

Zur Photochemie des *cis*-1,3-Divinylcyclobutans

Walter Trautmann und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 16. Juli 1980

Die Titelverbindung **7** wird aus Bicyclo[2.1.1]hex-2-en (**5**) durch Ozonolyse und Wittig-Reaktion des Dialdehyds **6** hergestellt. Beim Belichten geht **7** keine intramolekulare Cycloaddition ein, vielmehr erfolgt Umlagerung zu *cis*- und *trans*-Allylvinylcyclopropan **10** und **11**. Auch bei den entsprechenden Dicarbonsäureestern **12**–**14** wird die Anregungsenergie hauptsächlich zu *cis-trans*-Isomerisierungen verbraucht. Bei den ringhomologen *cis*-1,3-Cyclopentanderivaten **16** und **17** wird zum Vergleich sehr wohl photochemische [2+2]-Cycloaddition beobachtet.

Photochemistry of *cis*-1,3-Divinylcyclobutane

The title compound **7** is obtained by ozonolysis of bicyclo[2.1.1]hex-2-ene (**5**) and Wittig reaction of the dialdehyde **6**. There was no intramolecular photo-cycloaddition observed by irradiation of **7** but rearrangement to *cis*- and *trans*-allylvinylcyclopropanes **10** and **11**. With the esters **12**–**14** the light energy is wasted in *cis-trans*-isomerisations. In comparison, the *cis*-1,3-cyclopentane derivatives **16** and **17** give some [2+2] cycloaddition.

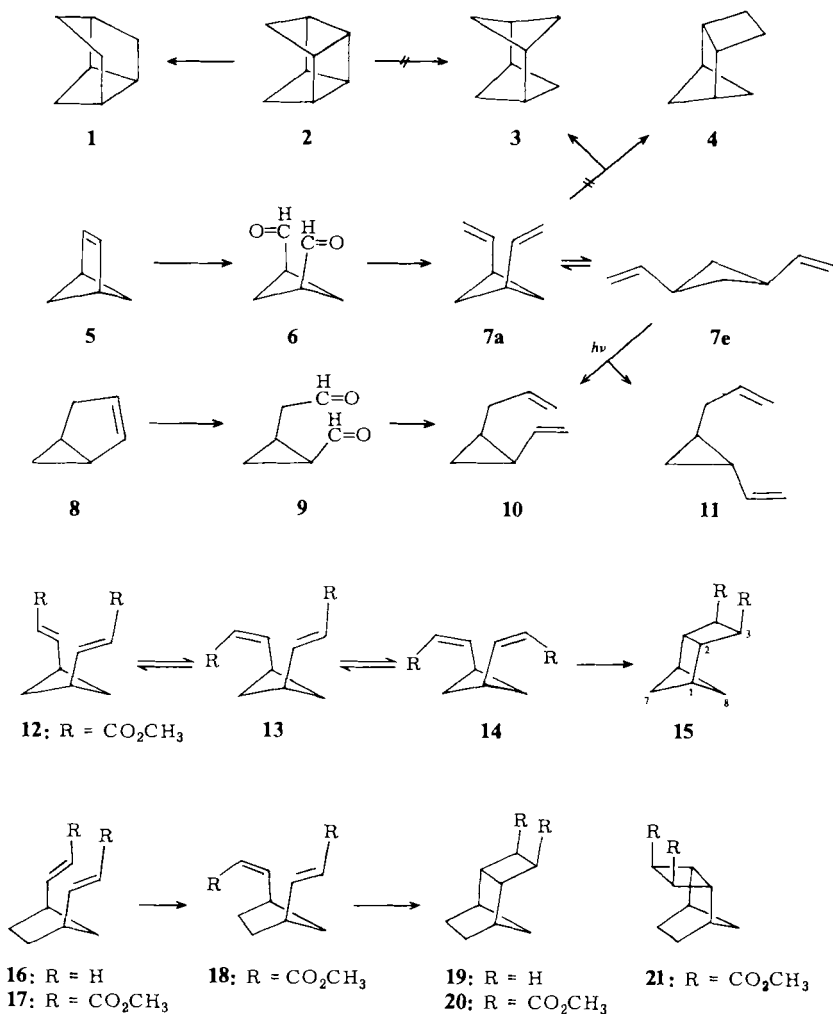
Im Zusammenhang mit der Synthese des Norpinans¹⁾, Triasterans²⁾ und Tetraasterans³⁾ war es schon lange von Interesse, Tricyclo[3.1.1.1^{2,4}]octan (**3**) oder Diasteran herzustellen. Außerdem benötigte man **3**, um auszuschließen, daß es bei der katalytischen Hydrierung von Secocuban (**2**) zu Tricyclo[4.2.0.0^{3,8}]octan (**1**)⁴⁾ vielleicht in kleiner Menge entsteht.

