

Synthese 2,4-disubstituierter Bicyclo[3.1.0]hexane

Reinhard W. Hoffmann*), Fritz Frickel und Klaus Blatt

Institute für Organische Chemie der Universitäten Heidelberg und Marburg
sowie der Technischen Hochschule Darmstadt

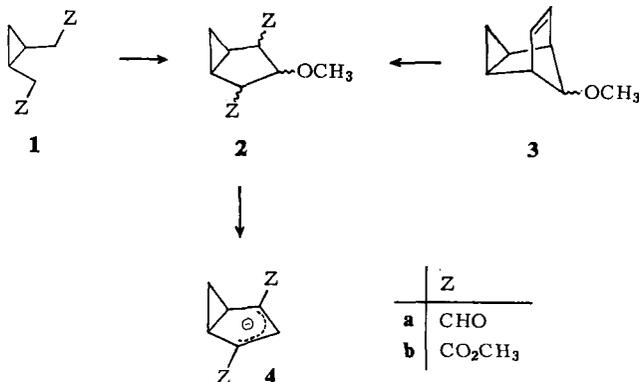
Eingegangen am 26. August 1974

Die Darstellung der in 2,4-Stellung mit Ester- (31) oder Aldehydgruppen (33) disubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexane gelang über die acetalisierende Ozonolyse des Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Derivats 28. Dagegen führten Versuche zur Kondensation von 1,2-*cis*-disubstituierten Cyclopropanen mit Orthoameisensäureester-Derivaten nicht zum Erfolg.

Synthesis of 2,4-Disubstituted Bicyclo[3.1.0]hexane Derivatives

The preparation of bicyclo[3.1.0]hexane derivatives possessing ester (31) or aldehyde (33) groups in the 2,4-positions was realized *via* acetal forming ozonolysis of the tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octene 28. Attempts to condense 1,2-*cis*-disubstituted cyclopropanes with orthoformate derivatives were unsuccessful.

Um Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anionen 4 untersuchen zu können, die durch elektronenziehende Substituenten Z in 2,4-Stellung stabilisiert sind, mußten entsprechend 2,4-disubstituierte Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate 2 dargestellt werden, die in 3-Stellung als nucleofuge Gruppe z. B. eine Methoxylgruppe tragen.



Derartige Verbindungen sollten durch Kondensation eines Orthoameisensäure-Derivates mit 1 zu 2 oder durch eine oxidative Spaltung der Doppelbindung des 8-Methoxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ens (3) zugänglich sein.

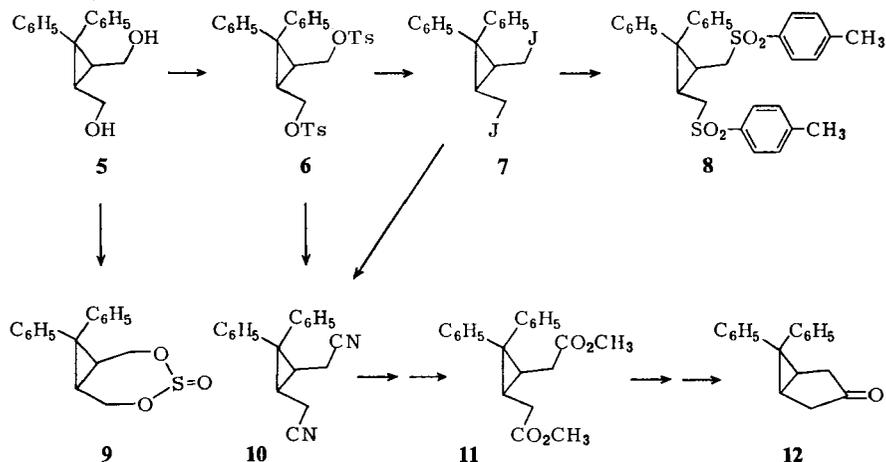
2,3-*cis*-Disubstituierte Derivate des 1,1-Diphenylcyclopropan

Bei den von 1 ausgehenden Versuchen diente das leicht zugängliche *cis*-2,3-Bis-(hydroxymethyl)-1,1-diphenylcyclopropan (5)¹⁾ als Ausgangsmaterial, für dessen

*) Fachbereich Chemie der Universität Marburg/L., D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge.

1) H. J. Bestmann und E. Kranz, Chem. Ber. 102, 1802 (1969).

Darstellung eine ergiebiger Arbeitstechnik entwickelt wurde. **5** sollte in solche Derivate von **1** übergeführt werden, die als elektronenanziehende Reste Z Cyan-, Ester-, Nitro- oder Sulfon-Gruppen enthalten:



Während bei der Umsetzung von **5** mit Thionylchlorid nicht das entsprechende Dichlorid, sondern das cyclische Sulfit **9** erhalten wurde, ließ sich das wie bei Lit.¹⁾ gewonnene Ditosylat **6** unter Jodid-Katalyse mit Natriumcyanid in **10** umwandeln. Die weiteren Umsetzungen zum Diester **11** verliefen problemlos. Dieser wurde mit ursprünglich anderer Zielsetzung²⁾ durch Dieckmann-Cyclisierung in das bekannte³⁾ 6,6-Diphenylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (**12**) übergeführt. Durch Umsetzung des Dijodids **7** mit *p*-Toluolsulfinat ließ sich das Bissulfon **8** gewinnen, während zahlreiche Versuche⁴⁾, aus **7** eine Dinitro-Verbindung zu erhalten, erfolglos blieben. Wir hofften, daß sich die Substanzen **8**, **10** und **11** analog zum Aufbau von Trimethincyaninen⁵⁾ durch Kondensation mit Orthoestern oder Amidacetalen in **2** überführen lassen würden. Bei der Umsetzung von **10** mit Orthoameisensäureester und Acetanhydrid⁶⁾ ließ sich jedoch keine Kondensation erreichen; möglicherweise ist die CH-Acidität von **10** zu gering. Insofern wandten wir uns den reaktiveren Amidacetalen zu, die auch mit Verbindungen geringerer CH-Acidität kondensieren⁷⁾, allerdings ist eine Einkondensation zwischen zwei CH-acide Komponenten selten⁸⁾. Doch trat auch beim Erhitzen von **10** mit Dimethylformamid-dimethylacetal bis 200°C keine Reaktion ein, während Zugabe von Kalium-*tert*-butylat oder anderen Alkoholaten sofort zur Ver-

2) K. Blatt, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1966.

3) H. E. Zimmermann, D. S. Crumrine, D. Döpp und P. S. Huyffer, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 434 (1969).

4) F. Frickel, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Darmstadt 1971.

