

Dieter Schönleber

Addition von Cyclopentadienyliden an Butadien-(1.3), Benzol und Cyclooctatetraen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 14. November 1968)

Die Belichtung von Diazocyclopentadien (**1**) in Butadien-(1.3), Benzol oder Cyclooctatetraen liefert die entsprechenden Mono-Carben-Addukte **2**, **7a** und **15**. **2** lagert sich bei 350–400° in Indan um; in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bildet **7a** zwei isomere Bicyclen **9a** und **11**, ferner bei der säurekatalysierten Isomerisierung Phenylcyclopentadien. **15** erfährt bei 90° eine Umlagerung zu **20** und einem nicht trennbaren Kohlenwasserstoffgemisch. Versuche zur Herstellung von Spiro[4.4]nonatetraen (**6**) blieben erfolglos.

Das ursprüngliche, aber nicht erreichte Ziel dieser Arbeit war die Synthese des Spiro[4.4]nonatetraens (**6**). Einige der möglich erscheinenden Wege hätten im ersten Schritt in einer Addition von Cyclopentadienyliden an geeignete Diene bestanden. Da über solche Additionen noch nichts bekannt war, wurde die Photolyse von Diazocyclopentadien in Butadien, in Benzol und in Cyclooctatetraen studiert.

I.

Die Photolyse von Diazocyclopentadien (**1**) in Monoolefinen führt, wie Moss¹⁾ zeigte, zu Spiro[2.4]heptadienen-(4.6). Durch Übertragung dieser Reaktion auf Butadien ließ sich das Monoaddukt **2** von Cyclopentadienyliden an das Dien darstellen.

Die farblose Flüssigkeit zeigte im UV-Spektrum ein Maximum bei 233.5 nm ($\epsilon = 7600$) und eine Schulter bei 271 nm ($\epsilon = 1750$), ein Verhalten, das völlig den von Wilcox und Craig²⁾ an anderen Spiro[2.4]heptadienen-(4.6) gemachten Beobachtungen entspricht. Die Absorption bei 233.5 nm ist dem Cyclopentadien-Chromophor zuzuordnen, während die Schulter bei 271 nm wohl aus einer Wechselwirkung zwischen Dien und Cyclopropanring resultiert. Diese Wechselwirkung findet ihren Niederschlag auch im NMR-Spektrum, in dem die Cyclopropylprotonen bei verhältnismäßig niedrigem Feld erscheinen (τ 7.75 als Quartett und 8.62 als doppeltes Dublett). Nach Entfernung des Diensystems durch Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester treten die Signale der Cyclopropylprotonen bei τ 8.40 bzw. 8.60 und 9.10 bzw. 9.38, also bei für diese Protonen erwarteten Werten auf. Diese schon von Bangert und Boekelheide³⁾ beobachtete Eigenschaft von Spiro[2.4]heptadienen-(4.6) findet sich ebenso in den später zu betrachtenden Verbindungen **7a** und **15**. Die Signale der Vinylgruppe in **2** erscheinen als typisches ABX-Spektrum mit $J_{cis} =$

¹⁾ R. A. Moss, Chem. Commun. **1965**, 622.

²⁾ C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4258 (1961).

³⁾ K. Bangert und V. Boekelheide, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1119.

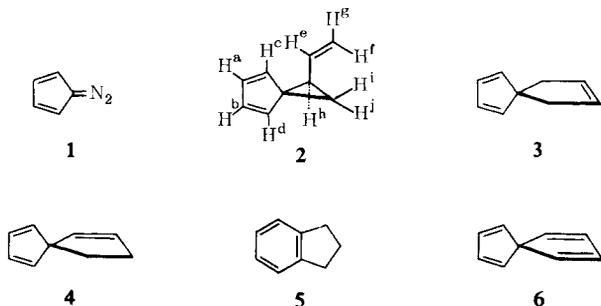
9.5, $J_{trans} = 17.0$ und $J_{gem} = 2.2$ Hz, wobei das Signal des dem Dreiring benachbarten olefinischen Protons noch weiter mit $J = 8.0$ Hz aufgespalten ist. Der Cyclopentadien-Teil von **2** liefert 3 Multipletts, deren Kompliziertheit durch eine Differenz der chemischen Verschiebungen der Protonen in 1- und 4-Stellung mit verursacht wird.

Eine zweite, nicht photochemische Reaktion führte ebenfalls zu **2**. Bei der Umsetzung von Cyclopentadien-kalium mit *cis*-1,4-Dichlor-buten-(2) und nachfolgenden Behandlung mit Kalium-*tert*-butylat entsteht neben nur 1–2% des erwarteten Spirotriens **3** als Hauptprodukt **2** in 31proz. Ausbeute.

Die Diels-Alder-Addukte von Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäure-dimethylester an **2** entsprechen in Zusammensetzung und spektralen Daten den Erwartungen. Die Pyrolyse von **2** sollte ein zu **3** isomeres Spirotrien **4** ergeben. Bei der erst ab 350° eintretenden Zersetzung von **2** bildete sich aber als einziges isolierbares Produkt Indan (**5**) in schlechter Ausbeute. Es kann durch eine thermische Umlagerung von **4** entstanden sein.

Das oben erwähnte Spirotrien **3** absorbiert im UV wie das Spiro[4.4]nonadien-(1.3) bei 254 nm ($\epsilon = 2240$)²⁾. Lage und Intensitätsverhältnisse der Signale im NMR-Spektrum sprechen eindeutig für seine Struktur.

Durch Allylbromierung nach Wohl-Ziegler sollte aus **3** ein Monobromid entstehen, das bei der Behandlung mit Basen in das interessante Spiro[4.4]nonatetraen **6** übergehen sollte. Es trat jedoch keine Bromierung ein, eine Erfahrung, die auch *Wilcox* und *Whitney*⁴⁾ am Spiro[3.4]octen-(5) machen mußten. **6** konnte somit auf diesem Wege nicht synthetisiert werden.



II.

Bei der Photolyse von Diazocyclopentadien in Benzol*) entstehen in 30–40proz. Reinausbeute fast farblose, sehr zersetzbare Nadeln⁵⁾. Die Konstitutionsaufklärung mittels des NMR-Spektrums führte überraschenderweise zu der Norcaradien-Struktur **7a**, während das Maleinsäureanhydrid-Addukt (**8**) sich von der isomeren Tropiliden-

*) *Anm. b. d. Korr.* (26. 3. 1969): In einer soeben publizierten Arbeit berichten *H. Dürr* und *G. Scheppers*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 6059, über die Isolierung von Bicyclo[6.3.0]undecapentaenen bei der Belichtung von Diazocyclopentadienen in Benzol und substituierten Benzolen. Dabei handelt es sich nicht wie in der vorliegenden Arbeit um Bicyclo[6.3.0]undecapentaene-(1⁸.2.4.6.9) wie **9a** oder -(1.4.6.8.10) wie **11**, sondern um doppelbindungsisomere Bicyclo[6.3.0]undecapentaene-(2.4.6.8.10). Es konnten ferner weder **7a** noch methylsubstituiertes **7a** als Zwischenprodukte isoliert werden.

