

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 10

S. 3293 – 3530

Zur Kenntnis organischer Lewis-Säuren, 33<sup>1)</sup>

## Über die Photochemie cyclischer Acylale von Alkyli- Alkenyli- und Benzylidenmalonsäuren

Johannes Leitich, Hans Partale und Oskar E. Polansky\*

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim,  
Stiftstr. 34 – 36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 22. Januar 1979

Die Photochemie der Titelverbindungen **1** entspricht der von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern: Dekonjugation zu **2**,  $\beta,\delta$ -Cyclopropanbildung ( $\rightarrow$  **4**) und  $[2 + 2]$ -Cycloaddition ( $\rightarrow$  **5**, **7**, **8**) sowie substituierende Addition an Olefine ( $\rightarrow$  **9**). Reaktionsmechanismus und präparative Aspekte werden diskutiert.

Organic Lewis Acids, 33<sup>1)</sup>

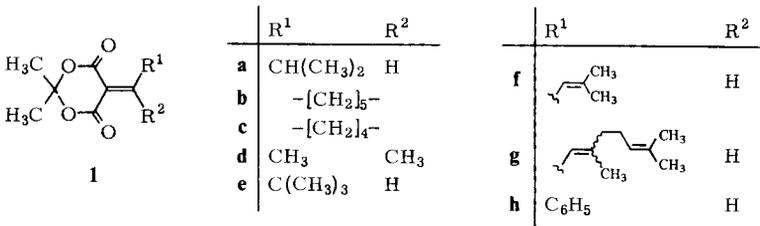
The Photochemistry of Cyclic Acylals of Alkyli-, Alkenyli-, and Benzylidenemalonic Acids

The photochemistry of the title compounds **1** resembles that of  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters. Observed reactions include deconjugation ( $\rightarrow$  **2**),  $\beta,\delta$ -cyclopropane ring closure ( $\rightarrow$  **4**), and  $[2 + 2]$ -cycloaddition ( $\rightarrow$  **5**, **7**, **8**) as well as ene-type addition to olefins ( $\rightarrow$  **9**). Reaction mechanism and preparative aspects are discussed.

Die Titelverbindungen vom Typ **1** zeichnen sich in ihrem elektronischen Grundzustand durch beträchtliche Lewis-Acidität am ungesättigten C-Atom in  $\beta$ -Stellung zu den beiden Carbonylgruppen aus<sup>2)</sup>. Wir wollten prüfen, ob sie auch im elektronisch angeregten Zustand Besonderheiten, verglichen mit einfachen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern, zeigen würden.

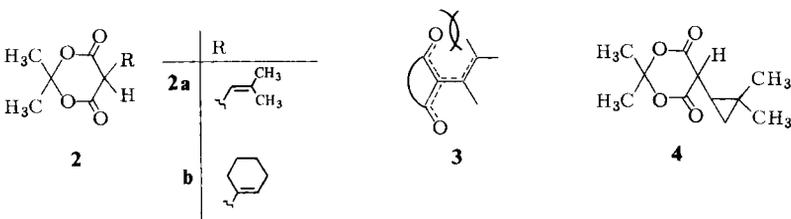
**1a–h** wurden in Lösung bei Raumtemperatur mit Licht von  $\lambda > 280$  nm (Solidex-Belichtungsapparat, Quecksilberhochdrucklampe) bestrahlt; damit wurde die langwellige Absorptionsbande von **1a–e** ( $\lambda_{\max} = \text{ca. } 240$  nm) in ihrem langwelligen Anstiegs-

bereich, die von **1f–h** bis in den Bereich ihres Maximums angeregt. Die bei diesen Belichtungen beobachteten chemischen Umsetzungen sind im folgenden beschrieben.



### 1a–d: Dekonjugation. 1e: Cyclopropanbildung

**1a** wandelt sich in Cyclohexan, Cyclohexen, Benzol, Dioxan, Methanol, nicht jedoch in Aceton, rasch und quantitativ unter Verschiebung der C=C-Doppelbindung in das Isomere **2a** um. Aus Cyclohexan fällt **2a** während der Belichtung kristallin aus und kann so direkt rein erhalten werden. Die Umwandlung in Aceton bleibt deshalb aus, weil Aceton unter den genannten Belichtungsbedingungen als Filter wirkt: Belichtet man **1a** in einer Quarzapparatur bei 254 nm, wo Aceton nur wenig, **1a** hingegen stark absorbiert, so verringert die Gegenwart von bis zu 1.4 M Aceton die Bildungsgeschwindigkeit von **2a** nur um wenige Prozente; diese entsprechen quantitativ dem Anteil des Lichts, der durch das Aceton absorbiert wird. Die Tatsache, daß Aceton somit weder sensibilisiert noch in 1.4 M Konzentration löst, läßt vermuten, daß die Photoreaktion **1a** → **2a** aus einem angeregten Singulettzustand von **1a** erfolgt, denn die alternative Deutung – äußerst kurzlebiger ( $T_{1/2} < 10^{-11.5}$  s) Triplettzustand, dessen Energie über der des Aceton-tripletts (einer der höchsten bekannten Triplettenergien) liegt – erscheint weniger wahrscheinlich. Die Verbindungen **1** zeigen keine Lumineszenz, die eine Bestimmung ihrer Triplettenergien ermöglichen würde.



