. Gagnaire und E. Payo-Subiza, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 2627.

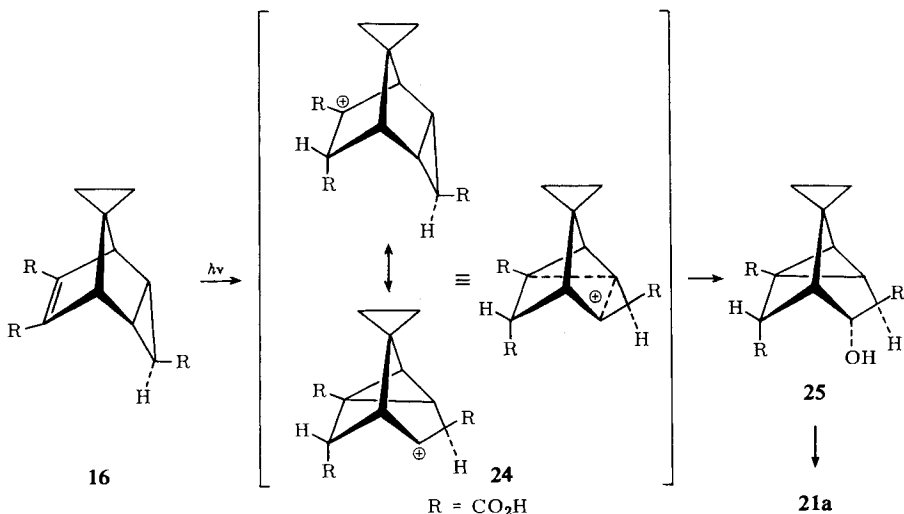


Der Beweiswert wird verdeutlicht durch den Vergleich mit den für das Pyrolyseprodukt **23** in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> besprochenen Daten.

Die Verschiebung des langwelligen UV-Absorptionsmaximums in **22b** um 13 nm gegenüber **23b** läßt sich leicht verstehen: in **22b** ist eine Estergruppe gekreuzt konjugiert zum Vinyl-cyclopropanchromophor, während sie in **23b** die Konjugationskette verlängert<sup>22)</sup>.

## Diskussion

Verglichen mit lichtinduzierten intramolekularen  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen<sup>2)</sup> in analog substituierten Bicyclo[2.2.1]heptadien-Derivaten<sup>23)</sup> sind die  $[2\pi + 2\sigma]$ -Reaktionen **7**  $\rightarrow$  **9** bzw. **15**  $\rightarrow$  **17** und **16**  $\rightarrow$  **20** langsame Prozesse. Konkurrenzreaktionen, z. B. mit dem Lösungsmittel, gewinnen an Bedeutung. Schwerer schon fällt die Erklärung dafür, daß der Triester **7** selbst im wenig reaktionsfähigen n-Hexan bevorzugt die C=C-Doppelbindung zu **10**, **11** und **12** (?) absättigt<sup>24)</sup>, die Tricarbonsäure **15** hingegen in Wasser fast ausschließlich die angestrebte Valenzisomerisierung zu **17** eingeht.



<sup>22)</sup> Aktuelle Übersicht bei *J. P. Pête*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 357.

<sup>23)</sup> *S. J. Cristol* und *R. S. Snell*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5000 (1954); **80**, 1950 (1958); *W. L. Dilling*, *Chem. Rev.* **66**, 373 (1966); *R. N. Warrener* und *J. B. Bremner*, *Pure appl. Chem.* **16**, 117 (1966).

<sup>24)</sup> Von verschiedenen Arbeitsgruppen sind in jüngster Zeit sensibilisierte<sup>25)</sup> und unsensibilisierte<sup>26,27)</sup> Photoreduktionen von C=C- oder C=O-Doppelbindungen untersucht worden.

<sup>25)</sup> *P. J. Kropp*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4091 (1966); *J. Marshall* und *P. J. Kropp*, ebenda **88**, 4092 (1966); *D. A. Ben-Efraim*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 957.

