

Peter Boldt, Wilfried Thielecke und Jutta Etzemüller

## $\gamma$ -Lactone aus Alkenen<sup>1)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 15. Juli 1969)

Durch Addition von Bromdicyanmethan an Alkene und anschließende Hydrolyse sowie Decarboxylierung werden  $\gamma$ -Lactone in guten Ausbeuten zugänglich. Die Zwischenprodukte brauchen dabei nicht isoliert zu werden. Cyclohexen gibt stereoselektiv *cis*-Lacton. — Auch die gut zugänglichen 1.1-Dicyan-cyclopropane lassen sich durch Hydrolyse und anschließende Decarboxylierung glatt in  $\gamma$ -Lactone überführen.

Saure Hydrolyse von 1-Brom-2-dicyanmethyl-alkanen **2** führt zu den 2-Carboxy- $\gamma$ -lactonen **3**, die sich durch Erhitzen einfach in die  $\gamma$ -Lactone **4** überführen lassen. Da die 1-Brom-2-dicyanmethyl-alkane **2** in praktisch stöchiometrischer Umsetzung durch radikalische Addition von Bromdicyanmethan an Alkene zugänglich sind<sup>2,3)</sup> und die Zwischenprodukte **2** und **3** nicht isoliert werden müssen, lassen sich auf diese Weise  $\gamma$ -Lactone in zum Teil guten Ausbeuten aus Alkenen darstellen.

Geht man von unsymmetrisch substituierten Alkenen aus, steht wie zu erwarten das Ester-Sauerstoffatom im Lacton stets am höchstsubstituierten C-Atom des ursprünglichen Alkens, dem Angriffsort des Broms bei der radikalischen Addition des Bromdicyanmethans<sup>2,3)</sup>.

4-Hydroxy-3.4-dimethyl-2-carboxy-pentansäurelacton (**3b**) wurde als einzige Lacton-carbonsäure in Substanz isoliert und charakterisiert. Die Struktur der kristallisierten Verbindung ergibt sich aus den Elementaranalysen, dem IR- und NMR-Spektrum. Die Verbindung ist konfiguratив einheitlich, da die Methylgruppe an C-3 nur ein scharfes NMR-Signal liefert (d, 1.18 ppm<sup>4)</sup>). Aus sterischen Gründen ist anzunehmen, daß diese Methylgruppe und die Carboxylgruppe *trans* zueinander stehen. **3b** ließ sich durch Erhitzen auf ca. 150° quantitativ decarboxylieren.

Das  $\gamma$ -Lacton **4d** aus Cyclohexen (Schmp. 13.5–14.5°) besitzt *cis*-Konfiguration (*cis*-Lacton Schmp. 14.8°<sup>5)</sup>, *trans*-Lacton Schmp. – 1.2°<sup>5)</sup>). Das ist deshalb bemerkenswert, weil bei der radikalischen Addition von Bromdicyanmethan an Cyclohexen das *trans*- und *cis*-Additionsprodukt in etwa gleicher Menge entstehen<sup>2)</sup>. Demnach ist nur die aus dem *trans*-Addukt bei der Hydrolyse hervorgehende Carbonsäure in der Lage, Lacton zu bilden. Das wird durch Modellbetrachtungen verständlich, denn innermolekulare S<sub>N</sub>2-Reaktion mit rückwärtigem Angriff der Carboxylat-Gruppe

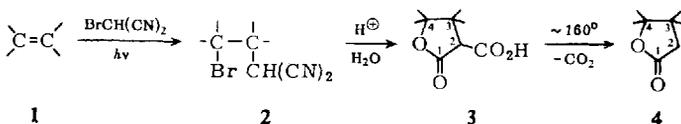
<sup>1)</sup> 3. Mitteil. über radikalische Additionen. 4. Mitteil. l. c.<sup>2)</sup>; 2. Mitteil. l. c.<sup>3)</sup>. Als 1. Mitteil. soll gelten: P. Boldt und L. Schulz, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1415.

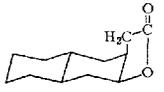
<sup>2)</sup> P. Boldt, L. Schulz, U. Klinsmann, H. Köster und W. Thielecke, Tetrahedron, im Druck (1970).

<sup>3)</sup> P. Boldt, L. Schulz und J. Etzemüller, Chem. Ber. 100, 1281 (1967).

