

## Stereospezifische Synthese von *cis*-/*trans*-substituierten 1-Alkenylcyclopentanen und -cyclopenten

Wilhelm Boland und Lothar Jaenicke\*

Institut für Biochemie der Universität Köln,  
An der Bottmühle 2, D-5000 Köln 1

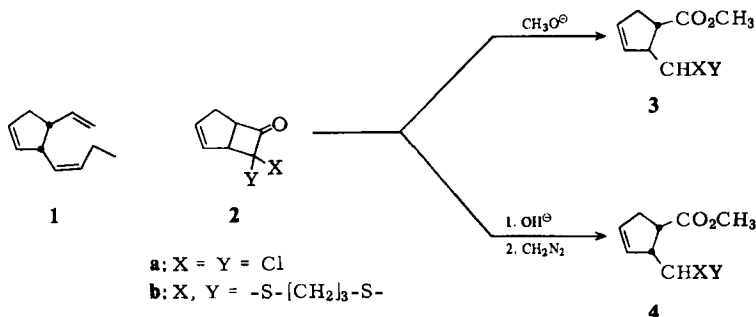
Eingegangen am 9. August 1976

Eine Synthese von *cis*-/*trans*-substituierten 1-Alkenylcyclopentanen (11/11 a, 12/12 a, 13/13 a) und -cyclopenten (17/17 a) durch stereospezifische Ringöffnung von 2,2-Dibromcyclobutanonen (7, 5) wird beschrieben. Das geminale Dibromid als funktionelle Gruppe in 8/8 a, 6/6 a gestattet selektive Reaktionen, die zum gezielten Aufbau von 1,2-disubstituierten Fünfringsystemen präparativ genutzt werden können.

### Stereospecific Synthesis of *cis*-/*trans*-Substituted 1-Alkenylcyclopentanes and -cyclopentenes

Synthesis of *cis*-/*trans*-substituted 1-alkenylcyclopentanes (11/11 a, 12/12 a, 13/13 a) and -cyclopentenes (17/17 a) via stereospecific ring-opening of 2,2-dibromocyclobutanones (7, 5) is described. The geminal dibromide as a functional group in the compounds 8/8 a, 6/6 a allows selective reactions, which can be used for the aimed synthesis of 1,2-disubstituted five-membered ring systems.

Im Verlaufe unserer synthetischen Arbeiten an dem Phäophyceen-Sexuallockstoff Multifiden (1)<sup>1)</sup>, dessen Struktur als *cis*-3-(*cis*-1-Butenyl)-4-vinyl-1-cyclopenten durch Spektroskopie<sup>1)</sup> und Synthese<sup>2)</sup> ermittelt wurde, mußten wir feststellen, daß es nur wenige generelle Methoden zum gezielten Aufbau von 1,2-*cis*-disubstituierten Fünfringsystemen gibt. Im Gegensatz hierzu finden sich in der Literatur zahlreiche Verfahren, die dem Aufbau von *trans*-disubstituierten Cyclopentanen dienen<sup>3)</sup>, wobei die Prostaglandin-Synthesen viel zu ihrer Entwicklung beigetragen haben.



<sup>1)</sup> L. Jaenicke, D. G. Müller und R. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3324 (1974).

<sup>2)</sup> L. Jaenicke und W. Boland, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1135.

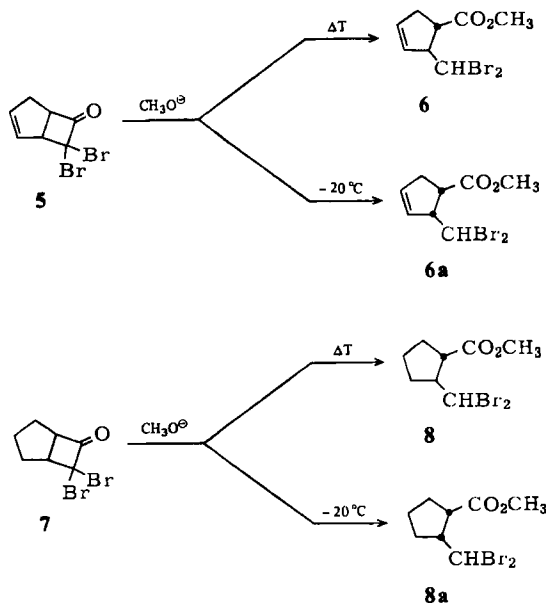
<sup>3)</sup> W. Bartmann, Angew. Chem. **87**, 143 (1975), und dort zitierte Lit.; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 337 (1975).

Unser besonderes Interesse richtete sich daher auf eine von Ghosez et al.<sup>4)</sup> vor einiger Zeit publizierte Methode, nach welcher Dihalogenketen- und Bis(alkylthio)keten-Addukte des Cyclopentadiens stereospezifisch *cis* bzw. *trans* geöffnet werden können.

Behandelt man nämlich das (Trimethylendithio)keten-Addukt **2b** mit Natriummethylat als Base in siedendem Methanol, so erhält man den reinen *trans*-Ester **3**, während bei einer Ringöffnung mit OH<sup>⊖</sup> als Nucleophil, gefolgt von Veresterung der entstehenden Säure mit Diazomethan, der reine *cis*-Ester **4** erhalten wird.

Dieses elegante und außerordentlich variable Verfahren konnte von uns mit Erfolg auf die entsprechenden 2,2-Dibromcyclobutanone aus Cyclopentadien und Cyclopenten übertragen werden, wobei ihre leichte Zugänglichkeit einen großen Vorteil bietet.