<sup>26)</sup> *R. R. Sauers*, *W. Schinski* und *M. M. Mason*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 4763.

<sup>27)</sup> *P. J. Kropp*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3650 (1967); *J. A. Marshall* und *M. S. Wurth*, ebenda **89**, 6788 (1967); *J. A. Marshall* und *A. R. Hochstetler*, *Chem. Commun.* **1968**, 296.

Nicht unerwartet ist die geringe Spezifität der Photoreaktion im Falle der *endo*-Tricarbonsäure **16**, die nur ca. 25% **20** neben ca. 20% **21a** liefert\*).

Für das Auftreten von **21a** ist die 1.6-Addition einer Wassermolekel an **16** zu der Hydroxycarbonsäure **25** mit nachfolgender Lactonisierung eine naheliegende Erklärung. Bei einem ionischen Hydratations-Mechanismus<sup>27)</sup> wäre das — nicht gefaßte — Addukt **25** das Produkt des *exo*-Angriffs eines Protons zum Homo-cyclopropylmethyl-Kation **24**<sup>14,28)</sup>, dem sich das Anion OH<sup>⊖</sup> von der Seite der höheren Ladungsdichte (geringsten sterischen Hinderung (?)) her nähert<sup>29)</sup>. Elektrophile 1.5-Additionen an das Bicycloheptadien sind bekannt<sup>30)</sup>.

Die geringe Hydratations-Tendenz der *exo*-Verbindung **15** wäre mit der stärkeren transannularen Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und der dadurch bedingten Abschwächung der Elektronendichte in Position C-6 zu deuten.

Ein direkter Angriff der *endo*-ständigen Carboxylgruppe<sup>31)</sup> auf das positive Zentrum in **24** ist wenig wahrscheinlich, da bei der Belichtung verdünnter Lösungen der Tricarbonsäure **16** in Äther/THF kein Lacton nachgewiesen werden kann.

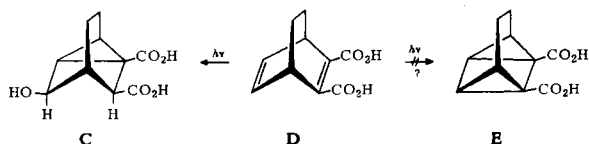
Die in einem Ausbeuteverhältnis von ca. 4 : 1 reflektierte unterschiedliche Bereitschaft der *exo*- und *endo*-Isomeren **15** und **16** zur  $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition haben wir qualitativ mit der verschiedenen relativen Anordnung von C=C-Doppelbindung und Dreiring erklärt.

Beurteilt nach den an primitiven Molekülmodellen abgeschätzten geometrischen Details für **15** und **16**<sup>32)</sup> und in der Annahme, daß diese sich im angeregten Zustand — gleich welcher Multiplizität — nicht wesentlich ändern, sind in der *exo*-Konfiguration

\* Nach jüngsten Befunden werden bei der Belichtung der Trimethylester **7** und **8** in reinem Acetonitril Ausbeuten an den Valenzisomeren **9** bzw. **18** von ca. 90 bzw. ca. 20% erreicht, vergleichbar dem Ergebnis mit den Tricarbonsäuren **15** und **16** (in Wasser).

28) M. Hanack und H. J. Schneider, *Angew. Chem.* **79**, 709 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 702 (1967).

29) Eine bemerkenswerte Parallele zu der Lactonbildung ist die stereospezifische, quantitative Hydratation der Bicyclo[2.2.2]octadien-dicarbonsäure **D** zu **C**. Hier ist bei der Belichtung in Wasser eine Valenzisomerisierung **D**  $\rightarrow$  **E** direkt nicht nachweisbar: H. Prinzbach und H. Hagemann, unveröffentlicht.



