

Revision der Chrysanthemumdicarbonsäure-Synthese nach Inouye et al. *)

Hans-Dieter Scharf* und Jochen Mattay

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 6. Oktober 1977

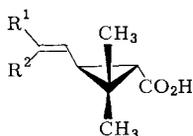
Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan (6) an α -Methylmuconsäurediester 4a bzw. 5a führt nicht wie beschrieben^{9, 10} zu den 2-Pyrazolinen 10 bzw. 11 sondern zu den Stereoisomeren 7 bzw. 8. Bei der anschließenden thermischen Spaltung dieser Pyrazoline entstehen als Hauptprodukte die Di- π -Methansysteme 14 bzw. 15. Die Chrysanthemumdicarbonsäureester 12 bzw. 13 sowie die 5-Methoxy-2,3-dihydrofuranerivate 16 und 17 bilden sich nur als Nebenprodukte. Aus mechanistischer Sicht ist bemerkenswert, daß die Pyrolyse zumindest teilweise auf der Reaktionskoordinate der Di- π -Methanumlagerung abläuft, wobei u. a. durch Einbeziehung der Estergruppe 16 bzw. 17 entstehen.

Revision of the Inouye Synthesis of Chrysanthemumdicarboxylic Acid *)

The 1,3-dipolar cycloaddition of 2-diazopropane (6) to α -methylmuconic acid diesters 4a and 5a, respectively, fails to get the 2-pyrazolines 10 and 11, respectively, as described^{9, 10}, but yields the stereoisomeric adducts 7 and 8, respectively. During the subsequent thermal fragmentation of these pyrazolines the di- π -methane systems 14 and 15 are formed as main products. The chrysanthemumdicarboxylic esters 12 and 13 as well as the 5-methoxy-2,3-dihydrofurans 16 and 17 appear as by-products only. From a mechanistic point of view it is remarkable that the pyrolysis at least partly proceeds on the reaction coordinate of the di- π -methane rearrangement where under inclusion of ester groups 16 and 17 are formed.

1. Einleitung

Die *E,E*-Chrysanthemumdicarbonsäure (1) ist Bestandteil der natürlichen Pyrethrine: Pyrethrin-, Cinerin- und Jasmolin II¹⁻³⁾.



racem. 1: R¹ = CO₂H, R² = CH₃
racem. 2: R¹ = CH₃, R² = CO₂H

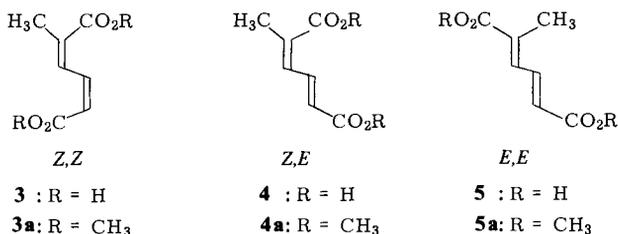
*) Auszugsweise vorgetragen am „Tag der Chemie“ (24. Jan. 1975) an den Chemischen Instituten der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

¹⁾ L. Crombie und M. Elliott in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (L. Zechmeister), Bd. 19, S. 120 Springer, Wien 1961.

²⁾ J. E. Casida, Pyrethrine The Natural Insecticide, 1. Aufl., Academic Press, New York, London 1973.

³⁾ U. Claussen in Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel (R. Wegler), Bd. 1, S. 87, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1970.

Unter den verschiedenen Synthesen für **1**⁴⁻⁸⁾ erfuhr die von Inouye et al.^{9,10)} eine starke Einschränkung, weil die als Ausgangsverbindung benötigte *E,E*- α -Methylmuconsäure (**5**) schwer zugänglich war.



Die Darstellung der *Z,Z*- α -Methylmuconsäure (**3**), aus der sich das *E,E*-Isomere gewinnen läßt, in 11proz. Ausbeute durch oxidative Spaltung von *o*-Kresol^{9,11)}, ließ sich von uns nicht reproduzieren. Auch andere Synthesen^{12,13)} waren sowohl hinsichtlich der erzielbaren Ausbeute als auch wegen mangelnder Stereoselektivität wenig brauchbar.

Nachdem inzwischen bessere Methoden zur Darstellung der *E,E*-Säure **5**¹⁴⁾ und – neben der zwar weitgehend selektiven, jedoch unergiebigem Synthese der *Z,E*-Säure **4** aus 3-Methylfuran über das 2-Methyl-4-hydroxybutenolid mit Phosphonessigsäure-*C*-methylester-*P*-ethylester¹⁵⁾ – auch eine stereospezifische und präparativ brauchbare Synthese von **4**¹⁶⁾ gefunden worden waren, erschien eine Neuuntersuchung der Inouye-Synthese^{9,10)} von Interesse mit dem Ziel, ihre Brauchbarkeit für eine ökonomische Synthese von **1** zu überprüfen.

Es stellte sich jedoch heraus, daß nicht nur die Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition von 2-Diazopropan (**6**) an **4a** bzw. **5a** konträr zu den Angaben der Autoren ist, sondern daß auch die Produkte und die Produktverteilung bei der Pyrolyse der auf diese Weise erhaltenen *Z*- und *E*-Pyrazolinester **7** und **8** andersartig sind und eine Neuinterpretation des Pyrolysemechanismus notwendig machen.

2. 1,3-Dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan (**6**) an **4a** bzw. **5a**

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von **6** an die α -Methylmuconsäureester **4a** und **5a** verläuft unter vergleichbaren Bedingungen an die *E*-Doppelbindung sehr viel schneller

⁴⁾ L. Crombie, S. H. Harper und K. C. Sleep, Chem. and Ind. **1954**, 1538; J. Chem. Soc. (London) **1957**, 2743.

⁵⁾ Y. Inouye, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **35**, 49 (1957).

⁶⁾ M. Matsui, M. Miyano, K. Yamashita, H. Kubo und K. Tomita, Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn. **21**, 22 (1957).

⁷⁾ K. Ueda und M. Matsui, Agric. Biol. Chem. **34**, 1119 (1970).

⁸⁾ L. Crombie, C. F. Doherty und G. Pattenden, J. Chem. Soc. C **1970**, 1076.

⁹⁾ Y. Inouye, Y. Sugita und M. Ohno, Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn. **22**, 269 (1958); Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **38**, 8 (1960).

¹⁰⁾ S. Takei, T. Sugita und Y. Inouye, Liebigs Ann. Chem. **618**, 105 (1958).

¹¹⁾ T. Sugita, Y. Inouye und M. Ohno, Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn. **22**, 162 (1958).

¹²⁾ R. Kuhn und J. Michel, Chem. Ber. **71**, 1119 (1938).

¹³⁾ J. W. Baker und A. S. Lauffer, J. Chem. Soc. (London) **1937**, 1342.

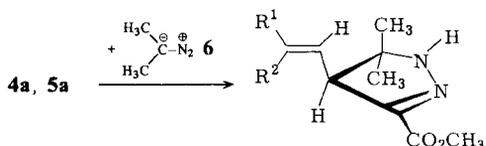
¹⁴⁾ P. L. Stotter, S. A. Roman und C. L. Edwards, Tetrahedron Lett. **1972**, 4071.