4) *C. F. Wilcox jr.* und *G. C. Whitney*, *J. org. Chemistry* **32**, 2933 (1967).

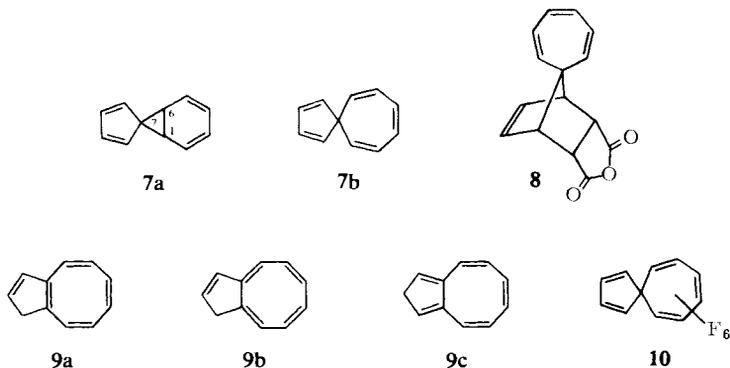
5) Kurzmittel.: *D. Schönleber*, *Angew. Chem.* **81**, 83 (1969).

form **7b** ableitet⁵⁾. So absorbiert das Addukt **8** im UV bei 258 nm ($\epsilon = 3800$) und zeigt im NMR-Spektrum für die olefinischen Ringprotonen drei deutlich voneinander getrennte Multipletts bei τ 3.18, 3.65 und 4.54 im Verhältnis 2 : 2 : 2, beides Eigenschaften, die bei 7.7-disubstituierten Tropilidenen gefunden werden⁶⁾.

Die Lage der Norcaradien-Tropiliden-Gleichgewichte in **7** und seinem Dienaddukt **8** läßt den Schluß zu, daß — wie schon *Ciganek*⁷⁾ vermutete — eine Steuerung durch den Winkel am Spiro-C-Atom erfolgt. So nimmt der Gegenwinkel zu C¹—C⁷—C⁶ von $101 \pm 4^\circ$ auf $95 - 97^\circ$ (ermittelt am Cyclopentadien und an Bicyclo[2.2.1]heptenderivaten⁸⁾) ab, was eine beträchtliche Aufweitung des Winkels C¹—C⁷—C⁶ bedeutet und damit verbunden eine Erhöhung der Spannung im Dreiring des Norcaradiens, der das System durch electrocyclische Reaktion zum Tropiliden mit dessen größerem Winkel ausweicht.

Um zu untersuchen, ob bei höherer Temperatur vielleicht **7b** nachzuweisen wäre, wurden Lösungen von **7a** erwärmt. Dabei traten aber irreversible Isomerisierungen ein.

Beim zweistündigen Erhitzen in Benzol auf 75° wurde nach säulenchromatographischer Trennung als Hauptprodukt eine orangefarbene Flüssigkeit erhalten, die sich unter Stickstoff bei -35° mehrere Tage unzersetzt aufbewahren ließ. Ein hellgelbes Nebenprodukt, das in sehr geringer Menge anfiel, wurde nicht aufgeklärt.



Das Isomerisierungsprodukt (**9**) besitzt Eigenschaften, die an Cyclooctatetraen erinnern: So zeigen sich wie in diesem im IR-Spektrum Absorptionsbanden bei 3005 und 1630/cm. Das UV-Spektrum besitzt zwei Schultern bei 253 ($\epsilon = 4950$) und 281 nm ($\epsilon = 1800$), aber kein ausgeprägtes Maximum, eine Eigenschaft, die sowohl beim Cyclooctatetraen als auch bei seinem Vinylderivat gefunden wurde⁹⁾.

Im NMR-Spektrum von **9** macht sich die cyclisch 1.3-disubstituierte Allylgruppe in Signalen bei τ 3.79 (doppeltes Triplet), 4.02 (Multiplett von Dublett) für die olefinischen Protonen (mit $J = 5.5$ Hz, wie im Inden) und 7.13 (Multiplett) für die allylischen Methylenprotonen

⁶⁾ K. Conrow, M. E. Howden und D. Davis, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1929 (1963).

⁷⁾ E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1454, 1458 (1967).

⁸⁾ G. A. Sim, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5974.

⁹⁾ A. C. Cope und S. W. Fenton, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1195 (1951).

bemerkbar. Die olefinischen Protonen im Achtring absorbieren bei τ 4.31 und 4.59 im Verhältnis 4 : 2. Zusätzlich zu diesen Signalen erscheint bei τ 6.9 ein weiteres Multipllett mit 15% der Intensität des der Methylengruppe im Fünfring zugeordneten Signals. Dies spricht für die Anwesenheit eines isomeren Kohlenwasserstoffes mit einer ebenfalls allylischen Methylengruppe. Das Auftreten der Schulter im UV-Spektrum bei 281 nm läßt von den beiden denkbaren Isomeren **9b** und **9c** ersteres als das wahrscheinlichere erscheinen, da eine **9b** sehr ähnliche Verbindung nach Schröder und Röttele¹⁰⁾ zwischen 277 und 284 nm absorbiert, das 7,8-Dimethylen-cyclooctatrien-(1.3.5) jedoch bei 269 nm¹¹⁾. Vermutlich gehen **9a** und **9b** rasch ineinander über, da Anet und Oth¹²⁾ an anderen Cyclooctatetraenen Aktivierungsenergien von 12–19 kcal/Mol für die Verschiebung der Doppelbindungen fanden. Ähnliche Verhältnisse fand auch Jones¹³⁾ im Umlagerungsprodukt des Fluorkohlenwasserstoffs **10**.

Die Isomerisierung von **7a** bei 70° in Pyridin während zweier Stunden führt zu einer weinroten, destillierbaren Flüssigkeit, für die die Konstitution **11** bewiesen wurde. Sie nimmt bei der Hydrierung nur 4 Mol H₂/Mol auf, das Produkt zeigt jedoch im NMR-Spektrum ein Multipllett bei τ 7.83, das auf allylische Protonen hindeutet. Offenbar hatte sich eine Doppelbindung der Hydrierung entzogen. Solche Fälle treten häufig bei tetrasubstituierten Doppelbindungen auf.