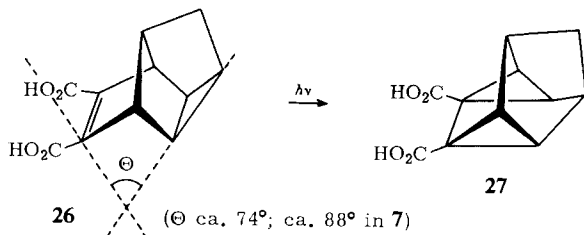
30) z. B. S. Winstein und M. Shatavsky, *Chem. and Ind.* **1956**, 56; J. A. Berson, „Carbonium Ion Rearrangements in Bicyclic Systems“ in „Molecular Rearrangements“, Band 1, S. 198, Interscience Publishers, New York, 1963; R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer, „Cycloaddition reactions of alkenes“, in „The chemistry of alkenes“, S. 749, Interscience Publishers, New York, 1964.

31) Diese Alternative erinnert an die Synthese von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Lactonen durch Photoaddition von Carbonsäurefunktionen an C=C-Doppelbindungen: M. Mousseron in „Organic Photochemistry“, Butterworths, London, 1965; R. Kitzing, Dissertation, Univ. Freiburg i. Br. 1966; O. L. Chapman und W. R. Adams, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2333 (1968).

32) Für das gesättigte *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-Gerüst liegen die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse vor: A. C. MacDonald und J. Trotter, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **18**, 243 (1965); vgl. auch J. Haywood-Farmer, R. E. Pincock und J. I. Wells, *Tetrahedron* [London] **22**, 2007 (1966); M. A. Battiste und M. E. Brennan, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 5857.

die bekannten geometrischen Voraussetzungen<sup>33)</sup> einer konjugativen Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen der C=C-Doppelbindung und dem  $\Delta$ -Orbital des Cyclopropanrings<sup>34)</sup> sehr viel besser erfüllt. Es ist allerdings fraglich, und wir haben schon Bedenken angemeldet, ob die Rotverschiebungen der längstwelligen Absorptionsmaxima beim Übergang von **7** zu **8** bzw. **15** zu **16** als Indiz für eine solche konjugative Beziehung und als Hinweis auf die Intensität dieser Beziehung gewertet werden kann. Immerhin sind die Effekte nicht unerheblich und gehen stets in die erwartete Richtung.

Wenn diese Deutung korrekt ist, sollten Veränderungen der Geometrie von **15**, die eine mehr parallele Einstellung der Dreiringebene mit der Ebene der p-Orbitale erzwingen, auch die Valenzisomerisierung benachteiligen. Diese Hypothese hat sich am Beispiel **26** bestätigt: die zusätzliche Methylenbrücke verkleinert den Winkel  $\Theta$ , d. h. die elektronische Wechselwirkung der C=C-Doppelbindung mit dem Cyclopropanring im angeregten Zustand wird abgeschwächt. Das Experiment zeigt, daß die Reaktion **26**  $\rightarrow$  **27** gegenüber der Umwandlung **15**  $\rightarrow$  **17** sehr viel langsamer und weniger spezifisch verläuft<sup>35)</sup>.



Gleichartig wird in einigen erst vor kurzem erschienenen Arbeiten argumentiert: daß die Solvolyse der *p*-Nitro-benzoate **28**, **29**<sup>36)</sup> sowie die thermische Decarbonylierung der Ketone **30**, **31**<sup>37)</sup> mit jeweils *endo*-ständigem Dreiring rascher ist als mit *exo*-ständigem, läßt sich mit der wirkungsvolleren Stabilisierung der entstehenden ungesättigten Zentren durch den Dreiring in **29** und **31** begründen.

<sup>33)</sup> z. B. W. Lüttke und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **78**, 544 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 512 (1966); G. L. Closs und H. B. Klinger, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3265 (1965); S. W. Staley, ebenda **89**, 1532 (1967).