¹⁵⁾ G. Pattenden, B. C. L. Weedon, C. F. Garbers, D. F. Schneider und J. P. van der Merwe, Chem. Commun. **1965**, 347. Bezogen auf 3-Methylfuran erhielten die Autoren **4** in 6proz. Ausbeute.

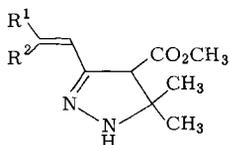
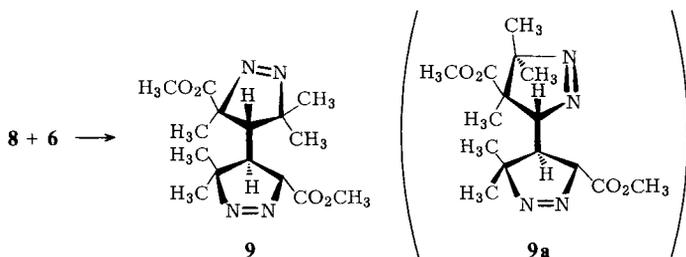
¹⁶⁾ H. D. Scharf und J. Mattay, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 772.

als an die mit Z-Konfiguration. So addiert sich **6** an **4a** in jedem Mischungsverhältnis ausschließlich zu dem 1:1-Pyrazolinderivat **7** (43% bei einem Molverhältnis von **6**:**4a** wie 1:1). Bei dem gleichen Mischungsverhältnis entsteht aus **5a** neben dem 1:1-Cycloaddukt **8** auch das 2:1-Addukt **9**. Letzteres wird zum Hauptprodukt beim Mischungsverhältnis **6**:**5a** = 2:1. **8** kann in 45proz. Ausbeute erhalten werden, wenn beim Molverhältnis **6**:**5a** = 2:3 gearbeitet wird.

Aufgrund spektroskopischer Befunde liegen beide Pyrazolinester **7** bzw. **8** in der Δ^2 -Form (NH-tautomere Form) vor (siehe Tab. 1).



racem. 7: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$; Schmp. 98-99° C (Zers.)
racem. 8: $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$; Schmp. 144° C (Zers.)



10: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$; Schmp. 99-100° C

11: $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_3$; Schmp. 144-145° C

Die physikalischen Daten der Pyrazolinester **7** und **8** stimmen mit denen der von Inouye et al.^{9,10)} erhaltenen Cycloaddukte aus den gleichen Ausgangsverbindungen völlig überein. Nur geben diese Autoren für die Cycloaddukte die Formeln **10** und **11** an. D. h. die Regioselektivität bei der dipolaren Cycloaddition ist alternativ zu der in **7** und **8**.

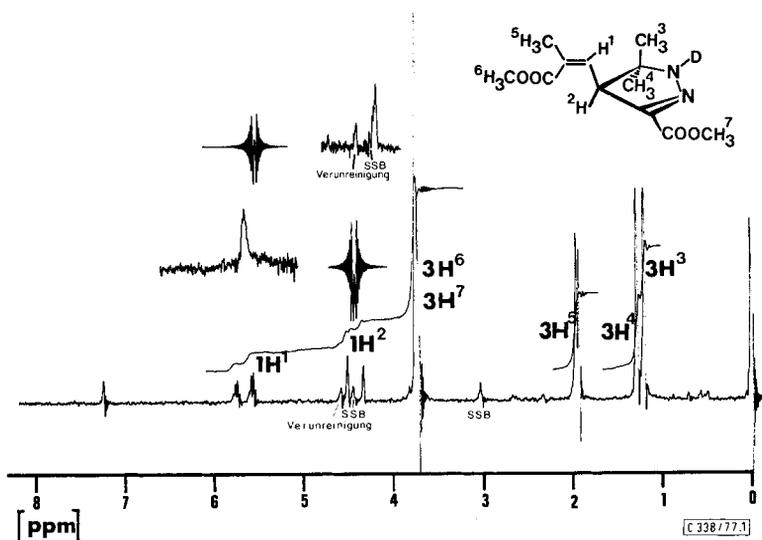
Die von uns angenommene Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition wird durch folgende Befunde belegt:

a) Das ¹H-NMR-Spektrum von **7** (Abb. 1) zeigt deutlich die Kopplung des olefinischen Protons H¹ mit dem β -Proton H² ($J_{1,2} = 10.8$ Hz), ein durch Doppelresonanzexperimente belegter Befund, der nur für Konstitution **7**, nicht jedoch für **10** zutrifft. Analoges gilt für **8**.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und UV-spektroskopische Daten von 7, 8 und 9

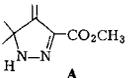
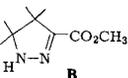
Nr.	$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 ; δ (bez. auf TMS als internen Standard)		Medium	NH	UV ϵ_{max}	Lösungsmittel		
	CH_3	CH/CH_2 = $\text{C}-\text{CH}_3$ = CH					CO_2CH_3	NH
7	1.20 (s; 3H)	4.42 (d; 1H) $J = 11 \text{ Hz}$	1.95 (d; 3H) $J = 1.5 \text{ Hz}$	5.67 (dd; 1H) $J = 11 \text{ Hz}$ $J = 1.5 \text{ Hz}$	3.77 (s; 6H)	5.6–6.0 (1H)		
	1.29 (s; 3H)							
8	1.22 (s; 3H)	3.73 (d; 1H) $J = 11 \text{ Hz}$	1.98 (d; 3H) $J = 1.5 \text{ Hz}$	6.58 (dd; 1H) $J = 11 \text{ Hz}$ $J = 1.5 \text{ Hz}$	3.74 (s; 3H) 3.79 (s; 3H)	5.6–6.0 (1H)		
	1.31 (s; 3H)							
9	1.25 (s; 3H)	1.89 (1H) 2.44 (1H) 4.99 (1H) ABX $J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} = 18.6 \text{ Hz}$ $J_{\text{AX}} \approx 6 \text{ Hz}$ $J_{\text{BX}} \approx 12 \text{ Hz}$	3.72 (s; 3H) 3.79 (s; 3H)					
	1.43 (s; 3H)							
	1.55 (s; 3H)							
	1.64 (s; 3H)							
	1.74 (s; 3H)							
Nr.	IR: ν (cm^{-1}) ^{a)}		C=N	C=H	NH	λ_{max} (nm)	UV ϵ_{max}	Lösungsmittel
	C=O	C=C						
7	1715 st	1645 m	1680 st	3035 s	3320 st	216 290	Schulter 10080	CH_3CN
8	1710 st	1655 m	1678 st	3040 s	3320 st	216 294	Schulter 10110	CH_3CN
9	1735 st 1745 st			1557 s 1565 s		326	430	EtOH

a) st: stark, m: mittel, s: schwach.

Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von **7** (in CDCl_3)

b) Ein Vergleich der UV-Absorption von **7** bzw. **8** mit den strukturanalogen Verbindungen **A** und **B** (siehe Tab. 2) ergibt, daß die gemessenen Werte gut zu Struktur **B** passen, weniger gut zu **A**. Die von *Inouye* angegebene Struktur **10** bzw. **11** sollte eine ähnlich langwellige UV-Absorption wie **A** erwarten lassen (eine zusätzliche konjugierte Doppelbindung verschiebt die Absorption um ca. 30 nm).

Tab. 2. UV-spektroskopische Daten von **A** und **B** in EtOH

	λ (nm)	ϵ
 A	223	9000
	330	10000
 B	223	3380
	300	9100

c) Wie Untersuchungen von *Auken* und *Rinehart*¹⁷⁾ sowie *McGreer* et al.¹⁸⁾ an ähnlich substituierten α,β -ungesättigten Estern bestätigen, addiert der nucleophile Kohlenstoff des Diazoalkans an den β -Kohlenstoff des α,β -ungesättigten Systems; d. h. die Erfahrung spricht gegen eine Orientierung wie in **10** bzw. **11**¹⁹⁾.

¹⁷⁾ *T. V. van Auken* und *K. L. Rinehart jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3736 (1962).

¹⁸⁾ *D. E. McGreer*, *J. M. E. Masters* und *M. T. H. Liu*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1975**, 1791.

¹⁹⁾ *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 751 (1963); *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).

d) Schließlich sind die bei der Pyrolyse entstehenden Di- π -Methansysteme **14** und **15** sowie die 2,3-Dihydrofuranerivate **16** und **17** nur mit den Strukturen **7** bzw. **8** erklärlich (siehe Abschnitt 3).

2.1. Zur Struktur von **9**

9 entsteht auch bei der 1,3-dipolaren Addition von **6** an den vorher isolierten Pyrazolinester **8**. Alle spektroskopischen Untersuchungen belegen die 1-Pyrazolinstruktur. So tritt im IR- keine NH-Bande auf und das UV-Spektrum zeigt die typische Absorption der Azogruppe (siehe Tab. 1).

Das von Day et al. synthetisierte Bis-Pyrazolin 3-Ethoxycarbonyl-3,5,5-trimethyl-1-pyrazolin-4-spiro-3'-(5',5'-dimethyl-1'-pyrazolin)²⁰ zeigt eine Absorption von $\lambda_{\max} = 327$ nm ($\epsilon = 400$) und auch ähnlich substituierte Mono-Pyrazoline²¹ weisen eine Absorption von $\lambda_{\max} = 325 - 328$ nm auf.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die tert. Protonen die Kopplung eines ABX-Systems (siehe Tab. 1) mit dem zur Azo- und Estergruppe α -ständigen Wasserstoff als X bei $\delta = 4.99$. Die beiden anderen Protonen weisen normale chemische Verschiebungen von tert. Wasserstoffatomen auf. Die Struktur **9a** wird ausgeschlossen, da hier zwei Signale der zur Azogruppe α -ständigen Protonen bei $\delta \approx 4 - 5$ zu erwarten wären.

In 1-Pyrazolinen zeigen Protonen in 3-Stellung stets eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 4 - 5$ je nach Substitution^{18, 22, 23}.

Auch in diesem Fall addiert sich somit das zweite Molekül **6** „normal“ an das α, β -ungesättigte System.

3. Pyrolyse der Pyrazolinester **7** bzw. **8**

Bei der kupferkatalysierten thermischen Fragmentierung der 2-Pyrazolinester **7** bzw. **8** entstehen die Produkte **12**, **14**, **16** und **17** bzw. **13**, **15** und **17** in den angegebenen Anteilen (Tab. 3 und 4).

Beide Pyrazolinester **7** und **8** ergeben bei der thermischen Spaltung die Di- π -Methandicarbonsäureester **14** bzw. **15** jeweils stereoselektiv als Hauptprodukte. Im Gegensatz zu den Angaben von Inouye^{9,10} entsteht der jeweils *racemische* *E,Z*- bzw. *E,E*-Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester **12** bzw. **13** nur zu 11% bzw. 17%. Weiterhin bilden sich die beiden *racemischen* 5-Methoxy-2,3-dihydrofuranerivate **16** bzw. **17**. Das Verhältnis der Spaltprodukte ist nur teilweise von der Pyrolysetemperatur ($< 160^\circ\text{C}$) und der Reaktionsdauer abhängig. Mit höherer Temperatur und zunehmender Dauer nimmt **17** auf Kosten von **16** zu. Das Pyrolyseprodukt **X**²⁶) konnte nie rein erhalten werden. Es trat stets im Gemisch mit **14** auf.

Nach Inouye et al.^{9,10} sollen bei der Pyrolyse ihrer (mit **7** bzw. **8** identischen) Pyrazolinester **10** bzw. **11** unter vergleichbaren Bedingungen die stereoisomeren Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester **12** bzw. **13** mit 70% bzw. 79% Ausbeute entstehen. Bei der Pyrolyse von **10** werden

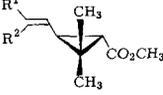
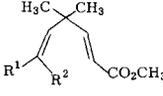
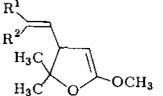
²⁰) S. D. Andrews, A. C. Day und R. N. Inwood, J. Chem. Soc. C **1969**, 2443.

²¹) S. D. Andrews, A. C. Day und A. N. McDonald, J. Org. Chem. C **1969**, 787.

²²) D. E. McGreer, N. W. K. Chin, M. G. Vinje und K. C. K. Wong, Can. J. Chem. **43**, 1407 (1965).

²³) M. Schneider, A. Erben und J. Merz, Chem. Ber. **108**, 1271 (1975).

Tab. 3. Identifizierte Pyrolyseprodukte aus 7 bzw. 8 mit Ausbeute

Struktur	aus 7	aus 8
	$R^1 = \text{CH}_3$ $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$	$R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ $R^2 = \text{CH}_3$
	<i>racem.</i> 12: 11%	<i>racem.</i> 13: 17%
	14: 38%	15: 49%
	<i>racem.</i> 16: 5% und <i>racem.</i> 17: 8%	<i>racem.</i> 17: 5%

Tab. 4. Prozentuale Zusammensetzung und gaschromatographische Daten (relative Retentionszeiten und Retentionsindizes²⁴⁾ auf Apiezon L²⁵⁾ der aus 7 bzw. 8 bei 160°C entstehenden Pyrolysegemische

Produkt	aus 7 [%] ^{a)}	aus 8 [%] ^{a)}	r_1 ^{b)}	r_2 ^{b)}	I ^{c)}
12	14	—	2.212	0.262	1349
13	—	23	3.768	0.447	1449
14	48	≈ 0.5 ^{d)}	2.629	0.312	1381
15	≈ 1 ^{d)}	65	5.007	0.593	1502
16	6	≈ 0.5 ^{d)}	2.040	0.242	1334
17	10	7	3.570	0.423	1439
X ²⁶⁾	16	—	2.927	0.347	1401
andere nicht identifizierte Produkte	5 ^{e)}	4 ^{e)}			

^{a)} Gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmt.