Ausgehend von dem bekannten 7,7-Dibrombicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**5**)<sup>5)</sup>, gelangt man durch Behandlung mit Natriummethylat in siedendem Methanol zu dem isomerenreinen *trans*-Dibromester **6**. Im Gegensatz hierzu bleibt die *cis*-oide Konfiguration des Ausgangsproduktes bestehen, wenn die Ringöffnung bei -20°C mit katalytischen Mengen Natriummethylat vorgenommen wird. Erhalten wird der reine *cis*-Dibromester **6a**. Eindeutige Resultate können jedoch nur dann erwartet werden, wenn man bestimmte Bedingungen einhält. So ist darauf zu achten, daß die Reaktion nur mit katalytischen Mengen Base ausgeführt wird, da größere Mengen an Natriummethylat durch Angriff auf das geminale Dibromid zu starken Ausbeuteverlusten führen. Besonders gilt dies im Falle **6a**, wo durch Base starke Isomerisierung zum *trans*-Ester **6** verursacht werden kann.



Das vorstehend beschriebene Verfahren läßt sich auch auf das Additionsprodukt **7** von Dibromketen und Cyclopenten übertragen, wobei man die gesättigten Dibromester

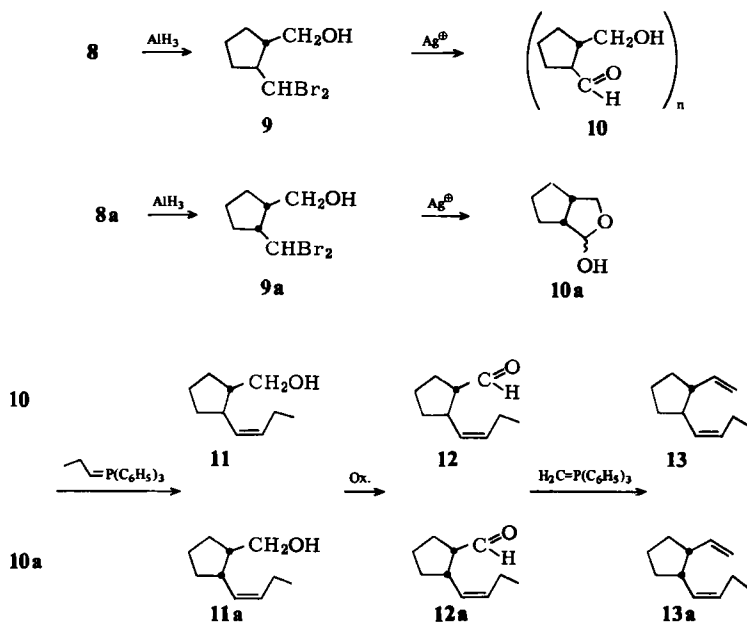
<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde und P. Mollet, *Tetrahedron* **27**, 615 (1971). — <sup>4b)</sup> E. Cossement, R. Binamé und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 997.

<sup>5)</sup> W. T. Brady, *J. Org. Chem.* **31**, 2676 (1967).

**8** und **8a** erhält. Sollen diese in größeren Mengen dargestellt werden, so ist eine katalytische Hydrierung von **6** oder **6a** vorzuziehen, da letztere in wesentlich besseren Ausbeuten zugänglich sind. Es ist jedoch festzustellen, daß die Ringöffnung der ungesättigten Verbindung **5** deutlich leichter verläuft. Für dieses Verhalten dürfte die, durch die Doppelbindung hervorgerufene, stärkere Ringspannung des Cyclopentens verantwortlich sein, welche eine zusätzliche Triebkraft in Richtung der ringoffenen Produkte bedingt.

In den sterisch reinen Verbindungen **6** und **6a**, sowie **8** und **8a** standen uns Ausgangsprodukte zur Verfügung, welche wir zur Synthese von Homologen und Strukturverwandten des Lockstoffs Multifiden (**1**) heranziehen konnten, um mit ihnen Studien zur Spezifität des pflanzlichen Rezeptorsystems zu betreiben.

Hierzu mußten die Moleküle zunächst in eine Form umgewandelt werden, welche eine Verlängerung der Seitenketten durch eine Wittig-Reaktion zuließ. Da ein geminales Dibromid eine maskierte Aldehydfunktion darstellt, ergab sich folgender recht einfacher Reaktionsverlauf:



Durch Reduktion der Estergruppen von **8** und **8a** mit Aluminiumhydrid gelangt man zu den isomeren Alkoholen **9** und **9a**, ohne daß ein Angriff auf das geminale Dibromid stattfindet. Führt man die gleiche Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid durch, isoliert man in der Tat ein Produktgemisch, welches enthalogenierte Verbindungen enthält. Auch durch inverse Zugabe des Reduktionsmittels bei  $0^\circ\text{C}$  lassen sich Nebenreaktionen nicht vermeiden. Reaktion des Alkohols **9a** mit Silbernitrat in wäßrigem Tetrahydrofuran ergibt das Hemiacetal **10a**, welches einer Wittig-Reaktion unmittelbar zugänglich ist<sup>6)</sup>. Im Falle des *trans*-Isomeren **9** kann zwar in gleicher Weise enthalogeniert werden, doch setzt sich die

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> P. A. Grieco, J. Org. Chem. 37, 2363 (1972). — <sup>6b)</sup> F. J. Marnier und L. Jaenicke, Chem. Ber. 108, 2202 (1975).

