

Synthese von Multifiden, dem Gameten-Lockstoff der Braunalge *Cutleria multifida*, und von einigen seiner Isomeren

Ein Beitrag zur Cope-Umlagerung von 1-Alkenylcyclopenten

Wilhelm Boland und Lothar Jaenicke*

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

Eingegangen am 5. Januar 1978

Eine Synthese von Multifiden (**1**) sowie zwei seiner Strukturisomeren **16** und **17** wird beschrieben. Regioselektive Addition von Dihalogenketenen an dimeres Cyclopentadien **3** zu **4a/b** bzw. **5a/b** erlaubt einen einfachen Aufbau des Pheromonsystems.

Synthesis of Multifiden, the Gamete-Attractant of the Phaeophyte *Cutleria multifida* and Some of its Isomers. A Contribution to the Cope Rearrangement of 1-Alkenylcyclopentenes

Synthesis of multifiden (**1**) and of two of its structural isomers **16** and **17** is described. Regioselective addition of dihalogenketenes to dimeric cyclopentadiene **3** to yield **4a/b** or **5a/b** gives easy access to the pheromone system.

Multifiden (**1**) ist Hauptbestandteil und biologisch aktive Komponente^{1,2)} eines Gemisches von drei isomeren Kohlenwasserstoffen im ätherischen Öl der mediterranen Braunalge *Cutleria multifida*. Seine Konstitution wurde durch Kombination spektroskopischer Methoden²⁾ und Synthese³⁾ als *cis*-3-(*cis*-1-Butenyl)-4-vinyl-1-cyclopenten ermittelt.



Unsere frühere Synthese³⁾ gestattete zwar einen eindeutigen Vergleich mit dem Naturprodukt, erlaubte aber keine korrekte Bestimmung biologischer Aktivitäten, da nur die gleichzeitige Bildung von **1** und „Isomultifiden“ (**2**) im Verhältnis 1:1 erreicht werden konnte. Wir versuchten daher, über ein anderes synthetisches Konzept zu einheitlichen Produkten zu kommen. Besonders attraktiv erschien uns die zur Synthese von Strukturverwandten und Homologen des Pheromons erfolgreich eingesetzte Addition von Halogenketenen an Cyclopentadien und Cyclopenten⁴⁾. Frühere Erfahrungen ließen jedoch den

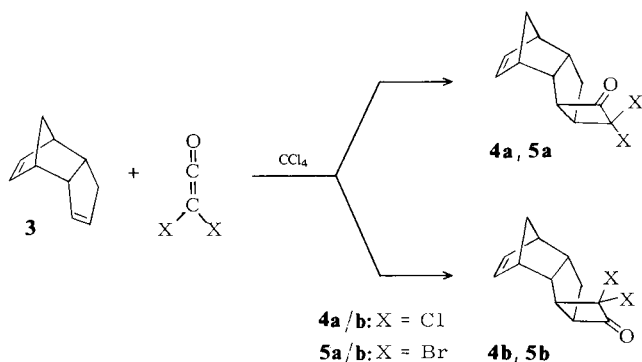
¹⁾ D. G. Müller, Z. Pflanzenphysiol. **80**, 120 (1976).

²⁾ L. Jaenicke, D. G. Müller und R. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3324 (1974).

³⁾ L. Jaenicke und W. Boland, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1135.

⁴⁾ W. Boland und L. Jaenicke, Chem. Ber. **110**, 1823 (1977). Die ¹H-NMR-Spektren der Ester **6** bzw. **6a** sind hier vertauscht wiedergegeben. Außerdem betragen die Kopplungskonstanten für das geminale Dibromid in **8** und **9** nur 5 Hz.

Schutz der Cyclopentendoppelbindung ratsam erscheinen, da nur dann eine Einführung der olefinischen Seitenketten durch Wittig-Reaktion ohne Isomerisierung gelingen kann. Diese Voraussetzung wird in idealer Weise von dimerem Cyclopentadien erfüllt. Wie bereits Ghosez und Mitarbb.⁵⁾ zeigen konnten, wird die Doppelbindung des Bicycloheptenylsystems in **3** – bedingt durch die ungünstige sterische Wechselwirkung im Übergangszustand zwischen Carbonylsauerstoff des Ketens und dem *syn*-Wasserstoff der Methylenbrücke in **3** – nicht angegriffen, während das Cyclopentensystem eine glatte $\pi_2s + \pi_2a$ -Cycloaddition eingeht. Allerdings wurde von den genannten Autoren keine Strukturuntersuchung des Adduktes vorgenommen. Da aber die Bildung von mindestens zwei Positionsisomeren **4a** und **4b** anzunehmen ist, entscheidet ihre quantitative Bestimmung über die Brauchbarkeit dieses Adduktes als Syntheseprodukt.



Durch eine Reihe stereospezifischer Umsetzungen lassen sich die isomeren Cyclobutanone **4a/b** und **5a/b** auf bekannte Verbindungen zurückführen, so daß eine Bestimmung ihrer Anteile möglich wird.

Ringöffnung der 2,2-Dichlorcyclobutanone **4a/b** mit OH[⊖] als Base⁶⁾ führt zu den reinen *cis*-Dichlorsäuren **6a/b**, welche nach reduktiver Entfernung des Halogens und Umsetzung mit Diazomethan die isomeren Ester **7a/b** ergeben. Analog wird das 2,2-Dibromcyclobutanone **5a/b** durch Natriummethylat bei 0°C stereospezifisch *cis*⁴⁾ zu den Estern **8a/b** geöffnet. Selbst größere Mengen der Base bewirken bei dieser Temperatur keine schnelle und starke Isomerisierung zu den *trans*-Estern, wie dies bei den analogen Cyclopentenderivaten üblich ist⁴⁾. Die **6a/b** entsprechenden Dibromsäuren können wegen starker Nachbargruppenbeteiligung nicht erhalten werden, ohne daß ein nucleophiler Angriff des Säure-Anions auf das geminale Dibromid stattfindet. Entfernt man in **8a/b** das Halogen mit Tri-*n*-butylzinnhydrid oder Zink in Eisessig, so kommt man ebenfalls zu **7a/b**.