^{b)} r_1 : relative Retentionszeit²⁴⁾ bezüglich n-Dodecan

r_2 : relative Retentionszeit²⁴⁾ bezüglich n-Hexadecan.

^{c)} I : Retentionsindex²⁴⁾.

^{d)} Identität zusätzlich durch Vergleich der Retentionszeiten auf NPGS- und OV 101-Säule gesichert.

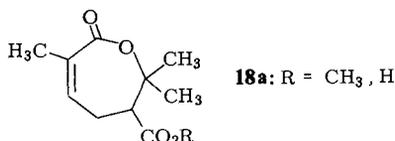
^{e)} Die aus 7 entstehenden Pyrolyseprodukte unbekannter Identität sind verschieden von den unbekanntenen Produkten, die aus 8 entstehen.

²⁴⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. 3, S. 148, Bibliographisches Institut, Mannheim, Zürich 1969.

²⁵⁾ Es wurde eine 3-m-Glassäule von 3 mm Durchmesser, gefüllt mit 5% Apiezon L auf Chromosorb 80/100, verwendet. Säulendruck 1,5 at Stickstoff, Säulentemperatur 140°C.

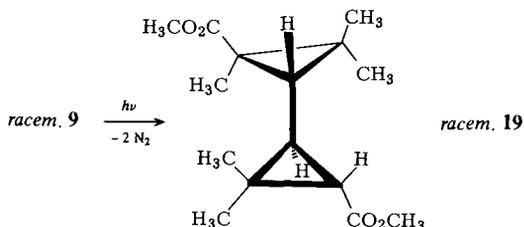
²⁶⁾ Bei X handelt es sich wahrscheinlich um Z,Z-Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester (vgl. anschließende Diskussion der Strukturen).

außerdem 16% eines Nebenprodukts der Konstitution **18a** angegeben, das wir in unseren Ansätzen nicht finden konnten. Analoges wird für ein offenbar Stereoisomeres **18b** von **18a** aus **11** vermutet.



3.1. Photolyse von **9**

Während **7** und **8** photolytisch nicht zu einem einheitlichen Produkt reagieren, verläuft die Photolyse von **9** in Übereinstimmung mit Untersuchungen an bicyclischen 1-Pyrazolinen²³⁾ sehr glatt zu dem Bis-cyclopropylderivat **19**.



Eine Thermolyse (mit oder ohne Kupfer als Katalysator) führt bei **9** dagegen nicht zu einem einheitlichen Produkt.

3.2. Struktur der Verbindungen **1**, **12**–**17** sowie **19** und **20**

12 bzw. **13** und deren Dicarbonsäuren **1** bzw. **2** ergeben die von *Inouye* beschriebenen IR-Spektren sowie die gleichen Schmelzpunkte^{9,10)}. Darüber hinaus sind das ¹H-NMR- und das Massen-Spektrum von **13** identisch mit dem von *Crombie, Elliot* et al. publizierten ¹H-NMR-²⁷⁾ und dem von *Pattenden* et al. publizierten Massen-Spektrum²⁸⁾ für den *E,E*-Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester. **12** zeigt ein entsprechendes ¹H-NMR-Spektrum wie die von *Ueda* und *Matsui* beschriebene *E,Z*-Pyrethrinsäure **2** (R¹ = CH₃; R² = CO₂CH₃) und deren *tert*-Butylester⁷⁾ (s. Tab. 5).

Folgende Argumente beweisen die Struktur von **14** und **15**:

a) **14** und **15** zeigen die für α,β -ungesättigte Carbonsäureester typische UV-Absorption (λ_{\max} = 208–220 nm) und Valenzschwingungen der C=O- und C=C-Gruppe im IR-Spektrum (1725, 1650 cm⁻¹).

b) **14** und **15** (m/e = 226, M⁺) nehmen bei der katalytischen Hydrierung 2 Moläquiv. Wasserstoff auf (m/e = 230, M⁺).

²⁷⁾ A. F. Bramwell, L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden, M. Elliott und N. F. Janes, *Tetrahedron* **25**, 1727 (1969).

²⁸⁾ G. Pattenden, L. Crombie und P. Hemesley, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 719 (1973).

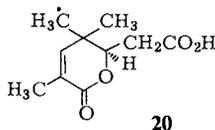
c) **14** und **15** zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fast gleiche AB-Systeme für die Protonen an der Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 mit $J_{\text{AB}} = 16$ Hz. Diese Doppelbindung hat demnach *E*-Konfiguration^{29,30}.

d) Nach *Crombie et al.*³¹⁾ erwartet man für die chemische Verschiebung des olefinischen Protons bei **13** ($\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$) und dessen Stereoisomeren folgende Werte:



Für noch einfachere Modellsubstanzen findet man die Werte $\delta(=\text{CH}) = 6.71$ (Tiglin-säure-methylester) und $\delta(=\text{CH}) = 5.96$ (Angelikasäure-methylester). **15** hat demnach mit $\delta(=\text{CH}) = 6.67$ *E*-Konfiguration und **14** mit $\delta(=\text{CH}) = 5.56$ *Z*-Konfiguration an der Doppelbindung zwischen C-2 und C-3.

e) Die Dicarbonsäure von **14** bildet durch Kochen in Wasser die Lactonsäure **20**, deren Konstitution IR- und NMR-spektroskopisch bewiesen wurde. **20** kann nur aus der entsprechenden Heptadiendisäure mit *Z*-Konfiguration an der Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 entstehen. **15** bildet dagegen keine Lactonsäure.



f) Die Hydrierung von **14** und **15** führt zu identischen Produkten³²⁾. **14** und **15** sind also Stereoisomere.

g) Schließlich entsteht aus **15** durch direkte Bestrahlung neben Stereoisomeren auch **13** und **14**. Das bestätigt die Di- π -Methan-Struktur (vgl. 3.3).

16 und **17** wurden IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und massenspektroskopisch als 2,3-Dihydrofuran-derivate identifiziert. Sie sind Stereoisomere, da die Hydrierung zu identischen Produkten führt³²⁾. Die alkalische Hydrolyse ergibt Säuren, aus denen man durch Veresterung mit Diazomethan wieder die ursprünglichen Verbindungen **16** und **17** erhält; dagegen führt die saure Hydrolyse nach erneuter Veresterung zu Produkten, die nicht mit **16** und **17** identisch sind (GC-Analyse³²⁾). Auch das steht im Einklang mit der 2,3-Dihydrofuran-Struktur.

Die Struktur von **X**²⁶⁾ ist nicht vollständig klar, jedoch deuten folgende Überlegungen darauf hin, daß es sich um *Z,Z*-Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester handelt: Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der mit **X** angereicherten Gemische zeigen die charakteristischen Signale für den *Z,Z*-Chrysanthemumdicarbonsäureester⁷⁾. $\delta(=\text{CH}) \approx 5.75$, $J \approx 10$ Hz; $\delta(\text{C}-\text{CH}_3) \approx 1.9$, $J = 1.5$ Hz; $\delta(\text{CH}_3) \approx 1.2$ u. 1.3 ; $\delta(\text{CH}) \approx 1.7-2.0$.

