

Über die Oxidation von Benzvalen mit Singulett-Sauerstoff zum Bicyclo[1.1.0]butan-endo,endo-2,4-dicarbaldehyd

Hartmut Leininger¹⁾ a, Manfred Christl*^a und Detlef Wendisch^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Zentralbereich Forschung und Entwicklung der Bayer AG^b,
D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

Eingegangen am 28. Mai 1982

Benzvalen addiert schon bei -30°C Singulett-sauerstoff zum 1,2-Dioxetan **2**, dessen Konstitution durch die Reduktion mit Triphenylarsan zum Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-*cis*-3,4-diol (**5**) und die unter Chemilumineszenz verlaufende Spaltung zum Titeldialdehyd **3** belegt wird. Die Reduktion von **3** mit LiAlH_4 führt zu den bekannten Alkoholen **7–9**. Der aus **3** durch Wittig-Horner-Emmons-Olefinierung zugängliche $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ungesättigte Ester **10** unterliegt beim Belichten einer intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition zum 4:1-Gemisch der Cyclobutanderivate **11** und **12**.

On the Oxidation of Benzvalene to Bicyclo[1.1.0]butane-endo,endo-2,4-dicarbaldehyde with Singlet Oxygen

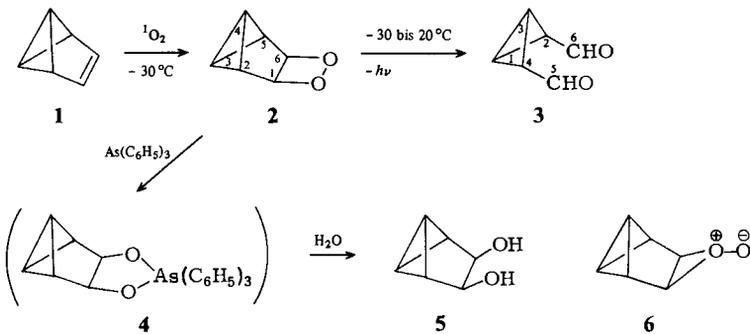
Even at -30°C benzvalene adds singlet oxygen to form the 1,2-dioxetane **2**. Its constitution is proved by the transformation to tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane-*cis*-3,4-diol (**5**) with triphenylarsane and also by the cycloreversion, which, accompanied by chemiluminescence, leads to the title dialdehyde **3**. The reduction of **3** with LiAlH_4 gives the known alcohols **7–9**. By means of the Wittig-Horner-Emmons olefination the $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -unsaturated ester **10** is accessible, which on irradiation undergoes an intramolecular [2 + 2]-cycloaddition to yield a 4:1 mixture of the cyclobutane derivatives **11** and **12**.

Soll zwischen einem Olefin und Singulett-sauerstoff eine [2 + 2]-Cycloaddition ablaufen, ist in der Mehrzahl der Fälle eine elektronenspendende Gruppe wie NR_2 , OR oder SR an der Doppelbindung erforderlich. Alkylsubstituierte Olefine unterliegen gewöhnlich der Enreaktion und ergeben Allylhydroperoxide, wenn sich bei der Bildung der letzteren nicht eine gespannte Brückenkopfdoppelbindung entwickeln muß. Dies träte aber bei Bisadamantyliden und verwandten Tetraalkylolefinen ein, weshalb diese 1,2-Dioxetanderivate und je nach den Reaktionsbedingungen daneben die entsprechenden Epoxide liefern²⁾. Norbornen wird nur sehr langsam photooxygeniert, wobei man als Hauptprodukte das Epoxid und *cis*-1,3-Cyclopentandicarbaldehyd identifizierte^{2,3)}. Der Dialdehyd dürfte aus dem zunächst entstandenen 1,2-Dioxetanderivat durch [2 + 2]-Cycloreversion hervorgegangen sein.

A. Die Photooxygenierung von Benzvalen⁴⁾

Zweifellos kommen Singulett-sauerstoff elektrophile Eigenschaften zu. Daher sollte Benzvalen aufgrund des ersten Ionisationspotentials von $8.55 \text{ eV}^{5,6)}$ ein erheblich bes-

serer Reaktionspartner sein als Norbornen mit einem ersten Ionisationspotential von 8.97 eV^7). Tatsächlich wird Benzvalen (**1**) bei -30°C innerhalb von 20 h vollständig umgesetzt, wenn man seine etherische Lösung in Gegenwart des Sensibilisators Tetraphenylporphin und Sauerstoff mit einer Natriumdampflampe bestrahlt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung zeigt dann ein intensives verbreitertes Singulett bei $\delta = 5.18$ und ein weniger intensives Dublett bei 9.15. Weitere Banden sind durch die Ethersignale und deren Rotationsseitenbanden verdeckt. Die Hochfeldabsorption liegt im typischen Bereich von Protonen am 1,2-Dioxetanring⁸⁾ und dürfte daher 1,6-H im [2 + 2]-Cycloaddukt **2** zuzuordnen sein. Das Tieffeldsignal verstärkt sich allmählich auf Kosten der Hochfeldabsorption, die nach sechs Stunden bei Raumtemperatur vollständig verschwunden ist, was den erwarteten Übergang von **2** in den Dialdehyd **3** nahelegt. Seine Anwesenheit äußert sich durch eine starke IR-Absorption bei 1730 cm^{-1} .