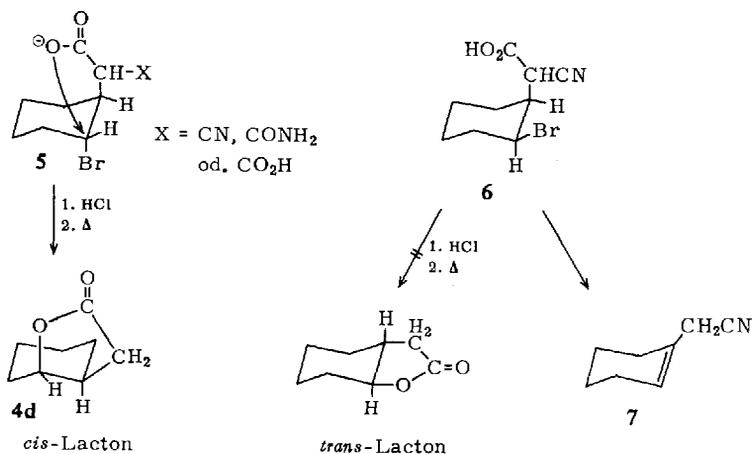
<sup>4)</sup> 60 MHz, in Deuteriochloroform, TMS innerer Standard,  $\delta$ -Werte.

<sup>5)</sup> M. S. Newman und C. A. Van der Werf, J. Amer. chem. Soc. 67, 233 (1945).

Tab. 1. Darstellung von  $\gamma$ -Lactonen aus Alkenen

1	Alken	4	$\gamma$ -Lacton	Ausb.
a:	Propen	a		78% <sup>a)</sup>
b:	Trimethyläthylen	b		68% <sup>b)</sup>
c:	1-Methyl-cyclopenten	c		66% <sup>b)</sup>
d:	Cyclohexen	d		22% <sup>b, c)</sup>
e:	<i>trans</i> - $\Delta^2$ -Octalin	e		81% <sup>a)</sup>

a) Bezogen auf 2. b) Bezogen auf das zur Darst. von 2 benutzte Bromdicyanmethan. c) Gaschromatographisch mit Wirkung.



auf das Brom tragende C-Atom ist nur in der vom *trans*-Addukt abgeleiteten Carbonsäure **5** (und zwar nur in der *trans*-diaxialen Konformation, weniger gut in einer Twist-Boot-Konformation) möglich, nicht dagegen oder nur sehr viel schwerer aus der Carbonsäure mit *cis*-ständigen Substituenten (**6**).

Tatsächlich lieferte reines *seqtrans*-2-Brom-1-dicyanmethyl-cyclohexan bei saurer Hydrolyse reines **4d**, während aus dem *seqcis*-2-Brom-1-dicyanmethyl-cyclohexan<sup>6)</sup> neben sehr wenig **4d** nur Cyclohexen-(1)-yl-acetonitril (**7**) entstand.

Damit wird die geringe Ausbeute an **4d** aus Cyclohexen (**1d**) und die Bildung von **7** als Nebenprodukt der präparativen Ansätze erklärt. Da sich aber **4d** und **7** gaschromatographisch gut trennen lassen, ist eine Trennung der *cis/trans*-Isomeren nach der Addition von Bromdicyanmethan an Cyclohexen (**1d**) zur Gewinnung von **4d** nicht nötig.

Die Konstitutionen des noch nicht beschriebenen *seqcis*-[2-Hydroxy-2-methylcyclopentyl]-essigsäurelactons (**4c**) und des *seqcis*-[3-Hydroxy-*trans*-decalyl-(2)]-essigsäurelactons (**4e**) gehen aus den Werten der Elementaranalysen, den IR- und NMR-Spektren hervor. *seqcis*-Konfiguration ist bei **4c** zu fordern, weil der anellierte Cyclopentanring eine *trans*-Anordnung des Lactonringes wegen der sterischen Spannung sehr unwahrscheinlich macht, und bei **4e** aufgrund der Tatsache, daß bei der Addition von Bromdicyanmethan an *trans*- $\Delta^2$ -Octalin (**1e**) zu 97%  $\beta$ 3-Brom-2 $\alpha$ -dicyanmethyl-*trans*-decalin, also das *trans*-diaxiale Additionsprodukt entsteht<sup>2)</sup>, das bei der Hydrolyse — wie beim Cyclohexen gezeigt — nur zum *cis*-Lacton reagieren kann.