5) R. DeWolfe, Carboxylic Orthoacid Derivatives, S. 244, Academic Press, N. Y. 1970.

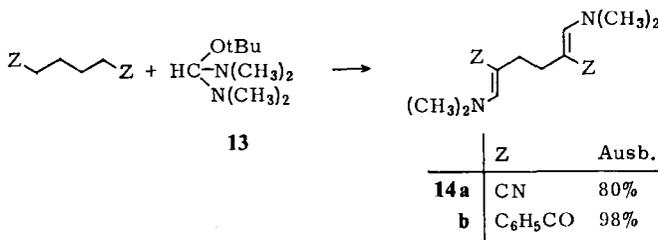
6) O. Bayer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/1, S. 49, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

7) Lit.⁵⁾, S. 490.

8) T. Severin und H. J. Böhme, Chem. Ber. **101**, 2925 (1968); T. Severin, B. Brück und P. Adhikary, ebenda **99**, 3097 (1966).

9) Lit.⁵⁾, S. 493; H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdats, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. **101**, 41 (1968); H. Bredereck, G. Simchen und R. Wahl, ebenda **101**, 4048 (1968).

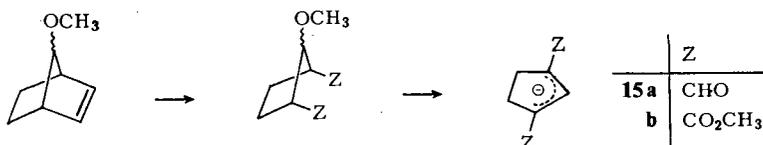
harzung führte. Mit dem noch reaktiveren⁹⁾ Aminalester **13** ließ sich ebensowenig eine Cyclisierung zu **2** oder **4** ($Z = \text{CN}$) erreichen. Dabei zeigen Modellversuche, daß eine nur durch einen einzigen Cyan- oder Benzoylrest aktivierte Methylengruppe durchaus mit **13** reagiert¹⁰⁾:



Allerdings blieb dabei eine Cyclisierung wegen der mangelnden räumlichen Nähe der aktivierten Methylengruppen aus. Jedoch erhielt *Severin*¹¹⁾ bei der entsprechenden Umsetzung des 1,4-Dinitrobutans neben **14** ($Z = \text{NO}_2$) auch etwas cyclisiertes Produkt. Bei diesem Stand der Untersuchung wurden weitere Versuche, auf diesem Wege zu **2** zu gelangen, zurückgestellt, da sich der von **3** ausgehende alternative Zugang zu **2** als günstiger erwies.

Voruntersuchungen in der Bicyclo[2.2.1]hepten-Reihe

Bevor die Synthese von **3** und dessen oxidative Spaltung zu **2** in Angriff genommen wurde, sollten die einzelnen Syntheseschritte am Norbornen-System erprobt werden, da die dabei resultierenden Carbanionen **15** ohnehin als Vergleich für die Untersuchung von **4** benötigt wurden.



Da es für die Bildung von **15** zunächst als unerheblich erschien, ob die Methoxylgruppe *cis* oder *trans* zu dem Rest Z steht, wurden sowohl das *syn*- (**18**) als auch das *anti*-7-Methoxynorbornen (**21**) aus 7,7-Dimethoxynorbornen (**16**) gewonnen, das nach geringfügiger Änderung des in Organic Syntheses¹²⁾ beschriebenen Verfahrens (31–43%) reproduzierbar in Ausbeuten von 69–77% zugänglich ist. Während die Reduktion des aus **16** gewonnenen Ketons **19** mit komplexen Metallhydriden stereo-unselektiv zu Gemischen der *syn*- und *anti*-Alkohole führte¹³⁾, ist der reine *anti*-Alkohol **20** und damit die *anti*-Methoxylverbindung **21**¹⁴⁾ durch Reaktion mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid nach *Warkentin*¹⁵⁾ gut zu gewinnen.

10) Beim 1,4-Ditosylbutan trat die Reaktion mit **13** vermutlich an der tolylischen Methylengruppe ein⁴⁾.

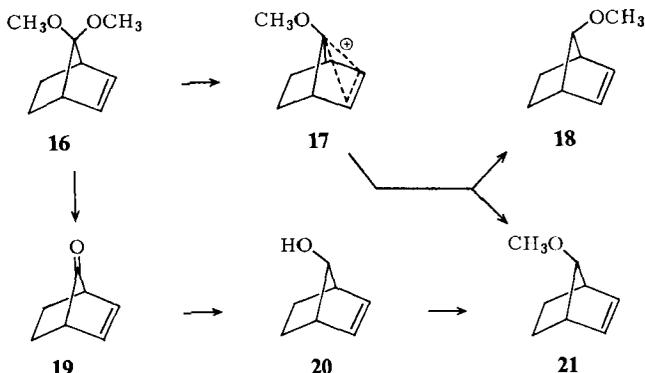
11) *T. Severin*, persönliche Mitteil. 1972.

12) *P. G. Gassman* und *J. L. Marshall*, *Org. Syn.*, Coll. Vol. **5**, 424 (1973).

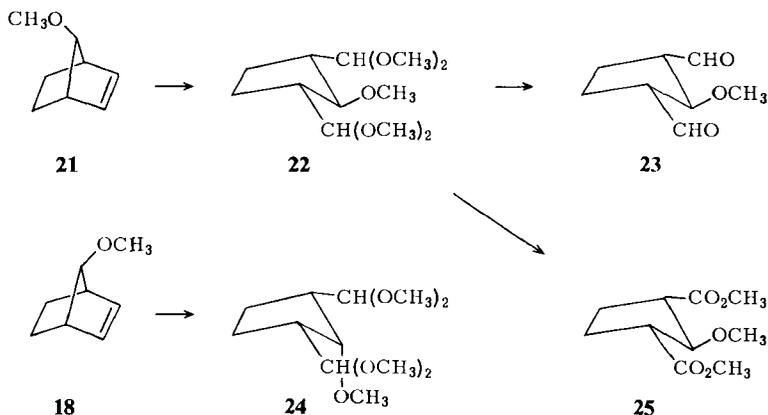
13) *P. G. Gassman* und *P. G. Pape*, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964); *P. R. Story*, ebenda **26**, 287 (1961); *H. C. Brown* und *J. Muzzio*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2811 (1966).

14) *J. Meinwald*, *Y. C. Meinwald* und *T. N. Baker III*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4074 (1964).

15) *J. Warkentin*, *Can. J. Chem.* **48**, 1391 (1970).