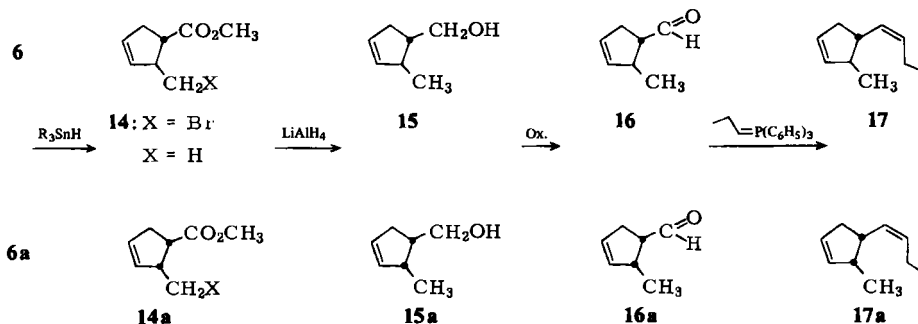
entstehende Hydroxycarbonylverbindung **10** sehr schnell zu einem Aldehydpolymeren<sup>7)</sup> um, das vermutlich teilweise als cyclisches Dimeres vorliegt und keinerlei Carbonylaktivität aufweist. Allerdings läßt sich **10** durch längeres Erhitzen in *feuchtem* Benzol weitgehend in seine Monomeren spalten, so daß eine Kettenverlängerung durch Wittig-Reaktion möglich wird. Allerdings tritt geringe Isomerisierung zu **10a** ein, die durch Enolisierung und anschließende Cyclisierung zum stabilen Hemiacetal **10a** erklärt werden kann.

Die hier beschriebene Reaktionssequenz stellt somit auch eine interessante Alternative zu Prostaglandin-Synthesen dar, wenn die Ketenaddition an einem geeigneten Vertreter ausgeführt wird.

Um zu Homologen des Lockstoffs Multifiden (**1**) zu gelangen, ließen wir **10** und **10a** mit dem Ylid von Triphenylpropylphosphonium-bromid unter „salzfreien“ Bedingungen<sup>8)</sup> reagieren. Hierbei gelingt die Einführung der Butenylseitenkette in einer sterischen Reinheit von über 97% *cis*. Erhalten werden die Alkohole **11** und **11a**. Beide können durch Pyridinium-chlorochromat<sup>9)</sup> zu den Aldehyden **12** und **12a** oxidiert werden, welche durch erneute Wittig-Reaktion mit Methylentriphenylphosphoran die gesättigten Homologen **13** und **13a** des Lockstoffs ergeben.

Behandelt man **6** oder **6a** mit zwei Äquivalenten Tri-*n*-butylzinnhydrid<sup>10)</sup>, gelangt man zu den halogenfreien 2-Methyl-3-cyclopenten-1-carbonsäureestern **14** (X = H) und **14a**, welche von uns zur Synthese von Strukturverwandten des Lockstoffs **1** herangezogen wurden. Umsetzung von **6** mit nur einem Äquivalent des Reduktionsmittels führt zu dem entsprechenden Monobromid **14** (X = Br). Hierdurch läßt sich die Anwendungsbreite der beschriebenen Methode gut demonstrieren, da sie, im Gegensatz zu Trimethylen-dithioverbindungen, Wechsel in der Oxidationsstufe beider Seitenketten gestattet.

Durch Reduktion der Ester **14** und **14a** mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether erhält man die Alkohole **15** und **15a**, die nach Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat<sup>9)</sup>, gefolgt von Wittig-Reaktion mit Triphenylpropylidenphosphoran die olefinischen Kohlenwasserstoffe **17** und **17a** ergeben.



<sup>7)</sup> Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/1, S. 428, Thieme, Stuttgart 1954, und dort zitierte Literatur.

<sup>8)</sup> M. Schlosser, *Angew. Chem.* **80**, 637 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 650 (1968).

<sup>9)</sup> E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

<sup>10)</sup> B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz und J. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2218 (1975).

Die vorstehend beschriebene Methode erlaubt eine regiospezifische und stereospezifische Umwandlung von aktivierten Olefinen in bifunktionelle Carbonylverbindungen, wobei ein geminales Dibromid chemische Transformationen zuläßt, welche mit geminalen Dithianen oder Dichloriden nicht oder nur unter drastischen Bedingungen erreicht werden können.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie Frau *Chr. Langen* für ihre tatkräftige Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Die angegebenen Siedepunkte sind nicht korrigiert. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM-390 90 MHz NMR-Spectrometer. — Massenspektren: GC/MS Spectrometer Finnigan 3200. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 337 Infrarotspektrometer. — Die analytische Gaschromatographie wurde an einem Research-Gaschromatographen 5750 G der Firma Hewlett-Packard (FID, Glaskapillarsäulen  $1.5\text{ m} \times 3\text{ mm}$ ), die präparative Gaschromatographie an einem Wilkens Aerograph 1520 (WLD, Stahlsäulen  $2\text{ m} \times 4\text{ mm}$ ) ausgeführt. Verwendete Trennphase: 15% SE 30 auf Chromosorb W 80–100 mesh. — Zur präparativen Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel PF<sub>254</sub> + <sub>366</sub> mit Fluoreszenzindikator der Fa. Merck AG, Darmstadt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, Kronach.

*7,7-Dibrombicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (5)<sup>5)</sup>*: Eine Lösung von 80.0 g (0.34 mol) Dibromacetylchlorid und 66.0 g (1 mol) Cyclopentadien in 400 ml absol. Ether wird unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Im Verlaufe von 45 min tropft man 40.4 g (0.4 mol) Triethylamin, gelöst in 100 ml absol. Ether, zur siedenden Lösung, wobei sofort ein Niederschlag von Triethylammonium-chlorid ausfällt. Nach Beendigung der Zugabe läßt man 1 h bei Raumtemp. rühren und setzt dann 150 ml Wasser zu. Sobald sich der Niederschlag gelöst hat, trennt man die Phasen, wäscht mit verd. Salzsäure und neutralisiert durch Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Einengen i. Vak. wird i. Vak. destilliert. Sdp.  $98-100^\circ\text{C}/2.0\text{ Torr}$ , Ausb. 70.4 g (77.8%).