Auch **1b** gibt in Cyclohexan noch glatt, unter Auskristallisieren während der Belichtung, das dekonjugierte **2b**<sup>3)</sup>, wenn auch entschieden langsamer und auch bei langer Belichtungsdauer nicht quantitativ. Hingegen sind die dekonjugierten Verbindungen aus **1c** und **d** nicht isolierbar, sondern es wird nur **1c** bzw. **d** zurückerhalten. Diese Abstufung erklärt sich durch die thermische prototrope Rückumwandlung von **2** zu **1**, die ihrer photochemischen Bildung entgegenarbeitet und die durch die hohe Brönsted-Acidität des zu verschiebenden Protons in **2** ( $pK \approx 3.6–4.6$ <sup>4)</sup>) sehr erleichtert wird. So wandeln sich in unpolaren Lösungsmitteln im Dunkeln bei Raumtemperatur **2a** im Verlauf von einer Woche und **2b** von einem Tag quantitativ in **1a** bzw. **1b** um; in polaren Lösungs-

mitteln und Gegenwart von Säuren oder Basen verläuft die Umwandlung innerhalb von sehr kurzer Zeit<sup>3)</sup>. Diese Rückumwandlung muß durch Protonierung des  $\pi$ -koplanaren Dienol(at)-Systems **3** erfolgen. Dessen Bildung ist im Fall **a** durch eine sehr starke sterische Pressung zwischen einem exocyclischen Sauerstoffatom und einer Methylgruppe erschwert (siehe Formelzeichnung von **3**), in den Fällen **b–d** hingegen nicht, denn statt Methyl steht dort Wasserstoff. Daher ist die Rückumwandlung im Fall **a** viel langsamer als in den Fällen **b–d**. Im Fall **b** wiederum ist die Rückumwandlung viel langsamer als in **c** und **d**, da wegen der in Cyclohexan-, nicht jedoch in Cyclopentan- und offenkettigen Systemen auftretenden Destabilisierung einer exo- relativ zu einer endocyclischen Doppelbindung<sup>5)</sup> **3** im Fall **b** eher zu **2** (statt zu **1**) protoniert werden wird als in den Fällen **c** und **d**.

Belichten von **1e**, welches nicht durch Wasserstoffwanderung dekonjugiert werden kann, in Cyclohexan führt zum Cyclopropanderivat **4**, allerdings etwas langsamer als die Umsetzung **1a**  $\rightarrow$  **2a**.

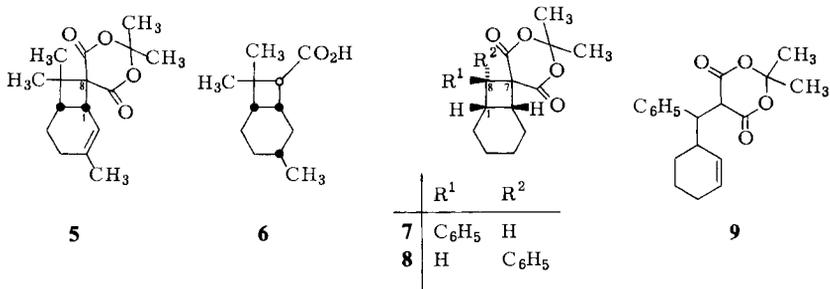
**1f** wird nicht wie Sorbinsäureester zu einem Allen dekonjugiert<sup>6)</sup>, sondern bildet bei Belichten nur sehr langsam Polymere und Gemische undefinierter Produkte. Wir vermuten, daß dieses Ergebnis wie in den Fällen **1c** und **d** auf eine rasche Rückumwandlung zurückzuführen ist.

Versuche, **1a–f** in Gegenwart von Cyclohexen oder Methanol zu photoinduzierten Additionsreaktionen zu bringen, waren erfolglos. Es fanden nur die beschriebenen Isomerisierungen bzw. keine Umsetzung statt.