Die umgekehrte Stereoselektivität zeigte die AlHCl_2 -Reduktion von **16**, die, wie kürzlich von *Warkentin* bestätigt¹⁶⁾, ein 9:1-Gemisch der Äther **18** und **21**¹⁷⁾ ergab. Die Zuordnung des gaschromatographisch gereinigten **18** zur *syn*-Reihe stützt sich auf die W-Kopplung von 7-H mit den olefinischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum¹⁸⁾ und auf den Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ auf die Signallage der ^1H -NMR-Spektren¹⁷⁾. Die überwiegende Bildung der *syn*-Isomeren liegt daran, daß das Norbornenyl-Kation **17** überwiegend¹⁶⁾ oder ausschließlich¹⁹⁾ von der *anti*-Seite angegriffen wird.



Die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung gelang am besten durch „acetalisierende Ozonolyse“²⁰⁾: So erhielt man aus **21** 95% **22** und aus **18** 98% **24**. Während sich **22** in guter Ausbeute zu **23** hydrolysieren ließ, führten entsprechende

¹⁶⁾ S. R. Korn und J. Warkentin, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1793 (1974).

¹⁷⁾ F. Frickel, Dissertation, Univ. Marburg 1974.

¹⁸⁾ R. K. Bly und R. S. Bly, *J. Org. Chem.* **28**, 3165 (1963); B. Franzus, W. C. Baird jr., N. F. Chamberlain, T. Hines und E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3721 (1968); A. P. Marchand und J. E. Rose, ebenda **90**, 3724 (1968).

¹⁹⁾ D. C. Kleinfelter, E. S. Trent, J. E. Mallory, T. E. Dye und J. H. Long jr., *J. Org. Chem.* **38**, 4127 (1973).

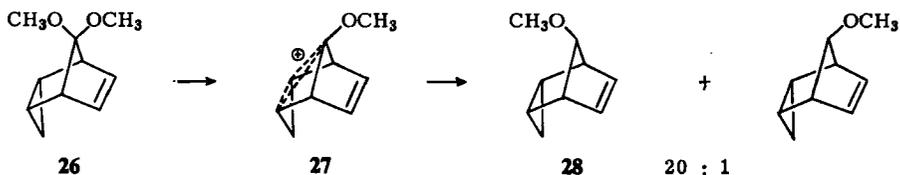
²⁰⁾ F. Frickel, *Synthesis* **1974**, 507.

²¹⁾ P. Deslongchamps, P. Atlani, D. Frehel, A. Malaval und C. Moreau, *Can. J. Chem.* **52**, 3651 (1974) und frühere Arbeiten.

Versuche bei **24** nur zur Verharzung. Schließlich ließ sich **22** nach *Deslongchamps*²¹⁾ mit 90% Ausbeute in **25** überführen, so daß die Vorstufen zu **15a** und **b** in guten Ausbeuten zugänglich sind.

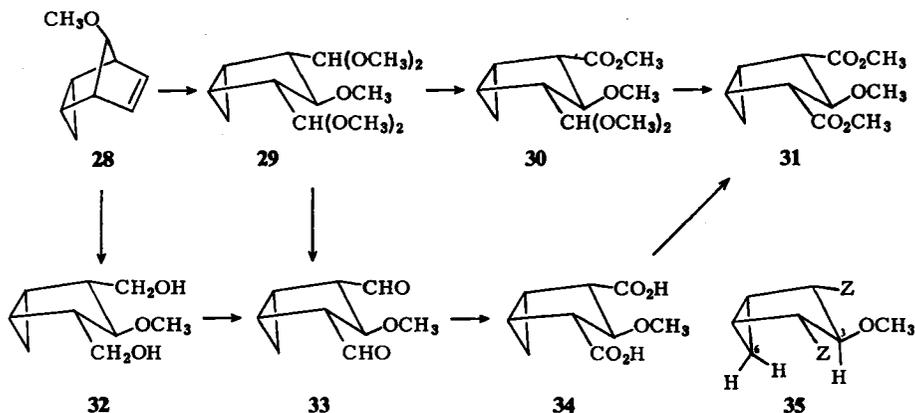
Untersuchungen in der Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Reihe

Das mit verbesserter Ausbeute gewonnene **26**²²⁾ ergab bei der Reduktion mit AlHCl_2 zwei Produkte, unter denen **28** überwog. Die Stereoselektivität zugunsten von **28** beruht darauf, daß das Kation **27** überwiegend durch Wechselwirkung mit dem Dreiring und nicht mit der Doppelbindung stabilisiert ist²³⁾, und der Angriff des Nucleophils auf ein Trishomocyclopropenyl-Kation bevorzugt äquatorial erfolgt^{22, 24)}.



Die Strukturzuordnung von **28** basiert auf dem Einfluß von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum¹⁷⁾ sowie der Abwesenheit einer W-Kopplung zwischen 8-H und den olefinischen Protonen. Das zweite Reduktionsprodukt wurde nicht isoliert, doch zeigte es bei der kombinierten Gaschromatographie/Massenspektroskopie ein zu dem von **28** identisches Massenspektrum, so daß die entsprechende *anti*-Verbindung vorgelegen haben dürfte.

Die Ozonolyse von **28** zu **33** verlief auch unter Verwendung von Dimethylsulfid²⁵⁾ unbefriedigend, doch ließ sich die peroxidische Zwischenstufe in hoher Ausbeute mit Natriumborhydrid zum Diol **32** reduzieren, dessen Oxidation zu **33** allerdings unergiebig blieb¹⁷⁾.



²²⁾ G. Lamaty, A. Malaval, J.-P. Roque und P. Geneste, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 4563; J. S. Haywood-Farmer und R. E. Pincock, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3020 (1969); S. C. Clarke, K. J. Frayne und B. L. Johnson, *Tetrahedron* **25**, 1265 (1969).

²³⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3819.

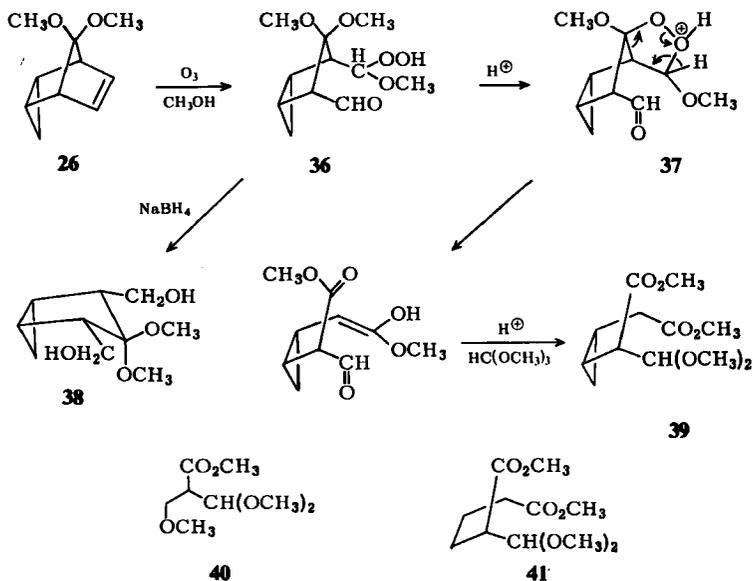
²⁴⁾ S. Winstein, J. Sonnenberg und L. de Vries, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6523 (1959); H. Tani-da, *Accounts Chem. Res.* **1**, 239 (1968); R. Bicker, H. Kessler und A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2371.