*trans-2-Dibrommethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (6)*: Zu einer siedenden Lösung von 30.0 g (0.11 mol) **5** in 100 ml Methanol tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.2 g (0.022 mol) Natriummethylat in 50 ml absol. Methanol, während man den Fortgang der Reaktion gaschromatographisch verfolgt. Sobald die Ringöffnung vollständig ist, stoppt man die Basenzugabe und hält weitere 4 h unter Rückfluß. Man läßt abkühlen und neutralisiert durch Zugabe von 1 Äquiv. konz. Salzsäure. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in Ether aufgenommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Man trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert i. Vak. Sdp.  $105-107^\circ\text{C}/1.7\text{ Torr}$ , Ausb. 24.5 g (74.7%),  $n_{\text{D}}^{17.5} = 1.5384$ .

MS (80 eV):  $m/e = 298$  (9.6%,  $\text{M}^{\oplus}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.40-3.50$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und *tert*-CH), 3.72 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.75–4.00 (m, *tert*-CH), 5.85–6.20 (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 6.30 ppm (d,  $\text{CHBr}_2$ ,  $J = 7\text{ Hz}$ ). — IR (KBr, Film): 3070 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3010 (CH), 2960 (CH), 2860 (CH), 1745 ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $720\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$  (298.0) Ber. C 32.22 H 3.36 Gef. C 32.34 H 3.39

*cis-2-Dibrommethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (6a)*: 30.0 g (0.11 mol) **5** löst man in 100 ml absol. Methanol und kühlt auf  $-20^\circ\text{C}$ . Unter Rühren wird eine Lösung von 1.2 g (0.022 mol) Natriummethylat in 50 ml absol. Methanol eingetropft, wobei die Innentemp.  $-15^\circ\text{C}$  nicht übersteigen soll. Ist die Reaktion beendet (gaschromatographische Kontrolle), neutralisiert

man mit 1 Äquiv. konz. Salzsäure und läßt auf Raumtemp. kommen. Weitere Aufarbeitung wie bei 6 beschrieben. Sdp. 110–111 °C/1.6 Torr, Ausb. 26.5 g (80.8%),  $n_D^{23} = 1.5392$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.40\text{--}3.30$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und *tert*-CH), 3.71 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.90–4.00 (m, *tert*-CH), 5.60–6.10 (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 5.92 ppm (d,  $\text{CHBr}_2$ ,  $J = 7$  Hz). – IR (KBr, Film): 3070 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3010 (CH), 2955 (CH), 2870 (CH), 1745 (C=O), 720 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 670  $\text{cm}^{-1}$  (CBr).

*7,7-Dibrombicyclo[3.2.0]heptan-6-on* (7): Zu einer siedenden Lösung von 80.4 g (0.34 mol) Dibromacetylchlorid in 300 ml Cyclopenten tropft man unter gutem Rühren und Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 36.0 g (0.36 mol) Triethylamin in 100 ml Cyclopenten und läßt nach der Zugabe 2 h bei Raumtemp. rühren. Das ausgefallene Triethylammonium-chlorid wird abgentscht und die organische Phase mit verd. Salzsäure extrahiert. Man neutralisiert durch Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Cyclopenten wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 97 °C/1.6 Torr, Ausb. 40.0 g (44.2%),  $n_D^{27.5} = 1.5562$ .

MS (80 eV):  $m/e = 268$  (3.0%,  $\text{M}^\ominus$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.40\text{--}2.40$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring), 3.55 (t, *tert*-CH), 4.10 ppm (t, *tert*-CH). – IR (KBr, Film): 2960 (CH), 2935 (CH), 2870 (CH), 1805 (C=O), 640  $\text{cm}^{-1}$  (CBr).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$  (268.0) Ber. C 31.38 H 3.01 Gef. C 31.31 H 2.97

*trans-2-Dibrommethyl-1-cyclopentancarbonsäure-methylester* (8): Zu einer siedenden Lösung von 16.0 g (0.06 mol) 7 in 100 ml Methanol tropft man eine Lösung von 2.2 g (0.04 mol) Natriummethylat in 50 ml absol. Methanol und kocht über Nacht unter Rückfluß. Durch Zugabe von 1 Äquiv. konz. Salzsäure wird neutralisiert und das Methanol i. Vak. entfernt. Weitere Aufarbeitung wie bei 6 beschrieben. Sdp. 103–105 °C/1.7 Torr, Ausb. 9.4 g (55.6%),  $n_D^{28} = 1.5192$ .

MS (80 eV):  $m/e = 300$  (1%,  $\text{M}^\ominus$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.60\text{--}2.30$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring), 2.50 bis 3.20 (m, *tert*-CH), 3.66 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.02 ppm (d,  $\text{CHBr}_2$ ,  $J = 11$  Hz). – IR (KBr, Film): 3020 (CH), 2970 (CH), 2950 (CH), 2870 (CH), 1740 (C=O), 1205 (C–O), 1170 (C–O), 680  $\text{cm}^{-1}$  (CBr).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$  (300.0) Ber. C 32.03 H 4.03 Gef. C 32.11 H 4.07

*cis-2-Dibrommethyl-1-cyclopentancarbonsäure-methylester* (8a): 20.0 g (0.08 mol) 7 löst man in 100 ml absol. Methanol und kühlt auf –20 °C. Unter Rühren wird eine Lösung von 3.24 g (0.06 mol) Natriummethylat in 50 ml absol. Methanol zugetropft und der Fortgang der Reaktion gaschromatographisch verfolgt. Nach ihrer Beendigung wird die Basenzugabe sofort gestoppt und mit konz. Salzsäure neutralisiert. Weitere Aufspaltung wie bei 6 beschrieben. Sdp. 101–102 °C/1.1 Torr, Ausb. 15.0 g (62.5%),  $n_D^{21} = 1.5225$ .