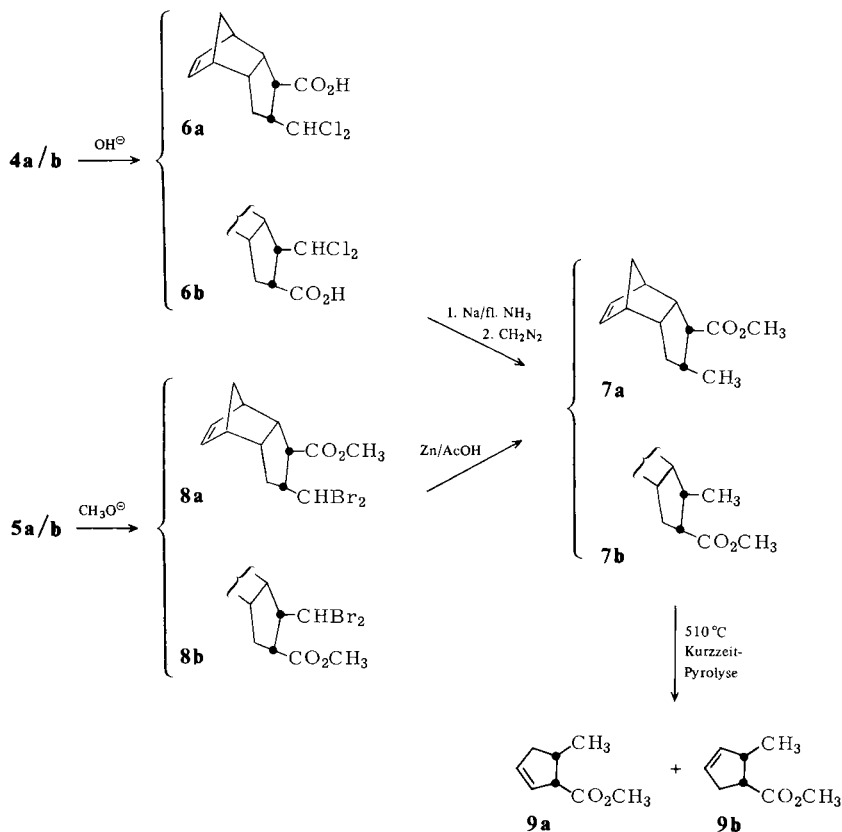
Durch Kurzzeit-Pyrolyse⁷⁾ von **7a/b** bei 510°C im Inertgasstrom gelingt der Retro-Dien-Zerfall glatt und vollständig (Tab. 1); eine Bildung von Nebenprodukten wurde nicht beobachtet. Von den Reaktionsprodukten **9a** und **9b** ist letzteres auf unabhängigem Wege zugänglich⁴⁾.

⁵⁾ L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde und P. Mollet, *Tetrahedron* **27**, 615 (1971).

⁶⁾ P. R. Brook und A. J. Duke, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1764.

^{7a)} G. Seybold, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977). –

^{7b)} G. Stork, G. L. Nelson, F. Rouessac und O. Gringore, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3091 (1971).

Tab. 1. Zusammensetzung der Pyrolysate ⁸⁾

Ketenaddukt	Ester	9a	9b
4a/b (X = Cl)	7a/b	64%	36 ± 2%
5a/b (X = Br)	7a/b	79%	21 ± 2%
	7a	100%	

Als Ursache für die größere Selektivität des Dibromketens vermuten wir sterische Gründe, da beide Ketene bei der $\pi_2s + \pi_2a$ -Cycloaddition den gleichen Übergangszustand durchlaufen und sich nur in ihren räumlichen Ansprüchen deutlich unterscheiden. Veränderung der Additionstemperatur oder Wahl verschiedener Solventien (Tetrahydrofuran, Ether, Pentan und Methylenechlorid) haben keinen nennenswerten Einfluß auf die Zusammensetzung des Adduktes.

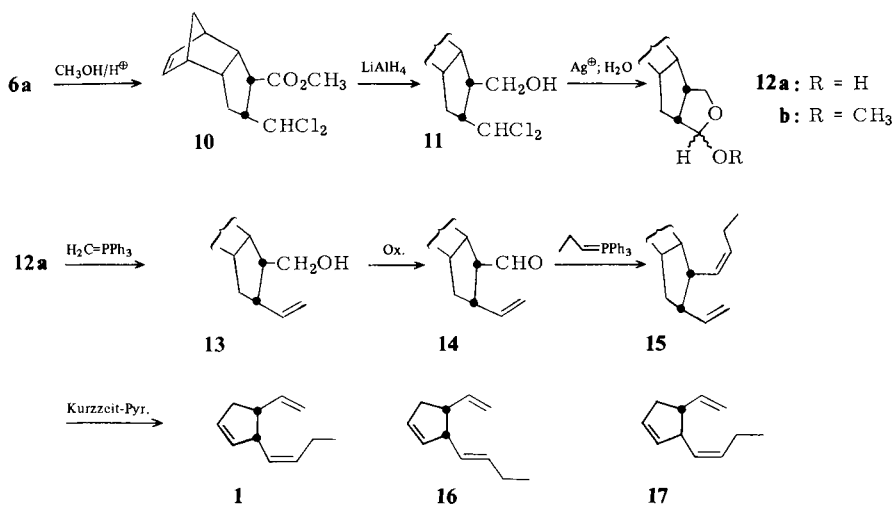
In den NMR-Spektren der Ester **8a/b** findet man bei $\delta = 5.79$ und 6.02 zwei Dubletts mit den relativen Intensitäten von etwa 4:1 für die CHBr_2 -Gruppierung. Die analoge Dichlorsäure **6a/b** zeigt dagegen ein annäherndes 2:1-Verhältnis für das geminale Dichlorid.

⁸⁾ Ein geringer Unterschied der chemischen Verschiebungen der Methylsignale in **9a** und **9b** ermöglicht eine zuverlässige NMR-spektroskopische Bestimmung des Isomerengehaltes. Alternativ kann nach Reduktion der Estergruppen mit LiAlH_4 eine gaschromatographische Auftrennung an Säule B (Exper. Teil) erreicht werden.

Wegen der guten Übereinstimmung zwischen den pyrolytisch ermittelten Isomergehalten und der NMR-spektroskopischen Integration können diese Signale den Positionsisomeren **6a** und **6b** sowie **8a** und **8b** zugeordnet werden. Hierdurch ergibt sich eine einfache Kontrolle der sterischen Reinheit.

In Analogie zu Ketenadditionen an Bicyclohepten und Bicycloheptadien⁵⁾, bei denen ausschließlich *exo*-Addition beobachtet wird, schreiben wir den Addukten **4a/b** und **5a/b** sinngemäß *anti*-Orientierung zu. Durch den Befund, daß die Säuren **6a/b** kein Iodlacton bilden, wird diese Zuordnung erhärtet.

Die Säuren **6a/b** lassen sich durch fraktionierte Kristallisation in die reinen Verbindungen auftrennen, wodurch die gezielte Darstellung von Multifiden (**1**) möglich wird.



Veresterung der Säure **6a** mit Methanol/H⁺, gefolgt von Reduktion mit LiAlH₄, führt zu dem Alkohol **11**. Da hier die freie Hydroxygruppe einen starken Nachbargruppeneffekt ausübt, kann das Halogen besonders schonend entfernt werden. Nach Zugabe einer wäßrigen Lösung von AgNO₃ zu **11** in Dioxan/Wasser beobachtet man eine langsame Fällung von AgCl, welche nach einigen Stunden bei 50°C beendet ist. (Die entsprechende Dibromverbindung reagiert exotherm und ist innerhalb 1 Stunde vollständig umgesetzt.) Umsetzung von **12a** in Methanol mit einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) überführt das Hemiacetal in den Methylether **12b**.