Deshalb wurde *cis*-1,3-Divinylcyclobutan (**7**) bestrahlt, um zu prüfen, ob eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition stattfindet. Erfolgt diese gekreuzt oder „Kopf-Schwanz“, so sollte das gewünschte **3** entstehen. Für diesen Reaktionstyp gibt es in der Literatur viele Beispiele^{5–9)}, so auch die Bildung des Vierringes im hier benötigten Ausgangsmaterial **5**⁷⁾. Sofern die Addition parallel oder „Kopf-Kopf“ verläuft, worüber ebenfalls schon berichtet worden ist^{6,10)}, würde das hier nutzlose Tricyclo[4.1.1.0^{2,5}]octan (**4**) entstehen. Das Ergebnis sei vorweggenommen: weder das eine noch das andere tritt ein, sondern eine nicht vermutete Umlagerung. Es wurden Versuche angestellt, um deren Ursache zu ergründen.

Die Synthese von **7** gelingt durch Ozonolyse oder Osmiumtetroxid-Bleitetraacetat-Spaltung von Bicyclo[2.1.1]hex-2-en (**5**)¹¹⁾ und Wittig-Olefinierung des Dialdehyds **6** mit Methyltriphenylphosphoran. Sowohl die Synthese des Ausgangsmaterials wie die beiden folgenden Stufen erforderten einiges Training, um die angegebenen Ausbeuten zu erreichen. Analog wurde für Modellstudien aus Norbornen der ringhomologe *cis*-1,3-Cyclopentandicarbaldehyd erhalten und zum *cis*-Diolefin **16**¹²⁾ umgesetzt. Mit

Chem. Ber. 114 (1981)

(Triphenylphosphoranyliden)essigsäure-methylester erhielt man aus den Dialdehyden die entsprechenden *cis*-1,3-Bis[2-(methoxycarbonyl)vinyl]cyclobutane **12** und **13** sowie -pentane **17** und **18**. Die Wittig-Reaktion lieferte Gemische aus den an der Doppelbindung *trans,trans*- (**12**, **17**) und *trans,cis*-Isomeren (**13**, **18**) im Verhältnis (11 – 12:1), die sich gaschromatographisch trennen ließen. Die Konstitution und Konfiguration aller Produkte wurden durch die üblichen Spektren belegt.



Die Belichtung wurde zunächst am Fünfringmodell **16** mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe geübt. In Stickstoffatmosphäre wird **16** in der Gasphase bei Sensibilisierung mit Quecksilberdampf langsam zu vier im GC-MS erkennbaren Isomeren und Polymeren umgesetzt. Die Ausbeuten waren jedoch sehr gering, und die GC-Trennung

gelang präparativ nicht einwandfrei. Einem Produkt konnte die Konstitution **19** zugeordnet werden¹³⁾.

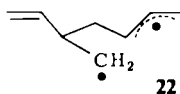
Bestrahlt man *cis*-1,3-Divinylcyclobutan (**7**) unter gleichen Bedingungen, so entstehen neben nicht identifizierten Gasen und wenig Polymeren zwei neue flüssige Produkte (s. Tab. im Exp. Teil), die durch präparative GC rein erhalten wurden. Aus ihren Spektren ist zu entnehmen, daß beide zum Ausgangsmaterial **7** isomere Olefine sind, die zwei verschiedene Vinylgruppen tragen. Offensichtlich ist keine Cycloaddition eingetreten, sondern eine Gerüstumlagerung. Nach eingehender Analyse der NMR-Spektren handelt es sich um *cis*- und *trans*-1-Allyl-2-vinylcyclopropan (**10** und **11**). Die Zuordnung der *cis*-Konfiguration für die in geringerer Menge gebildete Komponente und den Konstitutionsbeweis lieferte die unabhängige Synthese von **10** aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8**)¹⁴⁾ über den Dialdehyd **9** und dessen Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoran.

Über den Mechanismus dieser Ringverengung kann man spekulieren; verschiedene Möglichkeiten dazu werden in Lit.¹³⁾ diskutiert.