²⁵⁾ J. J. Pappas und W. P. Keaveney, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4273.

Diese Schwierigkeiten führten zur Entwicklung der acetalisierenden Ozonolyse²⁰⁾, wobei der entstehende Aldehyd während der Dimethylsulfid-Reduktion der peroxidischen Zwischenstufe in situ mit $\text{HCl}/\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ acetalisiert wurde. Dabei fällt praktisch quantitativ das Bisacetal **29** an, das mit Weinsäure zum zersetzlichen Dialdehyd **33** (80%) hydrolysiert werden kann. Die weitere Überführung in **31** gelang einmal durch Oxidation von **33** mit Silberoxid zur Dicarbonsäure **34** (55–95%) und deren Veresterung mit Diazomethan. Als Beweis dafür, daß bei der Hydrolyse von **29** keine Epimerisierung eingetreten war, erhielt man den gleichen Diester **31** durch direkte Ozonoxidation²¹⁾ von **29** mit 72% Ausbeute. Dabei wurde intermediär der Monoester **30** gebildet, der sich nach partiellem Umsatz gaschromatographisch abtrennen ließ.

In allen hier untersuchten 3-*trans*-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivaten, z. B. den Verbindungen **29**–**34**, erschienen die Signale der geminalen Cyclopropylprotonen 6-H_{exo} und 6-H_{endo} zusammen bei ungefähr $\tau = 9,5$ ²⁶⁾. Vermutlich liegen diese Verbindungen alle in der für Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate normalen²⁷⁾ Boot-Konformation vor, wofür einmal das Ausbleiben einer Säure-initiierten Epimerisierung von **33**, zum anderen die Kopplungskonstante $J_{2,3}$ von 7–8 Hz in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **31**–**34** spricht²⁶⁾. Die dadurch bedingte sterische Kompression zwischen 6-H_{endo} und 3-H , vgl. **35**, verschiebt die Signallage von 6-H_{endo} zu tieferem Feld²⁸⁾, so daß sie mit der von 6-H_{exo} zusammenfällt.

Im Gegensatz zu der acetalisierenden Ozonolyse von **28** nahm die von **26** einen anderen Verlauf, wobei 81% **39** erhalten wurden. Daß **39** kein Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat war, folgte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in dem die Signale der geminalen Cyclopropylprotonen getrennt bei $\tau = 9,8$ – $10,2$ und $8,4$ – $9,5$ erschienen. Dieses unterschiedliche Erscheinungsbild im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und seine partielle Ähnlichkeit mit dem der Verbindung **40**²⁹⁾ führten uns zu dem Strukturvorschlag **39** für das Ozonolyseprodukt.



Arbeitete man einen Ozonolyse-Ansatz von **26** reduktiv mit NaBH_4 auf, so wurde glatt **38** erhalten, als Zeichen dafür, daß **36** problemlos entsteht, die Fragmentierung also erst bei der nachfolgenden Säurebehandlung einsetzt. Weitere Versuche zeigten, daß die Anwesenheit von Dimethylsulfid für die Fragmentierung unerheblich ist. Ob sie den in **37** angedeuteten Verlauf nimmt, bleibt dahingestellt. Jedenfalls ist das Vorhandensein einer Acetalfunktion im Ausgangsmaterial, nicht aber die Möglichkeit zur Ausbildung eines Trishomocyclopropenyl-Kations Voraussetzung für das Eintreten dieser Fragmentierung, wie die glatte Aufspaltung von **16** zu **41** unter den Bedingungen der acetalisierenden Ozonolyse zeigt.

Als Resultate dieser Arbeit sind die Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivate **33** und **31** zugänglich geworden, aus denen sich die Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anionen **4a** und **b** erzeugen lassen¹⁷⁾, worüber später berichtet werden soll.

Wir möchten dem *Verband der Chemischen Industrie* unseren Dank für die gewährte Unterstützung, der *Deutschen Shell-Chemie-GmbH* und der *BASF-AG* für Chemikalien-spenden aussprechen. K. B. schuldet der *Dr. Karl Merck-Stiftung* besonderen Dank für ein Stipendium.

Experimenteller Teil³⁰⁾

Diphenylcyclopropan-Reihe

1. *3,3-Diphenylcyclopropan-1,2-cis-dimethanol (5)*: Aus der Extraktionshülse eines Soxhlet-Apparats wurden 19,25 g (73 mmol) 3,3-Diphenyl-1,2-cis-cyclopropandicarbonsäureanhydrid¹⁾ über mehrere Stunden in eine siedende Suspension von 3,93 g (104 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in etwa 750 ml wasserfreiem Äther extrahiert. Nachdem alles Anhydrid gelöst war, wurde das überschüss. Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig hydrolysiert und das Gemisch auf Eiswasser gegossen. Nach Ansäuern mit 2 N H_2SO_4 wurden die Phasen getrennt, und dreimal wurde mit je 150 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherphase über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels blieben 16,7 g (90%) **5** vom Schmp. 138–142°C zurück. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol und Chloroform gewann man 13,9 g (75%) vom Schmp. 142–144°C (Lit.¹⁾ 136–137°C).

2. *8,8-Diphenyl-3,5-dioxa-4-thiabicyclo[5.1.0]octan-4-oxid (9)*: Zu einer heißen Lösung von 7,16 g (28 mmol) **5** in 150 ml Benzol tropfte man eine Lösung von 16,4 g (137 mmol) Thionylchlorid in 30 ml Benzol so zu, daß sich die Reaktionsmischung am Sieden hielt. Nach weiteren 3 h Rückflußkochen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser gegossen. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 50 ml Äther und Trocknen über MgSO_4 wurde durch Abziehen des Lösungsmittels rohes, schmieriges **9** gewonnen, das aus Petroläther (60–70°C) unter Zusatz von Carboraffin umkristallisiert wurde: 3,0 g (35%) farbloses **9** vom Schmp. 137–138°C.