Sowohl IR- als auch NMR-Daten lassen darauf schließen, daß der Hydroxyaldehyd weitgehend als cyclisches Hemiacetal **12a** vorliegt, da nur sehr schwache Carbonylabsorptionen auftreten. Dennoch reicht die Gleichgewichtseinstellung zwischen cyclischer und offenkettiger Form des Hydroxyaldehyds aus, um eine Einführung der Vinylseitenkette durch Wittig-Reaktion zu ermöglichen. Oxidation von **13** mit Pyridiniumchlorochromat⁹⁾ zum Aldehyd **14**, gefolgt von erneuter Wittig-Reaktion mit Triphenylpropylenphosphoran (hergestellt unter „salzfreien“ Bedingungen¹⁰⁾), vervollständigt das Grundgerüst stereoselektiv *cis*.

⁹⁾ E. J. Corey und J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.

¹⁰⁾ M. Schlosser und K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708**, 1 (1967).

Bereits ab 450°C unterliegt **15** einem merklichen Retro-Dien-Zerfall, welcher ab 500°C vollständig verläuft. Allerdings wird ein Gemisch der drei Isomeren **1**, **16** und **17** erhalten, in welchem **1** bei 480°C mit 77% den Hauptanteil stellt. Das vierte geometrische Isomere (**19**) (*trans* am Ring und *trans* in der Seitenkette) wird nicht aufgefunden. Durch präparative Gaschromatographie an verschiedenen Säulen lassen sich alle drei Isomeren rein isolieren. Wie Tab. 2 zeigt, ist die Zusammensetzung der Pyrolysate stark temperaturabhängig, so daß durch geeignete Reaktionsführung eine selektive Bildung einzelner Isomeren bewirkt werden kann.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit des Retro-Dien-Zerfalls von **15**

Reaktions- temperatur °C	Umsatz %	1 %	16 %	17 %
450	35	88	11	1
480	81	77	21	2
500	97	69	29	2
550	100	20	64	16
600	100	4	41	55*)

*) Dieses Pyrolysat ist nicht mehr einheitlich; es enthält größere Mengen eines Produktes mit verschobener Ringdoppelbindung, jedoch sonst gleicher Geometrie.

Jedoch sind die Produkte der Pyrolyse nur bis ca. 550°C die angegebenen; oberhalb dieser Temperatur treten weitere – nicht identifizierte – Substanzen auf, die auf eine zunehmende Beteiligung radikalischer Crackvorgänge zurückzuführen sind.

Produktverteilung und Temperaturabhängigkeit ließen uns vermuten, daß **16** und **17** durch doppelte Cope-Umlagerung aus **15** oder primär gebildetem **1** entstehen könnten. Tatsächlich wurde letzteres durch das Experiment bewiesen: Unterwerfen wir jedes der gereinigten Isomeren **1**, **16** und **17** einer erneuten Kurzzeit-Pyrolyse bei 520°C, so erhalten wir die in Tab. 3 angegebenen Isomergemische.

Tab. 3. Kurzzeit-Pyrolyse der Multifiden-Isomeren **1**, **16** und **17** ($T = 520^\circ\text{C}$; Integration $\pm 2\%$)

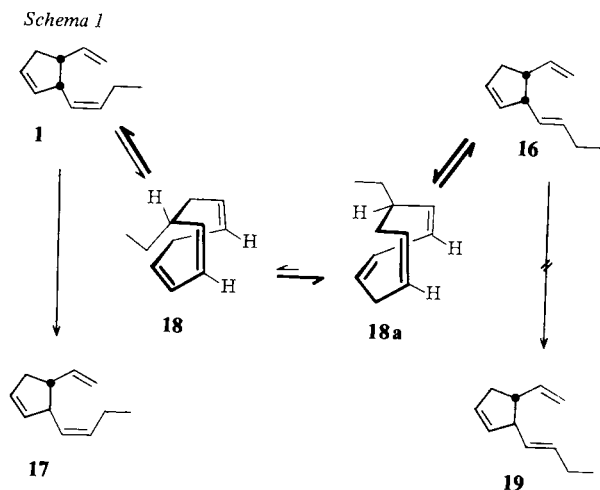
Ausgangs- produkt	1 %	16 %	17 %
1	40	53	7
16	5	87	8
17	–	–	100

Weiterhin ist nach unvollständiger Kurzzeit-Pyrolyse ($T = 480^\circ\text{C}$, siehe Tab. 2) zurückgewonnenes **15** geometrisch unverändert, woraus wir schließen, daß der Retro-Dien-Zerfall vor der Valenzisomerisierung stattfindet.

Anhaltspunkte für den Mechanismus dieser Umlagerung geben von Vogel und Grimme¹¹⁾ mitgeteilte Beobachtungen über die reversible Valenzisomerisierung von *cis*-1,2-Divinyl-

¹¹⁾ ^{11a)} E. Vogel, W. Grimme und E. Dinné, Angew. Chem. 75, 1103 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 739 (1963). – ^{11b)} E. Vogel, K. H. Ott und K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

cyclopentan. Dieses 1,5-Dien steht bei 220°C im Gleichgewicht mit 5% *cis,cis*-1,5-Cyclonadien, wodurch ein wannenförmiger Sechszentren-Übergangszustand *cisoider* Konformation bewiesen wird. Betrachten wir die in unserer Reaktion aufgefundenen Isomeren **1**, **16** und **17** und ihr temperaturabhängiges Verhältnis, müssen wir, entsprechend Schema 1, analoge Übergangszustände ableiten.



Der vorgeschlagene Mechanismus stimmt mit den geometrischen Veränderungen überein und erklärt die Bildung von **16** durch Ring-Inversion¹²⁾ des primären Cope-Produktes **18**. Bedingt durch die abstoßende Teilspannung zwischen Ethylrest und Ringsystem in **18** wird das Gleichgewicht der Ring-Inversionen $\text{18} \rightleftharpoons \text{18a}$ zugunsten von **18a** verschoben; dies gibt sich durch die *trans*-Anordnung der Butenylseitenkette in **16** zu erkennen (Tab. 3). Während aber für die Bildung von **18a** aus **16** eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu erwarten ist, reagiert **1** wegen der *cis*-Butenylseitenkette¹²⁾ wahrscheinlich nur sehr zögernd – wenn auch temperaturabhängig – zum Cyclononatrien **18**, so daß frei verfügbares **1** inzwischen auf unabhängigem Wege zu **17** isomerisieren kann. Pyrolyseversuche (bei 520°C) mit spezifisch in der Vinylseitenkette ($-\text{CH}=\text{CD}_2$) markiertem **1** legen auf dem Weg nach **17** einen vorwiegend bi-radikalischen Mechanismus¹³⁾ nahe. Über einen, hier ebenfalls möglichen, untergeordneten Anteil eines Synchronprozesses unter Beteiligung von Ringdoppelbindung und Vinylseitenkette läßt sich allerdings noch nicht entscheiden.

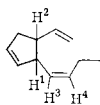
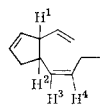
Vergleicht man die besonders signifikanten NMR- bzw. IR-spektroskopischen Daten von **1**, **2**, **16** und **17** mit denen des isolierten Multifidens, so zeigt sich vollständige Übereinstimmung nur zwischen synthetischem **1** und dem Naturprodukt (Tab. 4).