Um die Folgen einer Belichtung in Lösung zu erkennen, bestrahlte man zunächst den *trans,trans*-Cyclopentanester **17** in Aceton mit einer Hanovia-450-Watt-Lampe. Dabei wurde zu Anfang eine *cis,trans*-Isomerisierung zu **18** beobachtet, dann allmählich eine parallele Cycloaddition zu den *exo*- und *endo*-Produkten **20** und **21**, deren spektroskopische Daten mit den Literatur-Angaben¹⁵⁾ für die Ester der Cycloaddukte von Maleinsäureanhydrid an Norbornen übereinstimmten.

Der *trans,trans*-Cyclobutanester **12** lieferte, mit einer Philips-HPK-Lampe in Aceton bestrahlt, lediglich ein Gemisch mit den *cis-trans*-Isomeren **13** und **14**, das nach 15 h den Gleichgewichtszustand mit 35:47:18 erreichte. Nach 70 h änderte sich dieses Verhältnis nicht, lediglich die Bildung eines zähen Polymeren nahm zu. Beim Belichten von **12** mit einer Hanovia-450-Watt-Lampe durch ein Solidexfilter stellte sich das Gleichgewicht von **12** mit **13** und **14** ein, langsam begannen die Doppelbindungen zu verschwinden. Nach 45 h waren im NMR-Spektrum die Vinyl-Signale nicht mehr erkennbar, und es ließ sich mit 10proz. Ausbeute ein farbloses Öl isolieren, das als paralleles Cycloaddukt **15** identifiziert werden konnte.

Aus diesen Versuchen folgt, daß *cis*-1,3-Divinylcyclobutan die für eine gekreuzte [2+2]-Cycloaddition notwendige Konformation **7a** zu selten einnimmt, als daß es zu nennenswerten Ausbeuten an **3** kommen kann. Es müssen vielmehr **7e** ähnliche Konformationen bevorzugt werden, in denen die Vinylgruppen pseudo-äquatorial angeordnet sind und ihre Anregungsenergie in hier nutzlosen *cis-trans*-Isomerisierungen vergeuden und warten müssen, bis gar der Ring aufgeht. Da ein *cis-trans*-Gemisch aus **10** und **11** entsteht, liegt es nahe, zunächst ein ringoffenes Diradikal wie **22** zu vermuten. Dieses Diradikal **22** wird jedoch als Zwischenstufe bei der thermischen Anregung postuliert¹⁶⁾, wobei weder **10** noch **11** gebildet wird. Deshalb muß die bei der Photolyse von **7** durchlaufene Zwischenstufe von **22** deutlich verschieden sein.



Die Photoelektronenspektren von Vinylcyclobutanen zeigen eine Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und dem Ring an¹⁷⁾, die in der bisektierten Konformation **7e** am größten wird und die jene für den gewünschten Ringschluß notwendige Konformation **7a** besonders ungünstig erscheinen läßt¹⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop Reichert, Wien, nicht korr. – IR: Perkin-Elmer 421, in KBr, wenn nicht anders vermerkt. – UV: Cary 14. – NMR: Varian 60A, Jeol JNM-MH-100 und Bruker WH 90, in CDCl₃ mit TMS als internem Standard. – MS: Varian MAT CH-5, 70 eV. – GC analytisch: Perkin-Elmer F6 und F11, präparativ: Varian-Aerograph 920. – Ozongenerator: OZ1 der Firma Fischer Bad Godesberg. – Lösungen trocknete man in der Regel über Natrium- oder Magnesiumsulfat und dampfte sie i. Vak. im Rotationsverdampfer ab.

Bicyclo[2.1.1]hex-2-en (5) wurde durch Zersetzung von 12.0 g Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on-tosylhydrazon mit 0.144 mol Butyllithium in 100 ml Decalin bei Raumtemp. im Stickstoffstrom, zuletzt bei 150–160°C, in 2–3 h hergestellt. Durch Umkondensieren des Kühlfalleninhaltes bei 0.5 Torr erhielt man 1.7 g **5**, das ca. 10% Toluol und etwas andere nichtolefinische Verunreinigungen enthielt und so weiter verarbeitet wurde. Ausb. ca. 30%. Eine Probe wurde GC-rein abgetrennt und stimmte in allen spektroskopischen Daten mit den Literaturangaben^{11,19)} überein.