Im UV-Spektrum von **11** erscheinen zwei Maxima bei 266.5 ($\epsilon = 14600$) und 424.5 ($\epsilon = 900$) sowie eine Schulter bei 325 nm ($\epsilon = 1800$). Die Lage der längstwelligen Absorptionsbande und die rote Farbe können mit nur vier Doppelbindungen in Konjugation nicht erklärt werden. In einem C₁₁H₁₀-Kohlenwasserstoff können aber 5 Doppelbindungen nur in einem in 1.2-Stellung kondensierten Bicyclus vorhanden sein. Unter solchen Bicyclen kommen vor allem das Bicyclo[6.3.0]- und -[5.4.0]undecapentaen, d. h. entweder ein kondensiertes 5,8-Ring- oder ein 6,7-Ring-System in Frage.

Die Entscheidung zwischen diesen Strukturen wurde folgendermaßen getroffen.

Bei der Behandlung eines Bicyclo[5.4.0]undecapentaens (z. B. **12**) mit einem hydridabstrahierenden Reagens wie z. B. Triphenylmethylperchlorat sollte man das Benzotropylium-Ion als Reaktionsprodukt erwarten, während bei der Umsetzung eines Bicyclo[6.3.0]undecapentaens (z. B. **11**) mit einer starken Base das Cyclooctacyclopentadienyl-Anion entstehen sollte. Die rote Substanz ging keine dieser Reaktionen ein, sondern polymerisierte mit Triphenylmethylperchlorat zu einer schwarzen Masse. Die Reaktion mit n-Butyllithium ergab jedoch ein Addukt von Butan an eine Doppelbindung. Diese Tatsache sprach stark für das Vorliegen eines Fulvensystems, wie es in **11** enthalten ist.

Eine Bestätigung für diese Annahme und gleichzeitig die widerspruchsfreie Einordnung der Doppelbindungen in den Bicyclus erbrachte das 100-MHz-NMR-Spektrum:

Im olefinischen Bereich erscheinen vier voneinander abgesetzte Signalgruppen bei τ 3.12–3.36; 3.44–3.70; 3.92–4.28 und 4.40–4.70 im Verhältnis 2 : 3 : 2 : 1. Ferner

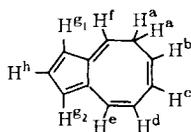
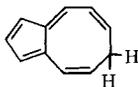
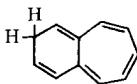
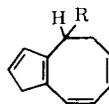
10) G. Schröder und H. Röttele, Angew. Chem. **80**, 665 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 635 (1968).

11) J. A. Elix, M. V. Sargent und F. Sondheimer, Chem. Commun. **1966**, 508; F. A. L. Anet und B. Gregorivich, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5961.

12) F. A. L. Anet und J. F. M. Oth, Vorträge auf dem IUPAC-Symposium, Karlsruhe 1968.

13) M. Jones jr., J. org. Chemistry **33**, 2538 (1968).

tritt bei τ 7.48 ein symmetrisches Triplet mit $J = 8.0$ Hz auf, nach Lage und Kopplungskonstanten dem Triplet der Methylengruppe im Cycloheptatrien sehr ähnlich. Die Anwendung der Doppelresonanz gestattete die Ermittlung der Nachbarprotonen der Methylengruppe und deren Kopplungsverhältnisse. So vereinfacht sich das Signal von H^f bei Einstrahlung der Frequenz bei τ 7.48 von einem Triplet zu einem Singulett, während das H^b zukommende Signal von einem doppelten Triplet in ein Dublett übergeht. Aus diesem Grunde kann H^f außer der Methylengruppe keine Nachbarn mehr besitzen, die H^b -Resonanz hingegen wird durch H^c mit $J_{bc} = 10.0$ Hz aufgespalten. Von den beiden hier in Frage kommenden doppelbindungsisomeren Kohlenwasserstoffen **11** und **11a** liegt deshalb eindeutig der erstgenannte vor.

**11****11a****12****13:** R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$ **14:** R = H

Die erwähnte Reaktion von **11** mit Butyllithium und die ähnlich verlaufende Reaktion mit Lithiumalanat führt zur Addition von Butan bzw. Wasserstoff. Dabei erfolgt gleichzeitig eine Doppelbindungsverschiebung im Fünfring zu **13** bzw. **14**. Die Lage der Doppelbindungen im Fünfring wird durch das NMR-Spektrum, insbesondere durch die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen untereinander ($J = 5.5$ Hz), die große Ähnlichkeit mit dem Inden-Spektrum und durch das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}_1} = 302$ bzw. 299 nm und $\lambda_{\text{max}_2} = 233$ bzw. 231.5 nm) gesichert. Beide Kohlenwasserstoffe sind sehr polymerisationsfreudig, so daß die Aufnahme der Spektren zum Teil erhebliche Schwierigkeiten bereitete.

Eine weitere Stütze für die Konstitution von **7a** als Norcaradienderivat lieferte die säurekatalysierte Zersetzung bei Raumtemperatur. Bei der Behandlung mit saurem Al_2O_3 in Pentan in einer Chromatographiesäule konnten nämlich in 45–50proz. Ausbeute fast farbloses, leicht verharzendes Phenylcyclopentadien¹⁴⁾ isoliert werden. Die spektralen Daten sprechen für das Vorliegen eines Gemisches von 88% 1- und 12% 2-Phenyl-cyclopentadien.

III.

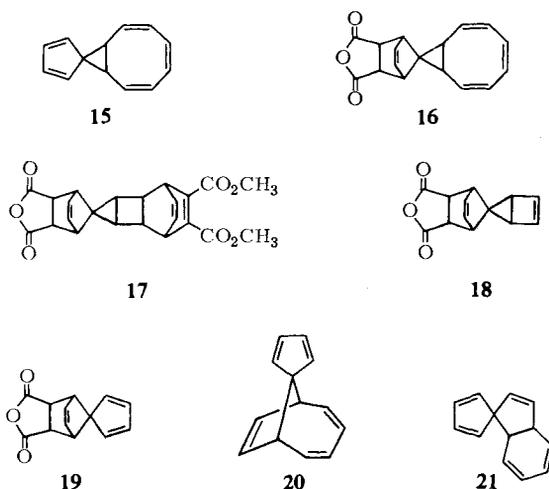
Die Belichtung von Diazocyclopentadien in Cyclooctatetraen führt bei Raumtemperatur zum Monoaddukt **15**, dessen Konstitution durch Analyse und spektrale Daten gesichert ist. Wieder – wie in **2** und **7a** – zeigt sich die durch den spiroverknüpften Cyclopentadienring verursachte verminderte Abschirmung der Cyclopropylprotonen. Analog zu **2** erfahren deren Signale bei Beseitigung des Diensystems durch Adduktbildung eine Verschiebung um 1 ppm nach höherem Feld.