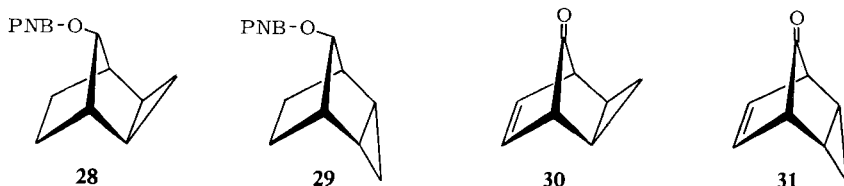
<sup>34)</sup> R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3819.

<sup>35)</sup> C. F. Huebner, E. Donoghue und L. Dorfman, *Chem. Commun.* **1966**, 419; H. Prinzbach und D. Hunkler, *Angew. Chem.* **79**, 232 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 247 (1967). Wir überprüfen gegenwärtig die Frage, ob die bekannten Parallelitäten im photochemischen Verhalten zwischen Norbornadien und seinen 7-Oxa-<sup>8)</sup> und 7-Methylen-derivaten<sup>10)</sup> auch für die Mono-homo-Systeme F und G gelten.



<sup>36)</sup> H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1953 (1967); M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer, ebenda **89**, 1954 (1967).

<sup>37)</sup> B. Halton, M. A. Battiste, R. Rehberg, C. L. Deyrup und M. E. Brennan, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5964 (1967); S. C. Clarke und B. L. Johnson, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 617.



Wenig wissen wir bisher über die Natur der für die Umwandlungen  $7 \rightarrow 9$  bzw.  $15 \rightarrow 17$  und  $16 \rightarrow 20$  verantwortlichen angeregten Zustände. Gesichert ist bislang nur die Tatsache, daß Aceton ( $E_T \sim 80$  kcal/Mol), Benzol ( $E_T = 85$  kcal/Mol) oder Benzophenon ( $E_T = 69$  kcal/Mol) die Cycloadditionen nicht zu sensibilisieren vermögen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Die angewandten Arbeitsmethoden und Geräte wurden in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschrieben.

Als UV-Strahlungsquelle benutzten wir einen Q81 Hg-Hochdruckbrenner (Quarzlampengesellschaft Hanau), der unter Verwendung eines Vycorglas-Stutzens mit Leitungswasser gekühlt wurde. Bei Belichtungen in Wasser betrug die Außenkühlung des Reaktionsgefäßes ca.  $0^\circ$ , in allen übrigen Fällen ca.  $-20^\circ$ . Alle Lösungen wurden vor Beginn der Belichtung mit Reinstickstoff gesättigt.

*Spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen]-dicarbonsäure-(2'.3')-dimethylester (6)*: 1.0 g (4.3 mMol) Dien **5**<sup>1)</sup> wird in 20 ccm Methanol über 50 mg vorreduziertem Platinoxid hydriert. Nach Aufnahme von 1 Äquiv.  $H_2$  (ca. 3 Min.) wird das Hydrierungsprodukt destilliert (Sdp.<sub>0,05</sub> 95 bis  $100^\circ$ ). **6** fällt als farbloses, dünnflüssiges Öl an.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3000, 2950, 1725, 1620, 1440, 1335, 1265, 1230, 1175, 1080, 1065, 1015, 995/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  238 nm ( $\epsilon = 5500$ ).

Massenspektrum:  $m/e$  236 ( $M^+$ , 1%), 208 (51%), 177 (41%), 164 (33%), 149 (100%), 117 (18%), 105 (32%), 91 (20%), 77 (12%), 59 (24%).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  6.30 (6, s), 7.42 (2, m), 7.80–8.85 (4, AA'BB'), 9.20–9.85 (4, AA'BB').

$C_{13}H_{16}O_4$  (236.3) Ber. C 66.09 H 6.83 Gef. C 66.12 H 7.00

*Spiro[cyclopropan-1.7'-norbornadien]-dicarbonsäure-(2'.3')* (**13**): 0.5 g (2.1 mMol) **5**<sup>1)</sup> in 5 ccm Methanol werden mit einer Lösung aus 2 g KOH/4 ccm Methanol/2 ccm Wasser 24 Std. bei  $20^\circ$  stehengelassen. Dann wird der Großteil Methanol abdestilliert und die wäbr. Lösung mit 20proz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert. **13** fällt kristallin aus. Zers.-P.  $163-164^\circ$  (aus Wasser).