MS (80 eV):  $m/e = 300$  (1.2%,  $\text{M}^\ominus$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.60\text{--}2.30$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring), 2.60 bis 3.20 (m, *tert*-CH), 3.67 (s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 6.03 ppm (d,  $\text{CHBr}_2$ ,  $J = 11$  Hz). – IR (KBr, Film): 3020 (CH), 2980 (CH), 2960 (CH), 2885 (CH), 1740 (C=O), 1208 (C–O), 1170 (C–O), 680  $\text{cm}^{-1}$  (CBr).

*Katalytische Hydrierung von 6 und 6a*: 29.8 g (0.1 mol) 6 oder 6a löst man in 150 ml Methanol und fügt 300 mg Platin/Aktivkohle (10% Platin auf Aktivkohle, Fa. Merck, Darmstadt) hinzu. Anschließend leitet man unter Rühren Wasserstoff ein, bis die Reaktion beendet ist. Der Fortgang der Hydrierung kann leicht IR-spektroskopisch verfolgt werden, da 6 und 6a eine starke Absorption der Doppelbindung bei 720  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und i. Vak. destilliert. Ausb. 25.3 g (84.3%) 8 bzw. 8a. Daten siehe unter 8 und 8a.

*trans-2-Dibrommethyl-1-cyclopentanmethanol* (9): Zur Lösung von 1.9 g (0.05 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 80 ml absol. Ether gibt man unter Eiskühlung 2.22 g (0.016 mol) in 30 ml Ether gelöstes  $\text{AlCl}_3$  und läßt 30 min bei 0 °C rühren. In die so vorbereitete Lösung von Aluminiumhydrid tropft man, ebenfalls unter Eiskühlung, eine ether. Lösung von 15.0 g (0.05 mol) 8. Nach der Zugabe läßt man noch 30 min reagieren und hydrolysiert dann (Eiskühlung) mit kalter 20proz. Schwefelsäure. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen

Extrakte mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. bei  $20^\circ\text{C}$  Badtemp. Erhalten werden 12.1 g (88.7%) einer wasserklaren, viskosen Flüssigkeit, die sich oberhalb von Raumtemp. zu zersetzen beginnt. Eine reine Probe kann durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Ether/Petrolether (20:80) gewonnen werden.  $n_D^{20} = 1.5421$ .

MS (80 eV) (als Acetat):  $m/e = 314$  ( $\text{M}^{\oplus}$ , sehr schwach). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.33 - 2.20$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und *tert*-CH), 2.20–2.60 (m, *tert*-CH), 2.68 (s, OH, breit), 3.60 (d von AB-System,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.01 ppm (d,  $\text{CHBr}_2$ ,  $J = 7$  Hz). — IR (KBr, Film): 3350 (OH, breit), 2960 (CH), 2880 (CH),  $675\text{ cm}^{-1}$  (CBr).

Acetat von **9**:  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$  (314.0) Ber. C 34.42 H 4.50 Gef. C 35.01 H 4.46

*cis*-2-Dibrommethyl-1-cyclopentanmethanol (**9a**): Darstellung wie bei **9** beschrieben. Ausb. 12.6 g (92.6%),  $n_D^{22.5} = 1.5525$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.45 - 2.58$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und *tert*-CH), 2.88 (q, *tert*-CH), 3.22 (s, OH, breit), 3.63 (d von AB-System,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.88 ppm (d,  $\text{CHBr}_2$ ,  $J = 9$  Hz). — IR (KBr, Film): 3340 (OH, breit), 2960 (CH), 2885 (CH), 695 (CBr),  $680\text{ cm}^{-1}$  (CBr).

*trans*-2-Hydroxymethyl-1-cyclopentancarbaldehyd und sein Polymeres (**10**): 8.0 g (0.03 mol) **9** werden in 50 ml Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 12.0 g (0.07 mol)  $\text{AgNO}_3$  in 20 ml dest. Wasser auf einmal zugegeben, wobei sofort ein gelber Niederschlag von  $\text{AgBr}$  ausfällt. Man läßt 30 min rühren, kühlt ab und setzt gesättigte  $\text{NaCl}$ -Lösung hinzu, um überschüssiges  $\text{Ag}^{\oplus}$  auszufällen. Durch Einrühren von festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert man die entstandene Säure, filtriert den Niederschlag ab und extrahiert die wäbr. Lösung gründlich mit Ether. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Erhalten werden 3.2 g (83.0%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. Eine reine Probe kann durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Ether/Petrolether (20:80) gewonnen werden. **10** entspricht in seinem chemischen und spektroskopischen Verhalten einem Aldehydpolymeren<sup>7)</sup>, es zeigt keinerlei Carbonylaktivität.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.05 - 2.22$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und *tert*-CH), 2.28–2.95 (m, *tert*-CH), 3.52 und 4.12 (d, von AB-System,  $\text{CH}_2 - \text{O}$ ), 5.13 ppm (s,  $\text{CHOH}$ ). — IR (KBr, Film): 3390 (OH, stark), 2960 (CH), 2880 (CH), 1730 (C=O, extrem schwach),  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  (C—O, stark).