²⁶⁾ Vgl. S. Winstein, E. C. Friedrich, R. Baker und Y.-I. Lin, *Tetrahedron*, Supplement **8**, 621 (1966).

²⁷⁾ R. L. Cook und T. B. Malloy jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1703 (1974); G. Ellen und G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3637, dort weitere Literatur.

²⁸⁾ W. G. Dauben und W. T. Wipke, *J. Org. Chem.* **32**, 2976 (1967), dort weitere Literatur.

²⁹⁾ F. Sweet und J. D. Fissekis, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8741 (1973).

³⁰⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. Massenspektren: Massenspektrometer CH-4, CH-7 und 711 der Firma MAT-Varian. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 521, 157 und Beckman IR-8. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T-60, XL 100 und A 60. — Gaschromatogramme: Perkin-Elmer 900, F 21 und Beckman GC-M.

IR (KBr): 1183 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , heiß gesättigt): $\tau = 2.67\text{--}3.10$ (m, 10H), 5.06—6.10 (m, 4H), 7.66—8.00 (m, 2H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (300.3) Ber. C 67.98 H 5.37 S 10.67 Gef. C 67.89 H 5.35 S 10.80

3. *3,3-Diphenyl-1,2-cis-cyclopropandiacetonitril* (**10**): 47.0 g (83 mmol) **6**¹⁾ wurden mit 49.0 g (1.0 mol) Natriumcyanid und 1.5 g (10 mmol) Natriumjodid in 400 ml Dimethylformamid 63 h auf 50°C erhitzt. Nach Eingießen in etwa 3.5 Liter Wasser schied sich über Nacht aus der milchigen Suspension das rohe **10** ab. Nach Umkristallisieren aus Methanol: 13.5 g (59%), Schmp. 187—189°C.

IR (KBr): 2260 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.45\text{--}2.87$ (m, 10H), 7.42—7.67 (m, 4H), 7.67—8.10 (m, 2H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (272.3) Ber. C 83.80 H 5.92 N 10.29 Gef. C 84.02 H 5.58 N 10.13

4. *3,3-Diphenyl-1,2-cis-cyclopropandiessigsäure*: 8.5 g (31 mmol) **10** wurden mit 25.0 g (625 mmol) Natriumhydroxid 8 h in 60 ml Wasser und 40 ml Methanol unter Rückfluß erhitzt. Nach Eingießen in 500 ml Wasser und Filtrieren wurde das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert, die ausgefallene Säure abgesaugt und die Mutterlauge dreimal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die aus den Extrakten gewonnene Säure wurde mit der Hauptmenge vereinigt und aus Äthanol/Wasser (1:1) unter Zusatz von Carboraffin umkristallisiert: 7.0 g (72%) farbloses Produkt vom Schmp. 215—218°C. Zur Analyse wurde noch dreimal wie oben umkristallisiert: Schmp. 218—220°C.

IR (KBr): 3500—2500, 1710 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (Deuterioacetone): breite Absorption bei $\tau = 0.6\text{--}1.5$ (2H), 2.34—3.00 (m, 10H), 7.30—7.6 (m, 4H), 7.8—8.2 (m, 2H), wobei das letztgenannte Integral wegen der Anwesenheit von undeutertem Aceton zu hoch ausfiel.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (310.3) Ber. C 73.53 H 5.85 Gef. C 73.44 H 5.89

5. *3,3-Diphenyl-1,2-cis-cyclopropandiessigsäure-dimethylester* (**11**): Nach Versetzen einer Suspension von 1.0 g (3.2 mmol) der oben gewonnenen Säure in 50 ml Äther mit einer äther. Lösung von Diazomethan ging die Säure unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methanol Ausb. 1.0 g (92%), Schmp. 101—103°C. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 104 bis 106°C.

IR (KBr): 1735 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.50\text{--}3.00$ (m, 10H), 6.30 (s, 6H), 7.45—7.75 (m, 4H) und 7.84—8.25 (m, 2H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (338.4) Ber. C 74.54 H 6.55 Gef. C 74.48 H 6.40

6. *6,6-Diphenylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on* (**12**): Eine Lösung von 16.90 g (50 mmol) **11** in 100 ml Benzol und 0.2 ml Methanol wurde mit 1.25 g (54 mmol) Natrium in kleinen Stücken 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 2 ml Methanol wurde das erkaltete Gemisch in 100 ml verd. Schwefelsäure eingegossen. Die benzolische Phase wurde abgetrennt und die wäbr. Schicht noch einmal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Nach je dreimaligem Waschen der vereinigten Extrakte mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abziehen des Benzols zurückbleibende Öl zeigte im IR-Spektrum Absorptionen bei 1740, 1720, 1650 und 1600 cm^{-1} . Das Rohprodukt wurde mit 50 ml Wasser und 5 g Bariumhydroxid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 100 ml verd. Salzsäure gegossen und dreimal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Die Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Benzols wurde der Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan heiß extrahiert. Aus den Extrakten wurden 5.5 g (44%) rohes **12** vom Schmp. 97—100°C

erhalten, das noch viermal aus Cyclohexan und einmal aus Petroläther umkristallisiert wurde: Schmp. 101–102°C (Lit.³⁾ 101–102°C).

$C_{18}H_{16}O$ (248.3) Ber. C 87.06 H 6.49 Gef. C 86.85 H 6.46

7. *2,3-cis-Bis(jodmethyl)-1,1-diphenylcyclopropan* (**7**): 11.24 g (20 mmol) **6**¹⁾ wurden mit 8.97 g (60 mmol) wasserfreiem Natriumjodid in 150 ml wasserfreiem Aceton 2.5 h unter kräftigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Das abgeschiedene Natriumtosylat wurde abgesaugt und mit warmem Aceton ausgewaschen. Nach Abziehen des Acetons wurde in Äther aufgenommen, filtriert, die äther. Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt und nach Waschen mit Wasser über $MgSO_4$ getrocknet. Durch Abziehen des Lösungsmittels erhielt man das rohe **7**, das aus Methanol umkristallisiert wurde: 4.5 g (47%), Schmp. 100°C.

IR (KBr): 554 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.30-2.93$ (m, 10H), 6.62–6.82 (m, 4H), 7.58–7.86 (m, 2H).