IR (KBr): 2950, 2600, 1690, 1625, 1460, 1210, 1015, 930, 795, 760, 753, 718, 709/cm.

UV (Wasser):  $\lambda_{\max}$  249 nm ( $\epsilon = 4100$ ), Schulter ca. 300 (1800).

NMR (Pyridin)<sup>38)</sup>:  $\tau$  2.90 (2, t,  $J$  ca. 2 Hz), 6.05 (2, t,  $J$  ca. 2), 9.42 (4, m).

$C_{11}H_{10}O_4$  (206.2) Ber. C 64.08 H 4.89 Gef. C 64.07 H 4.92

<sup>38)</sup> vgl. E. W. Garbisch, Chem. Commun. 1968, 332.

*Spiro*[cyclopropan-1.8'-norbornen]-dicarbonsäure-(2'.3') (**14**): 0.5 g (2.1 mMol) **6** werden wie **5** in die *Disäure* übergeführt. Schmp. 158° (aus Wasser).

IR (KBr): 2950, 2500, 1680, 1610, 1580, 1470, 1290, 1135, 1088, 945, 828, 765, 693/cm.

UV (Wasser):  $\lambda_{\text{max}}$  252 nm ( $\epsilon = 7600$ ).

NMR (Pyridin):  $\tau$  6.90 (2, m), 7.75–8.75 (4, AA'BB'), 9.30–9.90 (4, AA'BB').

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.11 H 5.76

*Belichtung von 7*: 1.0 g (3.3 mMol) **7**<sup>1)</sup> in 420 ccm Äther werden bis zum Verschwinden des UV-Absorptionsmaximums bei 245 nm belichtet (ca. 80 Min.). Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben 1.1 g gelbes Öl zurück, das sich durch Destillation von Polymeren befreien läßt (Sdp.<sub>0.01</sub> 145–155°<sup>39)</sup>; Ausb. ca. 1 g). Das Gaschromatogramm (218°) des Destillats zeigt drei Peaks (zusammen ca. 60%) im integralen Verhältnis von 1 : 11 : 4.7 sowie bei etwa doppelter Retentionszeit ein komplexes, nicht weiter aufgelöstes Bandengemisch (ca. 40%). Bei einer Säulentemperatur von 210° lassen sich die drei ersten Produkte trennen (SE 30 analyt.; 1 ccm He/Sek.; **9**: 9.2 Min., **10**: 13.1 Min., **11** + **12**: 15.4 Min. Retentionszeit). Die Komponente mit niedrigster Retentionszeit erweist sich als **9**, das Hauptprodukt als **10**; die dritte Fraktion besteht aus **11** und **12**(?) im Verhältnis ca. 4 : 1. Analoge Belichtungen in n-Hexan oder Cyclohexan führen praktisch zum gleichen Ergebnis: bei einer Gesamtausbeute von ebenfalls ca. 60% ändert sich das relative Verhältnis von **9**, **10**, **11** und **12**(?) nur unwesentlich.

**9**: Farblose Nadeln. Schmp. 94.5° (aus n-Hexan).

IR (KBr): 3010, 2950, 1730, 1445, 1320, 1225, 1127, 1090, 1045, 1011, 936, 768, 754, 740, 725/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 600$ .

Massenspektrum: *m/e* 306 (M<sup>+</sup>, 4%), 274 (100%), 247 (14%), 215 (84%), 187 (50%), 155 (18%), 143 (12%), 128 (37%), 115 (11%), 77 (12%).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  6.28 (3, s), 6.34 (6, s), 7.04 (1, s), 7.62 (2, m,  $J \approx 9.0$  Hz), 8.37 (2, m,  $J \approx 9.0$ ), 9.32 (4, s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6$  (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.78 H 5.82

**10**: Farblose feine Nadeln. Schmp. 114° (aus n-Hexan).

IR (KBr): 2950, 1730, 1440, 1325, 1282, 1205, 1185, 1043, 1025, 945, 837, 732, 722, 664/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 800$ .