X bildet keine Lactonsäure wie **14**, und die Hydrierung führt zu einem Produkt, das nicht mit dem Hydrierungsprodukt von **14** bzw. **15** identisch ist³²⁾. **X** kann demnach kein

²⁹⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 372, Thieme, Stuttgart 1973.

³⁰⁾ α -Alkylsubstituierte Muconsäuren mit *E*-Konfiguration an der entsprechenden Doppelbindung zeigen ebenfalls eine Kopplung von $J = 15$ Hz¹⁶⁾.

³¹⁾ L. Crombie, J. Crossley und D. A. Mitchard, J. Chem. Soc. **1963**, 4957.

³²⁾ Aufgrund der geringen Mengen an reinem Produkt wurden die hydrierten Verbindungen nicht isoliert, sondern gaschromatographisch auf Apiezon L, NPGS und OV 101 untersucht.

Tab. 5. ¹H-NMR- und IR-spektroskopische Daten von 1, 12 – 17 sowie 19 und 20

Nr.	CH ₃	¹ H-NMR: δ (bez. auf TMS als interner Standard) = C-CH ₃	CH	OCH ₃	Lösungsmittel	C=O	IR: $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) ^a C=C = C-H	Medium
1	1.18 (s; 3H) 1.26 (s; 3H)	1.83 (d; 3H) J = 1.5 Hz	1.78 (d; 1H) J = 5.5 Hz 2.01 (dd; 1H) J = 9.5 Hz J = 5.5 Hz 1.8–2.0 (m; 2H)	6.39 (dd; 1H) J = 1.5 Hz J = 9.5 Hz	DMSO	1690 st	1630 m nb.	KBr
12	1.03 (s; 3H) 1.14 (s; 3H)	1.96 (d; 3H) J = 1.5 Hz	5.51 (dd; 1H) J = 1.5 Hz J = 8 Hz	3.62 (s; 6H)	CCl ₄	1705 st 1725 st	1625 m 3030 s	kap.
13	1.23 (s; 3H) 1.30 (s; 3H)	1.93 (d; 3H) J = 1.5 Hz	1.71 (d; 1H) J = 5.5 Hz 2.20 (dd; 1H) J = 9.5 Hz J = 5.5 Hz	3.69 (s; 3H) 3.72 (s; 3H) J = 9.5 Hz	CDCl ₃	1705 st 1725 st	1635 m 3040 s	KBr
14	1.22 (s; 6H)	1.87 (d; 3H) J = 1.5 Hz	5.56 (d; 1H) J = 1.5 Hz A: 5.72 (1H) B: 6.92 (1H) J _{AB} = 16 Hz 6.67 (d; 1H) J = 1.5 Hz	3.59 (s; 3H) 3.67 (s; 3H)	CCl ₄	1730 st	1652 m 1658 m 3030 s	kap.
15	1.30 (s; 6H)	1.78 (d; 3H) J = 1.5 Hz	6.67 (d; 1H) J = 1.5 Hz A: 5.76 (1H) B: 6.96 (1H) J _{AB} = 16 Hz 6.62 (d; 1H) J = 1.5 Hz	3.64 (s; 6H)	CCl ₄	1725 st	1646 m 1654 m 3030 s	kap.
15-Säure	1.26 (s; 6H)	1.73 (d; 3H) J = 1.5 Hz	6.62 (d; 1H) J = 1.5 Hz A: 5.72 B: 6.86 J _{AB} = 16 Hz		DMSO	1686 st	1633 m nb.	KBr

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	¹ H-NMR: δ (bez. auf TMS als interner Standard)						Lösungs- mittel	C=O	IR: $\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹) ^{a)}	C-H	Medium
	CH ₃	=C-CH ₃	CH	CH ₂	=C-H	OCH ₃					
16	0.99 (s; 3H) 1.10 (s; 3H)	1.97 (d; 3H) $J = 1.5$ Hz	1.71 (m; 1H)		5.43 (m; 1H) 6.19 (m; 1H)	3.62 (6H)	CCl ₄	1720 st	1620 m	3020 s	CCl ₄
17	1.03 (s; 3H) 1.16 (s; 3H)	1.68 (d; 3H) $J = 1.5$ Hz	≈ 1.7 (m; 1H)		7.16 (m; 1H) 5.71 (m; 1H)	3.56 (s; 3H) 3.72 (s; 3H)	CCl ₄	1720 st	1620 m	3030 s	CCl ₄
19	1.08–1.22 (15H)		≈ 1.0 – 1.2 (3H)			3.66 (s; 6H)	CDCl ₃	1730 st			kap.
20	1.01 (s; 3H) 1.14 (s; 3H)	1.83 (d; 3H) $J = 1.5$ Hz	4.58 (t; 1H)	2.60 (d; 2H) $J = 4.5$ Hz	6.45 (d; 1H) $J = 1.5$ Hz		[D ₆]Aceton	1720 st 1735 st	1630 m	n.b.	KBr (δ -Lacton)

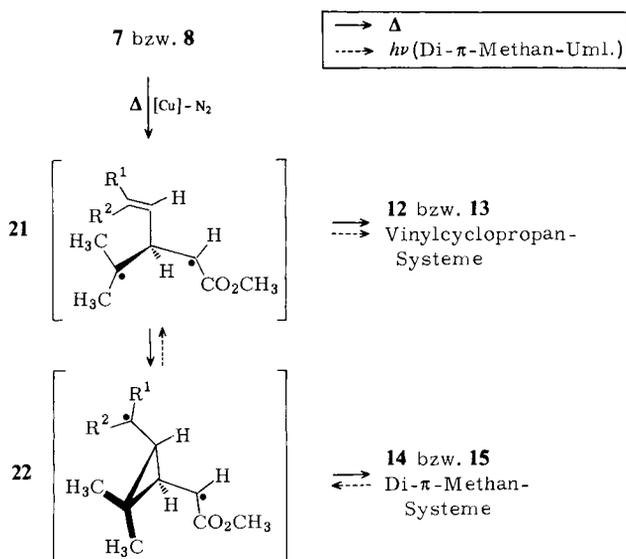
^{a)} st.: stark; m.: mittel; s.: schwach; nb.: nicht beobachtbar.

acyclisches Stereoisomeres von **14** bzw. **15** sein. **X** entsteht dagegen u. a. bei der direkten Bestrahlung von **15**, ist offenbar ein Produkt der Di- π -Methanumlagerung.

Für **19** wird aufgrund der spektroskopischen Daten die Bis-cyclopropyl-Struktur angenommen. Acyclische ungesättigte Produkte, wie sie bei der thermischen Spaltung von 1-Pyrazolinen von *McGreer*¹⁸⁾ beobachtet wurden, treten hier nicht auf.