### **1g** und **h**: [2 + 2]-Cycloaddition und substituierende Addition

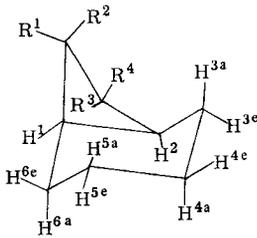
**1g** (2:1-Gemisch beider Stereoisomere um die  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung) gleicht im Chromophor und dessen unmittelbarer Umgebung **1f**, besitzt aber zusätzlich eine isolierte C=C-Doppelbindung, die sich räumlich dem Chromophor nähern kann. Dies bewirkt auch einen Reaktivitätsunterschied gegenüber **1f**: Während **1f** bei Belichten nur sehr langsam undefinierte Produkte liefert, gibt **1g**, ebenso langsam, die Verbindung **5**.

**1h**, in verschiedenen Lösungsmitteln oder im kristallinen Zustand ohne Zusatz belichtet, bleibt auch nach Tagen völlig unverändert. Belichtung in Gegenwart von Olefinen, wie 1-Buten, *cis*-2-Buten oder Cyclohexen, jedoch führt zu langsamer Addition an diese. Mit Cyclohexen erhält man die beiden kristallinen Addukte **7** und **8** zu 29 bzw. 19% des umgesetzten **1h** und zu 52% ein flüssiges Gemisch mehrerer ungesättigter Addukte (darunter anscheinend auch Addukte von zwei Molekülen Cyclohexen an ein Molekül **1h**), aus dem sich nach Säulenchromatographie ein Stereoisomeres der Konstitution **9** in geringer Ausbeute kristallin isolieren ließ.



### Konstitutions- und Konfigurationsbestimmungen

Die Konstitutionen **2a**, **2b** und **4** folgen aus den analytischen und  $^1\text{HMR}$ -spektroskopischen Daten. Formel **5** ergibt sich aus den analytischen und spektroskopischen Daten ( $^1\text{HMR}$ ; Abwesenheit einer  $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ -Bande im IR) und einem dreistufigen Abbau (Verseifung mit Natronlauge, gefolgt von katalytischer Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff und thermischer Decarboxylierung) zu einer Monocarbonsäure, deren analytische und  $^1\text{HMR}$ -Daten mit der Konstitution **6** in Einklang sind. Die *cis*-Fusion von Cyclobutan- und Cyclohexenring folgt aus der Kopplungskonstante der beiden Brückenkopfwasserstoffe von 6 Hz, welche unvereinbar mit der antiperiplanaren Anordnung ist, die mit einer *trans*-Fusion zwangsläufig verbunden wäre. Die Konstitutionen (ohne Konfigurationen) der Verbindungen **7** und **8** folgen eindeutig aus ihren analytischen Daten, den IR- (Abwesenheit einer  $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ -Bande), den 60-MHz- $^1\text{HMR}$  und den  $^{13}\text{CMR}$ -Spektren. Die 270-MHz- $^1\text{HMR}$ -Spektren gestatteten über die beobachteten Kopplungen die Ableitung der Konformationen und damit der relativen Konfigurationen (Tab. 1). Die Konstitution von **9** folgt aus seinem 270-MHz- $^1\text{HMR}$ -Spektrum.



**7**:  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 + \text{R}^4 = (\text{CO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$

**8**:  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **7** und **8**, links  $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ , rechts Kopplungskonstanten  $J_{\text{AB}}$  (Hz; es wurden gleiche Werte in  $\text{CDCl}_3$  wie in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gefunden)

H-Position	7	8	A, B	7	8
$\text{R}^2$	4.61	—	$\text{R}^2, 1$	12	0
$\text{R}^3$	—	4.93	$\text{R}^3, 2$	0	9.5
1	3.63	3.37	1, 2	9	9
2	2.98	2.97	1, 6 a		7
3 a	1.99	2.33	1, 6 e	5, 0	7
4 a	1.13	1.27	2, 3 a	11	13
übrige $\text{CH}_2$	1.42–1.81	1.53–1.87 (5H)	2, 3 e	7	7
	(6H)	1.27	3 a, 3 e	13	13
$\text{CH}_3$	1.66	1.67 (3H)	3 a, 4 a	12	13
	(6H)	1.72 (3H)	3 a, 4 e	3	5
<i>o</i> -Ph	7.29 (2H)	6.99 (2H)	4 a, 4 e	13	<sup>a)</sup>
<i>m</i> -Ph		7.30 (2H)	4 a, 5 a	11	<sup>a)</sup>
	7.19 (3H)		4 a, 5 e	$\approx 3$	<sup>a)</sup>
<i>p</i> -Ph		7.21			

<sup>a)</sup> Nicht bestimmt.