$C_{17}H_{16}J_2$ (474.1) Ber. C 43.07 H 3.40 J 53.53 Gef. C 43.18 H 3.23 J 53.57

8. *1,1-Diphenyl-2,3-cis-bis(p-tolylsulfonylmethyl)cyclopropan* (**8**): 3.0 g (6.3 mmol) **7** wurden mit 3.21 g (15 mmol) kristallwasserhaltigem Natrium-*p*-toluolsulfinat in 100 ml DMF 1 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde in 300 ml Wasser gegossen und mit 75 g Kochsalz versetzt. Das gummi-artige Rohprodukt wurde fünfmal mit 60 ml Wasser digeriert und aus 20 ml Äthanol/Isopropylalkohol (1:3) umkristallisiert: 1.15 g (34%), Schmp. 208–212°C. Zur Analyse wurde noch zweimal wie oben umkristallisiert: Schmp. 212–214°C.

IR (KBr): 1305 und 1135 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.10-2.93$ (m, 18H), 6.67 bis 7.02 (m, 4H), 7.82–8.00 (m, 2H), 7.55 (s, 6H).

$C_{31}H_{30}S_2O_4$ (530.7) Ber. C 70.14 H 5.71 S 12.08 Gef. C 69.98 H 5.64 S 12.02

9. *2,5-Bis(dimethylaminomethylen)adiponitril* (**14a**): 1.08 g (2 mmol) trockenes Adiponitril wurden mit 0.9 g (5 mmol) Bis(dimethylamino)-*tert*-butoxymethan (**13**)⁹⁾ 2 h auf 160°C erhitzt, wobei der entstehende Alkohol über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert wurde. Das nach dem Abkühlen erstarrte Reaktionsgut wurde mit 3 ml Äthanol digeriert und mit 20 ml Äther gewaschen, wobei 3.5 g (80%) rohes **14a** vom Schmp. 131–134°C zurückblieben. Zur Analyse wurde noch viermal aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 138–140°C.

IR (KBr): 2170, 1635, 1625 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 3.66$ (s, 2H), 6.85 (s, 12H), 7.70 (s, 4H).

$C_{12}H_{18}N_4$ (218.3) Ber. C 66.05 H 8.26 N 25.75 Gef. C 65.88 H 8.58 N 25.80

10. *2,5-Bis(dimethylaminomethylen)-1,6-diphenyl-1,6-hexandion* (**14b**): 1.3 g (5 mmol) trockenes 1,6-Diphenyl-1,6-hexandion (1,4-Dibenzoylbutan)³¹⁾ wurden mit 3.0 g (17 mmol) **13** 15 min auf 100–110°C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit 20 ml Äther gewaschen, wobei 1.85 g (98%) rohes **14b** vom Schmp. 195–198°C zurückblieben. Zur Analyse wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 207–208°C.

IR (KBr): 1625, 1585, 1565 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau \approx 4.0$ (m, 10H), 4.45 (s, 2H), 7.35 (s, 12H), 7.87 (s, 4H).

$C_{24}H_{28}N_2O_2$ (376.5) Ber. C 76.56 H 7.50 N 7.44 Gef. C 76.39 H 7.36 N 7.40

Bicyclo[2.2.1]hepten-Reihe

1. *7,7-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en* (**16**): Eine Lösung von 62 g (0.21 mol) 1,2,3,4-Tetrachlor-7,7-dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en in 180 g (2.4 mol) *tert*-Butylalkohol und

³¹⁾ R. C. Fuson und J. T. Walker, *Org. Syn.*, Coll. Vol. **2**, 169 (1950).

1000 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde mit 120 g (5.2 mol) kleingeschnittenem Natrium 24 h unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Suspension vom zusammengebackenen Natrium dekantiert und mit 5 Liter Eiswasser versetzt. Jeweils 2.5 Liter wurden mit einem weiteren Liter Wasser verdünnt und einmal mit 400 ml und viermal mit jeweils 100 ml Petroläther (40–60°C) oder Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der Extrakte über $MgSO_4$ und Destillation erhielt man 22.2–25.0 g (69–77%) vom Sdp. 77 bis 82°C/25 Torr (Lit.¹²) 70–77°C/30 Torr).

2. *7-syn-Methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en* (**18**): Eine Suspension aus 2.4 g (63 mmol) Lithiumalanat in 500 ml Äther wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und innerhalb von 10 min unter Stickstoff zu einer eiskalten gerührten Lösung von 24 g (0.18 mol) Aluminiumchlorid in 200 ml Äther getropft. Nach 30 min Nachrühren tropfte man eine Lösung von 18.5 g (0.12 mol) **16** in 200 ml Äther zu und kochte noch 20 min unter Rückfluß. Unter Eiskühlung wurde zuerst mit 60 ml Wasser, dann mit 60 ml 15proz. Schwefelsäure versetzt. Die wäbr. Phase wurde noch dreimal mit 150 ml Äther extrahiert, und die vereinigten äther. Lösungen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Äther über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. fraktioniert: 11.2 g (75%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58–60°C/30 Torr. Das Gaschromatogramm (50 m × 0.2 mm-Kapillarsäule mit DC 200, 90°C, 2.8 at Helium) wies das Produkt als eine 9:1-Mischung aus **18** und **21** aus. Reines **18** wurde gaschromatographisch an einer 1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G bei 70°C und 450 ml N_2 /min abgetrennt.

IR (CCl_4): 3080, 2950, 2900, 2850, 1630 cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 4.2$ (m, 2H), 6.7 (m, 1H), 7.0 (s, 3H), 7.3 (m, 2H), 8.4 und 9.1 (m, 4H). Diese Angaben differieren um bis zu 0.2 ppm gegenüber denen von Lit.¹⁶).

$C_8H_{12}O$ (124.2) Ber. C 77.36 H 9.76 Gef. C 77.43 H 9.81

Die beiden Komponenten des Rohproduktes zeigten bei der kombinierten Gaschromatographie/Massenspektrometrie ein identisches Massenspektrum: $m/e = 125, 124, 123, 109, 92$ (Basispeak), 91, 79, 77, 66, 65.

3. *2r-Methoxy-1t,3t-cyclopentandicarbaldehyd-bis(dimethylacetal)* (**22**): In eine Lösung von 3.7 g (30 mmol) **21**¹⁴) in 200 ml Methanol leitete man bei –70°C über 1.2 h einen Ozon/Sauerstoffstrom ein, der 30 mmol Ozon enthielt. Nach Ausblasen des überschüss. Ozons wurde die kalte Lösung mit 6 ml (82 mmol) Dimethylsulfid, 60 ml Orthoameisensäure-trimethylester und einer Lösung von 77 mmol HCl in 7 ml Methanol versetzt. Nach dem Auftauen wurde im Rotationsverdampfer eingengt, mit 30 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und fünfmal mit je 100 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abgezogen, wobei 7.1 g (95%) hellgelbes Öl zurückblieben.