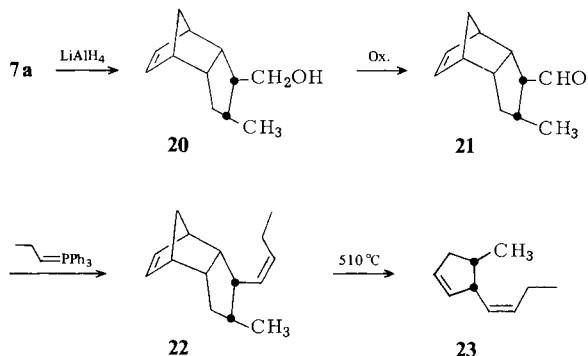
23, ein für biologische Testzwecke erforderliches niederes Homologes von **1**, konnte in einer parallelen Synthesefolge aus **7a** dargestellt werden.

¹²⁾ J. A. Berson und P. B. Dervan, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7597 (1972), **94**, 8949 (1972); J. A. Berson, P. B. Dervan und J. A. Jenkins, ebenda **94**, 7598 (1972).

¹³⁾ W. v. E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann und R. L. Kaye, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3833 (1972).

Tab. 4. Vergleich der spektroskopischen Daten ($^1\text{H-NMR}$ in CCl_4/TMS)

							
	H^1	H^2	$J_{1,2}$	H^3	H^4	$J_{3,4}$	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$
	δ	δ	Hz	δ	δ	Hz	Deformat. cm^{-1}
							(KBr, Film)
Natur- produkt	3.56	2.92	8.5	5.06	5.33	11.0	—
1	3.56	2.92	8.3	5.06	5.34	11.0	745
2 ¹⁴⁾	3.27	3.25	8.1	—	—	—	745
16	3.24	2.90	8.3	5.16	5.43	16.5	965
17	3.31	2.92	8.3	5.10	5.39	11.0	730



Die Blitz-Pyrolyse von **22** verläuft erwartungsgemäß einheitlich ohne Bildung von Nebenprodukten.

Die hier beschriebene Methode der vicinalen Carbofunktionalisierung¹⁵⁾ des Dicyclopentadiens hat, abgesehen von der Synthese des Pheromons **1**, weitere Bedeutung. Durch die stereoselektive Bildung von **4a** bzw. **5a** kann eine Umkehr der normalen Additionsrichtung von Keten an Cyclopentadien erreicht werden, wie dies erstmals von *Fleming*¹⁶⁾ mit (Trimethylsilyl)cyclopentadien beschrieben wurde. Eine chemisch inerte C—C-Bindung als leicht entfernbare Schutzgruppe erlaubt darüber hinaus Umwandlungen des Gerüsts, ohne daß Isomerisierungen der Ringdoppelbindung eintreten können.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Professoren *L. Ghosez*, *W. Grimme* und *E. Vogel* sind wir für wichtige Anregungen und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Herrn *V. Hansen* sei für seine ausgezeichnete Mitarbeit gedankt.

¹⁴⁾ Die Signale des „Iso-multifidens“ **2** wurden dem NMR-Spektrum eines 1:1-Gemisches von **2** und **1** entnommen³⁾.

¹⁵⁾ *E. Cossement*, *R. Binamé* und *L. Ghosez*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 997; *J. P. Dejonghe*, Dissertation, Univ. Louvain la Neuve 1977.

¹⁶⁾ *I. Fleming*, *Chem. Ind. (London)* **1975**, 454; *L. Ghosez*, priv. Mitteilung (1977).

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM-390 90 MHz NMR-Spektrometer. — Massenspektren: GC/MS-Spektrometer Finnigan 3200. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 337. — Analytische Gaschromatographie: Research-Gaschromatograph 5750 G der Firma Hewlett-Packard (FID, Glaskapillarsäulen $2.0 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$); präparative Gaschromatographie: Wilkens Aerograph 1520 (WLD, Stahlsäulen $2 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$). Verwendete Trennphasen:

A 15% SE 30 auf Chromosorb W 80–100 mesh.

B 20% PEG 4M auf Chromosorb P 60–80 mesh, AW, DMCS behandelt.

C 25% Fractonitril III auf Chromosorb P 60–80 mesh, AW, DMCS behandelt.

Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ mit Fluoreszenzindikator der Fa. Merck AG, Darmstadt. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, Kronach.

Allgemeine Vorschrift zur Addition von Dihalogenketenen an Dicyclopentadien: Zu einer siedenden und gut gerührten Lösung von 300 ml frisch destilliertem Dicyclopentadien und 0.5 mol Dihalogenacetylchlorid in 500 ml absol. Tetrachlormethan tropft man unter Schutzgas während 1 h eine Lösung von 0.55 mol (56.2 g) Triethylamin in 100 ml absol. CCl_4 . Anschließend läßt man die tiefbraune Suspension noch 1 h bei Raumtemp. rühren. Durch zweimaliges Waschen mit je 200 ml Wasser wird das Triethylammoniumchlorid entfernt und überschüssiges Amin mit verd. Salzsäure extrahiert ($2 \times 200 \text{ ml } 3 \text{ N HCl}$). Nach Trocknen über Magnesiumsulfat zieht man Lösungsmittel und Dicyclopentadien i. Vak. ab und destilliert den Rückstand. Im Falle des Dibromaduktes kann eine Reinigung nur durch Chromatographie an Kieselgel erfolgen, da das Produkt thermisch nicht stabil ist (Petrolether/Ether 80:20).

5,5-Dichlortetracyclo[7.2.1.0^{2,8}.0^{3,6}]dodec-10-en-4-on (4a) und Isomeres 4b⁵⁾: Sdp. 118–121 °C/0.75 Torr. Um stärkere Zersetzung zu vermeiden, muß die Badtemp. so niedrig wie möglich gehalten werden. In der Kälte erstarrt das Keton zu einer farblosen kristallinen Masse. Ausb. 70.8 g (58%).

5,5-Dibromtetracyclo[7.2.1.0^{2,8}.0^{3,6}]dodec-10-en-4-on (5a) und Isomeres 5b: Nach einfacher Chromatographie an Kieselgel erhält man 60.7 g eines schweren gelben Öls, das noch ca. 10% Dicyclopentadien enthält. Dies entspricht einer Rohausbeute von 37%. Weitere Reinigung durch Dünnschichtchromatographie ergibt eine analytisch reine Probe. In der Kälte erstarrt das Gemisch der Isomeren zu einer halbfesten gelblichen Masse.

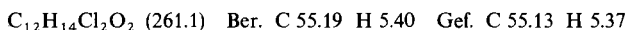
MS (70 eV): $m/e = 332 (\text{M}^+, \text{ sehr schwach}), 266 (47\%), 251/253 (12\%), 185/187 (5\%), 66 (100\%)$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.2\text{--}2.5$ (m, 4H, sek. cycl.), $2.5\text{--}4.0$ (m, 6H, tert. cycl.), 6.25 (s, breit, 2H, HC=CH). — IR (KBr, Film): 3040 (HC=CH), 2950 (CH), 2920 (CH), 2850 (CH) und 1800 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$ (332.1) Ber. C 43.41 H 3.64 Gef. C 43.38 H 3.59

4-c-(Dichlormethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-carbonsäure (6a) und Isomeres 6b: Zur Lösung von 100 g (0.41 mol) der Cyclobutanone 4a/b in 500 ml Dioxan/Wasser (4:1, v/v) tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 18 g (0.45 mol) NaOH in 50 ml Wasser, wobei sich die Lösung schnell dunkel färbt. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 30 min und extrahiert die stark alkalische Lösung dreimal mit je 300 ml Ether. Die organische Phase wird verworfen und die wäßrige Lösung mit konz. Salzsäure deutlich angesäuert. Hierbei scheidet sich das Isomerenmisch der beiden Säuren als Öl ab, das zuweilen spontan kristallisiert. Man extrahiert mehrfach mit Ether, trocknet über Magnesiumsulfat und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 87.3 g (82%) eines farblosen kristallinen Rückstandes (6a: 64%; 6b: 36%).