Massenspektrum: *m/e* 308 (M<sup>+</sup>, 11%), 277 (35%), 248 (39%), 216 (100%), 189 (63%), 157 (57%), 129 (70%), 113 (31%), 105 (50%), 91 (34%), 77 (31%), 59 (56%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  6.18 (3, s), 6.24 (3, s), 6.30 (3, s), 6.45 (1, t,  $J = 5.0$  Hz), 6.87 (1, d,  $J = 5.0$ ), 7.6–7.9 (3, m), 8.2–8.6 (2, m), 9.2–10.0 (4, m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (308.3) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.47 H 6.33

**11**: NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  6.31 (9, s), 6.97 (2, s), 7.59 (1, t,  $J = 2.4$  Hz), 7.70 (2, s), 8.33 (2, d,  $J = 2.4$ ), 9.36 (4, m).

**12**(?): NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  6.24 (6, s), 6.30 (3, s), 6.7 (2), 7.9 (3), ca. 9.4 (4).

*Belichtung von 15*: 1.2 g (4.6 mMol) **15**<sup>1)</sup> werden in 420 ccm mit Stickstoff gesättigtem Wasser belichtet; nach 6 Stdn. ist das UV-Absorptionsmaximum bei 259 nm verschwunden. Aus der auf ca. 10 ccm eingeeengten Lösung kristallisieren 0.80 g **17** aus (66%). Zers.-P. 255° (aus Wasser).

<sup>39)</sup> Im Produktgemisch tritt bei dieser Temperatur keine Veränderung ein.

IR (KBr): 2800, 2500, 1710, 1690, 1620, 1480, 1310, 1220, 1120, 1088, 1028, 1007, 920, 800, 773, 755, 736, 696/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 600$ .

NMR (Pyridin):  $\tau$  6.65 (1, s), 6.75 (2, m,  $J \approx 9.0$  Hz), 7.72 (2, m,  $J \approx 9.0$ ), 9.30 (4, m).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (264.2) Ber. C 59.09 H 4.57 Gef. C 59.09 H 4.72

Die Mutterlauge von **17** wird zur Trockne eingedampft, das gesamte Rohmaterial mit 1.0 g (4.8 mMol)  $\text{PCl}_5$  gut verrieben und ca. 2 Stdn. auf  $90^\circ$  gehalten. Nach Entfernen des entstandenen  $\text{POCl}_3$  sowie des überschüss.  $\text{PCl}_5$  bei  $90^\circ/10$  Torr fügt man 10 ccm absol. *Methanol* hinzu und läßt die Lösung 2–3 Stdn. rückfließend sieden. Das *Methanol* wird abgezogen, der Rückstand mit 30 ccm Äther aufgenommen, mit wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. 0.46 g **9** fallen in kristalliner Form an; nach Ausweis des Gaschromatogramms enthält dieses Rohprodukt maximal 5% Verunreinigungen. Aus *n*-Hexan werden lange, farblose Nadeln isoliert, deren Schmp. sowie sämtliche spektralen Daten mit denen von **9** übereinstimmen. Gesamtausbe. an **9** + **17**: 90–95%.

*Belichtung von 8*: Analog zu **7** wird 1.0 g (3.3 mMol) **8**<sup>1)</sup> in 420 ccm Äther ca. 140 Min. belichtet. Das Gaschromatogramm des destillierten Rohprodukts (ca. 1 g; Sdp.<sub>0.01</sub> 145 bis  $155^{39}$ ) weist eine Hauptkomponente (ca. 70%), **19**, sowie mindestens fünf weitere Substanzen auf. Beim Stehenlassen in 2 ccm  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ$  fällt **19** aus und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert zu sehr feinen filzigen Kristallen, Schmp.  $123^\circ$ .