## Diskussion

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen **1** photochemisch je nach Substitution Dekonjugation (Bildung von **2**), Cyclopropanbildung (Bildung von **4**), [2 + 2]-Cycloaddition an die C=C-Doppelbindung (Bildung von **5**, **7**, **8**) oder anderweitige Additionen an Olefine (Bildung von **9**) geben können. Dieses Reaktionsverhalten ist das gleiche wie das von analog substituierten einfachen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern<sup>7)</sup>. Im Falle der letzteren ist auch der Mechanismus von Dekonjugation und Cyclopropanbildung bereits geklärt worden<sup>8)</sup>: Intramolekulare homolytische H-Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff im angeregten Singulettzustand unter Bildung eines Dienols bzw. Enols im Grundzustand, welches thermisch durch Prototropie in das Endprodukt übergeht. Übereinstimmend damit finden wir, daß die Dekonjugation von **1a** offenbar aus einem angeregten Singulettzustand heraus erfolgt. Auch die Bildung von **9** dürfte über eine homolytische H-Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff verlaufen, und zwar aus der Allylstellung eines Cyclohexenmoleküls unter Bildung eines Radikalpaars, welches zum Enol des Endprodukts kollabiert.

Nirgendwo fanden wir in der Photochemie der Verbindungen **1** die starke Elektrophilie (Lewis-Säure-Aktivität) ihres elektronischen Grundzustandes andeutungsweise wieder: **1h** reagiert bei Belichtung weder mit Methanol noch mit Phenol oder Anisol und addiert das elektronenreiche Olefin 1,4-Dioxen, wenn überhaupt, dann nicht schneller als Cyclohexen und die Butene (das gleiche gilt übrigens auch für elektronenarme Olefine, wie 1,1- und (*Z*)-1,2-Dichlorethen, Acrylonitril). Auch ein Einbau des nucleophilen Zentrums in das Molekül von **1h** löst keine (intramolekulare) Reaktivität aus: Sowohl *m*-Hydroxy- wie *p*-Hydroxy-**1h** bleiben bei Belichten unverändert. Legt man **1h** noch stärker nucleophile Reaktionspartner vor, wie Resorcin, *N,N*-Dimethylanilin, 4-Methoxystyrol, Ethylvinylether, 1,1-Dimethoxyethen oder Enamine, so addiert es diese bereits rasch im Dunkeln bei Raumtemperatur.

Zuletzt sei auf folgende präparative Aspekte hingewiesen:

1. Die Dekonjugation von **1a** und **b** bietet die einzigartige Möglichkeit, die äußerst prototropielabilen Verbindungen **2a** und **b** auf einfache Weise rein darzustellen.

2. Die vorliegenden Versuche weisen Möglichkeiten zur Synthese einiger Typen von substituierten Malonsäuren auf, von denen ausgehend wiederum deren funktionelle Derivate (z. B. Barbitursäuren) zugänglich sind. Insbesondere bietet die Photoumlagerung von *tert*-Alkylmethylmalonsäureacylalen, wie **1e**, die Möglichkeit zur Darstellung von Cyclopropylmalonsäureacylalen, wie **4**, die an ihrer aktiven CH-Gruppe leicht weiter alkylierbar sind.

Die Autoren danken der *spektroskopischen Abteilung des Instituts* und besonders Herrn *W. Riemer* für die Aufnahme der Spektren und Frau *B. Schlamann* für ihre Mitwirkung in drei Experimenten.

## Experimenteller Teil

Die Substanzen **1a**–**e** und **h** stellten wir nach Literaturangaben<sup>9)</sup> dar.

Belichtungen bei  $\lambda > 280$  nm erfolgten, wo nichts anderes erwähnt ist, bei Raumtemp. unter Argon in zylindrischen stehenden Solidexapparaturen mit konzentrischem, von einem mit Kühlflüssigkeit (Wasser, Methanol) durchströmten Solidex-Kühlmantel umgebenen Solidex-Lampen-

schacht, in den eine 125 W-Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) gehängt wurde. Magnet-rührung der zu belichtenden Lösung von unten; die Füllhöhe reichte wenige cm über die Höhe des oberen Endes der Lampe hinaus; die durchstrahlte Schichtdicke in Höhe der Lampe betrug ca. 5–10 mm.

Belichtungen bei 254 nm erfolgten unter Argon im Quarzgefäß in einem Rayonet-Srinivasan-Photoreaktor mit Hg-Niederdrucklampen.

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch; unkorrigiert. – Analysen: Fa. Beller, Göttingen, und Fa. Dornis und Kolbe, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr. – Kernresonanzspektren: Geräte Varian A 60 A, Varian HA 100 und Bruker WH 270. – IR- und UV-Spektren: Geräte der Fa. Perkin-Elmer.