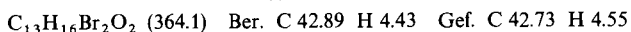
Reingewinnung von 6a: 80.0 g (0.31 mol) des zuvor dargestellten Isomerengemisches löst man unter Erwärmen in 500 ml Tetrachlormethan. Dann fügt man 400 ml Petrolether (Siedebereich 60–80°C) hinzu und läßt langsam abkühlen. Das abgeschiedene feinkristalline Pulver wird abgesaugt, mit wenig kaltem Petrolether gewaschen und i. Vak. bei 60°C getrocknet: 36.2 g (70%) praktisch reine Säure **6a** (NMR-Kontrolle: Reinheit ca. 98%). Nach Rekristallisation aus Chloroform Schmp. 189°C.

MS (70 eV): $m/e = 260/262$ (13%, M^+), 215/217 (4%), 195/197 (7%), 189 (7%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1\text{--}2.3$ (m, 4H, sek. cycl.), 2.40–3.18 (m, 6H, tert. cycl.), 5.97 (d, 1H, CHCl_2), 6.34 (s, breit, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$) und 7.4 (1H, breit, CO_2H ; die Lage ist konzentrationsabhängig). – IR (KBr, Film): 3500–2400 (OH, breit), 2970 (CH), 2915 (CH), 2865 (CH), 1695 (C=O) und 770 (CCl).



4c-(Dibrommethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-carbonsäure-methylester (8a) und Isomeres 8b: Zur Lösung von 33.2 g (0.1 mol) **5a/b** in 150 ml absol. Methanol tropft man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 0.3 g (13 mmol) Natrium in 30 ml absol. Methanol, wobei die Innentemp. +5°C nicht übersteigen soll. Ist die Reaktion beendet (gaschromatographische Kontrolle, Säule A), neutralisiert man mit 1 Äquiv. konz. Salzsäure und läßt auf Raumtemp. kommen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wäscht man die Lösung des Rückstands in Ether mit Wasser, trocknet über MgSO_4 , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert an Kieselgel (Petrolether/Ether 80:20). Nach Abziehen des Elutionsmittels verbleiben 31.2 g (86%) einer schweren, schwach gelben Flüssigkeit. $n_D^{21.0} = 1.5479$.

MS (70 eV): $m/e = 364$ (3%, M^+), 297/299 (8%), 283/285 (7%), 251/253 (4%), 203 (25%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0\text{--}2.1$ (m, 4H, sek. cycl.), 2.1–3.3 (m, 6H, tert. cycl.), 3.66 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.79 (d, $J = 9.6$ Hz, CHBr_2 , entspricht **8a**), 6.02 (d, $J = 10.2$ Hz, entspricht **8b**) und 6.20–6.45 (m, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$). – IR (KBr, Film): 3040 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2950 (CH), 2920 (CH), 2850 (CH), 1720 (C=O), 740 (C=C) und 680 cm^{-1} (C–Br).



4c-Methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3-carbonsäure-methylester (7a/b)

a) **Aus 6a/b:** Eine Lösung von 13.0 g (0.05 mol) der isomeren Säuren **6a/b** in 70 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man innerhalb kurzer Zeit zu einer gut gerührten Lösung von 4.6 g Natrium (0.2 mol) in 500 ml flüssigem Ammoniak. Nach weiteren 30 min wird die blaue Lösung von überschüssigem Natrium durch Zugabe von Ammoniumchlorid entfärbt und das Ammoniak verdampft. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und gibt solange Salzsäure hinzu, bis die Lösung stark sauer ist. Man extrahiert mit Ether, trocknet über MgSO_4 und entfernt den Ether i. Vak. Nach Veresterung der freien Säuren mit Diazomethan werden die gebildeten Ester **7a/b** i. Vak. destilliert. Sdp. 84–88°C/0.3 Torr, Ausb. 9.1 g (88%), $n_D^{23.0} = 1.4938$.

b) **Aus 8a/b:** Zur Suspension von 20.0 g Zinkstaub (0.31 mol) in 100 ml Eisessig gibt man 15.0 g (0.041 mol) der Dibromester **8a/b**, erwärmt unter Rühren auf 50°C, gießt nach 30 min in 500 ml Wasser und extrahiert die Ester **7a/b** mit Ether. Noch vorhandene Essigsäure wird durch Ausschütteln mit gesättigter Natriumcarbonatlösung entfernt. Man trocknet über MgSO_4 , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert i. Vak., Sdp. 79–82°C/0.3 Torr, Ausb. 6.3 g (75%).

Reindarstellung von 7a: Ausgehend von reiner Säure **6a** wird die Darstellung wie zuvor mit Natrium in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Sdp. 66–67°C/0.2 Torr, $n_D^{21.0} = 1.4955$.

MS (70 eV): $m/e = 206$ (34%, M^+), 175 (47%), 141 (39%), 109 (23%), 81 (84%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.80$ (d, 3H, $J = 7$ Hz, CH_3), 0.90–1.80 (m, 4H, sek. cycl.), 2.08–3.20 (m, 6H, tert. cycl.), 3.66 (s, 3H, CO_2CH_3) und 6.14 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$). Abweichende Resonanzen von

7b: $\delta = 0.88$ (d, 3H, CH₃) und 3.60 (s, 3H, CO₂CH₃). – IR (KBr, Film): 3050 (HC=CH), 2960 (CH), 2870 (CH), 1740 (C=O), 1300–1150 (C–O) und 735 cm⁻¹ (C=C–H).

C₁₃H₁₈O₂ (206.3) Ber. C 75.64 H 8.80 Gef. C 75.74 H 8.84

Kurzzeit-Pyrolyse von 7a/b (Allgemeine Vorschrift): Die Pyrolyseapparatur entspricht im wesentlichen der von Seybold^{7a}). Pyrolyserohr: Quarz-Kapillare mit Durchmesser 4 mm, Länge 53 cm. Pyrolyseofen: Röhrenofen; durch Thyristor regelbar, Innendurchmesser 30 mm, Länge 40.5 cm, Effektive Heizzone ca. 30 cm. Probenquelle: Pyrex-Glas mit Kapillare zur Strömungsregelung des Schutzgases. Temperaturmessung: Thermoelektrisches Meßgerät „Herastat“ der Fa. Heraeus-Wittmann (0–1200°C).