Auch die aus den Additionsprodukten **2** durch  $\gamma$ -Eliminierung von Bromwasserstoff glatt zugänglichen 1,1-Dicyan-cyclopropane<sup>2,3)</sup> (**8**) lassen sich durch Hydrolyse und nach Decarboxylieren in  $\gamma$ -Lactone umwandeln. Entsprechend der Regel, daß bei Ringöffnungen von Cyclopropanen mit Halogenwasserstoff das Halogen an das Kohlenstoffatom mit der höchsten Zahl von Alkyl- oder Phenylgruppen tritt<sup>7)</sup>, entstehen die gleichen  $\gamma$ -Lactone wie bei der Hydrolyse von **2** selbst.

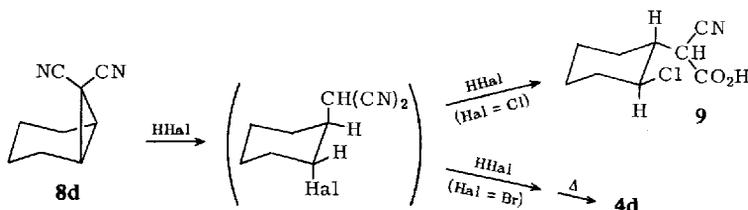
Tab. 2.  $\gamma$ -Lactone aus 1,1-Dicyan-cyclopropanen

Cyclopropan <b>8</b>				
$\gamma$ -Lacton				
Ausb.	74%	45%	64%	46%

<sup>6)</sup> Nomenklatur nach R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966), insbes. S. 425; *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 385 (1966).

<sup>7)</sup> E. P. Kohler und J. B. Conant, *J. Amer. chem. Soc.* **39**, 1404 (1917); s. dazu auch J. B. Hendrickson und R. K. Boeckmann jr., *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3269 (1969), und dort zitierte Literatur.

Bei Hydrolyse von **8d** mit Chlorwasserstoff läßt sich die durch Ringöffnung entstandene  $\gamma$ -Halogencarbonsäure **9** isolieren, während bei Hydrolyse mit Bromwasserstoff und anschließender Decarboxylierung das  $\gamma$ -Lacton **4d** entsteht.



Die Konstitution von **9** geht aus der Bildungsweise, den Werten der Elementaranalyse, dem IR- und NMR-Spektrum hervor, die *trans*-Konfiguration aus der Tatsache, daß aus Lage (Schwerpunkt bei 3.84 ppm) und Aufspaltung des NMR-Signals vom C-2-Proton auf axiale Stellung geschlossen werden muß. Da die Cyan-carboxymethylgruppe an C-1 in **9** ebenso wie die Dicyanomethylgruppe in 2-Brom-1-dicyanomethyl-cyclohexanen<sup>2)</sup> sowohl im *trans*- als auch im *cis*-Isomeren überwiegend äquatorial stehen muß, ist damit die *trans*-Konfiguration von **9** erwiesen. Da sich NMR-spektroskopisch kein *seqcis*-2-Chlor-1-[cyan-carboxy-methyl]-cyclohexan in **9** nachweisen ließ (Fehlen einer Bande für ein äquatoriales C-2-Proton bei ca. 4.7 ppm<sup>2)</sup>) ist damit gezeigt, daß die Ringöffnung mit Chlorwasserstoff stereospezifisch unter Konfigurationsumkehrung an C-2 verläuft. Dementsprechend entstand bei Verwendung von Bromwasserstoff bei der Hydrolyse reines *cis*-Lacton **4d**.

Addition von Bromdicyanmethan an Alkenc, anschließende Hydrolyse und Decarboxylierung ist also ein einfaches und ergiebiges Verfahren zur Synthese von  $\gamma$ -Lactonen, wobei in geeigneten Fällen *cis*-Stereoselektivität beobachtet werden konnte. Die Stereochemie der kürzlich beschriebenen  $\gamma$ -Lactonsynthese aus Alkenen und Mangan(III)-acetat ist noch nicht untersucht<sup>8,9)</sup>.