Das UV-Spektrum von **15** läßt sich – unter Heranziehung des Spektrums des Maleinsäureanhydrid-Adduktes **16** – als Überlagerungsspektrum zweier Chromophore deuten. Danach absorbiert das Spiro[2.4]heptadiensystem bei 230.5 nm ($\epsilon =$

¹⁴⁾ R. Riemschneider und R. Nerin, Mh. Chem. **91**, 829 (1960).

8900) und das Bicyclo[6.1.0]nonatrien bei 245.5 nm ($\epsilon = 8100$), was bis auf den überhöhten Extinktionskoeffizienten mit Beobachtungen von *Katz* und *Garratt*, *Vogel* und Mitarbb., *Bangert* und *Boekelheide* sowie *Cantrell* und *Shechter*^{15) übereinstimmt.}

Das Maleinsäureanhydrid-Addukt **16** addiert bei 80° innerhalb dreier Tage ein Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester zur Verbindung **17**, die bei der vorsichtigen Pyrolyse nach dem Alder-Rickert-Schema über das sicher unbeständige **18** das Cyclopentadien-Derivat **19** und daraus gegebenenfalls das Spiro[4.4]nonatetraen **6** ergeben sollte. Bei der Pyrolyse von **17** in Substanz bei 170–180° wurde zwar ein Dicarbonsäureanhydrid erhalten, doch zeigte es keine UV-Absorption, war nur sehr schwer löslich und besaß einen Schmelzpunkt von über 250°. Diese Eigenschaften lassen auf polymeres Material schließen. Bei der in Paraffinöl bei derselben Temperatur durchgeführten Pyrolyse entstand in etwa 30proz. Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, die sich als Inden zu erkennen gab. Die Entstehung von Inden läßt sich über eine intermediäre Bildung von **6** erklären, das sich unter den Reaktionsbedingungen umlagert. Dieselbe Reaktion hatten *McBee* und Mitarbb.¹⁶⁾ am Tetrachlor-tetramethylspiro[4.4]nonatetraen bei einer um 100° höheren Temperatur gefunden.



Verbindung **15** ging beim Erwärmen auf 90° innerhalb zweier Stunden vollständig in zwei säulenchromatographisch trennbare Produkte über, nämlich in den Kohlenwasserstoff **20** und in ein leicht polymerisierendes, nicht trennbares gelbes Kohlenwasserstoffgemisch. Die Konstitution von **20** ergibt sich aus Analyse, Spektren, der nicht möglichen Dehydrierung zu einem Aromaten, der leichten Dimerisierung (als Cyclopentadien-Derivat) und der Resistenz der Mono-Diels-Alder-Addukte gegenüber weiterer Dienophil-Addition. Das UV-Spektrum von **20** läßt sich wieder als Über-

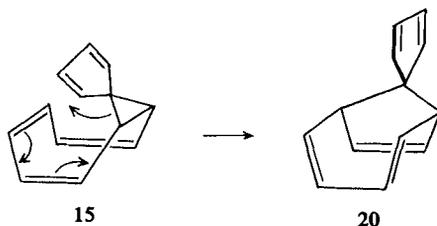
¹⁵⁾ *T. J. Katz* und *P. J. Garratt*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2852 (1963); **86**, 4876, 5194 (1964); *E. Vogel*, *W. Wiedemann*, *H. Kiefer* und *W. F. Harrison*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 673; *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **74**, 838 (1962); *K. F. Bangert* und *V. Boekelheide*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 905 (1964); *T. S. Cantrell* und *H. Shechter*, ebenda **89**, 5868 (1967).

¹⁶⁾ *E. T. McBee*, *G. W. Calundann* und *T. Hodgins*, *J. org. Chemistry* **31**, 4260 (1966).

lagerung der Spektren zweier chromophorer Systeme auffassen und unter Zuhilfenahme des Spektrums des Dienadduktes analysieren. Danach absorbiert der Cyclopentadienteil bei 235.5 ($\epsilon = 3600$) und das Bicyclo[4.2.1]nonatriensystem bei 263 nm ($\epsilon = 3850$). Im NMR-Spektrum fällt besonders ein „isoliertes“ olefinisches Signal bei τ 4.72 ppm für 2 Protonen auf, welches sowohl bei der Adduktbildung mit Dienophilen als auch bei der Dimerisierung erhalten bleibt. **20** nahm 5 Mol H_2 /Mol auf; mehrere Versuche zur Dehydrierung mit Pd/C oder Chloranil bei 180° waren erfolglos. Dabei ließ sich nur das Dimere von **20** isolieren. Die Stabilität gegenüber dehydrierenden Agenzien spricht eindeutig gegen die noch denkbare Struktur eines 8.9-Dihydroindens **21**.

Wie bereits kurz angedeutet, bildet **20** mit Maleinsäureanhydrid in glatter Reaktion ein farbloses, kristallines Addukt, welches bei der dreitägigen Behandlung mit Acetylendicarbonsäureester bei 100° kein weiteres Dienophil addiert. Dieses Verhalten des Bicyclo[4.2.1]nonatriensystems entspricht den Beobachtungen von *Cantrell* und *Shechter*¹⁵⁾.

Die Umlagerung **15** \rightarrow **20** gehört zu einem seltenen Typ. Die Stammsubstanz von **15**, Bicyclo[6.1.0]nonatrien, wurde von *Grimme*¹⁷⁾ als Molybdäncarbonylkomplex in ein Derivat des Bicyclo[4.2.1]nonatriens umlagert, während thermisch ohne Komplexbildner 8.9-Dihydroinden entsteht¹⁸⁾. Verwandt ist weiterhin die von *Schröder* und *Martin*¹⁹⁾ gefundene Isomerisierung eines Cyclooctatriens mit angegliedertem Vierring. *Katz* und Mitarbb.²⁰⁾ berichteten über eine ähnliche 1.5-Verschiebung bei einem 9-Phospha-bicyclo[6.1.0]nonatrien. Vermutlich verläuft im vorliegenden Fall die Umlagerung in analoger Weise:



Das bei der Isomerisierung von **15** mit entstehende gelbe Kohlenwasserstoffgemisch absorbiert im UV bei 231 ($\epsilon = 11\,500$) und 276 nm ($\epsilon = 4100$), sein NMR-Spektrum zeigt zwei Arten olefinischer Protonen neben einem Multiplett für allylische Protonen, deren Integrationsverhältnisse nicht ganzzahlig sind. Das gelbe Gemisch nimmt nur 3.5 Mol H_2 /Mol auf und bildet, wenn auch wesentlich langsamer als **20**, mit einem großen Überschuß von Maleinsäureanhydrid lediglich ein stabiles Monoaddukt, welches gleiche Analysenwerte und Molekulargewicht wie **16** liefert. Im UV-Spektrum des Addukts erscheinen Maxima bei 243 und 270 nm ($\epsilon = 2780$ und 4030), und wiederum ergeben sich keine geradzahlgigen Verhältnisse im NMR-Spektrum. Strukturen für die Bestandteile des Gemisches können nicht vorgeschlagen werden.