Die Probenquelle wird mit 0.3 g (1.5 mmol) der isomeren Ester **7a/b** gefüllt und die Apparatur an eine Vakuumpumpe angeschlossen (ca. 1 Torr). Durch Abbrechen der Kapillare regelt man die Strömungsgeschwindigkeit des Inertgases auf 25 ml pro min. Sobald der Pyrolyseofen die benötigte Reaktionstemp. von 510°C erreicht hat, beginnt man, auch die Probenquelle aufzuheizen (ca. 80°C), so daß die Substanz in das Pyrolyserohr eindestillieren kann. Nach dem Passieren der Heizzone wird das Produkt in einer Kühlfalle bei –78°C aufgefangen und anschließend gaschromatographisch gereinigt. Erhalten werden 0.182 g (87%) der isomeren Ester **9a/b**, deren Zusammensetzung NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. Alternativ kann nach Reduktion der Estergruppen durch LiAlH₄ eine einwandfreie gaschromatographische Trennung an Säule B erreicht werden. Eine Isomerisierung zu *trans*-Estern findet bei keiner der vorstehend beschriebenen Reaktionen statt, da das Endprodukt eine sterische Reinheit von mehr als 99% *cis* aufweist (GC-Kontrolle).

5c-Methyl-2-cyclopenten-1r-carbonsäure-methylester (9a) (9b) entsprechende Daten s. Lit.⁴¹): MS (70 eV): $m/e = 140$ (18%, M⁺), 125 (4%), 111 (15%), 81 (100%). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.95$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃), 1.90–3.60 (m, 4H), 3.64 (s, 3H, CO₂CH₃) und 5.49–5.95 (m, 2H, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3040 (HC=CH), 2955 (CH), 2925 (CH), 2865 (CH), 2840 (CH), 1740 (C=O) und 715 cm⁻¹ (C=C–H).

C₈H₁₂O₂ (140.1) Ber. C 68.57 H 8.60 Gef. C 68.62 H 8.72

4c-(Dichlormethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-carbonsäure-methylester (10): Die Lösung von 20 g (77 mmol) der reinen Säure **6a** in 200 ml Tetrachlormethan und 50 ml absol. Methanol versetzt man mit 1.5 ml konz. Schwefelsäure und erhitzt 12 h in einem Rundkolben mit aufgesetztem Soxhlet-Extraktor – gefüllt mit 3 Å Molekularsieb – zum Sieden. Die erkaltete Lösung wird mit gesättigter Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Anschließende Vakuumdestillation ergibt 16.6 g (79%) einer viskosen, farblosen Flüssigkeit, Sdp. 112–113°C/0.5 Torr, $n_D^{23.0} = 1.5195$.

MS (80 eV): $m/e = 244/246$ (6.7%), 209/211 (27%), 149/151 (7%), 66 (100%). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.15–2.27$ (m, 4H, tert. cycl.), 2.3–3.1 (m, 6H, tert. cycl.), 3.67 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.85 (d, $J = 8$ Hz, CHCl₂) und 6.18–6.45 (m, 2H, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3040 (HC=CH), 2960 (CH), 2930 (CH), 2860 (CH), 1730 (C=O), 1250–1150 (C–O) und 740/730 cm⁻¹ (C=C–H).

C₁₃H₁₆Cl₂O₂ (275.2) Ber. C 56.74 H 5.86 Gef. C 56.04 H 5.52

4c-(Dichlormethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-methanol (11): Zur Suspension von 1.52 g (40 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absol. Ether tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine etherische Lösung von 15.0 g (55 mmol) **10**. Dann läßt man weitere 2 h bei dieser Temp. rühren und hydrolysiert (Eiskühlung) mit kalter 20proz. Schwefelsäure. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 100 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte werden mit NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. bei 40°C Badtemperatur. Erhalten werden 12.6 g (93%) einer farblosen hochviskosen

Flüssigkeit. Eine analytisch reine Probe kann durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (80:20) gewonnen werden. $n_D^{22.5} = 1.5368$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.17\text{--}2.14$ und $2.20\text{--}3.60$ (m, 11H, sek. cycl., tert. cycl. und OH), 3.75 (d, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2OH), 5.83 (d, $J = 7$ Hz, 1H, CHCl_2) und 6.26 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$). – IR (KBr, Film): 3600–3100 (OH), 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2960 (CH), 2930 (CH), 2860 (CH), 1650 ($\text{C}=\text{C}$) und 735 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$).

Acetat von **11**

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (289.2) Ber. C 58.15 H 6.27 Gef. C 58.04 H 6.34

Hemiacetal 12a von 3-c-(Hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-4r-carbaldehyd: Zu 10.5 g (43 mmol) **11** in 100 ml Dioxan gibt man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 17 g (0.1 mol) AgNO_3 in 50 ml dest. Wasser. Es beginnt eine langsame Fällung von AgCl , welche nach 12 h bei 50°C beendet ist. Überschüssiges Silbersalz wird durch Zugabe von 100 ml gesättigter NaCl -Lösung ausgefällt und die entstandene Säure durch Einrühren von festem NaHCO_3 neutralisiert. Der AgCl -Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung mit Ether sorgfältig extrahiert. Nach Trocknen über MgSO_4 entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und setzt das Produkt ohne weitere Reinigung unmittelbar zum Alkohol **13** um (Rohausb. 8.1 g, entsprechend 98%).

IR (KBr, Film): 3650–3100 (OH), 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2960 (CH), 2930 (CH), 2860 (CH), 1720 ($\text{C}=\text{O}$) sehr schwach, 1650 ($\text{C}=\text{O}$, Enolform) schwach und 730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$).

Methylether von 12a (12b): 1.0 g (5.2 mmol) **12a** löst man in 20 ml Ether und gibt 5 ml Methanol, eine Spur *p*-Toluolsulfonsäure und 5 g 3 Å-Molekularsieb (Pulverform) hinzu. Unter Rühren läßt man 1 h reagieren, filtriert ab und gießt in 50 ml gesättigte Na_2CO_3 -Lösung. Nach Extraktion mit Ether und Trocknen über MgSO_4 entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert an Aluminiumoxid (basisch, Aktivitätsstufe II) mit Petrolether/Ether (90:10). Nach Entfernen des Elutionsmittels verbleiben 0.953 g einer farblosen Flüssigkeit (89%), $n_D^{24.0} = 1.5065$.

MS (70 eV): $m/e = 206$ (7%, M^+), 175 (40%), 141 (19%), 109 (49%), 91 (12%), 79 (45%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.10\text{--}1.63$ (m, 4H, sek. cycl.), 1.75–2.98 (m, 6H, tert. cycl.), 3.19 (s, 3H, OCH_3), 3.25–4.07 (ABX-System, 2H, CH_2O , $J_{\text{AB}} = J_{\text{AX}} = 8.4$, $J_{\text{BX}} = 4.5$ Hz), 4.45 und 4.60 (je 1 s, 1H, CHOCH_3) und 6.17 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$). – IR (KBr, Film): 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2955 (CH), 2930 (CH), 2870 (CH), 2820 (CH), 1150–1000 ($\text{C}-\text{O}$) und 725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.80 Gef. C 75.60 H 8.91

4c-Vinyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-methanol (13): Zur Lösung von 50 mmol Methylentriphenylphosphoran (*n*-Butyllithium als Base) in 100 ml absol. THF tropft man eine Lösung von 7.0 g (34 mmol) **12a** in 20 ml absol. THF. Nach 2 h Rühren unter Schutzgas hydrolysiert man durch Zugabe von Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Lösung mit Ether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter NaCl -Lösung neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand nimmt man in Petrolether auf, wobei ein großer Teil des gebildeten Triphenylphosphinoxids ausfällt. Die klare Lösung engt man i. Vak. ein und chromatographiert an Kieselgel. Nach Entfernen des Elutionsmittels (Petrolether/Ether 70:30) verbleiben 3.7 g (58%) einer farblosen Flüssigkeit, $n_D^{23.5} = 1.5216$, die nach längerer Zeit bei 0°C zu farblosen Kristallen erstarrt. Schmp. 53°C .