Die Verwendung der 1,1-Dicyan-cyclopropane **8** zur Darstellung von  $\gamma$ -Lactonen kann von Vorteil sein, wenn die Abtrennung des *cis*-Isomeren vor der Hydrolyse nötig ist. Die präparative Trennung der *trans/cis*-Isomeren **2** ist nämlich in der Regel schwieriger durchzuführen als die Trennung von **8** und *cis*-**2**<sup>2)</sup>.

Diese Arbeit wurde mit Forschungsmitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Verbandes der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und des Landes Niedersachsen gefördert.

## Beschreibung der Versuche

**3-Brom-1,1-dicyan-butan (2a):** Man bestrahle eine Lösung von 11.7 g (0.081 Mol) *Bromdicyanmethan*<sup>10)</sup> in 50 ccm Methylenchlorid (p. a., Merck) nach Verdrängen des Sauerstoffes<sup>11)</sup> durch Istdg. Spülen mit *Propen* in einem Kolben aus Solidex- oder Pyrex-Glas unter

<sup>8)</sup> J. B. Bush jr. und H. Finkbeiner, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5903 (1968).

<sup>9)</sup> E. I. Heiba, R. M. Dessau und E. J. Koehl jr., J. Amer. chem. Soc. **90**, 5905 (1968).

<sup>10)</sup> Darstellung des hierfür benötigten reinen Bromdicyanmethans l. c.<sup>2)</sup>.

<sup>11)</sup> Die Apparatur muß durch eine Waschflasche mit Paraffinöl am Gasaustritt gegen Einstromen von Sauerstoff geschützt werden.

Rühren und weiterem Einleiten von Propen 7.5 Std. mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Q 81-PL 327, Quarzlampengesellschaft Hanau) aus ca. 20 cm Entfernung. Eindampfen der mit wäbr. schwefliger Säure und Wasser gewaschenen sowie getrockneten Reaktionslösung lieferte 13.5 g rohes **2a** (90%), das nach zweifachem Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) und Sublimation (65°, 20 Torr) bei 36.5–37°<sup>12)</sup> schmolz.

$C_6H_7BrN_2$  (187.1) Ber. C 38.53 H 3.77 Br 42.47 N 14.98  
Gef. C 38.65 H 3.72 Br 42.70 N 14.97

**2a** gab in Methylenchlorid mit 1.1 Mol *Triäthylamin* (5 Min., 3°<sup>3)</sup>) nach Waschen mit 2*n* HCl sowie Wasser, Trocknen und Destillation (91°, ca. 14 Torr) mit 90% Ausbeute 2-Methyl-1,1-dicyan-cyclopropan (Schmp. –2 bis –4°).

$C_6H_6N_2$  (106.1) Ber. C 67.90 H 5.70 N 26.40 Gef. C 67.89 H 5.89 N 26.52

4-Hydroxy-pentansäurelacton (**4a**): 9.2 g (0.05 Mol) rohes **2a** erhitzte man mit 46 g *Salzsäure* (*d* 1.19) 3 Std. zum Sieden. Ätherextraktion (Soxhlet-Apparatur) des Abdampfrückstandes (20 Torr) lieferte 5.5 g öliges 4-Hydroxy-2-carboxy-pentansäurelacton (**3a**) [NMR<sup>4)</sup>:  $\delta$  1.40 (*J* = 6 Hz),  $\delta$  1.46 (*J* = 6 Hz, Intensität zusammen 3),  $\delta$  1.80–2.95 (2),  $\delta$  3.46–3.98 (1),  $\delta$  4.50–5.05 (1) und  $\delta$  9.23 (1) ppm], das nach 3 Std. bei 145° und Destillation (Sdp.<sub>12</sub> 82–83°) 3.8 g **4a** lieferte (78%). Sdp.<sub>760</sub> 206–207° und  $n_D^{25}$  1.4300 stimmten mit den Literaturwerten<sup>13)</sup> gut überein.

IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1775/cm. NMR<sup>4)</sup>:  $\delta$  1.41 (3, *J* = 6 Hz),  $\delta$  1.65–2.75 (4),  $\delta$  4.67 (*J* = 6 Hz) ppm.