IR (CCl_4): 2950, 2850, 1140, 1100, 1070 cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 5.9$ (d, $J = 7$ Hz, 2H), 6.6 (t, $J = 4$ Hz, 1H), 6.7 (2s, 15H), 7.6–8.7 (komplexe Absorption, 6H). — MS (25 eV): $m/e = 247, 217, 185, 184, 75$ (Basispeak).

$C_{12}H_{24}O_5$ (248.4) Ber. C 58.02 H 9.75 Gef. C 58.08 H 9.73

4. *2r-Methoxy-1c,3c-cyclopentandicarbaldehyd-bis(dimethylacetal)* (**24**): Aus 50 mmol **18** gewann man, wie unter 3. beschrieben, 12.1 g (98%) **24** als farblose Kristalle vom Schmp. 77–78°C.

IR (CCl_4): 2950, 2850, 1200, 1140, 1110, 1060 cm^{-1} . — 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 5.7$ (d, $J = 8$ Hz, 2H), 6.5 (t, $J = 3$ Hz, 1H), 6.7 (s, 3H), 6.8 (s, 6H), 6.9 (s, 6H). — MS (25 eV): $m/e = 247, 217, 185, 75$ (Basispeak).

$C_{12}H_{24}O_5$ (248.4) Ber. C 58.02 H 9.75 Gef. C 58.15 H 9.89

5. *2r-Methoxy-1t,3t-cyclopentandicarbaldehyd* (**23**): 1.2 g (5 mmol) **22**, 400 mg Weinsäure und 60 ml Wasser wurden unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 3 h auf 75°C erhitzt. Nach 40stdg. Extraktion mit Äther wurde der Extrakt mit MgSO₄ getrocknet. Ein NMR-Spektrum mit Benzol als innerem Standard zeigte, daß 80% **23** erhalten worden waren, das laut Gaschromatogramm (1.8 m × 0.3 cm-Säule mit 3% SE 30 auf Chromosorb W, 130°C, 50 ml N₂/min) > 95% einheitlich war. Zur Charakterisierung wurde eine Probe gaschromatographisch (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 100°C, 500 ml N₂/min) abgetrennt. Die Probe zersetzte sich beim Aufbewahren innerhalb weniger Stunden.

IR (CCl₄): 2980, 2850, 2750, 1720, 1110 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 0.4 (d, J = 2 Hz, 2H), 5.8 (t, J = 6 Hz, 1H), 6.7 (s, 3H), 7.2 (m, 2H), 8.1 (m, 4H). — MS (70 eV): m/e = 156, 138, 127, 124, 100, 99, 97, 96, 95, 71 (Basispeak), 67.

6. *2r-Methoxy-1t,3t-cyclopentandicarbonsäure-dimethylester* (**25**): Durch eine Lösung von 1.0 g (4 mmol) **22** in 50 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurde bei Raumtemp. ein Ozon/Sauerstoff-Strom (25 mmol Ozon/h) geleitet, bis die Umsetzung laut Gaschromatogramm vollständig war (1 h). Das überschüss. Ozon wurde mit Stickstoff ausgeblasen. Dann versetzte man die Lösung mit dem gleichen Volumen Chloroform und wusch nacheinander mit jeweils 25 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-, Kaliumjodid-, Natriumthiosulfat-Lösung und zweimal mit Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abgezogen: 780 mg (90%) farbloses **25**, das laut Gaschromatogramm (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 150°C, 470 ml N₂/min) > 95% einheitlich war. Eine gaschromatographisch gereinigte Probe zersetzte sich schon beim Stehenlassen über Nacht, worin die Ursache für die Abweichung bei der Elementaranalyse zu suchen ist.

IR (CCl₄): 1745, 1440, 1280, 1260, 1220, 1200, 1170, 1100 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.8 (t, J = 6 Hz, 1H), 6.4 (s, 6H), 6.7 (s, 3H), 7.3 (m, 2H), 8.1 (m, 4H). — MS (35 eV): m/e = 216, 201, 186, 185, 184, 156, 130 (Basispeak).

C₁₀H₁₆O₅ (216.3) Ber. C 55.55 H 7.46 Gef. C 54.70, 54.64 H 7.70, 7.26

Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Reihe

8,8-Dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**26**)²² wurde, wie für **16** beschrieben, aus 1,5,6,7-Tetrachlor-8,8-dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en in Ausbeuten über 80% erhalten.

1. *8-syn-Methoxy-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en* (**28**): 20 g (0.12 mol) **26** wurden, wie für **18** beschrieben, reduziert, wobei 11.3–13.5 g (69–83%) einer Flüssigkeit vom Sdp. 60 bis 63°C/13–14 Torr erhalten wurden. Sie bestand laut Gaschromatogramm (50 m × 0.2 mm-Kapillarsäule mit Ucon LB 550 X, 105°C, 2.8 at Helium) aus 2 Komponenten im Verhältnis 20:1. Bei der kombinierten Gaschromatographie- (50 m × 0.2 mm-Kapillarsäule mit DC 200, 90°C, 2.8 at Helium)/Massenspektrometrie (70 eV) zeigten die beiden Komponenten der Flüssigkeit ein identisches Massenspektrum. Zur Analyse wurde die Hauptkomponente **28** gaschromatographisch (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 70°C, 450 ml N₂/min) abgetrennt.

IR (Film): 3050, 3000, 2900, 2850, 1360, 1240, 1200, 1120 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 4.5 (t, J = 2 Hz, 2H), 6.6 (m, 1H), 6.8 (s, 3H), 7.3 (m, 2H), 8.7 (m, 2H), 9.4 (m, 2H). — MS (70 eV): m/e = 136, 135, 121, 104, 91 (Basispeak), 77, 65, 45.

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 O 11.75 Gef. C 79.57 H 9.08 O 11.49

2. *3-exo-Methoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-endo-4-endo-dimethanol* (**32**): Eine Lösung von 3.4 g (25 mmol) **28** in 200 ml Methanol wurde bei –70°C ozonisiert. Nach Ausblasen des überschüss. Ozons wurde bei 0°C portionsweise mit 1.25 g (32 mmol) Natriumtetrahydrido-

boranat so versetzt, daß die Temp. nicht über 10°C anstieg. Nach weiteren 30 min wurde mit 30 ml Wasser versetzt, i. Vak. auf 50 ml eingeengt und nach Sättigen mit Kaliumcarbonat siebenmal mit jeweils 50 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 4.1 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 87–90°C. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzol und aus Essigester umkristallisiert: Schmp. 91.5–92°C.

IR (KBr): 3370–3300, 3040, 2920, 2880, 1190, 1115, 1085, 1075, 1035, 1010, 835 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.3 (m, 4H), 6.7 (s, 3H), 7.1 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.6 (m, 2H), 8.1 (s, 2 OH), 8.7 (m, 2H), 9.7 (m, 2H).