IR (KBr): 2950, 1740, 1725, 1440, 1330, 1200, 1095, 1015, 933, 875, 860, 845, 728, 717, 861/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 200$ .

Massenspektrum:  $m/e$  308 ( $\text{M}^+$ , 4%), 277 (13%), 249 (34%), 216 (77%), 189 (47%), 163 (52%), 157 (51%), 145 (61%), 129 (100%), 113 (97%), 105 (96%), 91 (37%), 77 (36%), 59 (72%).

NMR (Benzol):  $\tau$  6.30 (1, t,  $J = 5.5$  Hz), 6.55 (3, s), 6.66 (6, s), 7.06 (1, d,  $J = 5.5$ ), 7.58 (1, m), 7.82 (1, m), 7.95 (2, m), 9.5–9.8 (4, m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$  (308.3) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.00 H 6.79

*Belichtung von 16*: 1.2 g (4.6 mMol) **16**<sup>1)</sup> werden entsprechend **15** in 420 ccm Wasser belichtet; die Bestrahlungsdauer bis zum Verschwinden des UV-Absorptionsmaximums bei 249 nm beträgt ca. 23 Stdn.

*Aufarbeitung 1*: Die Photolyse-Lösung wird sukzessiv eingengt und der beim Stehenlassen bei  $0^\circ$  jeweils ausfallende Niederschlag abfiltriert. Neben Mischfraktionen erhält man 150 mg des schwerer löslichen **20** und 30 mg **21a** in reiner Form.

**20**: Zers.-P.  $247-248^\circ$  (aus Wasser).

IR (Nujol): 2920, 2640, 1710, 1690, 1450, 1380, 1230, 1075, 1030, 922, 850, 710/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 900$ .

NMR (Pyridin):  $\tau$  6.28 (1, t,  $J = 5.2$  Hz), 7.00 (2, m,  $J \approx 8.7, 5.2$ ), 7.70 (2, m,  $J \approx 8.7$ ), 9.25 (4, AA'BB').

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (264.2) Ber. C 59.09 H 4.58 Gef. C 59.00 H 4.81

**21a**: Zers.-P.  $245^\circ$  (aus Wasser).

IR (KBr): 3400, 3000, 2600, 1780 (Lacton), 1695, 1425, 1265, 1170, 1020, 935, 833, 668/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 900$ .

*Aufarbeitung 2:* 3.0 g (9.8 mMol) Bestrahlungsprodukt von **16** werden analog der Vorschrift für **17** in den *Methylester* übergeführt. Beim Abkühlen der methanol. Lösung fällt die Hauptmenge des polymeren Anteils aus. Das Methanol wird entfernt, der Rückstand mit 100 ccm Äther aufgenommen, von unlöslichen Anteilen dekantiert, mit wäbr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sowie Wasser gewaschen und nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 5 ccm eingengt. Dabei lassen sich 0.5 g **21b** als bräunliches Produkt abtrennen, das aus Methanol in farblosen Kristallen anfällt. Schmp. 175° (aus Methanol).

IR (KBr): 3040, 2990, 1780 (Lacton), 1730, 1445, 1350, 1270, 1240, 1200, 1120, 1090, 1018, 942, 888, 842, 769, 737/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 500$ .

Massenspektrum: *m/e* 292 (M<sup>+</sup>, 10%), 274 (16%), 260 (40%), 215 (27%), 201 (15%), 188 (51%), 173 (19%), 163 (57%), 162 (52%), 157 (43%), 142 (100%), 131 (92%), 129 (96%), 115 (35%), 105 (25%), 91 (38%), 77 (32%), 59 (68%), 44 (89%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  4.89 (1, dd,  $J = 6.8, 1.9$  Hz), 6.16 (3, s), 6.19 (3, s), 6.62 (1, d,  $J = 6.0$ ), 6.84 (1, d,  $J = 4.8$ ), 7.35–7.73 (2, m), 8.19 (1, dd,  $J = 8.4, 1.2$ ), 9.40 (4, m).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (292.3) Ber. C 61.64 H 5.52 Gef. C 61.70 H 5.46

Das Filtrat von **21b** wird von Äther befreit, in 50 ccm *n*-Hexan mit Aktivkohle gekocht und filtriert. Das beim Abkühlen ausfallende Produkt (0.8 g) ist teil-kristallin, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan wird **18** in farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 106°.