$C_5H_8O_2$  (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 60.21 H 8.10

4-Hydroxy-3,4-dimethyl-2-carboxy-pentansäurelacton (**3b**): 24.6 g rohes **2b**<sup>3)</sup> erhitzte man 4 Std. mit 150 g *Salzsäure* (*d* 1.19) zum Sieden. Bei Aufarbeitung wie für **4a** erhielt man 16.3 g kristallisiertes **3b** (68%, bez. auf Bromdicyanmethan). Nach 2fachem Umkristallisieren aus Benzol und Sublimation (125°, ca. 14 Torr) Schmp.<sup>12)</sup> 126–126.5°.

IR (KBr): Lacton-CO 1770, Carboxyl-CO 1715/cm. NMR<sup>4)</sup>:  $\delta$  1.18 (3, *J* = 7 Hz),  $\delta$  1.29 (3),  $\delta$  1.49 (3),  $\delta$  2.72 (1, A<sub>3</sub>BX, *J*<sub>AB</sub> = 7 Hz),  $\delta$  3.38 (1, *J* = 12 Hz),  $\delta$  10.40 (1) ppm.

$C_8H_{12}O_4$  (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.95 H 7.05

4-Hydroxy-3,4-dimethyl-pentansäurelacton (**4b**): 16.3 g rohes **3b** lieferte nach 4stdg. Erhitzen auf 147° 12.1 g **4b** (68%, bez. auf Bromdicyanmethan), das nach einfacher Destillation (112°, ca. 4 Torr) analysenrein war. Sdp.<sub>760</sub> 218° und  $n_D^{17}$  1.4398 stimmten befriedigend mit den Literatur-Werten überein (Sdp.<sub>760</sub> 219°,  $n_D^{25}$  1.4402<sup>13)</sup>).  $n_D^{25}$  1.4362.

IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1775/cm (Lit.<sup>14)</sup>: 1765/cm. NMR<sup>4)</sup>:  $\delta$  0.99–1.1 (3),  $\delta$  1.21 (3),  $\delta$  1.38 (3),  $\delta$  2.06–2.65 (3) ppm.

$C_7H_{12}O_2$  (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.61 H 9.35

4-Hydroxy-3,4-dimethyl-pentansäurelacton (**4b**) aus 2,2,3-Trimethyl-1,1-dicyan-cyclopropan (**8b**): 8.9 g rohes **8b** [aus 10.1 g (0.07 Mol) *Bromdicyanmethan* und 9.8 g (0.14 Mol) *Trimethyläthyl*en in 20 ccm Methylenchlorid und 8.5 g *Triäthylamin* in 20 ccm Methylenchlorid<sup>3)</sup>, 95%, bez. auf Bromdicyanmethan] lieferte mit 100 g siedender *Salzsäure* (*d* 1.19) und Aufarbeitung wie oben 8.5 g **3b** (74%, bez. auf Bromdicyanmethan), das nach 4stdg. Erhitzen (148°) 6.3 g **4b** (74%, bez. auf Bromdicyanmethan) gab.

<sup>12)</sup> Berl-Block, korr.

<sup>13)</sup> H. A. Schuette und P. P. T. Sah, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3163 (1926).

<sup>14)</sup> R. Dulou, M. Vilka und M. Pfau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **249**, 429 (1959).

*seqcis*-[2-Hydroxy-2-methyl-cyclopentyl]-essigsäurelacton (**4c**): 32.8 g rohes 1-Brom-1-methyl-2-dicyanmethyl-cyclopentan [**2c**, *seqtrans*/*seqcis* = 2.6<sup>2)</sup>], aus 21.1 g (0.15 Mol) Bromdicyanmethan und 14.0 g (0.17 Mol) 1-Methyl-cyclopenten in 35 ccm Methylenchlorid<sup>2)</sup>] hydrolysierte man mit 162 g siedender Salzsäure (*d* 1.19). Das nach Aufarbeitung wie bei **4a** gewonnene schwarze ölige Produkt erhitzte man 4.5 Stdn. auf 160° und versetzte mit 50 ccm wäbr. Natriumhydrogencarbonat. Der Abdampfrückstand der Methylenchloridextrakte (2mal 100 ccm) bestand aus 13.3 g **4c** (66%, bez. auf Bromdicyanmethan), das nach einfacher Destillation (133–134°, ca. 14 Torr) analysenrein war.  $n_D^{20}$  1.4672,  $n_D^{25}$  1.4660.