¹⁷⁾ *W. Grimme*, Chem. Ber. **100**, 113 (1967).

¹⁸⁾ *E. Vogel*, *W. Wiedemann*, *H. Kiefer* und *W. F. Harrison*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 673.

¹⁹⁾ *G. Schröder* und *W. Martin*, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 130 (1966).

²⁰⁾ *Th. J. Katz*, *C. R. Nicholson* und *C. A. Reilly*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3832 (1966).

Diskussion und Ergebnisse

Das aus Diazocyclopentadien durch Belichtung freigesetzte Cyclopentadienylenid lagert sich in allen drei untersuchten Fällen in gleicher Weise in 1.2-Stellung der jeweiligen konjugierten Systeme an, wie es das mit Monoolefinen tut. Bemerkenswert ist, daß das Spiro[2.4]heptadiensystem auch dann entsteht, wenn — wie bei **7a** — das Ausweichen in ein Spiran mit 5,7-Ringen (**7b**) möglich, ja begünstigt erscheint. Erst die Änderung des Winkels am gesättigten C-Atom des Cyclopentadien-Teils durch Adduktbildung (oder das dadurch bedingte Verschwinden des Diensystems im Fünfring) läßt den Dreiring aufbrechen, allerdings nur bei **7a**, nicht dagegen bei **2** und **15**. Beim Erwärmen auf mäßig hohe Temperaturen findet dagegen bei **7a** eine Umlagerung statt, bei der unter gleichzeitiger Öffnung des Dreirings aus dem Spirosystem ein kondensierter Bicyclus entsteht, was nur durch eine Alkylverschiebung am 5-Ring, eventuell mit nachfolgender H-Verschiebung, gedeutet werden kann. Im Falle des Adduktes aus Cyclooctatetraen (**15**) verwandelt sich der Dreiring in einen Fünfring, ohne daß aber dabei die Konstitution als Spiran verloren geht.

Die vorliegende Untersuchung, erschwert durch die große Polymerisationsneigung der Reaktionsprodukte, erlaubt noch keine detaillierten Vorstellungen über den Verlauf der Umlagerungen.

Herrn Professor Dr. Dr. R. Criegee danke ich sehr herzlich für sein Interesse an der Arbeit und für die vielen wertvollen Anregungen. Den Herren Dr. H. A. Brune, Dr. W. Hetz und Dipl.-Chem. H. Hütter bin ich für die Aufnahme und die Hilfe bei der Auswertung von NMR-Spektren zu Dank verpflichtet. Das Cyclooctatetraen wurde freundlicherweise von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* zur Verfügung gestellt.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit dem Varian A 60-Gerät aufgenommen; die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in τ -Werten gegen TMS als inneren Standard.

Diazocyclopentadien (1): Die Herstellung geschah nach den in der Literatur gegebenen Methoden. Es soll hier aber nochmals mit Nachdruck auf die Explosivität des Materials hingewiesen werden: Bei einer Umkondensation, die zur Reinigung durchgeführt wurde, kam es zu einer heftigen Explosion des Diazocyclopentadiens. Beim Umgang mit dieser Verbindung sollten deshalb die entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

1-Vinyl-spiro[2.4]heptadien-(4.6) (2)

a) *Durch Belichtung*: 9.0 g *Diazocyclopentadien* (98 mMol) wurden in 700 ccm *Butadien-(1.3)* bei -20 bis -40° während 5 Stdn. mit einer Philips-HPK-125-Hochdrucklampe belichtet. Die Apparatur bestand aus Pyrexglas. Während dieser Zeit hatten sich etwa 60–70% des Stickstoffs entwickelt. Das überschüss. *Butadien* wurde über Nacht abgedampft und der Rückstand in 150 ccm *Pentan* aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Normaldruck wurde das Reaktionsprodukt bei vermindertem Druck destilliert. Es enthielt noch etwas **I**, das durch präparative Gaschromatographie (25% Silikongummi SE-30 auf Chromosorb W, 3 m, 8 mm \varnothing , H_2 , 100°) abgetrennt werden konnte. Ausb. 4.2–4.8 g (59–68%) farblose Flüssigkeit, Sdp.₉ $43-44^\circ$, n_D^{20} 1.5287.

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.08 H 8.66

IR (in Substanz): 3075 (m), 3005 (m), 1630 (m) breit, 1480 (s), 1440 (w), 1045 (w), 1004 (s), 980 (s), 900/cm (s).

UV (n-Hexan): λ_{\max} 233.5 nm ($\epsilon = 7600$), Sch 271 (1750).

NMR (CCl_4): H^a , H^b m τ 3.88 (2 H), H^c und H^d 2 m 4.17 und 4.36 (je 1 H), H^e dd 4.76 (1 H) ($J_{eg} = 9.5$, $J_{eh} = 8.0$ Hz), H^f dd 5.30 (1 H) ($J_{ef} = 17.0$, $J_{gf} = 2.2$ Hz), H^g dd 5.41 (1 H) ($J_{eg} = 9.5$, $J_{gf} = 2.2$ Hz), H^h q 7.75 (1 H) ($J_{eh} = J_{hi} = 8.0$ Hz), H^i , H^j dd 8.62 (2 H) ($J_{hi} = J_{hj} = 8.0$, $J_{ij} = 1.7$ Hz (?)).

b) Aus *cis*-1.4-Dichlor-buten-(2): 13.2 g Cyclopentadien (0.20 Mol + 2.0 g Überschuß) wurden innerhalb von 10 Min. zu 22.3 g *K*-tert.-Butylat (0.20 Mol) in 200 ccm tert.-Butylalkohol gegeben. Das Cyclopentadienyl-K fiel sofort aus. Die pastöse Masse wurde durch Zugabe von 100 ccm absol. THF rührbar gehalten. Nach 10 Min. Rühren wurden unter Wasserkühlung innerhalb 2 Stdn. 25.0 g *cis*-1.4-Dichlor-buten-(2) (0.20 Mol) zutropft. Die Mischung färbte sich grünlichweiß. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden innerhalb 2 Stdn. weitere 22.3 g (0.20 Mol) *K*-tert.-Butylat in 150 ccm tert.-Butylalkohol unter Wasserkühlung zugegeben. Nachrührzeit 12 Stdn.