IR (KBr): 3030, 2990, 1745, 1730, 1445, 1315, 1240, 1220, 1120, 1080, 1072, 880, 842, 824, 785, 765, 726/cm.

UV (Äthanol):  $\epsilon_{220\text{nm}} = 900$ .

Massenspektrum: *m/e* (306 (M<sup>+</sup>, 3%), 274 (100%), 247 (12%), 215 (13%), 187 (42%), 155 (16%), 143 (12%), 128 (34%), 91 (8%), 77 (13%), 59 (33%).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  6.28 (3, s), 6.32 (6, s), 6.52 (1, t,  $J = 5.1$  Hz), 7.59 (2, m,  $J \cong 8.6, 5.1$ ), 8.25 (2, m,  $J \cong 8.6$ ), 9.36 (4, s).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.74 H 5.79

Ausbeuten: **18**: 26%, **21b**: 18%, Polymere: 56%.

*Verseifung von 21b:* 0.2 g (0.7 mMol) **21b** werden in einer Lösung von 0.3 g KOH/16 ccm Methanol/1 ccm Wasser gelöst und 20 Stdn. bei Raumtemp. gehalten. Anschließend kocht man 4 Stdn. rückfließend, destilliert den Großteil Methanol ab und säuert mit 2*n* HCl auf pH 1 an. Nach Einengen auf ca. das halbe Volumen fällt bei 0° **22a** kristallin aus. Ausb. 165 mg (91%). Aus Wasser farblose Kristalle, Zers.-P. 265°.

IR (KBr): 3000, 2700, 1710, 1690, 1630, 1430, 1280, 925, 810, 765, 737, 727, 696, 688/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  227 nm ( $\epsilon = 4900$ ).

NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\tau$  3.12 (1, dd,  $J = 7.0, 2.3$  Hz), 6.63 (1, d,  $J = 5.2$ ), 6.90 (1, dd,  $J = 7.6, 2.3$ ), 7.55 (1, m,  $J = 7.0, 5.2, 0.7$ ), 8.29 (1, dd,  $J = 7.6, 0.7$ ), 9.0–10.0 (4, m).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (264.2) Ber. C 59.09 H 4.58 Gef. C 58.82 H 4.54

*Veresterung von 22a:* 0.1 g (0.4 mMol) **22a** wird wie **17** in den *Triester* (**22b**) umgewandelt. Man erhält 0.1 g schon kristallinen Rohester (87%), aus *n*-Hexan 0.075 g, Schmp. 118°.

IR (KBr): 3010, 2950, 1745, 1730, 1710, 1625, 1440, 1365, 1300, 1250, 1220, 1095, 1010, 960, 914, 818, 764, 744, 723/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  230 nm ( $\epsilon = 5300$ ).

Massenspektrum:  $m/e$  306 ( $M^+$ , 12%), 274 (34%), 246 (87%), 215 (100%), 187 (66%), 155 (26%), 143 (25%), 128 (46%), 115 (13%), 91 (11%), 77 (13%), 59 (52%).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  3.25 (1, dd,  $J = 7.0, 2.4$  Hz), 6.24 (3, s), 6.32 (3, s), 6.44 (3, s), 6.61 (1, d,  $J = 5.1$ ), 6.73 (1, dd,  $J = 7.6, 2.4$ ), 7.67 (1, m,  $J = 7.0, 5.1, 1.4$ ), 8.42 (1, dd,  $J = 7.6, 1.4$ ), 9.0–9.8 (4, m).

$C_{16}H_{18}O_6$  (306.3) Ber. C 62.74 H 5.92 Gef. C 62.68 H 6.19

[234/68]