3.3. Diskussion

Für die thermische Spaltung von Pyrazolinen ist belegt^{18,22,23,33)}, daß biradikalische Zwischenstufen auftreten. Aufgrund dieser Tatsache läßt sich hier folgender Mechanismus erkennen.



Das Diradikal **21** hat offenbar zwei Reaktionsmöglichkeiten. Entweder es cyclisiert stereospezifisch zu den Vinylcyclopropanverbindungen **12** bzw. **13**, oder es lagert ebenfalls stereospezifisch über **22** zu den Di- π -Methansystemen **14** bzw. **15** um. Die Hauptreaktion ist in jedem Fall die zu den Di- π -Methanverbindungen. Eine unter den Pyrolysebedingungen ablaufende thermische Umlagerung bereits gebildeter Chrysanthemumdicarbonsäuredimethylester **12** bzw. **13** in die Di- π -Methansysteme **14** bzw. **15** konnte durch separate Versuche ausgeschlossen werden.

Die Reaktionssequenz **21** → **22** → **14** bzw. **15** ist offenbar die Retroversion der photochemisch induzierten Di- π -Methanumlagerung nach *Zimmerman* et al.³⁴⁾. Solche photochemischen Umlagerungen laufen als Singulettreaktionen sowohl regio- als auch stereospezifisch ab³⁵⁾. Wenn das hier zutrifft, dann sollten **14** bzw. **15** als Di- π -Methansysteme

³³⁾ *W. M. Jones*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5153 (1959); **82**, 3136 (1960).

³⁴⁾ *S. S. Hixson, P. S. Mariano und H. E. Zimmerman*, *Chem. Rev.* **73**, 531 (1973).

³⁵⁾ Bicyclische Di- π -Methanumlagerungen verlaufen sogar bei Triplettreaktionen regiospezifisch³³⁾.

15 handeln. Die von ihm vermutete Struktur **18a** ist aber auf jeden Fall unzutreffend, da **18a** nur aus dem Pyrazolin **10** und nicht aus **7** entstehen könnte, **10** aber wie oben bewiesen nicht bei der Addition von **6** an **4a** entsteht.

Diese Arbeit wurde mit der Unterstützung des *Fonds der Chemischen Industrie* durchgeführt, dem an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – IR-Spektren: Grating Infrared Spectrometer 377 (Fa. Perkin Elmer). ¹H-NMR-Spektren: Varian-Spektrometer-T-60 (interner Standard TMS, $\delta = 0$) und teilweise Bruker-Gerät WH 270. UV-Spektren: Spektrometer Cary 14. Massenspektren: Varian-Mat-Gerät CH 7 (GC-MS-Kopplung, Ionenquelle: 70 eV). – Gaschromatographie (GC): Analytische Gaschromatogramme wurden mit dem Gerät Fractovap 2101 (Fa. Carlo Erba) aufgenommen. Folgende Glassäulenfüllungen wurden verwendet: a) 5% Apiezon L und b) 5% NPGS beide auf Chromosorb WAW/DMCS (80–100 M). Präparative GC-Trennungen wurden mit dem Gerät APG 402 (Fa. Hupe & Busch) unter Verwendung einer 2-m-Säule, gefüllt mit 20% Apiezon L auf Chromosorb, vorgenommen. – Niederdruck-Flüssigchromatographie (LPLC): Die präparative LPLC-Trennung wurde über eine Fertigsäule Kieselgel 60, Größe B (Fa. Merck) unter Verwendung einer CFG Pro Minent electronic-Pumpe und dem UV-Detektor Chromatocord (Fa. Serva) durchgeführt. – Die Addition von **6** an **4a** bzw. **5a** wurde in dem Ultra-Kryomaten K 90 SW (Fa. Meßgeräte-Werk, Lauda) durchgeführt.

Allgemeine Bemerkungen zur Synthese von **6**

Bei der Synthese von 2-Diazopropan (**6**) nach Guha und Sankaran⁴⁴⁾ wurden unterschiedliche und oft nicht reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Deshalb wurde hier unter Modifizierung nach der Vorschrift von Applequist und Babad⁴⁵⁾ verfahren, zumal andere Autoren⁴⁶⁾ den Vorteil der Oxidation von Acetonhydrazon⁴⁷⁾ mit Silberoxid zu **6** bestätigen konnten. Man erhält so ca. 20proz. Lösungen an **6**. Das nach der Reaktion anfallende Silber kann ohne große Verluste zum Oxid regeneriert⁴⁸⁾ und neu verwendet werden.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 2-Pyrazoline **7** und **8**

In einen Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Innenthermometer und Trockenrohr, der sich im Kühlbad eines regelbaren Kryomaten befindet, gibt man 23.2 g (0.1 mol) Silberoxid und 200 ml absol. Ether. Man kühlt auf -70°C und gibt unter Rühren 72 g (0.1 mol) frisch hergestelltes Acetonhydrazon hinzu⁴⁹⁾. Dann läßt man innerhalb von 4 h die Temp. auf -20°C ansteigen und hält sie 15 min⁵⁰⁾. Zu der roten Lösung des 2-Diazopropans gibt man jetzt eine Etherlösung von 3.7 g (0.02 mol) des betreffenden α -Methylmuconsäure-dimethylesters. Nach weiterem Rühren bei -20°C (ca. 4 h) läßt man innerhalb von 10 h auf Raumtemp. erwärmen. Man filtriert von ausgefallenem Silber, destilliert den Ether teilweise ab und läßt das 2-Pyrazolin im Kühlschrank

⁴⁴⁾ P. C. Guha und D. K. Sankaran, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1688 (1937).

⁴⁵⁾ D. E. Applequist und H. Babad, J. Org. Chem. **27**, 288 (1962).

⁴⁶⁾ A. C. Day, P. Raymond, R. M. Southam und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. (C) Org. **1966**, 467.

⁴⁷⁾ A. C. Day und M. C. Whiting, Org. Syn. **50**, 3 (1970).

⁴⁸⁾ W. Schroeder und L. Katz, J. Org. Chem. **19**, 718 (1954).

⁴⁹⁾ Fünffacher Überschuß an Silberoxid/Acetonhydrazon bezogen auf **4a**, da nach Angabe der Autoren⁴³⁾ die Ausbeute an **6** ca. 20% beträgt. Im Fall von **5a** wählt man nur den dreifachen Überschuß, da sonst zu viel des Folgeproduktes **9** entsteht.

⁵⁰⁾ Bei größeren Ansätzen und schnellerem Temperaturanstieg kann es zu explosionsartiger Reaktion kommen. Das wurde mehrmals bei der Oxidation von Acetonhydrazon mit gelbem Quecksilberoxid beobachtet. Ein Grund mehr, Silberoxid als Oxidationsmittel zu benutzen.

kristallisieren. Durch wiederholtes Abdestillieren des Ethers vom Filtrat erhält man zunächst schwach gelbgefärbte Kristalle des Pyrazolins, die nach Umkristallisieren aus Methanol farblos anfallen.