MS (70 eV): $m/e = 190$ (5%, M^+), 172 (3%), 161 (11%), 159 (14%), 123 (65%), 122 (43%), 105 (61%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.84\text{--}1.88$ (m, 5H, sek. cycl. und OH; die Lage des OH-Signals ist vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig), 1.90–3.0 (m, 6H, tert. cycl.), 3.46 (d, $J = 7$ Hz, CH_2OH), 4.75–6.10 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) und 6.16 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$). – IR (CCl_4): 3600–3100 (OH), 3060 ($\text{HC}=\text{CH}$), 3040 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2955 (CH), 2930 (CH), 2860 (CH), 1640 ($\text{C}=\text{C}$) und 730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 Gef. C 81.15 H 9.40

4*c*-Vinyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3*r*-carbaldehyd (**14**): Zur Lösung von 3.2 g (17 mmol) **13** in 100 ml absol. Methylendichlorid gibt man unter Rühren 10.8 g (50 mmol) Pyridinium-chlorochromat⁹⁾. Nach ca. 45 min ist die Reaktion beendet, und das überschüssige Chromat wird durch Zugabe von 150 ml Ether ausgefällt. Die organische Phase wird über eine Fritte filtriert und i. Vak. eingeeengt. Den Rückstand nimmt man erneut in etwa 70 ml Petrolether auf, wobei restliches Chromat ausfällt. Nach erneutem Einengen i. Vak. chromatographiert man an Kieselgel und erhält nach Abziehen des Elutionsmittels (Petrolether/Ether 80:20) 2.4 g (75%) einer farblosen Flüssigkeit. Die Reaktion verläuft unter Bildung einiger Nebenprodukte, welche bei der Chromatographie abgetrennt werden. $n_D^{25} = 1.5178$.

MS (70 eV): $m/e = 159/160$ (22%), 122 (22%), 105 (22%), 93 (12%), 91 (10%), 77 (15%), 66 (100%). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.80-2.00$ (m, 4H, sek. cycl.), 2.05–3.36 (m, 6H, tert. cycl.), 4.79–6.10 (m, 3H, CH=CH₂), 6.20 (s, 2H, HC=CH) und 9.65 (d, $J = 1.5$ Hz, CHO). – IR (CCl₄): 3070 (HC=CH), 3050 (HC=CH), 2960 (CH), 2930 (CH), 2860 (CH), 2805 (CH), 2710 (CHO), 1720 (C=O), 1640 (C=C), 990, 920 (CH=CH₂) und 735 cm⁻¹ (HC=C–H).

C₁₂H₁₆O (188.3) Ber. C 82.92 H 8.57 Gef. C 82.88 H 8.68

3*r*-(*cis*-1-Butenyl)-4*c*-vinyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en (**15**): Zur Lösung von 15 mmol Triphenylpropylidenphosphoran in 50 ml absol. Benzol (dargestellt aus Triphenylpropylphosphonium-bromid und Natriumamid als Base) tropft man unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 2.1 g (11 mmol) **14** in 10 ml absol. Benzol. Es wird 30 min gerührt und mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Nach weiterer Aufarbeitung wie bei **14** (Elutionsmittel Petrolether) Ausb. 1.7 g (72%), $n_D^{25} = 1.5092$.

MS (70 eV): $m/e = 214$ (5%, M⁺), 199 (4%), 185 (38%), 157 (14%), 147 (11%), 119 (35%), 105 (43%), 91 (100%), 79 (85%), 66 (68%). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.96$ (t, 3H, CH₃), 1.97 (q, 2H, CH₂CH₃), 1.05–2.98 (m, 10H, sek. cycl. und tert. cycl.), 4.72–5.98 (m, 3H, CH=CH₂) und 6.17 (s, 2H, HC=CH). – IR (KBr, Film): 3070 (CH=CH₂), 3050 (HC=CH), 3000 (HC=CH), 2960 (CH), 2930 (CH), 2870 (CH), 1640 (C=C), 990 und 905 (HC=CH₂) und 730 cm⁻¹ (C=C–H).

C₁₆H₂₂ (214.4) Ber. C 89.65 H 10.34 Gef. C 88.97 H 10.50

cis-3-(*cis*-1-Butenyl)-4-vinyl-1-cyclopenten (**1**): 0.5 g (2.3 mmol) **15** werden, wie für **9a/b** beschrieben, bei 500°C pyrolysiert. Gaschromatographische Trennung an Säule C ergibt 0.164 g reines **1** (48%), $n_D^{22.0} = 1.4779$, und 61 mg eines Gemisches von 95% **16** und 5% **17**.

1: MS (70 eV): $m/e = 148$ (22%, M⁺), 133 (32%), 119 (20%), 105 (30%), 91 (88%), 79 (100%), 66 (34%). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.94$ (t, 3H, CH₃), 2.03 (q, 2H, CH₂CH₃), 2.18–2.47 (m, 2H, CH₂-Ring), 2.92 (q, 1H, tert. CH), 3.56 (t, 1H, tert. CH), 4.90 ($J_{cis} = 11$ Hz) und 4.94 ($J_{trans} = 16.3$ Hz) (m, 2H, =CH₂), 5.06 (dd, 1H, $J_1 = 11$, $J_2 = 8.4$ Hz), 5.34 (dt, 1H, $J_1 = 11$, $J_2 = 7.1$ Hz) und 5.54–6.04 (m, 3H, HC=CH-Ring und CH=CH₂). – IR (KBr, Film): 3065 (CH=CH₂), 3045 (HC=CH), 3000 (HC=CH), 2950 (CH), 2920 (CH), 2860 (CH), 2830 (CH), 1640 (C=C), 1610 (C=C), 985 und 905 (CH=CH₂), 745 (CH=C–H, *cis*) und 710 cm⁻¹ (HC=CH).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.12 H 10.87 Gef. C 89.08 H 10.94

cis-3-(*trans*-1-Butenyl)-4-vinyl-1-cyclopenten (**16**): Zur Reingewinnung von **16** wird das zuvor erhaltene Gemisch von **16** und **17** an Säule A gaschromatographisch nachgetrennt. – MS (70 eV): $m/e = 148$ (14% M⁺), 133 (18%), 119 (15%), 105 (26%), 91 (87%), 79 (100%), 66 (33%).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.96$ (t, 3H, CH₃), 2.04 (q, 2H, CH₂CH₃), 2.15–2.50 (m, 2H, CH₂-Ring), 2.90 (q, 1H, tert. CH), 3.24 (t, 1H, tert. CH), 4.94 ($J_{cis} = 11.7$ Hz) und 4.97 ($J_{trans} = 15.3$ Hz) (m, 2H, =CH₂, $J_{gem.} = 1.2$ Hz), 5.16 (dd, 1H, $J_1 = 16.5$, $J_2 = 7$ Hz), 5.43 (dt, 1H, $J_1 = 16.5$, $J_2 = 8$ Hz) und 5.47–6.07 (m, 3H, HC=CH-Ring und CH=CH₂). – IR (KBr, Film): 3070 (CH=CH₂), 3050 (HC=CH), 3000 (HC=CH), 2960 (CH), 2930 (CH), 2870 (CH), 2840 (CH), 1640 (C=C), 1605 (C=C), 985 und 905 (CH=CH₂), 965 (HC=CH_{trans}) und 720 cm⁻¹ (HC=CH).