Die Mischung wurde in 200 ccm Wasser gegossen, 5 mal mit je 200 ccm Pentan extrahiert, die organische Phase über K_2CO_3 getrocknet, das Pentan abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 6.6 g (31%) an **2** und 1–2% an **3**, das durch präparative GC (20% Polyäthylenglykol 20 000 auf Kieselgur, 5 m, 10 mm \varnothing , H_2 , 110°) abgetrennt wurde.

Spiro[4.4]nonatrien-(1.3.7) (**3**): Farblose Flüssigkeit.

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.36 H 8.50

IR (Substanz): 3050 (m), 2925 (m), 2900 (m), 2840 (m), 1635 (w), 1610/cm (m).

UV (n-Hexan): λ_{\max} 254 nm ($\epsilon = 2240$).

NMR (CCl_4): Cyclopentadienprot. m τ 3.82 (4 H), olef. Protonen s (breit) 4.25 (2 H), allyl. Protonen s 7.67 (4 H).

2-Vinyl-spiro[cyclopropan-1.7'-bicyclo[2.2.1]hepten-(2')]-dicarbonsäure-(5'.6')-anhydrid (Maleinsäureanhydrid-Addukt von **2**): 2.0 g **2** in 5 ccm Äther wurden bei 20° zu einer Lösung von 1.66 g MSA in 5 ccm Äther gegeben (je 17.0 mMol). Die Reaktion fand unter Wärmeentwicklung statt. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle zurück, die nach Umkristallisation aus Essigester/Hexan bei 143–157° schmolzen (Isomerengemisch). Ausb. 2.54 g (69%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (216.2) Ber. C 72.20 H 5.59 Gef. C 72.10 H 5.68

IR (KBr): 1870 (s), 1780 (ss), 1635 (m), 1035 (m), 910 (ss), 896/cm (s).

UV (Dioxan): Endabsorption.

2-Vinyl-spiro[cyclopropan-1.7'-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2'.5')]-dicarbonsäure-(5'.6')-dimethylester (Acetylendicarbonsäure-dimethylester-Addukt von **2**): 230 mg **2** (2.0 mMol) und 400 mg ADE (2.8 mMol) wurden zusammen in 5 ccm absol. Benzol 3 Stdn. bei 50° gerührt. Das farblose, flüssige Produkt war nach säulenchromatographischer Reinigung einheitlich (Kieselgel (Merck), 0.05–0.20 mm, Pentan: Äther = 9:1). Eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

IR (Substanz): 3080 (w), 3000 (m), 2960 (m), 1715 (ss), 1625 (s), 1045 (s), 1020 (w), 900/cm (s).

NMR (CDCl_3 , TMS äußerer Standard): olef. Prot. m τ 3.30 (2 H), Vinylgruppe m 4.70–5.55 (3 H), Methoxy s 6.53 (6 H), tert. Prot. 2 q 6.60 und 6.76 (2 H), Cyclopropylprot. 8.60 und 9.38 (3 H).

Spiro[2.4-cyclopentadien-1.7'-norcaradien-(2'.4')] (**7a**): 3.0 g Diazocyclopentadien (**1**) (33 mMol) wurden in 300 ccm trockenem, destilliertem Benzol (0.11 molare Lösung) 3–4 Stdn. bei 15° belichtet. Die Reaktion wurde nach Entwicklung von 90% der ber. N₂-Menge abgebrochen. Das Benzol wurde zusammen mit nicht umgesetztem **1** im Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen unterhalb 25° abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen, von Flocken abfiltriert und auf –70° gekühlt. Hier schieden sich – von brauner Lösung bedeckt – büschelartig Kristalle ab. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, die Kristalle wurden in wenig frischem Pentan gelöst, die sich rasch bildenden Flocken wurden wieder abfiltriert und die Lösung nochmals ausgefroren. Nach vier- bis fünfmaligem Umkristallisieren auf diese Weise wurden fast farblose Nadelchen von **7** erhalten. Schmp. 25–27°. Ausb. roh 80–90%, rein 30–40%. **7** ist nach 2 Stdn. bei 25° weder in Pentan noch in Äther löslich. Es hält sich auch bei –18° nur wenige Stdn., bei –35° höchstens ein paar Tage.

IR (CCl₄): 3110 (w), 3085 (w), 3060 (m), 3035 (m), 1610 (w), 1480 (s), 1040 (s), 966 (s), 934 (s), 876/cm (s).

UV (n-Hexan): λ_{\max_1} 228 nm ($\epsilon = 4080$), λ_{\max_2} 233.5 (4080), λ_{\max_3} 267 (6900).

NMR (CDCl₃): olef. Prot. m τ 3.95 (8H), allyl. Prot. m 6.40 (2H).

Mikrohydrierung: Aufnahme von 4.22 Mol H₂/Mol.

Spiro[2.4.6-cycloheptatrien-1.7'-bicyclo[2.2.1]hepten-(2')]-dicarbonsäure-(5'.6')-anhydrid (**8**): 1.25 g **7** wurden zu einer Lösung von 0.86 g MSA (je 8.8 mMol) in 10 ccm Essigester gegeben (Wärmeentwicklung). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand umkristallisiert (Aceton). Ausb. 1.81 g (85%), Schmp. 200–202° (Zers.).

C₁₅H₁₂O₃ (240.3) Ber. C 74.97 H 5.03 Gef. C 74.23 H 4.96

IR (CHCl₃): 3050 (w), 3000 (w), 1870 (ss), 1785 (ss), 1650 (w), 1610 (w), 935 (ss), 915/cm (ss).

UV (CH₃OH): λ_{\max} 258 nm ($\epsilon = 3800$).

NMR (CDCl₃, TMS äußerer Standard): olef. Prot. im Sechsring m τ 3.65 (2H), Cycloheptatrienprot. m 3.18 (2H), m 3.65 (2H), m 4.54 (2H), tert. Prot. m 6.25 (2H) und m 6.75 (2H).

Mikrohydrierung: Aufnahme von 4.17 H₂/Mol.

Bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(1⁸.2.4.6.9) (**9a**): Etwa 10 g Rohprodukt **7** aus 3 Belichtungsansätzen von je 3.0 g Diazocyclopentadien in Benzol wurden in 100 ccm Benzol 2.5 Stdn. bei 75° gehalten. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene orangefarbene Öl an einer 1.6 m langen Kieselgelsäule mit Pentan chromatographiert. Fraktion I enthielt eine gelbe, kristalline Substanz, nach DC nicht einheitlich; aus Hexan etwa 100 mg farblose Kristalle, die nicht weiter untersucht wurden. Fraktion II enthielt eine DC-einheitliche, orangefarbene Flüssigkeit, 2.4 g (24%). Der größere Teil des Ausgangsmaterials war polymerisiert.

C₁₁H₁₀ (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.69 H 7.31

IR (CCl₄): 3065 (m), 3005 (s), 2960 (m), 2880 (m), 1630 (m), 1590 (w), 1373 (s), 1340/cm (m).

UV (Cyclohexan): Sch 253 nm ($\epsilon = 4950$), Sch 281 (1800).

NMR (CCl₄, TMS äußerer Standard): olef. Prot. im Fünfring: td τ 3.79 (1H), md 4.02 (1H) ($J = 5.5$ Hz), olef. Prot. im Achtring: m 4.31 (4H), m 4.59 (2H), allyl. Prot. im Fünfring: m 7.13 (2H). Zusätzliches Signal für Isomeres: m τ 6.90 (15% des Signals bei τ 7.13).

Bicyclo[6.3.0]undecapentaen-(1.4.6.8.10) (**11**): 4–5 g **7** wurden in der drei- bis vierfachen Menge trockenem, dest. Pyridin 2 Stdn. bei 70° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das

Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen um 40° abdestilliert. Der dunkelrote Rückstand wurde bei 0.06 Torr und 60–61° destilliert. Ausb. ca. 2 g (35–40%).

C₁₁H₁₀ (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.55 H 7.11

IR (CCl₄): 3080 (m), 3025 (s), 3015 (s), 2960 (s), 2935 (m), 2925 (m), 1645 (s), 1582/cm (w).

UV (Cyclohexan): λ_{\max_1} 424.5 nm ($\epsilon = 900$), Sch 325 (1800), λ_{\max_2} 266.5 (14600).

NMR (CCl₄, TMS äußerer Standard, 100 MHz): H^a t τ 7.48 (2H) ($J_{ab} = J_{af} = 8.0$ Hz), H^b dt 4.55 (1H) ($J_{ab} = 8.0$, $J_{bc} = 10.0$ Hz), H^c dd 4.18 (1H) ($J_{cd} = 5.5$, $J_{bc} = 10.0$ Hz), H^d dd 4.01 (1H) ($J_{de} = 12.0$, $J_{cd} = 5.5$ Hz), H^e d 3.27 (1H) ($J_{de} = 12.0$ Hz), H^f t 3.25 (1H) ($J_{af} = 8.0$ Hz), H^g d 3.51 (2H) ($J_{gh} = 3.5$ Hz), H^h t 3.66 (1H).

7-Butyl-bicyclo[6.3.0]undecatetraen-(1⁸.2.4.9) (**13**): Unter trockenem und sauerstofffreiem N₂ wurden 1.06 g **II** (7.5 mMol) in 20 ccm THF mit 3.5 ccm einer 2.5 *m*-*n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan bei –70° behandelt. Die anfänglich rote Farbe der Lösung änderte sich bald nach Braun. Nach 2 Stdn. Rühren wurde mit THF/Wasser (1 : 1) bei –30° zersetzt, nach kurzem Nachrühren mit viel Pentan aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und mit Pentan als Laufmittel an Kieselgel chromatographiert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 390 mg (30%). Wegen rascher Polymerisation mußte auf die Analyse verzichtet werden.

IR (CCl₄): 3005 (s), 2970 (s), 2940 (s), 2870 (s), 1603 (w), 1470 (s), 1450 (s), 1380/cm (s).

UV (Dioxan): λ_{\max_1} 302 nm ($\epsilon = 6300$), λ_{\max_2} 233 (5500).

NMR (CCl₄, TMS äußerer Standard): olef. Prot. im Fünfring 2 md τ 3.58 und 3.83 (2H) ($J = 5.5$ Hz), olef. Prot. im Achtring m 3.95–4.55 (4H), allyl. Prot. im Fünfring s (breit) 7.04 (2H), allyl. Prot. im Achtring 2 m (breit) 7.10–7.44 und 7.44–7.90 (3H), C₄H₉ 2 m 8.68 und 9.12 (9H).

Bicyclo[6.3.0]undecatetraen-(1⁸.2.4.9) (**14**): Zu 0.56 g LiAlH₄ (14 mMol + 5%) wurden bei –40° innerhalb 10 Min. 2.0 g (14 mMol) **II** in 2 ccm THF aus einer Spritze getropft. Nach 1/2 Stde. wurde bei –30° THF/Wasser (1 : 1) zugegeben und so der gebildete Komplex zersetzt. Nach kurzem Rühren filtrierte man und trocknete über K₂CO₃. Nach Abziehen des THF und Chromatographie an SiO₂ wurden 1.1 g an reinem **14** als leicht gelbe Flüssigkeit isoliert. Ausb. 55%. **14** ist sehr polymerisationsfreudig.

IR (CCl₄): 3060 (w), 3010 (s), 2935 (s), 2890 (s), 2840 (s), 2750 (m), 1604 (m), 1450 (m), 1335 (m), 1380 (m), 1340/cm (m).

UV (Cyclohexan): Wegen schneller Polymerisation nur qualitativ: λ_{\max_1} 299, λ_{\max_2} 231.5 nm.

NMR (CCl₄, TMS äußerer Standard): olef. Prot. im Fünfring 2 md τ 3.72 und 3.85 (2H) ($J = 5.5$ Hz), olef. Prot. im Achtring m 4.00–4.65 (4H), allyl. Prot. im Fünfring s (breit) 7.07 (2H), allyl. Prot. im Achtring m (breit) 7.20–7.78 (4H).

Isomerisierung von 7 zu Phenylcyclopentadien: 2.85 g umkristallisiertes **7** wurden in wenig Pentan auf eine Säule mit 120 g saurem Al₂O₃ gegeben. Im Eluat fanden sich 1.35 g (47%) Phenylcyclopentadien, das nach Chromatographie an SiO₂ mit Pentan farblose Plättchen vom Schmp. 62–63° ergab (Lit.¹⁴): 58–61°).

UV (*n*-Hexan): λ_{\max} 297.5 nm ($\epsilon = 10500$).

NMR (CCl₄): arom. Prot. m τ 2.5–3.0 (5H), olef. Prot. 2 m 3.25, 3.45–3.80 (3H), allyl. Prot. q 6.80 (2H) und 6.9 (12% des Signals bei 6.80).