cis-1,3-Cyclobutandicarbaldehyd (**6**)

a) *Durch Ozonolyse*: Durch eine Lösung von 310 mg reinem (GC) **5** in 40 ml trockenem Methanol leitete man bei –78°C einen mäßigen Sauerstoff-Ozon-Strom, bis sich in einer nachgeschalteten Waschflasche mit Kaliumiodid-Borsäure-Lösung Iod ausschied. Mit einem Stickstoffstrom blies man aus der bläulichen Lösung Ozonreste aus, gab 5 ml Dimethylsulfid zu und ließ auf Raumtemp. kommen. Nach 2.5 h zog man i. Vak. Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylsulfid ab und hielt noch 45 min bei 0.3 Torr und 20°C. Man erhielt 0.58 g farbloses Öl, das nach dem NMR-Spektrum **6** und DMSO (1:1) sowie in geringer Menge eine Verunreinigung ($\delta = 3.33$) enthielt; Ausb. 78%. Setzte man das rohe Destillat aus der Synthese von **5** ein, so erhielt man eine Mischung gleicher Qualität, die 70–75% an **6** enthielt und ohne weitere Reinigung für die Wittig-Reaktion zu **7** eingesetzt wurde.

b) *Mit Osmiumtetroxid und Bleitetraacetat*: Die Lösung des Destillates aus der Synthese mit ca. 280 mg **5** in 20 ml Ether gab man unter Rühren zu einer Lösung von 1.00 g Osmiumtetroxid in 20 ml Ether und 0.8 ml Pyridin. Sofort entstand ein brauner Niederschlag, der nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt wurde (1.72 g). Die Lösung dieses Komplexes in 35 ml Methylenchlorid und 60 ml 10proz. Natronlauge versetzte man mit 6.0 g Mannit und rührte 20 h bei 20°C. Nach Abtrennen der Methylenchlorid-Phase extrahierte man die wäßrige Phase 48 h kontinuierlich mit Chloroform. Aus den organischen Phasen erhielt man durch Chromatographie des Rohproduktes (0.41 g pyridinhaltige Kristalle) an Kieselgel mit Chloroform/Aceton (9:1), Umkristallisieren aus Tetrachlormethan/n-Hexan und Sublimation bei 20 Torr und ca. 100°C 210 mg (53%) farblose Blättchen von *cis*-Bicyclo[2.1.1]hexan-2,3-diol vom Schmp. 130°C, wobei eine Kristallumwandlung zwischen 90 und 110°C beobachtet werden kann. – IR (CCl₄, 10⁻³M): 3638 OH-frei, 3543 cm⁻¹ OH ass.; ¹H-NMR, δ : d 4.17 (2-, 3-H, $J = 1$ Hz), s 3.50 (2 OH), m 2.48 (1-, 4-H), m 1.62 (5-H *exo*, 6-H *exo* und *endo*), m 0.82 (5-H *endo*).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 63.25 H 8.90

Zur Lösung von 70 mg dieses Diols in 5 ml trockenem Benzol gab man 270 mg trockenes Blei(IV)-acetat und rührte 30 min bei 20°C. Dabei erwärmte sich die Mischung, und das Blei(IV)-acetat verschwand, während sich Blei(II)-acetat abschied. Aus der filtrierten und abgedampften Lösung erhielt man 55 mg (81%) reinen Dialdehyd **6** als farbloses Öl. – IR (CDCl₃): 2990, 2940, 2820, 2720, 1715 ... cm⁻¹. – ¹H-NMR, δ: d 9.65 (2H, *J* = 1.5 Hz), pseudo-q 3.16 (2H), m 2.45 (4H).

Bis(2,4-dinitrophenylhydrazon): Schmp. 248–249°C (aus Dioxan), 40% Ausbeute.

C₁₈H₁₆N₈O₈ (472.3) Ber. C 45.76 H 3.41 N 23.72 Gef. C 45.57 H 3.57 N 23.30

cis-1,3-Cyclopentandicarbaldehyd wurde analog durch Ozonolyse von Norbornen mit 87% Ausbeute erhalten. Das 1:1-Gemisch mit DMSO zeigte folgendes ¹H-NMR (CCl₄), δ: d 9.43 (2H, *J* = 1.5 Hz), m 2.75 (2H), m 2.18–1.76 (6H), s 2.52 DMSO, 3.23 Spur einer Verunreinigung. Diese Lösung wurde in die Wittig-Reaktion eingesetzt.