IR (Film):  $\text{>C=O}$  1770/cm. NMR<sup>4)</sup>: m 1.08 (3), s 1.21 (3), s 1.38 (3), m 2.06–2.65 (3) ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.86 H 8.71

*cis*-[2-Hydroxy-cyclohexyl]-essigsäurelacton (**4d**): 22.2 g rohes 2-Brom-1-dicyanmethyl-cyclohexan [**2d**, aus 14.5 g (0.1 Mol) Bromdicyanmethan und 10.2 g (0.12 Mol) Cyclohexen in 30 ccm Methylenchlorid, *seqtrans*/*seqcis* = 1.1<sup>2)</sup>] lieferte nach 4stdg. Kochen mit 111 g Salzsäure (*d* 1.19) und 50 ccm Eisessig einen Abdampfrückstand (20 Torr), der 2mal mit 100 ccm siedendem Äther extrahiert wurde. Den Abdampfrückstand der vereinigten Ätherauszüge erhitzte man 5 Stdn. auf 160° und versetzte mit 50 ccm wäbr. Natriumhydrogencarbonat. Die vereinigten Methylenchlorid-Auszüge (2mal 100 ccm) enthielten nach gaschromatographischer Analyse (2 m Glassäule, 2% Neopentylglykol-sebacat auf Chromosorb W, 180°, 1-Methyl-naphthalin innerer Standard) 22% **4d** und 11% Cyclohexen-(1)-yl-acetonitril (**7**, Ausbeuten bez. auf Bromdicyanmethan). Präparative Gaschromatographie (6 m Metallsäulen, 20% Neopentylglykol-sebacat auf Chromosorb G, 200°) des Eindampfrückstandes gab 3.2 g **4d** und 1.4 g **7**. **4d** wurde anhand des Schmp. (13.5–14.5°), Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.4783; Lit.-Werte: Schmp. 14.8°<sup>5)</sup>,  $n_D^{20}$  1.4773<sup>5)</sup>,  $n_D^{20}$  1.4788<sup>15)</sup>), des IR-Spektrums (Film,  $\text{>C=O}$  1780/cm) sowie NMR-Spektrums [m 1.30–2.07 (8), m 2.38 (3), m 4.55 (1) ppm<sup>4)</sup>] und der Elementaranalyse identifiziert.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.62 H 8.62

Die Konstitution von **7** geht aus dem Massenspektrum (Mol.-Gew. 121), IR-Spektrum (Film,  $\text{—C}\equiv\text{N}$  2220/cm), Sdp.<sub>4</sub> 73–74° und  $n_D^{25}$  1.4764 hervor (Lit.<sup>16)</sup>: Sdp.<sub>4</sub> 74–75°,  $n_D^{25}$  1.4769).

#### Hydrolyse von 7.7-Dicyan-norcaran (**8d**)

a) Mit Salzsäure: 1.0 g **8d**<sup>2)</sup> lieferte nach 4stdg. Kochen mit 5.0 g Salzsäure (*d* 1.19) und 5 ccm Eisessig und Aufarbeitung, wie zur Darstellung von **3b** beschrieben, 1.1 g *trans*-[2-Chlor-cyclohexyl]-cyanessigsäure (**9**, 80%). Nach 2fachem Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzol (1 : 1) und Sublimation i. Hochvak. (100°) Schmp. 122–123°<sup>12)</sup>.

IR (KBr):  $\text{—C}\equiv\text{N}$  2240,  $\text{—CO}_2\text{H}$  1720/cm. NMR<sup>4)</sup>: m 1.20–2.60 (9), m 3.65–4.05 (1), d 4.48 (1, *J* = 6 Hz), s 9.60 (1) ppm.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$  (201.5) Ber. C 53.70 H 5.96 Cl 17.65 N 6.95

Gef. C 53.71 H 5.89 Cl 17.61 N 7.10

b) Mit Bromwasserstoff: Hydrolyse von 6.5 g **8d** in siedendem 48proz. Bromwasserstoff/ Eisessig (36 g/20 ccm), Aufarbeitung und Decarboxylierung (4 Stdn., 160°) wie bei **4a** beschrieben, lieferte 2.8 g **4d** (45%).