*2,2-Dimethyl-5-(2-methyl-1-propenyl)-1,3-dioxan-4,6-dion (2a)*

a) Nach 20stdg. Belichten einer Lösung von 1.50 g **1a** in 150 ml Cyclohexan waren 0.93 g (62%) reines **2a** in Form farbloser Kristalle ausgefallen und wurden abgesaugt. Schmp. 111–113°C (Zers.). Aus dem kristallinen Eindampfrückstand der Mutterlauge erhielt man weiteres reines **2a** durch Umkristallisieren aus Ether/Petrolether.

b) 24stdg. Belichten einer Lösung von 2.00 g **1a** in 150 ml Benzol und anschließendes Verdampfen des Benzols gab 1.97 g (98%) **2a**, welches noch ca. 2% **1a** enthielt (<sup>1</sup>H-NMR), als farblose Kristalle vom Schmp. 106°C (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Ether/Petrolether Schmp. 111–113°C (Zers.).

IR (KBr): 2900–3000 (CH), 1785, 1750 (C=O), <1400 cm<sup>-1</sup> (übrige Schwingungen). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (log ε) < 220 nm (> 3.5). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.73 (d, J = 1.5 Hz, CH<sub>3</sub>C=), 1.78 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.83 (s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.89 (d, J = 1.5 Hz, CH<sub>3</sub>C=), 4.28 (d, J = 8 Hz, CH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.23 (d, J = 8 Hz, eines Septetts, J = 1.5 Hz, HC=).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29

Gef. C 60.31 H 7.54 O 32.4 Molmasse 197 (vaporimetr. in Benzol)

Im Vakuum-Exsiccator bei Raumtemp. nach einigen Tagen Verflüssigung durch Umwandlung in **1a**.

*5-(1-Cyclohexen-1-yl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (2b)*: Nach 27stdg. Belichten einer Lösung von 1.34 g **1b** in 150 ml Cyclohexan waren 0.55 g (41%) **2b** in Form farbloser Kristalle ausgefallen und wurden abgesaugt. Schmp. 110–115°C (Zers.), nach Lösen in kaltem Benzol und Ausfällen mit Petrolether Schmp. 116–118°C (Zers.). Eindampfen der Mutterlauge der belichteten Lösung gab 0.77 g kristallinen Rückstand, der aus nahezu reinem **1b** bestand.

Erhöhung der pro Belichtung angesetzten Menge **1b** (ggf. mit Ether als Lösungsmittel) führte auch nach stark verlängerter Belichtungsdauer zu keiner Erhöhung der absoluten Menge an gebildetem **2b** gegenüber obigem Versuch.

IR (KBr): 2840–3000 (CH), 1774, 1735 (C=O), <1460 cm<sup>-1</sup> (übrige Schwingungen). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.79 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.6–2.3 (m, 4 CH<sub>2</sub>), 4.10 (s, CH(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.80 (m, 8 Hz breit, HC=). Während der <sup>1</sup>H-NMR-Vermessung in CDCl<sub>3</sub> ist bereits langsame Umwandlung in **1b** zu bemerken.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (224.25) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.41 H 7.09

*5-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (4)*: 46stdg. Belichten einer Lösung von 2.12 g **1e** in 150 ml Benzol und anschließendes Verdampfen des Benzols gab 2.05 g (97%) nach <sup>1</sup>H-NMR-Ausweis weitgehend reines **4** als farbloses Kristallinat vom Schmp. 112 bis 113°C, nach Umkristallisieren aus Petrolether Schmp. 118°C.

Belichten von größeren Ansätzen als dem hier angegebenen benötigte längere Belichtungsdauer und führte wegen Photofolgereaktionen zu unreinerem Produkt.

IR (KBr): 2800–3000 (CH), 1800, 1768 (C=O), <1480 cm<sup>-1</sup> (übrige Schwingungen). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (log ε) < 220 nm (> 2.2). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 0.24

(dd,  $J = 5.5, 4.5$  Hz, 1H von  $\text{CH}_2$ ), 0.48 (dd,  $J = 8.5, 4.5$  Hz, 1H von  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (ddd,  $J = 10, 8.5, 5.5$  Hz, Cyclopropan-CH), 1.14 (s, 2 Cyclopropyl- $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s, 2- $\text{CH}_3$ ), 1.82 (s, 2- $\text{CH}_3$ ), 3.50 (d,  $J = 10$  Hz,  $\text{CH}(\text{CO}_2)_2$ ). Nach Versetzen mit  $\text{D}_2\text{O}$  Verschwinden des Signals bei  $\delta = 3.50$  und von  $J = 10$  Hz bei  $\delta = 0.88$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 O 30.15

Gef. C 62.12 H 7.42 O 30.72 Molmasse 219 (vaporimetr. in Aceton)