Spiro[2.4-cyclopentadien-1.9'-bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2'.4'.6')] (**15**): Eine 0.1 *m* Lösung von **1** in Cyclooctatetraen wurde bis zu 90% Umsatz belichtet, dann über wenig Kieselgel

filtriert, das Cyclooctatetraen bei 18 Torr abdestilliert und der Rückstand wie bei **7** umkristallisiert. Ausb. roh 4.0–4.5 g, rein 2.0–2.5 g (40–50%). Schmp. 49–51°. Haltbar unter N₂ bis zu mehreren Wochen.

C₁₃H₁₂ (168.2) Ber. C 92.82 H 7.18 Gef. C 92.51 H 7.20

IR (CCl₄): 3050 (m), 3005 (s), 2970 (w), 1650 (w), 1635 (m), 1615 (s), 1488 (s), 1375 (m), 1120 (s), 1040 (s), 906/cm (s).

UV (n-Hexan): λ_{max} 228.5 nm (ε = 15950), Sch 258 (7100).

NMR (CCl₄): olef. Prot. im Fünfring 2 m τ 3.56 und 3.96 (4H), olef. Prot. im Achtring s (breit) 4.13 (6H), Cyclopropylprot. s (breit) 7.37 (2H).

Spiro[2-bicyclo[2.2.1]hepten-7.9'-bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2'.4'.6')] -dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (16): 1.0 g **15** wurde mit 0.58 g MSA (je 5.95 mMol) in 10 ccm trockenem Äther 2 Stdn. gerührt. Dabei fielen farblose Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Essigester/Hexan bei 158.5–159° schmolzen. Ausb. roh 1.48 g (94%), rein 1.20 g (76%).

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.69 H 5.30 Gef. C 76.57 H 5.15

IR (KBr): 3080 (w), 3005 (m), 1870 (s), 1780 (ss), 1640/cm (w).

UV (Dioxan): λ_{max} 245.5 nm (ε = 8100).

NMR (CDCl₃, TMS äußerer Standard): olef. Prot. im Sechsring m τ 3.49 (2H), olef. Prot. im Achtring m 4.12 (6H), tert. Prot. 2 m 6.15 und 6.87 (4H), Cyclopropylprot. s (breit) 8.35 (2H).

Acetylendicarbonsäureester-Addukt 17: 4.7 g MSA-Addukt **16** wurden zusammen mit 3.0 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 40 ccm Essigester 3 Tage bei 80° gehalten. Hierbei kristallisierte **17** in leicht grauen Nadeln aus, die durch Waschen mit Äther von überschüssigem ADE befreit wurden. Schmp. aus Essigester 190–191.5°. Ausb. roh 60%, rein 47%.

C₂₃H₂₀O₇ (408.4) Ber. C 67.64 H 4.93 Gef. C 67.67 H 4.88

Spiro[2.4-cyclopentadien-1.9'-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2'.4'.7')] (20): 4.2 g **15** wurden in reinem n-Heptan 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Bei der Chromatographie an Kieselgel mit Pentan erscheint **20** zuerst. Farblose Nadeln, Schmp. 26–28°, Ausb. 25–30%.

C₁₃H₁₂ (168.2) Ber. C 92.82 H 7.18 Gef. C 92.40 H 7.21

IR (CCl₄): 3060 (s), 3030 (s), 2930 (s), 1650 (w), 1640 (m), 1590 (w), 1385 (m), 1370 (m), 972 (s), 879 (ss), 850/cm (s).

UV (n-Hexan): λ_{max1} 225.5 nm (ε = 5170), λ_{max2} 236.5 (5250), Sch 260 (4380).

NMR (CCl₄): olef. Prot. m τ 3.7–4.1 (8H), „isolierte“ olef. Prot. d 4.72 (2H), tert. Prot. m 7.25 (2H).

Mikrohydrierung: Aufnahme von 5.05 Mol H₂/Mol.

Spiro[2-bicyclo[2.2.1]hepten-7.9'-bicyclo[4.2.1]nonatrien-(2'.4'.7')] -dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (MSA-Addukt von 20): 850 mg **20** (3.2 mMol) wurden zu einer Lösung von 320 mg MSA (3.25 mMol) in 5 ccm trockenem Äther gegeben. Nach kurzer Wärmeentwicklung setzte das Auskristallisieren farbloser Nadeln ein. Ausb. 1.15 g (98%), Schmp. 197.5–199°.

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.59 H 5.25

IR (KBr): 3050 (w), 3010 (m), 2940 (w), 1860 (s), 1790/cm (ss).

UV (Dioxan): λ_{max} 263 nm (ε = 3900).

NMR (CDCl₃, TMS äußerer Standard): u. a. „isolierte“ olef. Prot. d τ 4.70 (2H).

Eigenschaften des zweiten bei der Pyrolyse von 15 entstehenden Produktes: Bei der Chromatographie der Umlagerungsprodukte von **15** an SiO₂ tritt nach **20** das gelbe Kohlenwasserstoffgemisch aus: Ausb. 25%, bei -20° fest.

IR (CCl₄): 3050 (s), 2970 (m), 2940 (s), 1660 (s), 1650 (w), 1640 (w), 1625 (w), 1425 (m), 1390 (s), 978 (m), 965 (m), 855 (s), 833/cm (s).

UV (n-Hexan): λ_{\max_1} 231 nm ($\epsilon = 11\,500$), λ_{\max_2} 276 (4100).

NMR (CDCl₃): olef. Prot. 2 m 3.70–4.05 und 4.05–4.50 (4.1 und 4.5 H), allyl. Prot. m 6.80–7.10 (3.4 H).

Mikrohydrierung: Aufnahme von 3.47 Mol H₂/Mol.

MSA-Addukt des gelben Kohlenwasserstoffgemisches: Auf DC (Kieselgel G, Hexan : Essigester = 4 : 1) nur 1 Fleck. Ausb. 63%. Schmp. 143.5–144°.

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30

Gef. C 76.49 H 5.32 Mol.-Gew. 266.9 (Dampfdruckosmometer)

IR (KBr): 3010 (w), 3000 (w), 2940 (w), 1860 (s), 1780 (ss), 1660–1610 (sw), 928 (s), 912 (s), 899 (s), 788/cm (m).

UV (Dioxan): λ_{\max} 270 nm ($\epsilon = 4030$), λ_{\min} 243 (2780).

NMR (CDCl₃): olef. Prot. m τ 3.6–4.4 (6.6 H), allyl. Prot. m 6.0–7.0 (4.8 H), gesätt. Prot. m 7.9–8.6 (2.5 H).

[525/68]