C₉H₁₆O₃ (172.3) Ber. C 62.78 H 9.37 Gef. C 62.84 H 9.48

3. *3-exo-Methoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-endo-4-endo-dicarbonsäure* (34): Die durch Hydrolyse von 8.0 g (31 mmol) **29** gewonnene²⁰⁾ wäßr. Lösung des Dialdehyds **33** wurde bei 10 bis 15°C langsam in eine neutral gewaschene Suspension von frisch vorbereitetem Silberoxid (18 g Silbernitrat in 36 ml Wasser, 8.2 g Natriumhydroxid in 36 ml Wasser) eingerührt. Unter starkem Rühren tropfte man dann bei 10–15°C innerhalb von 20 min 2 N NaOH zu, bis der pH-Wert von 12–14 erreicht war. Nach weiteren 10 min Rühren wurde mit Salpetersäure bis pH 1 angesäuert und mit Äther 50 h kontinuierlich extrahiert. Aus den über MgSO₄ getrockneten Ätherextrakten gewann man 5.8 g (93%) **34** vom Schmp. 157–169°C. Zur Analyse wurde eine Probe dreimal in Äther heiß gelöst und durch Einengen kristallisiert: Schmp. 177–179°C.

IR (KBr): 3000, 1700, 1440, 1270, 1195, 1125, 1115 cm⁻¹. — ¹H-NMR (D₂O): τ = 6.10 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 6.8 (s, 3H), 7.0 (m, 2H), 8.4 (m, 2H), 9.6 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/e* = 200, 182, 168, 154, 137, 115 (Basispeak), 109, 83, 79, 73.

C₉H₁₂O₅ (200.2) Ber. C 54.05 H 6.06 Gef. C 54.11 H 6.03

4. *3-exo-Methoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-endo-4-endo-dicarbonsäure-dimethylester* (31)

a) 2.5 g (13 mmol) **34** wurden, wie für **11** beschrieben, verestert. Durch Destillation erhielt man 1.9 g (66%), Sdp. 102°C/0.05 Torr.

IR (CCl₄): 1750, 1440, 1360, 1320, 1240, 1200, 1170, 1120 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.92 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 6.34 (s, 6H), 6.80 (s, 3H), 7.09 (m, 2H), 8.55 (m, 2H), 9.54 (m, 2H).

C₁₁H₁₆O₅ (228.3) Ber. C 57.88 H 7.08 Gef. C 58.00 H 6.92

b) 2.6 g (10 mmol) **29** wurden, wie für **25** beschrieben, mit Ozon oxidiert, wobei 1.7 g (72%) **31** vom Sdp. 115°C/0.1 Torr isoliert wurden.

5. *4-endo-(Dimethoxymethyl)-3-exo-methoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-endo-carbonsäure-methylester* (30): Bei einem wie unter 4b) beschriebenen Ansatz wurde nur 90 min Ozon eingeleitet. Das Gaschromatogramm (1.8 m × 0.3 cm-Säule mit 3% SE 30 auf Chromosorb W, 130°C, 50 ml N₂/min) zeigte die Anwesenheit von 21% **29**, 21% **31** und 58% **30**. Durch Gaschromatographie (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 150°C, 480 ml N₂/min) konnte eine Probe bis zu 90% an **30** angereichert werden.

IR (CCl₄): 2980, 2850, 1745, 1440, 1170, 1150, 1120, 1070 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.8 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 6.4 (s, 3H), 6.7 (s, 3H), 6.8 (s, 3H), 6.9 (s, 3H), 6.6 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 7.2 (m, 1H), 7.6 (m, 1H), 8.6 (m, 2H), 9.7 (m, 2H).

Fragmentierung bei der acetalisierenden Ozonolyse

1. *2-(Dimethoxymethyl)-2-[2c-(methoxycarbonylmethyl)-1r-cyclopropyl]essigsäure-methylester* (39): 8.3 g (50 mmol) **26** wurden, wie bei der Darstellung von **22** beschrieben, ozonisiert und

aufgearbeitet. Dabei blieben 10.6 g (81 %) **39** vom Sdp. 102.5–103°C/0.05 Torr zurück. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5 % SE 30 auf Chromosorb G, 160°C, 480 ml N₂/min).

IR (CCl₄): 3050, 3000, 1750, 1450, 1330, 1260, 1200, 1170, 1080, 1070, 1040, 1000 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.5 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.4 (2s, 6H), 6.6 (s, 3H), 6.7 (s, 3H), 7.3–8.3 (m, 3H), 8.5–9.5 (m, 3H), 10.0 (m, 1H). — MS (25 eV): m/e = 229, 213, 197, 185, 169, 75 (Basispeak).

C₁₂H₂₀O₆ (260.3) Ber. C 55.35 H 7.76 Gef. C 55.51 H 7.72

2. 3,3-Dimethoxybicyclo[3.1.0]hexan-2-endo-4-endo-dimethanol (**38**): 4.1 g (25 mmol) **26** wurden, wie bei der Darstellung von **32** beschrieben, ozonisiert. Der Ansatz wurde mit Natriumborhydrid reduziert: 4.5 g (89 %), Schmp. 81–85°C. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzol umkristallisiert: Schmp. 89–90°C.

IR (KBr): 3330, 1150, 1125, 1030–1050, 825 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.3 (m, 4H), 6.8 (s, 6H), 7.4 (m, 2H), 7.9 (s, 2 OH), 8.7 (m, 2H), 9.6 (m, 2H).

C₁₀H₁₈O₄ (202.3) Ber. C 59.37 H 8.99 Gef. C 59.20 H 9.13

3. 2-(Dimethoxymethyl)adipinsäure-methylester (**41**): Eine Lösung von 3.9 g (25 mmol) **16** wurde, wie bei der Darstellung von **39** beschrieben, umgesetzt: 5.8 g (93 %), Sdp. 91°C/0.15 Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (1.6 m × 2.5 cm-Säule mit 5 % SE 30 auf Chromosorb G, 160°C, 480 ml N₂/min).

IR (Film): 2970, 2850, 1750, 1450, 1370, 1260, 1210, 1180, 1130, 1100, 1070, 990 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.7 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.5 (2s, 6H), 6.8 (2s, 6H), 7.3–8.1 (komplexe Absorption, 3H), 8.5 (m, 4H). — MS (25 eV): m/e = 247, 233, 217, 201, 185, 169, 142, 75 (Basispeak).

C₁₁H₂₀O₆ (248.3) Ber. C 53.20 H 8.14 Gef. C 53.00 H 8.04

[340/74]