cis-1,3-Divinylcyclobutan (**7**): 75 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium (0.12 mol) in n-Hexan wurden unter N₂ i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 350 ml trockenem Ether aufgenommen. Dazu gab man unter Rühren und unter N₂ 36.0 g (0.10 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid. Zur roten Ylid-Lösung tropfte man nach 1 h unter heftigem Rühren bei Raumtemp. die etherische Lösung von 7.5 g rohem **6** aus der Ozonolyse von **5**, wobei ein farbloser, käsig-er Niederschlag ausfiel. Man kochte die Mischung 18 h unter Rückfluß und rührte noch 4 d bei Raumtemp., bis die Suspension dünnflüssig wurde. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen, das Filtrat ergab nach Trocknen, Abdampfen, Destillation des Rückstandes bei 0.1 Torr bis 40°C und präparativer GC (6 m SE 30, 60°C, 160 ml H₂/min) 520 mg (12%) **7** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 118–119°C. – IR (CCl₄): 3080, 2970, 2930, 2860, (1820), 1635, 1450, 1415, 1300, 990, 910 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄), δ: 5.84 (7 Linien), m 5.00–4.80 (mit Feinaufspaltung, zusammen 2 CH=CH₂), 2.77 (Sextett, 2 tert. H, *J* = 8 Hz), 2.28 u. 1.69 (pseudo-q, 2H *trans* und 2H *cis*).

C₈H₁₂ (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 88.75 H 11.10 Molmasse 108 (M⁺, MS, 0.06%)

cis-1,3-Divinylcyclopentan (**16**): Die Lösung von 5.7 g (30 mmol) rohem *cis-1,3-Cyclopentandicarbaldehyd* und DMSO (1:1) aus der Ozonolyse von 3.0 g Norbornen in 100 ml Ether tropfte man zur Ylid-Lösung aus 68 mmol Methyltriphenylphosphoniumbromid in 250 ml Ether und kochte die Mischung 4 h unter N₂ und Rückfluß. Dann wurde 8 d bei Raumtemp. gerührt und nochmals 2 d gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach präparativer GC (SE 30, 95°C) 980 mg (27%) farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3080, 2950, 2865, 1820, 1640, 1465, 1445, 1420, 1290, 990, 910 cm⁻¹ (Lit.¹²) 1620, 987, 905 cm⁻¹). – ¹H-NMR (CCl₄), δ: m 6.07–4.77 (6H, Vinyl), m 2.50 (breit, 2 tert. H), m 2.17–0.87 (3 CH₂).

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55

Gef. C 88.40 H 11.66 Molmasse 122 (M⁺, MS, 2%)

cis-1,3-Bis(trans,trans- und -cis,trans-2-(methoxycarbonyl)vinyl)cyclobutan (**12** und **13**): Zur Lösung von 7.22 g rohem **6** (40 mmol) in 500 ml trockenem Benzol gab man 45.0 g (130 mmol) (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran vom Schmp. 168°C (Lit.²⁰) 168°C) und rührte, bis sich alles gelöst hatte, kochte 6 h rückfließend und dampfte am nächsten Tag ab. Das zurückbleibende dunkelgelbe Öl versetzte man mit n-Pentan, worauf das Triphenylphosphanoxid kristallisierte. Dieses wurde abgetrennt und noch 20 h im Soxhlet mit n-Pentan extrahiert. Aus den Pentanphasen isolierte man nach nochmaliger Abscheidung von Triphenylphosphanoxid 5.87 g (66%) farbloses Öl, das durch präparative GC (DEGS, 180°C) in **12** (91%) und **13** (8%) getrennt wurde.

12: Farblose Kristalle vom Schmp. 31–32°C. – UV (Methanol): λ_{\max} 220 nm. – IR: 1720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), δ : dd 6.90 (2 = CH_β , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 15.5$, $J_{\text{H}\beta\text{H}_{\text{tert}}} = 6.5$ Hz), dd 5.65 (2 = CHCO_2R , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 15.5$, $J_{\text{H}\alpha\text{H}_{\text{tert}}} = 1$ Hz), s 3.65 (2 OCH_3), sextett 3.00 (2 H_{tert} , $J = 6 - 8$ Hz), pseudo-q 2.40 und 1.91 (2 CH_2). – MS: $m/e = 224$ (M^+ , 0.8%), 112 (53), 81 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.40 H 7.15

13: Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), δ : dd 6.92 (*trans*- H_β , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 15.5$, $J_{\text{H}\alpha\text{H}_{\text{tert}}} = 6.5$ Hz), dd 6.16 (*cis*- H_β , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 11$, $J_{\text{H}\beta\text{H}_{\text{tert}}} = 8.5$ Hz); dd 5.65 (*trans*- H_α , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 15.5$, $J_{\text{H}\alpha\text{H}_{\text{tert}}} = 1$ Hz), dd 5.56 (*cis*- H_α , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 11$, $J_{\text{H}\alpha\text{H}_{\text{tert}}} = 1$ Hz), m 4.06 (*cis*- H_{tert}), s 3.65 u. 3.67 (2 OCH_3), m 3.16 (*trans*- H_{tert}), pseudo-q 2.50 und 1.76 (2 CH_2). – MS: $m/e = 224$ (M^+ , 0.2%), 112 (100), 81 (35).