2,2-Dimethyl-5-(3-methyl-2-butenyliden)-1,3-dioxan-4,6-dion (**1f**): 22.7 g (0.16 mol) 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (Meldrums Säure), 15.0 g (0.18 mol) 3-Methyl-2-butenal, 1 ml Pyridin, 1 ml Eisessig und 112 ml Benzol, unter Rückfluß mit Wasserabscheider erhitzt, hatten nach 3 h 2.0 ml (ber. 2.8 ml) Wasser abgeschieden. Eindampfen, Aufnehmen des braunen Eindampfrückstandes in Ether, Filtrieren von amorphen Flocken, Extraktion mit 100 ml 2 N NaOH, Einfließenlassen der wäßrigen NaOH-Phase in ein eisgekühltes gerührtes Gemisch von 120 ml 10proz. Salzsäure und 200 ml Ether, Trocknen und Eindampfen dieser Etherphase gab 14.9 g gelbbraunen zähen Rückstand. Dessen Chromatographie an 170 g Kieselgel mit Chloroform + 1% Eisessig gab in den ersten 350 ml Eluat 5.8 g oranges Kristallinat, nach Umkristallisieren aus Petrolether 3.1 g (9.4%) reines **1f** als gelbe Kristalle, Schmp. 98–99°C.

IR (KBr): 300 (CH), 1750, 1725 (C=O), 1618, 1580 (C=C), 1450, 1380, <1300  $\text{cm}^{-1}$  (übrige Schwingungen). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 307 nm (4.27). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.73$  (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}$ ), 2.14 (d,  $J = 1.5$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ), 7.55 (d,  $J = 13$  Hz, eines Septetts,  $J = 1.5$  Hz, 2'-HC=), 8.40 (d,  $J = 13$  Hz, 1'-HC=).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 O 30.44

Gef. C 63.09 H 6.79 O 30.40 Molmasse 210 (vaporimetr. in Aceton)

5-(3,7-Dimethyl-2,6-octadienyliden)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**1g**): 14.4 g (0.1 mol) 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (Meldrums Säure), 15.2 g (0.1 mol) Citral, 0.6 ml Piperidin, 1.8 ml Eisessig, 17 g Gipspulver (2 h bei 140°C getrocknet) und 400 ml Benzol werden 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die blutrot verfärbte Lösung wird vom Gips filtriert und eingedampft, der Eindampfrückstand an 450 g Kieselgel mit Chloroform + 1% Eisessig chromatographiert. Die ersten 2400 ml Eluat liefern nach Waschen mit wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels, zuletzt im Hochvakuum bei Raumtemp., 20 g (72%) **1g** (Gemisch des Z- und E-Isomeren im Verhältnis ca. 2:1; Konfiguration nicht zugeordnet) als rotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.59$  (breites s, 7'- $\text{CH}_3$ ), 1.66 (breites s, 7'- $\text{CH}_3$ ), 1.71 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}$ ), 2.09 (breites s, 3'- $\text{CH}_3$ ), 2.0–2.6 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.04 (breites t,  $J = 6$  Hz, 6'-HC=), 7.48 (breites d,  $J = 13$  Hz, 2'-HC=), 8.30 (Nebenisomeres) bzw. 8.35 (Hauptisomeres) (d,  $J = 13$  Hz, 1'-HC=).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (278.3) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.61 H 7.81

2',2',3',7,7-Pentamethylspiro[cis-bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8,5'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (**5**): 13.0 g **1g**, gelöst in 170 ml Cyclohexan, wurden 2 Wochen belichtet, wobei man nach jeweils 5 Tagen unterbrach, um den Kühlmantel von abgesetzten braunen Harzen zu reinigen. Einengen der Lösung gab 10 g orangen, teilkristallinen Rückstand, der an 180 g Kieselgel mit Chloroform mit 1% Eisessig chromatographiert wurde. Die ersten 470 ml Eluat, mit wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, gaben 5.7 g noch etwas öligen, gelben Kristallbrei; dieser lieferte nach Umkristallisieren aus Petrolether und anschließend zweimal aus Diisopropylether 1.0 g (7.7%) reines **5**, farblose Kristalle vom Schmp. 144–145°C.

IR (KBr): 2900–3000 (CH), 1770, 1740 (C=O), <1480  $\text{cm}^{-1}$  (übrige Schwingungen). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (s, Cyclobutyl- $\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, Cyclobutyl- $\text{CH}_3$ ), 1.62 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}$ ), 1.70 (breites s,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ), 1.70–2.16 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 3.83 (14 Hz breit, wenig strukturiert, allyl. Brückenkopf-CH), 5.10 (8 Hz breit, wenig strukturiert, HC=).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (278.3) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.15 H 8.00

4,8,8-Trimethylbicyclo[4.2.0]oct-4-en-7,7-dicarbonsäure: 0.50 g **5**, mit 40 ml 0.1 N wäbr. NaOH unter Ar bei Raumtemp. gerührt, war nach 1 Tag weitgehend in Lösung gegangen. Filtrieren, Ansäuern mit wäbr. Salzsäure, Ausetthern, Verdampfen des Ethers und Waschen des farblosen kristallinen Rückstands mit Benzol gab 0.39 g (91%) Dicarbonsäure, Schmp. 185–190°C (Zers.).