Racem. 4-(2-Z-Methoxycarbonyl-1-propenyl)-5,5-dimethyl-2-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester (7): Ausb. 2.2 g (43%); Schmp. 98–99 °C (Zers.).

$C_{12}H_{18}N_2O_4$ (254.3) Ber. C 56,68 H 7,14 N 11,02
7: Gef. C 56,84 H 7,17 N 11,00
8: Gef. C 56,49 H 7,26 N 11,21

Racem. 4-(2-E-Methoxycarbonyl-1-propenyl)-5,5-dimethyl-2-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester (8): Ausb. 2.3 g (45%), Schmp. 144 °C (Zers.).

Racem. 4-(5,5-Dimethyl-3-methoxycarbonyl-1-pyrazolin-4-yl)-3,5,5-trimethyl-1-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester (2:1-Addukt 9)

a) aus **5a**: 3.7 g (0.02 mol) **5a** werden wie oben beschrieben mit 14.4 g (0.2 mol) Acetonhydrazon und 46.4 g (0.2 mol) Silberoxid umgesetzt (10facher Überschuß) und aufgearbeitet. Ausb. 3.3 g (51%); Schmp. 135–137 °C (Zers.).

b) aus **8**: Analog erhält man **9** in 60proz. Ausbeute (nicht optimiert) aus dem 1:1-Addukt **8**. Schmp. 136–137 °C (Zers.).

$C_{15}H_{24}N_4O_4$ (324.4) Ber. C 55,54 H 7,46 N 17,27
nach a): Gef. C 55,53 H 7,45 N 17,41
nach b): Gef. C 55,48 H 7,38 N 17,01

Beide nach a) oder b) synthetisierten Produkte zeigen darüber hinaus identische IR-, ¹H-NMR- und UV-Spektren.

Thermische Spaltung der 2-Pyrazoline **7** und **8** und Isolierung der Produkte **12**–**17**

Allgemeine Vorschrift zur Spaltreaktion: 7.6 g (0.03 mol) **7** bzw. **8** werden mit 760 mg Gattermann-Kupfer⁵¹⁾ (10 Gew.-%, bez. auf das Pyrazolin) in einem Mörser verrieben und in einem Rundkolben solange auf 160 °C erhitzt, bis die zunächst stürmische Stickstoffentwicklung beendet ist (ca. 30 min). Nach dem Erkalten extrahiert man die Produkte mit Ether und filtriert vom Kupferpulver. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abdestilliert und der ölige Rückstand i. Hochvak. destilliert.

a) aus **7**: 5.4 g Gemisch, bestehend aus **12**, **14**, **16**, **17**, **X** und Spuren **15** (Zusammensetzung s. Tab. 3 und 4); 79% Ausb. Sdp. 85 °C/0.2 Torr.

b) aus **8**: 5.1 g Gemisch, bestehend aus **13**, **15**, **17** und Spuren **14**, **16** (Zusammensetzung s. Tab. 3 und 4); 75% Ausb. Sdp. 86 °C/0.3 Torr.

*Gaschromatographische Isolierung von **12**–**15**:* 2-m-Säule, gefüllt mit 20% Apiezon L auf Chromosorb; Säulentemp. 150 °C; Säulendruck 0.8 at Stickstoff; Temp. des Einspritzblocks 220 °C; Temp. des Auslaßsystems 200 °C; eingespritzte Menge jeweils 500 mg; gesamte Retentionszeit ca. 2 h. In 10 Trennungen wurden jeweils drei Fraktionen aufgefangan:

Fraktion	Pyrolysegemisch aus	
	7	8
1	12, 16	13, 17
2	14, X	13
3	14, X, 17	15

⁵¹⁾ L. Gattermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 1086 (1892).

Durch eine gaschromatographische Nachreinigung der Fraktionen 1 und 2 konnten im Falle des Pyrolysegemisches aus 7 die Verbindungen 12 und 14 bis zu 90% angereichert werden.

Isolierung von 12, 14, 16 und 17 durch Niederdruck-Flüssigchromatographie (LPLC): Die Trennung wurde auf einer Fertigsäule Kieselgel 60, Größe B, der Firma Merck vorgenommen (Länge 30 cm, Durchmesser 2 cm); Fließmittel Chloroform; Temp. 20°C; Druck 1 at; Durchfluß 1.5 ml/min; eingespritzte Menge 150 mg; gesamt Retentionszeit ca. 5.5 h; UV-Detektor 254 nm.

Bei insgesamt 20 Trennungen wurden jeweils 6 Fraktionen aufgefangen (die Zwischenfraktionen enthielten stets Gemische und werden bei dieser Aufstellung nicht berücksichtigt):

Fraktion	Zeit (min)	12	14	16	17	X
1	180–200	–	–	+	–	–
2	225–235	+	–	+	–	–
3	235–250	+	(+)	–	–	(+)
4	250–280	–	+	–	–	+
5	280–300	–	+	–	(+)	+
6	300–320	–	(+)	–	+	(+)

+ vorhanden, – nicht vorhanden, (+) wenig

Fraktion 1 enthielt reines 16. Fraktion 3 mußte zur Isolierung von 12 und Fraktion 6 zur Isolierung von 17 nochmals mittels LPLC nachgereinigt werden. Die Nachreinigung von Fraktion 4 ergab keine weitere Anreicherung von 14 oder X.

Isolierung von 13 und 15 über die Dicarbonsäuren: 3 g des aus 8 erhaltenen Pyrolysegemisches werden 2 h in einer Lösung aus 1.2 g NaOH (geringer Überschuß) in 50 ml Methanol/Wasser zum Sieden erhitzt. Das Methanol wird anschließend abdestilliert, die zurückbleibende wäßrige Phase mit verd. Salzsäure angesäuert und das Dicarbonsäure-Gemisch mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Ethers erhält man ein hochviskoses Öl (kann nach längerem Stehenlassen eventuell teilweise kristallisieren). Dieser Rückstand wird zum Herauslösen der 15-Dicarbonsäure mit wenig kaltem Essigester extrahiert. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff, der aus Essigester umkristallisiert und als *racem. E,E*-Chrysanthemumdicarbonsäure (1) vom Schmp. 206–207°C identifiziert wird. Ausb. 0.3 g (50%, bez. auf 13).

Aus dem Essigester-Extrakt erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Verreiben des öligen Rückstandes mit Pentan die kristallisierte 15-Dicarbonsäure vom Schmp. 124–126°C. Ausb. 1.0 g (60%, bez. auf 15).

Diese Dicarbonsäuren ergeben nach Veresterung mit Diazomethan die reinen Produkte 13 und 15.

Racem. 3-(2-Z-Methoxycarbonyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-(1,3-E)-cyclopropancarbonsäuremethylester (E,Z-Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester) (12): Farbloses Öl. – MS: *m/e* = 226 (2%, M⁺), 107 (100, C₈H₁₃⁺).