*seqcis*-[3-Hydroxy-trans-decalyl-(2)]-essigsäurelacton (**4e**): 2.7 g 3 $\beta$ -Brom-2 $\alpha$ -dicyanmethyl-trans-decalin<sup>2)</sup> kochte man 4 Stdn. mit 13.5 g Salzsäure (*d* 1.19) und 10 ccm Eisessig. Der

<sup>15)</sup> J. H. Brewster und C. H. Kucera, J. Amer. chem. Soc. 77, 4564 (1955).

<sup>16)</sup> A. C. Cope, A. A. D'Addieco, D. E. Whyte und S. A. Glickman, Org. Syntheses 31, 25 (1951).

Abdampfrückstand (20 Torr) lieferte nach 2facher Extraktion mit 50 ccm siedendem Äther und Verjagen des Äthers 2.4 g hellgelben Sirup, der nach 4stdg. Erhitzen auf 160° 1.5 g **4e** (81%) lieferte. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) und Sublimation (85°, ca. 1 Torr) Schmp.<sup>12)</sup> 59.5–60.5°.

IR (KBr):  $\text{>CO}$  1783/cm. NMR<sup>4)</sup>: Bandenkomplex 0.90–2.20 (14), m 2.25–2.83 (3), m 4.55 (1) ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.17 H 9.34

*cis*-[2-Hydroxy-cyclopentyl]-essigsäurelacton (**4f**): Den Abdampfrückstand (20 Torr) eines 4 Stdn. zum Sieden erhitzten Gemisches aus 15.7 g 6.6-Dicyan-bicyclo[3.1.0]hexan (**8f**)<sup>2)</sup>, 78.5 g Salzsäure (d 1.19) und 20 ccm Eisessig extrahierte man 2mal mit 100 ccm siedendem Äther, verjagte den Äther, erhitzte 4 Stdn. auf 160°, versetzte mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat und extrahierte 2mal mit 100 ccm Methylenchlorid; 9.6 g **4f** (64%). Nach Destillation (126–127°, ca. 14 Torr)  $n_D^{25}$  1.4729 (Lit.<sup>17)</sup>;  $n_D^{25}$  1.4727).

IR (Film):  $\text{>C=O}$  1775/cm. NMR<sup>4)</sup>: Bandensystem 1.50–2.13 (6), breites m 2.38–3.08 (3), m 5.02 (1) ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.59 H 7.96

4-Hydroxy-4-phenyl-butansäurelacton (**4g**): Den Abdampfrückstand (20 Torr) eines 5 Stdn. zum Sieden erhitzten Gemisches von 8.1 g 2-Phenyl-1.1-dicyan-cyclopropan (**8g**)<sup>3)</sup>, 45.5 g Salzsäure (d 1.19) und 20 ccm Eisessig extrahierte man 2mal mit 100 ccm Äther, erhitzte den Abdampfrückstand dieser Auszüge 6 Stdn. auf 160°, versetzte mit 50 ccm wäbr. Natriumhydrogencarbonat und extrahierte 2mal mit 100 ccm Methylenchlorid. Abdampfen des Methylenchlorids gab 3.6 g **4g** (46%), das nach einfacher Destillation (124°, ca. 1 Torr) analysenrein war; aus Petroläther Schmp. 38°<sup>12)</sup> (Lit.<sup>18)</sup>: 37°.

IR (Film):  $\text{>C-O}$  1775/cm. NMR<sup>4)</sup>: Bandensystem 1.88–2.82 (4), t 5.49 (1,  $J = 6$  Hz), s 7.30 (5) ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 73.75 H 6.20

Nach Ansäuern der Natriumhydrogencarbonat-Phase ließen sich mit 100 ccm Methylenchlorid 1.5 g  $\gamma$ -Phenyl-vinyllessigsäure (19%) extrahieren; aus Wasser Schmp. 85°<sup>12)</sup> (Lit.<sup>19)</sup>: 86°).

NMR<sup>4)</sup>: d 3.29 (2,  $J = 6$  Hz), m 5.98–6.70 (2), s 7.30 (5), s 10.53 (1) ppm.

<sup>17)</sup> J. Meinwald, M. C. Seidel und B. C. Cadoff, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6303 (1958).

<sup>18)</sup> H. N. Cromwell, P. L. Creger und K. E. Cook, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4412 (1956).

<sup>19)</sup> R. Fittig und H. W. Jayne, Liebigs Ann. Chem. **216**, 97 (1882).