IR (KBr): 2600–2500 (CH, OH), 1700 (C=O), < 1450 cm<sup>-1</sup> (übrige Schwingungen). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.17 (s, Cyclobutyl-CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, Cyclobutyl-CH<sub>3</sub>), 1.62 (breites s, CH<sub>3</sub>C=), 1.5–2.0 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 3.38 (14 Hz breit, wenig strukturiert, allyl. Brückenkopf-CH), 4.95 (breit, Lage durch Temp. oder H<sup>+</sup>-Zusatz veränderbar, 2 CO<sub>2</sub>H), 5.37 (8 Hz breit, wenig strukturiert, HC=). Bestrahlen von δ = 1.62 macht aus δ = 5.37 ein d, J = 4 Hz. Bestrahlen von δ = 5.37 macht aus δ = 3.38 ein sehr breites d, J = 6 Hz.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.91 H 7.76

4,8,8-Trimethylbicyclo[4.2.0]octan-7-carbonsäure (**6**): Die Lösung von 0.55 g der vorgenannten Dicarbonsäure in Ethanol nahm unter Rühren bei Raumtemp. und Gegenwart von 10% Pd/C-Katalysator und 1 at H<sub>2</sub> binnen 1.5 h genau das für 1 mol H<sub>2</sub> pro mol Dicarbonsäure berechnete Vol. H<sub>2</sub> auf; die Aufnahme hörte danach auf. Filtrieren vom Katalysator und Abziehen des Ethanols gab 0.27 g farblosen kristallinen Rückstand. Dieser, im Kugelrohr auf 190°C erhitzt, schäumte auf und verflüssigte sich; er wurde noch 1 h bei dieser Temp. belassen und dann bei 90–140°C Badtemp. und 0.5 Torr im Kugelrohr destilliert. Das flüssige, farblose Destillat, nach CH-Analyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum reines **6**, kristallisierte nach einigen Tagen. Schmp. 85°C (aus Petrolether bei –70°C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (verbreitertes d, J = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C), 1.10–1.9 (m, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), zentriert bei 2.6 (m, CHCHC=O), 11.3 (breit, CO<sub>2</sub>H).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.38 H 10.19

Molmasse 196 (MS)

Äquiv.-Masse 193.7 (titriert mit wäbr. 0.1 N NaOH)

2',2'-Dimethyl-8-*exo*-phenyl- bzw. 2',2'-Dimethyl-8-*endo*-phenylspiro[cis-bicyclo[4.2.0]octan-7,5'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (**7** bzw. **8**) und 5-[α-(2-Cyclohexen-1-yl)benzyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (**9**): 6.9 g **1h**, in 510 ml von LiAlH<sub>4</sub> abdestilliertem Cyclohexen gelöst, hatte sich nach 3 Tagen Belichten vollständig umgesetzt. Der nach Abziehen des Cyclohexens verbliebene gelbliche Rückstand (9.3 g) wurde durch Aufkochen in Ethanol in 4.4 g farbloses, im kalten Ethanol ungelöstes Kristallinat, das aus **7** und **8** bestand, und 4.7 g in der Mutterlauge verbliebenen gelben Sirup, der nur mehr geringe Mengen von **7** und **8** enthielt, aufgetrennt. Fraktionierte Kristallisation aus abwechselnd Hexan und Ethanol trennte das Kristallinat in das schwerer lösliche **7**, Schmp. 167–169°C, und das leichter lösliche **8**, Schmp. 139–140°C; **7** und **8** bilden ein Eutektikum, Schmp. 115°C.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (314.4) Ber. C 72.59 H 7.05

**7** Gef. C 72.25 H 7.15 Molmasse 308 (vaporimetr. in Aceton)

**8** Gef. C 72.15 H 7.16 Molmasse 295 (vaporimetr. in Aceton)

**7** und **8**: IR (KBr): 2840–3100 (CH), 1760, 1725 (C=O), 1600 (schwach), < 1500 cm<sup>-1</sup> (übrige Schwingungen). – UV (Hexan): λ<sub>max</sub> (log ε) = 243 nm (3.04); strukturierte Vorbande ab < 272 nm. – <sup>1</sup>H-NMR: siehe theoret. Teil.