trans-3-(cis-1-Butenyl)-4-vinyl-1-cyclopenten (17): 0.5 g (2.3 mmol) **15** werden, wie für **9a/b** beschrieben, bei 550°C pyrolysiert. Nach gaschromatographischer Vortrennung an Säule C werden die Isomeren **16** und **17** auf Säule A getrennt. **17** ließ sich mit einem Reinheitsgrad von 86% gewinnen.

MS (70 eV): $m/e = 148$ (39%), 133 (34%), 119 (22%), 105 (20%), 91 (93%), 79 (100%), 66 (38%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.94$ (t, 3 H, CH_3), 2.04 (q, 2 H, CH_2CH_3), 2.25–2.70 (m, 2 H, CH_2 -Ring), 2.92 (q, 1 H, tert. CH), 3.31 (m, 1 H, tert. CH), 4.92 ($J_{\text{cis}} = 9.8$ Hz) und 4.96 ($J_{\text{trans}} = 17.2$ Hz) (m, 2 H, $=\text{CH}_2$), 5.10 (dd, $J_1 = 11$, $J_2 = 8$ Hz), 5.39 (dt, 1 H, $J_1 = 11$, $J_2 = 8$ Hz) und 5.58–6.08 (m, 3 H, $\text{HC}=\text{CH}$ -Ring und $\text{CH}=\text{CH}_2$). – IR (KBr, Film): 3075 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 3000 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2960 (CH), 2930 (CH), 2870 (CH), 2840 (CH), 1650 (C=C), 985 und 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 730 ($\text{HC}=\text{CH}$, *cis*) und 715 cm^{-1} ($\text{HC}=\text{CH}$).

4c-Methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-methanol (20): Zur Lösung von 0.76 g (20 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml absol. Ether tropft man unter Eiskühlung eine etherische Lösung von 5.5 g (27 mmol) **7a** 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_3 -Lösung neutral, trocknet über MgSO_4 , engt i. Vak. ein und destilliert i. Vak., Sdp. 84–85°C/0.5 Torr, Ausb. 3.5 g (74%), $n_D^{25} = 1.5168$.

MS (70 eV): $m/e = 178$ (6%, M^+), 160 (3%), 147 (7%), 145 (8%), 111 (18%), 81 (26%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.83$ (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, CH_3), 1.0–1.80 (m, 5 H, sek. cycl. und tert. cycl.), 1.95–3.04 (m, 5 H, tert. cycl.), 3.53 (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H, CH_2O), 3.65 (s, 1 H, OH) und 6.16 (s, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$). – IR (KBr, Film): 3600–3100 (OH), 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2960 (CH), 2920 (CH), 2860 (CH), 1650 (C=C), 1100–1000 (C–O) und 730 cm^{-1} (C=C–H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.75 H 10.22

4c-Methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3r-carbaldehyd(21): 2.0 g (11.2 mmol) **20** werden, wie bei **14** beschrieben, umgesetzt und durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Nach Entfernen des Elutionsmittels (Petrolether/Ether 90:10) verbleiben 1.78 g des Aldehyds **21** (90%), $n_D^{25} = 1.5089$.

MS (70 eV): $m/e = 176$ (22%, M^+), 147 (15%), 109 (22%), 91 (15%), 81 (49%), 66 (100%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.87$ (d, $J = 7.5$ Hz, 3 H, CH_3), 1.0–1.85 (m, 4 H, sek. cycl.), 2.40–3.30 (m, 6 H, tert. cycl.), 6.16 (s, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$) und 9.82 (d, $J = 1.2$ Hz, 1 H, CHO). – IR (KBr, Film): 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2950 (CH), 2920 (CH), 2860 (CH), 2800 (CH), 2700 (CHO), 1720 (C=O) und 730 cm^{-1} (C=C–H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.50 H 9.15

3r-(cis-1-Butenyl)-4c-methyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en (22): 1.5 g (8.5 mmol) **21** werden, wie für **15** beschrieben, mit 10 mmol Triphenylpropylidenphosphoran umgesetzt. Man chromatographiert an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel und erhält nach Entfernen des Solvens 1.4 g (81%) einer farblosen Flüssigkeit, $n_D^{25} = 1.5057$.

MS (70 eV): $m/e = 202$ (6%, M^+), 173 (2%), 136 (27%), 135 (38%), 107 (100%), 93 (35%), 91 (35%), 79 (50%), 66 (44%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.82$ (d, 3 H, CH_3), 0.96 (t, 3 H, CH_3), 1.05–2.90 (m, 12 H, sek. cycl., tert. cycl. und CH_2CH_3), 5.10–5.50 (m, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$) und 6.15 (s, 2 H, $\text{HC}=\text{CH}$). – IR (KBr, Film): 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 3000 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2980 (CH), 2930 (CH), 2870 (CH), 1650 (C=C), 750 (C=C–H, *cis*) und 730 cm^{-1} (C=C–H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ (202.3) Ber. C 89.04 H 10.96 Gef. C 89.02 H 11.08

cis-3-(*cis*-1-Butenyl)-4-methyl-1-cyclopenten (**23**): 0.5 g (2.5 mmol) **22** werden, wie für **9a/b** beschrieben, bei 510°C pyrolysiert. Nach gaschromatographischer Reinigung an Säule B verbleiben 212 mg (62%) reine Substanz, $n_D^{24.0} = 1.4605$.

MS (70 eV): $m/e = 136$ (13%, M^+), 121 (5%), 107 (65%), 93 (29%), 91 (37%), 79 (100%), 67 (12%), 65 (14%). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ (d, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 0.96 (t, 3 H, CH_3), 2.06 (q, 2 H, CH_2CH_3), 1.70–2.65 (m, CH_2 -Ring und tert. CH), 3.48 (t, 1 H, tert. CH) und 4.95–5.80 (m, 4 H, $\text{HC}=\text{CH}$). — IR (KBr, Film): 3050 ($\text{HC}=\text{CH}$), 3000 ($\text{HC}=\text{CH}$), 2960 (CH), 2920 (CH), 2870 (CH), 2830 (CH), 1650 (C=C), 1600 (C=C), 730 (C=C–H, *cis*) und 705 cm^{-1} (C=C–H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.14 H 11.87

[3/78]