Hemiacetal von *cis*-2-Hydroxymethyl-1-cyclopentancarbaldehyd (**10a**): 8.0 g (0.03 mol) **9a** löst man in 50 ml Tetrahydrofuran und gibt unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 12.0 g (0.07 mol)  $\text{AgNO}_3$  in 20 ml dest. Wasser hinzu. Man läßt 30 min rühren, fällt überschüssiges  $\text{AgNO}_3$  mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung und neutralisiert die entstandene Säure durch Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$ . Der  $\text{AgBr}$ -Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung mit Ether sorgfältig extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ausb. 3.7 g (96.4%),  $n_D^{21} = 1.4762$ .

MS (80 eV):  $m/e = 110$  (50%,  $\text{M}^{\oplus} - \text{H}_2\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.20 - 2.19$  (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und *tert*-CH), 2.30–2.91 (m, *tert*-CH), 3.55 und 4.17 (d von AB-System,  $\text{CH}_2 - \text{O}$ ), 5.18 ppm (s,  $\text{CHOH}$ ). — IR (KBr, Film): 3380 (OH, breit), 2960 (CH), 2880 (CH), 1725 (C=O, sehr schwach),  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  (C—O, stark).

Methylether von **10a**:  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.61 H 9.89

*trans*-2-(*cis*-1-Butenyl)-1-cyclopentanmethanol (**11**): Zu einer Lösung von 3.0 g (0.023 mol) des polymeren Aldehyds **10** (frisch dargestellt) in 50 ml absol. Benzol gibt man einige Tropfen Wasser und erhitzt zum Sieden. Nach 30 min Rühren ist der Aldehyd zum Teil in das Monomere gespalten. Anschließend leitet man Stickstoff als Schutzgas ein und tropft während 1 h ca. 3 Äquiv. Triphenylpropylidylphosphoran (dargestellt aus Triphenylpropylphosphonium-bromid und Natriumamid als Base) zur siedenden Lösung. Zur Vervollständigung der Umsetzung läßt man über Nacht unter Rückfluß kochen. Nach dem Abkühlen fügt man 100 ml Wasser hinzu, trennt die

Phasen und extrahiert die wäßr. Lösung mit Ether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in Petrolether auf, wobei ein großer Teil des gebildeten Triphenylphosphinoxids ausfällt. Die klare Lösung engt man i. Vak. ein und destilliert i. Vak., Sdp. 69–71°C/1.1 Torr, Ausb. 1.8 g (50.8%),  $n_D^{25} = 1.4772$ .

MS (80 eV):  $m/e = 154$  (13.8%,  $M^{\oplus}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.95$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.15–2.18 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  und *tert*-CH), 2.20–2.70 (m, *tert*-CH), 3.48 (d von AB-System,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.80 (s, OH), 5.02–5.50 ppm (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). – IR (KBr, Film): 3350 (OH, stark), 3005 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2870 (CH), 1650 (C=C), 1120–1020 (C–O), 730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.83 H 11.89

*cis*-2-(*cis*-1-Butenyl)-1-cyclopentanmethanol (**11 a**): 3.0 g (0.023 mol) **10 a** löst man in 50 ml absol. Benzol und tropft unter Stickstoffatmosphäre einen zweimolaren Überschuß an Triphenylpropylenphosphoran hinzu. Nach 2 h Rühren hydrolysiert man durch Zugabe von Wasser und arbeitet, wie für **11** beschrieben, auf. Sdp. 73–75°C/1.2 Torr, Ausb. 2.1 g (59.3%),  $n_D^{21.5} = 1.4817$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.98$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.15–2.60 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  und *tert*-CH), 2.70–3.10 (m, *tert*-CH), 2.86 (s, OH), 3.47 (d von AB-System,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.05–5.60 ppm (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). – IR (KBr, Film): 3330 (OH, breit), 3010 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2970 (CH), 2880 (CH), 1630 (C=C), 1130–990 (C–O), 750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

*trans*-2-(*cis*-1-Butenyl)-1-cyclopentancarbaldehyd (**12**): Zu einer Lösung von 1.5 g (0.01 mol) **11** in 30 ml absol. Methylenchlorid gibt man unter Rühren 5.4 g (0.025 mol) Pyridinium-chlorochromat<sup>9)</sup>. Nach etwa 45 min ist die Reaktion beendet, und das überschüssige Chromat wird durch Zugabe von 50 ml Ether gefällt. Die organische Phase wird über eine Fritte filtriert und i. Vak. eingengt. Den Rückstand nimmt man erneut in etwa 50 ml Petrolether auf, wobei restliches Chromat ausfällt. Nach erneutem Einengen i. Vak. wird i. Vak. destilliert. Sdp. 105–107°C/21 Torr, Ausb. 0.92 g (60.5%),  $n_D^{23} = 1.4722$ .