**7**: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, unentkoppelt und breitbandentkoppelt aufgenommen): δ = 166.8 (d, J = 5 Hz, OC=O), 166.7 (dd, J = 8, 5 Hz, OC=O), 138.3 (breites s, i-Ph), 128.3 (dd, J = 160, 7 Hz, m-Ph), 127.0 (breites dt, J = 160, 7, 7 Hz, o-Ph), 126.9 (dt, J = 162, 7, 7 Hz, p-Ph), 104.3 (Septett, J = 5 Hz, O<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>), 55.8 (t, J = 5 Hz, C(C=O)<sub>2</sub>), 44.3, 44.1, 31.3 (3 × je ein breites d, J = 138 Hz, 3 × Cyclobutan-CH), 28.3 (q, J = 130 Hz, 2 × CH<sub>3</sub>), 24.8, 22.8, 22.5, 20.9 (4 × je ein breites t, J = 127 Hz, 4 × CH<sub>2</sub>).

**8:**  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , unentkoppelt und breitbandentkoppelt aufgenommen):  $\delta = 171.6, 165.6$  (je ein t,  $J = 6$  Hz,  $2 \times \text{OC}=\text{O}$ ),  $137.5$  (q,  $J = 7$  Hz, i-Ph),  $128.2$  (dd,  $J = 161, 7$  Hz, m-Ph),  $126.9$  (breites dt,  $J = 156, 7, 7$  Hz, o-Ph),  $126.4$  (dt,  $J = 161, 7, 7$  Hz, p-Ph),  $104.4$  (Septett,  $J = 5$  Hz,  $\text{O}_2\text{CMe}_2$ ),  $57.3$  (breites s,  $\text{C}(\text{C}=\text{O})_2$ ),  $47.9, 40.2, 33.9$  ( $3 \times$  je ein breites d,  $J = 138$  Hz,  $3 \times$  Cyclobutan-CH),  $29.5, 28.7$  (je ein q,  $J = 129.3$  Hz,  $2 \times \text{CH}_3$ ),  $21.9, 20.7, 20.4, 19.5$  ( $4 \times$  je ein breites t,  $J = 128$  Hz,  $4 \times \text{CH}_2$ ).

Chromatographie des Sirups an Kieselgel (0.063–0.2 mm, Säule  $3 \times 90$  cm), welches mit konz. Salzsäure und anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und 2 h bei  $150^\circ\text{C}$  getrocknet worden war, mit Chloroform gab in den zweiten 300 ml Eluat 540 mg einer teilkristallinen farblosen Fraktion, die dem dritten Fleck im DC (von der Front gerechnet; Laufmittel Chloroform) entsprach und nach Ausweis des 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums hauptsächlich die beiden Diastereomeren der Konstitution **9** enthielt. Kristallisation aus Ether lieferte 46 mg des einen noch etwas unreinen Diastereomeren, Schmp.  $128 - 132^\circ\text{C}$ . – 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $5.63$  (stark verbreitertes d,  $J = 10$  Hz,  $\text{HC}=\text{C}$ ),  $5.16$  (verbreitertes d,  $J = 10$  Hz,  $\text{HC}=\text{C}$ ),  $3.91$  (d,  $J = 3$  Hz,  $\text{CH}(\text{CO})_2$ ),  $3.44$  (dd,  $J = 12, 3$  Hz, PhCH),  $3.30$  (m, 30 Hz breit, mit dem Signal  $\delta = 3.44$  über  $J = 12$  Hz gekoppelt, Allyl-CH),  $1.0 - 2.2$  (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.61$  (s,  $\text{CH}_3$ ),  $1.01$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

## Literatur

- <sup>1)</sup> 32. Mittel.: R. Bednar, E. Haslinger, V. Herzig, O. E. Polansky und P. Wolschann, *Monatsh. Chem.* **107**, 1115 (1976).
- <sup>2)</sup> P. Schuster, A. Stephen, O. E. Polansky und F. Wessely, *Monatsh. Chem.* **99**, 1246 (1968); P. Schuster und O. E. Polansky, ebenda **99**, 1234 (1968); P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Tetrahedron, Suppl.* **8**, 463 (1966).
- <sup>3)</sup> J. Leitich, P. Schuster und A. Eitel, *Tetrahedron* **23**, 2221 (1967).
- <sup>4)</sup> G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, *Monatsh. Chem.* **92**, 802 (1961); P. Margaretha, ebenda **101**, 811 (1970).
- <sup>5)</sup> E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 320–324, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- <sup>6)</sup> H. P. Kaufmann und A. K. Sen Gupta, *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 39 (1965).
- <sup>7)</sup> M. J. Jorgenson, *Chem. Commun.* **1965**, 137; M. J. Jorgenson und S. Patumtevapibal, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 489; T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* **40**, 1447 (1975).
- <sup>8)</sup> M. J. Jorgenson und L. Gundel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4991; J. A. Barltrop und J. Wills, ebenda **1968**, 4987.
- <sup>9)</sup> P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Monatsh. Chem.* **95**, 53 (1964); G. Swoboda (geb. Adametz), J. Swoboda und F. Wessely, ebenda **95**, 1283 (1964).

[15/79]