C₁₂H₁₈O₄ (226.3) Ber. C 63.69 H 8.02

12: Gef. C 63.59 H 7.95 15: Gef. C 63.61 H 7.97

13: Gef. C 63.62 H 8.10 16: Gef. C 63.75 H 8.10

14: Gef. C 63.59 H 7.94 17: Gef. C 63.61 H 8.04

Racem. 3-(2-E-Methoxycarbonyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-(1,3-E)-cyclopropancarbonsäuremethylester (E,E-Chrysanthemumdicarbonsäure-dimethylester) (13): Schmp. 80°C (78–79°C nach Inouye⁹⁾). – MS: *m/e* = 226 (3%, M⁺), 211 (15, C₁₁H₁₅O₄⁺), 195 (29, C₁₁H₁₅O₃⁺), 194 (61, C₁₁H₁₄O₃⁺), 167 (53, C₁₀H₁₅O₂⁺), 166 (40, C₁₀H₁₄O₂⁺), 151 (24, C₉H₁₁O₂⁺), 135 (51, C₉H₁₁O⁺), 134 (32, C₉H₁₀O⁺), 125 (22, C₇H₉O₂⁺), 107 (100, C₈H₁₃⁺).

Racem. E,E-Chrysanthemdicarbonsäure (1): Schmp. 206–207°C. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 237$ nm ($\epsilon_{\max} = 16000$).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 **20**: Gef. C 60.49 H 7.02
15-Dicarbonsäure: Gef. C 60.51 H 7.01 **1**: Gef. C 60.48 H 7.05

Z,E-2,4,4-Trimethyl-2,5-heptadiensäure-dimethylester (14): Farbloses Öl. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 210$ nm ($\epsilon_{\max} \approx 16000$). – MS: $m/e = 226$ (sehr schwach, M^+), 211 (1%, $C_{11}H_{15}O_4^+$), 195 (3, $C_{11}H_{15}O_3^+$), 167 (100, $C_{10}H_{15}O_2^+$), 135 (9, $C_9H_{11}O^+$), 125 (2, $C_7H_9O_2^+$), 107 (13, $C_8H_{13}^+$).

5-Hydroxy-2,4,4-trimethyl-2-heptendisäure- δ -lacton (20): 0.5 g **14** wird durch 1stündiges Erhitzen in verd. Natronlauge verseift. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure extrahiert man die Dicarbonsäure mit Ether. Der Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der hochviskose Rückstand zur Lactonbildung¹⁶⁾ 30 min in Wasser gekocht. Nach dem Abdestillieren des Wassers erhält man einen farblosen Feststoff, der aus Benzol umkristallisiert wird. Ausb. 0.3 g (68%); Schmp. 115°C⁵²⁾. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 217$ nm ($\epsilon_{\max} = 5500$).

E,E-2,4,4-Trimethyl-2,5-heptadiendisäure-dimethylester (15): Farbloses Öl. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 207$ und 219 nm ($\epsilon_{\max} = 19100$ und 18600). – MS: $m/e = 226$ (schwach, M^+), 211 (schwach, $C_{11}H_{15}O_4^+$), 195 (schwach, $C_{11}H_{15}O_3^+$), 167 (100%, $C_{10}H_{15}O_2^+$), 135 (schwach, $C_9H_{11}O^+$), 125 (mittel, $C_7H_9O_2^+$), 107 (mittel, $C_8H_{13}^+$).

15-Dicarbonsäure⁵³⁾: Schmp. 124–126°C. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 214$ nm ($\epsilon_{\max} = 15000$).

Racem. 5-Methoxy-3-(2-Z-methoxycarbonyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydrofuran (16): Farbloses Öl. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 225$ nm ($\epsilon_{\max} = 13850$). – MS: kein M^+ , 195 (14%, $C_{11}H_{15}O_3^+$), 194 (61, $C_{11}H_{14}O_3^+$), 167 (59, $C_{10}H_{15}O_2^+$), 166 (12, $C_{10}H_{14}O_2^+$), 163 (6), 162 (19), 151 (22, $C_9H_{11}O_2^+$), 135 (27, $C_9H_{11}O^+$), 134 (33, $C_9H_{10}O^+$), 108 (13), 107 (100, $C_8H_{13}^+$), 91 (35), 79 (19), 59 (15).

Racem. 5-Methoxy-3-(2-E-methoxycarbonyl-1-propenyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydrofuran (17): Farbloses Öl. – UV (in EtOH): $\lambda_{\max} = 226$ nm ($\epsilon_{\max} = 15000$). – MS: kein M^+ , 211 (10%, $C_{11}H_{15}O_4^+$), 195 (16, $C_{11}H_{15}O_3^+$), 194 (59, $C_{11}H_{14}O_3^+$), 167 (33, $C_{10}H_{15}O_2^+$), 166 (32, $C_{10}H_{14}O_2^+$), 163 (34), 162 (27), 151 (21, $C_9H_{11}O_2^+$), 135 (65, $C_9H_{11}O^+$), 134 (48, $C_9H_{10}O^+$), 126 (20, $C_7H_{10}O_2^+$), 125 (27, $C_7H_9O_2^+$), 108 (12), 107 (100, $C_8H_{13}^+$), 91 (50), 79 (25), 59 (26).

2-(2-Methoxycarbonyl-3,3-dimethylcyclopropyl)-1,3,3-trimethylcyclopropancarbonsäure-methylester (19): 6.5 g (0.02 mol) **9** in 100 ml Aceton werden in einem Photoreaktor mit Gaszuleitung und einem Lampentauchschtach aus Quarzrohr 10 h unter Stickstoffatmosphäre mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W (Fa. Philips) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abdestilliert und das verbleibende Öl i. Hochvak. destilliert. Ausb. 5.2 g (80%); Sdp. 86°C/0.04 Torr.

$C_{15}H_{24}O_4$ (268.3) Ber. C 67.13 H 9.01 Gef. C 67.04 H 8.95

19-Dicarbonsäure: Erhalten durch alkalische Verseifung von **19**. Schmp. 210–212°C (aus Benzin 40/80°).

$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 65.07 H 8.46

⁵²⁾ Diese Säure **20** ist evtl. von *Inouye* als Nebenprodukt isoliert worden. Die UV- und IR-Daten von **18a** stimmen annähernd mit denen von **20** überein (UV: $\lambda_{\max} = 220$ nm, $\epsilon_{\max} = 6700$; IR: $\tilde{\nu} = 1718$ cm^{-1} , ohne Angabe des Lösungsmittels), der Schmp. wird von *Y. Inouye* mit 120–121°C für **18a** angegeben. Die angegebene Struktur **18a** ist aber auf jeden Fall unzutreffend, da sie nur aus dem Pyrazolin **10** und nicht aus **7** entstehen könnte, **10** aber bei der Addition von **6** an **4a** nicht entsteht.

⁵³⁾ Die von *Inouye* ohne Strukturangabe isolierte Säure **18b** der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_4$ scheint mit der Dicarbonsäure von **15** identisch zu sein. Beide Säuren weisen denselben Schmp. und dieselbe UV-Absorption auf.