cis-1,3-Bis[*trans,trans*- und -*cis,trans*-2-(methoxycarbonyl)vinyl]cyclopentan (**17** und **18**): 5.60 g rohes Ozonolyseprodukt von Norbornen, das 30 mmol *cis*-1,3-Cyclopentandicarbaldehyd und DMSO enthielt, wurde wie oben in 300 ml trockenem Benzol mit 26.7 g (80 mmol) (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran umgesetzt und ergab 5.34 g (75%) eines farblosen Gemisches aus 91% **17**, 7.5% **18** und 1.5% einer Verunreinigung, das durch präparative GC (DEGS, 180°C) getrennt wurde.

17: Farbloses Öl. – UV (Methanol): λ_{\max} 216 nm. – IR (Film): 1720, 1650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), δ : dd 6.85 (2 = CH_β , $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 15.5$, $J_{\text{H}\beta\text{H}_{\text{tert}}} = 7.5$ Hz), dd 5.72 (2 = $\text{CH}_\alpha\text{CO}_2\text{R}$, $J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta} = 15.5$, $J_{\text{H}\alpha\text{H}_{\text{tert}}} = 1$ Hz), s 3.65 (2 OCH_3), m 2.68 (2 H_{tert}), m 2.28–1.04 (3 CH_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61

Gef. C 65.38 H 7.87 Molmasse 238 (M^+ , MS, 2.6%)

18: Farbloses Öl. – IR (Film): 1720, 1650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4), δ : m 7.05–5.52 (2 $\text{CH}=\text{CH}$), s 3.65 (2 OCH_3), m 3.93–0.90 (8H). – Molmasse 238 (M^+ , MS).

Belichtung von cis-1,3-Divinylcyclobutan (**7**): In eine Quarzampulle von 25 × 3.5 cm füllte man 200 mg Quecksilber und kondensierte 150 mg **7** i. Vak. ein. Nach Entgasen und Spülen mit Stickstoff stellte man einen N_2 -Druck von 0.7 Torr ein und verschloß die Ampulle. Nun belichtete man nur die Gasphase der Probe bei Raumtemp. mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (70 Watt) und entnahm Proben nach 30, 60 und 90 min und analysierte im GC (1 G 20, 70°C).

	Ret.-Zeit min	Zusammensetzung (%) nach		
		30	60	90 min
7	7.7	62.3	31.6	15.6
11	7.8	21.1	39.2	53.6
10	8.5	16.6	29.2	30.8

Das aus 280 mg **7** nach 1 h erhaltene Belichtungsgemisch wurde präparativ (3-*m*-DBP-Säule, 50°C) getrennt und ergab 11 mg **7** zurück, 16 mg (6%) **11** und 12 mg (4%) **10**.

trans-1-Allyl-2-vinylcyclopropan (**11**): Farblose Flüssigkeit. – IR (CDCl_3): 3070, 2995, 2975, 2890, 2830, 1635, 1430, 1275, 1230, 1200, 1070, 1025, 985 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$, δ : m 6.06–4.73 (2 $\text{CH}=\text{CH}_2$), pseudo-t 2.02 (Allyl- CH_2 , $J = 6$ Hz), m 1.17 und 0.82 (je 1 H_{tert}), m 0.56 (CH_2).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Molmasse

11: Gef. C 88.70 H 11.25 108 (M^+ , MS, 1.5%), 54 (100)

10: Gef. C 88.58 H 11.31 108 (M^+ , MS, 1.0%), 54 (100)

cis-1-Allyl-2-vinylcyclopropan (**10**): Farblose Flüssigkeit. – IR (CDCl_3): 3070, 3000, 2980, 2900, 2840, s 1635, 1630, 1430, 1415, 1275, 1220, 1180, 1030, 985 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$, δ : m

6.09–4.89 (2 CH = CH₂), pseudo-t 2.05 (Allyl-CH₂, $J = 6$ Hz), m 1.55 (2-H), m 0.97 (1-H und 3-H *trans*), pseudo-q 0.28 (3H *cis*, $J = 5$ Hz).