MS (80 eV):  $m/e = 152$  (8.6%,  $M^{\oplus}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.95$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.20–2.60 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  und *tert*-CH), 3.02 (q, *tert*-CH), 4.95–5.53 (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 9.62 ppm (CHO, d,  $J = 2$  Hz). – IR (KBr, Film): 3005 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2870 (CH), 2710 (CHO), 1730 (C=O), 740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.81 H 10.64

*cis*-2-(*cis*-1-Butenyl)-1-cyclopentancarbaldehyd (**12 a**): Die Darstellung entspricht in allen Einzelheiten **12**, **12 a** darf jedoch nicht destilliert werden, da starke Isomerisierung zum *trans*-Aldehyd **12** eintritt.  $n_D^{24.5} = 1.4752$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.96$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.30–2.35 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  und *tert*-CH), 2.50 bis 3.40 (m, *tert*-CH), 5.15–5.60 (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 9.65 ppm (d, CHO,  $J = 1.5$  Hz). – IR (KBr, Film): 3005 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2870 (CH), 2810 (CH), 2710 (CHO), 1730 (C=O), 740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

*trans*-1-(*cis*-1-Butenyl)-2-vinylcyclopentan (**13**): Eine Lösung von 0.8 g (5.3 mmol) **12** in 20 ml absol. Ether tropft man unter Rühren zu einer zuvor dargestellten Lösung von 8 mmol Methyltriphenylphosphoran in 50 ml absol. Ether (dargestellt aus Methyltriphenylphosphonium-bromid und *n*-Butyllithium als Base). Nach 30 min Rühren unter Stickstoffatmosphäre hydrolysiert man durch 50 ml Wasser, trennt die Phasen und wäscht die organische Lösung mit Wasser neutral. Man trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , destilliert das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Petrolether auf, wobei ein großer Teil des gebildeten Triphenylphosphinoxids ausfällt. Nach erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels wird **13** durch präparative Gaschromatographie rein gewonnen. Ausb. 183 mg (25%, Reinigungsprozeß mit einbezogen),  $n_D^{22} = 1.4644$ .

MS (80 eV):  $m/e = 150$  (7.5%,  $M^{\oplus}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.93$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1.15–2.20 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  und *tert*-CH), 2.45 (q, *tert*-CH), 4.75–5.91 ppm (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). – IR (KBr, Film):



3085 (HC=CH<sub>2</sub>), 3005 (HC=CH), 2965 (CH), 1660 (C=C), 995 (HC=CH<sub>2</sub>), 9.15 (HC=CH<sub>2</sub>), 740 cm<sup>-1</sup> (HC=CH).

*cis-1-(cis-1-Butenyl)-2-vinylcyclopentan* (13a): Darstellung und Isolierung wie für 13 beschrieben. Erhalten wurden 164 mg (20.6%) reines Produkt,  $n_D^{22.5} = 1.4678$ .

MS (80 eV):  $m/e = 150$  (9%, M<sup>⊕</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.95 (t, CH<sub>3</sub>), 1.20–2.20 (m, CH<sub>2</sub>-Ring und CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.49 (q, *tert*-CH), 2.80 (q, *tert*-CH), 4.75–5.96 ppm (m, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3080 (HC=CH<sub>2</sub>), 3010 (HC=CH), 2960 (CH), 2880 (CH), 1650 (C=C), 995 (HC=CH<sub>2</sub>), 910 (HC=CH<sub>2</sub>), 745 cm<sup>-1</sup> (HC=CH).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> (150.3) Ber. C 87.93 H 12.07 Gef. C 87.86 H 12.12

*trans-2-Brommethyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester* (14, X = Br): 17.0 g (0.06 mol) **6** versetzt man unter Rühren und Stickstoffatmosphäre mit 17.5 g (0.06 mol) Tri-*n*-butylzinnhydrid. Durch gelegentliches Kühlen mit Eiswasser sorgt man dafür, daß die Innentemp. 25°C nicht übersteigt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird weitere 2 h gerührt und das Produkt i. Vak. über eine kurze Vigreuxkolonne destilliert. Sdp. 80–82°C/1.1 Torr, Ausb. 10.5 g (86.0%),  $n_D^{20.5} = 1.4960$ .

MS (80 eV):  $m/e = 219$  (4%, M<sup>⊕</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.25–3.60 (m, CH<sub>2</sub>-Ring und *tert*-CH), 3.85 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.70–6.00 ppm (m, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3080 (HC=CH), 3000 (CH), 2960 (CH), 2880 (CH), 1750 (C=O), 1210–1150 (C–O), 730 cm<sup>-1</sup> (HC=CH).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub> (219.1) Ber. C 43.86 H 5.06 Gef. C 43.79 H 4.99

*cis-2-Methyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester* (14a): Zu einer Lösung von 12.0 g (0.04 mol) **6a** in 30 ml Petrolether gibt man unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 23.3 g (0.08 mol) Tri-*n*-butylzinnhydrid. Nach kurzer Zeit beginnt eine stark exotherme Reaktion, nach deren Abklingen noch weitere 2 h gerührt wird. Zur Isolierung destilliert man i. Vak. über eine kurze Vigreuxkolonne. Sdp. 65–66°C/17 Torr, Ausb. 4.8 g (87.0%),  $n_D^{19.5} = 1.4531$ .

MS (80 eV):  $m/e = 140$  (11.4%, M<sup>⊕</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.86 (d, CH<sub>3</sub>), 2.10–3.40 (m, CH<sub>2</sub>-Ring und *tert*-CH), 3.65 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.45–5.73 ppm (m, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3060 (HC=CH), 2960 (CH), 2875 (CH), 1750 (C=O), 1200–1150 (C–O), 720 cm<sup>-1</sup> (HC=CH).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140.1) Ber. C 68.57 H 8.60 Gef. C 68.63 H 8.72

*trans-2-Methyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester* (14, X = H): Die Darstellung erfolgt wie für 14a beschrieben. Sdp. 58–59°C/14 Torr, Ausb. 4.5 g (80.1%),  $n_D^{25} = 1.4468$ .

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.12 (d, CH<sub>3</sub>), 2.35–2.70 (m, CH<sub>2</sub>-Ring und *tert*-CH), 2.78 (m, *tert*-CH), 3.63 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.48–5.68 ppm (m, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3070 (HC=CH), 2970 (CH), 2890 (CH), 1755 (C=O), 1210–1140 (C–O), 720 cm<sup>-1</sup> (HC=CH).