Synthese des cis-1-Allyl-2-vinylcyclopropans (10)

a) *Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (8)*: Aus 13.2 g frisch destilliertem Cyclopentadien in 100 ml n-Pentan erhielt man nach Lit.²¹⁾ mit 15 ml Diethylzink und 53.6 g Diiodmethan nach 40 h ein Rohprodukt, dessen Destillation über eine Vigreux-Kolonne nach einem Vorlauf bis 58°C aus n-Pentan und Ethyliodid die Hauptfraktion von 58–80°C, 6.0 g eines 1:1-Gemisches aus **8** und Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan, und einen Nachlauf (80–100°C) von 1.9 g praktisch reinem Tricyclus lieferte. Das NMR-Spektrum von **8** stimmte mit den Angaben in Lit.¹⁴⁾ überein.

b) *cis-2-Formylcyclopropanacetaldehyd (9)*: 6.0 g der obigen Hauptfraktion mit ca. 50% **8** wurden wie bei der Ozonolyse von **5** und **6** unter a) umgesetzt und lieferten nach Abziehen aller leicht flüchtigen Verunreinigungen bei 0.2 Torr und 20°C für 45 min 5.20 g eines farblosen dickflüssigen Öls, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum 3.08 g (72%) **9** und DMSO im Molverhältnis 1:1 enthält; $\delta = 9.60$ (CHO), 1.72, 1.13; 2.54 (DMSO), 3.23 Spur einer Verunreinigung.

c) Die Lösung der 5.20 g Rohprodukt von **9** aus b) in 100 ml Ether tropfte man wie bei der Synthese von **7** zur Ylid-Lösung aus 26.4 g Methyltriphenylphosphoniumbromid und 0.096 mol Butyllithium in 250 ml Ether, wobei ein farbloser, käsiger Niederschlag ausfiel. Man rührte den Brei 5 d unter N₂, kochte 3 d unter Rückfluß und rührte abermals 3 d bei Raumtemp. Nun war es eine dünnflüssige farblose Suspension, die man in eine gekühlte Vorlage filtrierte. Aus der Etherphase erhielt man nach zweimaliger präparativer GC 128 mg (5%) **10** als farblose Flüssigkeit, die im IR, NMR, MS und GC mit der Probe aus der Photolyse von **7** übereinstimmte.

Belichtung von cis-1,3-Bis[trans,trans-2-(methoxycarbonyl)vinyl]cyclobutan (12): Eine Lösung von 2.20 g **12** in 250 ml Aceton belichtete man unter Spülung mit N₂ mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe Philips HPK 125 Watt bei Raumtemp. durch ein Solidexglas-Filter. Nach 30 min dampfte man i. Vak. ab und nahm in n-Pentan auf, wobei 0.38 g Polymere zurückblieben. Die Pentanlösung trennte man an einer 6-m-DEGS-Säule bei 180°C in 410 mg (19%) **12**, 562 mg (26%) **13** und 263 mg (12%) **14**.

cis-1,3-Bis[cis,cis-2-(methoxycarbonyl)vinyl]cyclobutan (14): Farblose Kristalle vom Schmp. 28°C. – IR (Film): 1720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄), δ : dd 6.15 (2 H_B, $J_{\text{H}_B\text{H}_B} = 11$, $J_{\text{H}_B\text{H}_{\text{tert}}}$ = 8.5 Hz), dd 5.55 (2 H_A, $J_{\text{H}_A\text{H}_B} = 11$, $J_{\text{H}_A\text{H}_{\text{tert}}}$ = 1 Hz), m 4.04 (2 H_{tert}), s 3.63 (2 OCH₃), pseudo-q 2.58 und 1.62 (2H *trans* und 2H *cis* zu CO₂R). – C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Molmasse 224 (M⁺, MS, 0.04%), 112 (100), 81 (28).

Tricyclo[4.1.1.0^{2,5}]octan-3-exo,4-exo-dicarbonensäure-dimethylester (15): Eine Lösung von 1.00 g **12** in 250 ml Aceton wurde wie oben mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe Hanovia 450 Watt 45 h belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels chromatographierte man den Rückstand an feinem Kieselgel mit n-Hexan/Essigester (1:1). Die Fraktion mit CO₂CH₃-Signalen und keinen Signalen für Olefinprotonen ergab 68 mg eines farblosen Öls mit angenehmem Geruch nach Fichtennadeln, das bei der präparativen GC-Trennung (6 m DEGS, 175°C) drei Fraktionen lieferte: 1) 6 mg, 2) 4 mg, 3) 18 mg (2%), alles farblose Öle. Die 3. Fraktion besaß einen Schmp. von 20°C. – IR (CDCl₃): 2975, 2950, 2890, 1720 ... cm⁻¹. – ¹H-NMR, δ : s 3.68 (2 OCH₃, in C₆D₆; s 3.42), m 2.93 (2-, 3-, 4-, 5-H), m 2.49 (1-, 6-H), m 1.69 (7-H *exo*, 8-H *exo*), dd 1.37 (8-H *endo*, $J = 9$ und 8 Hz), dd 0.80 (7-H *endo*, $J = 9$ und 6.5 Hz). – C₁₆H₁₆O₄ (224.3) Molmasse 224 (M⁺, MS, 0.1%), 105 (100).