*cis-2-Methyl-3-cyclopenten-1-methanol* (15a): Zur Lösung von 0.46 g (0.012 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml absol. Ether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 2.5 g (0.018 mol) **14a** und läßt 1 h rühren. Durch Zugabe von 20proz. Schwefelsäure wird hydrolysiert, bis das Aluminat in Lösung geht, und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wäscht man mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutral, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, engt i. Vak. ein und destilliert i. Vak., Sdp. 75–76°C/14 Torr, Ausb. 1.64 g (82.1%),  $n_D^{20} = 1.4747$ .

MS (80 eV):  $m/e = 112$  (2.7%, M<sup>⊕</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.90 (d, CH<sub>3</sub>), 1.85–2.55 (m, CH<sub>2</sub>-Ring und *tert*-CH), 2.58–3.00 (q, *tert*-CH), 3.25–3.83 (m, CH<sub>2</sub>OH), 4.01 (t, OH, *J* = 6 Hz), 5.64 ppm (s, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3330 (OH, breit), 3060 (HC=CH), 2970 (CH), 2930 (CH), 2880 (CH), 2850 (CH), 1640 (HC=CH), 1100–1000 (C–O), 720 cm<sup>-1</sup> (HC=CH).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.78 H 10.63

*trans-2-Methyl-3-cyclopenten-1-methanol* (15): Die Darstellung erfolgt wie für 15a beschrieben. Sdp. 72–73°C/14 Torr, Ausb. 1.67 g (83.3%),  $n_D^{20} = 1.4658$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.04$  (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.71–2.24 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring), 2.28–2.75 (m, *tert*-CH), 3.28 bis 3.78 (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.25 (t, OH), 5.58 ppm (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). – IR (KBr, Film): 3320 (OH, breit), 3060 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2930 (CH), 2870 (CH), 1630 (C=C), 1100–1000 (C–O), 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

*trans*-2-Methyl-3-cyclopenten-1-carbaldehyd (16): 1.0 g (9 mmol) 15 werden, wie bei 12 beschrieben, umgesetzt. Sdp. 48–49°C/25 Torr, Ausb. 0.67 g (67.7%),  $n_D^{19} = 1.4592$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.15$  (d,  $\text{CH}_3$ ), 2.00–2.60 (m, *tert*-CH), 2.50–2.70 (d,  $\text{CH}_2$ -Ring), 2.85 bis 3.20 (m, *tert*-CH), 5.61 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 9.70 ppm (d, CHO,  $J = 1$  Hz). – IR (KBr, Film): 3050 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2920 (CH), 2870 (CH), 2720 (CHO), 1720 (C=O), 1625 (C=C), 725  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

*cis*-2-Methyl-3-cyclopenten-1-carbaldehyd (16a): 1.0 g (9 mmol) 15a werden, wie bei 12 beschrieben, umgesetzt. Im Gegensatz zu 12a kann 16a ohne Probleme destilliert werden, da keine Isomerisierung zum *trans*-Aldehyd 16 eintritt. Sdp. 55–57°C/24 Torr, Ausb. 0.62 g (63.1%),  $n_D^{17.5} = 1.4705$ .

MS (80 eV):  $m/e = 110$  (32.5%,  $\text{M}^{\oplus}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.98$  (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.90–2.80 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring), 2.83–3.71 (m, *tert*-CH), 5.50–5.72 (s,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 9.78 ppm (d, CHO,  $J = 1.5$  Hz). – IR (KBr, Film): 3060 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2920 (CH), 2870 (CH), 2850 (CH), 2720 (CHO), 1730 (C=O), 1630 (C=C), 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  (110.2) Ber. C 76.33 H 9.15 Gef. C 76.25 H 9.12

*cis*-4-(*cis*-1-Butenyl)-3-methyl-1-cyclopenten (17a): Zur Lösung von 8 mmol Triphenylpropylenphosphoran in 20 ml Benzol (dargestellt aus Triphenylpropylphosphonium-bromid und Natriumamid als Base) tropft man unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 600 mg (5.5 mmol) 16a in 10 ml absol. Benzol. Es wird 30 min gerührt und durch Zugabe von 10 ml Wasser hydrolysiert. Weitere Aufarbeitung wie bei 11 beschrieben. Das Rohprodukt läßt sich durch präparative Gaschromatographie rein erhalten. Ausb. 192 mg (25.7%, Reinigungsprozeß eingeschlossen),  $n_D^{22} = 1.4595$ .

MS (80 eV):  $m/e = 136$  (21.2%,  $\text{M}^{\oplus}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.90$  (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.89 (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.88–2.46 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring und  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.72 (q, *tert*-CH), 2.95–3.51 (m, *tert*-CH), 5.28–5.79 ppm (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). – IR (KBr, Film): 3060 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3015 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2970 (CH), 2940 (CH), 2880 (CH), 2850 (CH), 1650 (C=C), 1630 (C=C), 720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.12 H 11.88

*trans*-4-(*cis*-1-Butenyl)-3-methyl-1-cyclopenten (17): 17 wurde analog zu 17a dargestellt. Ausb. 180 mg (24.1%),  $n_D^{22} = 1.4556$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.93$  (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.98 (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.85–2.80 (m,  $\text{CH}_2$ -Ring,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  und *tert*-CH), 5.08–5.72 ppm (m,  $\text{HC}=\text{CH}$ ). – IR (KBr, Film): 3060 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 3005 ( $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2960 (CH), 2930 (CH), 2880 (CH), 2845 (CH), 1660 (C=C), 1625 (C=C), 725  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH}$ ).

[360/76]