Belichtung von cis-1,3-Bis[trans,trans-2-(methoxycarbonyl)vinyl]cyclopentan (17): 1.00 g **17** ergaben analog wie bei **12** zu **15** nach einer Belichtungszeit von 8 h bei der Chromatographie der Produkte an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester (7:3) 590 mg eines angenehm riechenden Öls, das

unter *n*-Pentan kristallisierte. Zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan lieferte 338 mg (34%) **20**. Das Öl aus der Mutterlauge (250 mg) ergab bei der GC (6 m DEGS 180 °C) noch 27 mg **20** und 92 mg **21**.

exo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-*endo*,4-*endo*-dicarbonsäure-dimethylester (**20**): Farblose Kristalle vom Schmp. 84–85 °C (Lit.¹⁵ 84–85 °C), Ausb. 37%. – IR: 1735 cm⁻¹. – ¹H-NMR, δ: s 3.67 (2 OCH₃), pseudo-d 2.91, 2.57, 2.15 (je 2H, und zwar 3-, 4-, 2-, 5-H und 1-, 6-H), m 1.80–1.02 (3 CH₂). – C₁₃H₁₈O₄ (238.3) Molmasse 238 (M⁺, MS, 3%).

endo-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonan-3-*exo*,4-*exo*-dicarbonsäure-dimethylester (**21**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 9%. – IR (Film): 1730 cm⁻¹. – ¹H-NMR, δ: s 3.68 (2 OCH₃), pseudo-d 3.27 (3-, 4-H), m 2.80 und 2.38 (je 2H, 2- und 5-H bzw. 1- und 6-H), m 1.73–1.24 (3 CH₂). – MS: 238 (M⁺, 0.31%), übereinstimmend mit Lit.¹⁵).

- 1) H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. **100**, 3614 (1967).
- 2) H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. **100**, 119 (1967); U. Biethan, W. Fauth und H. Musso, ebenda **110**, 3636 (1977).
- 3) H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, Chem. Ber. **109**, 3781 (1976).
- 4) R. Stober und H. Musso, Angew. Chem. **89**, 430 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 415 (1977).
- 5) R. Srinivasan und F. I. Sonntag, J. Am. Chem. Soc. **89**, 407 (1967).
- 6) J. R. Scheffer und R. A. Wostradowski, J. Org. Chem. **37**, 4317 (1972).
- 7) F. T. Bond, H. L. Jones und L. Scerbo, Tetrahedron Lett. **1965**, 4685.
- 8) R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3318 (1964).
- 9) J. Meinwald und J. W. Young, J. Am. Chem. Soc. **93**, 725 (1971).
- 10) J. W. Stankorb und K. Conrow, Tetrahedron Lett. **1969**, 2395.
- 11) J. Meinwald und F. Uno, J. Am. Chem. Soc. **90**, 800 (1968).
- 12) Diese Darstellung wurde ohne experimentellen Teil beschrieben von: G. C. Corfield, A. Crawshaw, G. B. Butler und M. L. Miles, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1966**, 238.
- 13) W. Trautmann, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1976.
- 14) G. Wittig und F. Wingle, Chem. Ber. **97**, 2146 (1964).
- 15) R. L. Cargill und M. R. Willcott, J. Org. Chem. **31**, 3938 (1966).
- 16) W. Schwarz, W. Trautmann und H. Musso, Chem. Ber. **114**, 990 (1981), nachstehend.
- 17) R. Gleiter, Fortschr. Chem. Forsch. Top. Current Chem. **86**, 197 (1980).
- 18) P. Bischof, R. Gleiter, K. Gubernator, R. Haider, H. Musso, W. Schwarz, W. Trautmann und H. Hopf, Chem. Ber. **114**, 994 (1981).
- 19) F. T. Bond und L. Scerbo, Tetrahedron Lett. **1968**, 2789.
- 20) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957); E. Buchta und F. Andree, Liebigs Ann. Chem. **640**, 29 (1961).
- 21) J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron **24**, 53 (1968).

[232/80]