Gewöhnlich begleitet Lichtemission den Zerfall eines 1,2-Dioxetans, weil eines der beiden Carbonylfragmente im elektronisch angeregten Zustand entsteht, und die Anregungsenergie teilweise bei ca. 420 nm abgestrahlt wird, was der Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzwellenlänge von Aldehyden und Ketonen entspricht^{8,9)}. Die Beobachtung dieses Vorgangs an der photooxygenierten Benzvalenlösung durch Messung der direkten Chemilumineszenz und der aktivierten Chemilumineszenz, bei der die Anregungsenergie auf das effektiver fluoreszierende 9,10-Dibromanthracen übertragen wurde, läßt keinen Zweifel an der Existenz des Dioxetans **2**.

Triphenylarsan reagiert mit Tetramethyl-1,2-dioxetan unter Einschlebung des Arsenatoms in die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung, woraus ein 1,3,2-Dioxaarsolderivat hervorgeht, das durch Wasser in Pinacol und Triphenylarsanoxid zerlegt wird¹⁰⁾. Durch Einwirkung von Triphenylarsan auf die Lösung des primären Photooxygenierungsprodukts erhielten wir das bekannte⁴⁾ *cis*-Glycol **5** des Benzvalens. Wahrscheinlich entsteht es über den erwarteten Heterocyclus **4** und am Arsenatom einsetzende Hydrolyse durch vorhandene Wasserspuren. Auch dieser Versuch spricht für das Vorliegen von **2**, beweist er doch, daß an der Stelle der Doppelbindung im Benzvalen dessen Photooxygenierungsprodukt noch eine CC-Einfachbindung besitzt.

Zwei Kontrollexperimente dienen dem Zweck, die Herkunft von **2** weiter zu sichern. Bei zweitägigem Schütteln von **1** in Hexan bei Raumtemperatur in einer 2-bar-Sauerstoffatmosphäre beobachteten wir lediglich die teilweise Umlagerung in Benzol, obwohl Norbornen durch Sauer-

stoff, allerdings bei 90°C, epoxidiert wird¹¹⁾. Weiterhin erbrachte auch die Belichtung von **1** in Ether mit einer Natriumdampfampe in Gegenwart von Sauerstoff aber Abwesenheit eines Sensibilisators kein sauerstoffhaltiges Produkt.

Der Mechanismus der 1,2-Dioxetan-Bildung aus Olefinen und Singulett-Sauerstoff ist trotz großer theoretischer Bemühungen nicht geklärt²⁾. Am ehesten weisen experimentelle Befunde auf eine $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff als antarafacialem Partner oder auf eine Peregoxidzwischenstufe. Daß Benzvalen mit den elektrophilen Reagenzien 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹²⁾, Chlorsulfonylisocyanat¹³⁾ und Tetracyanethylen¹⁴⁾ nur umgelagerte Produkte hervorbringt, schließt für die Bildung von **2** eine zwitterionische Zwischenstufe mit Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-yl-Kation-Teilstruktur aus. Ob das Peregoxid **6** auftreten und in **2** über-

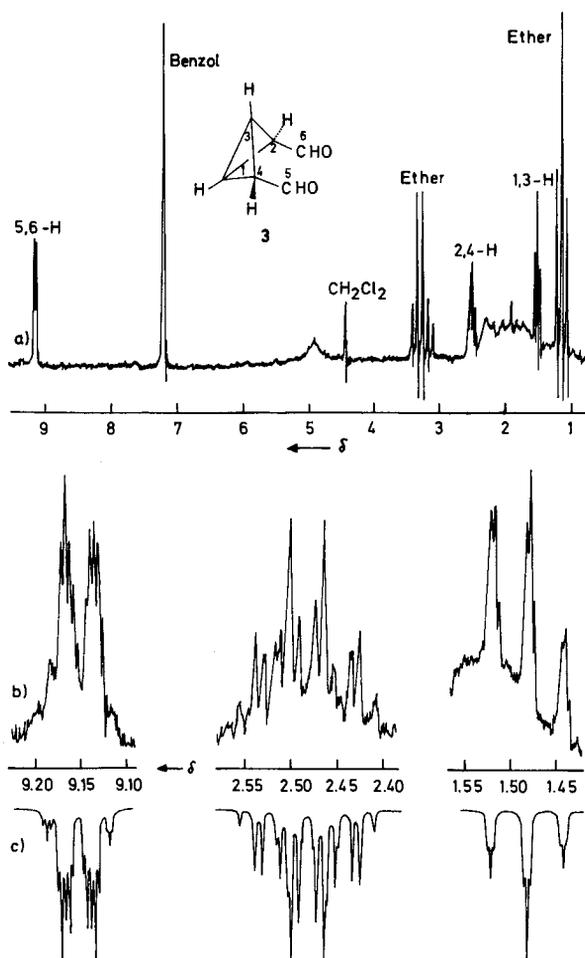


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von Bicyclo[1.1.0]butan-*endo,endo*-2,4-dicarbaldehyd (**3**) bei 90 MHz in C₆D₆ mit TMS als internem Standard: a) Übersicht, b) gedehnte Ausschnitte aus a), c) simuliertes Spektrum

gehen kann, erscheint angesichts der wenigstens teilweise bei allen bisher untersuchten Reaktionen des Benzvalenoxids festgestellten Umlagerungen¹⁾ zumindest ungewiß.

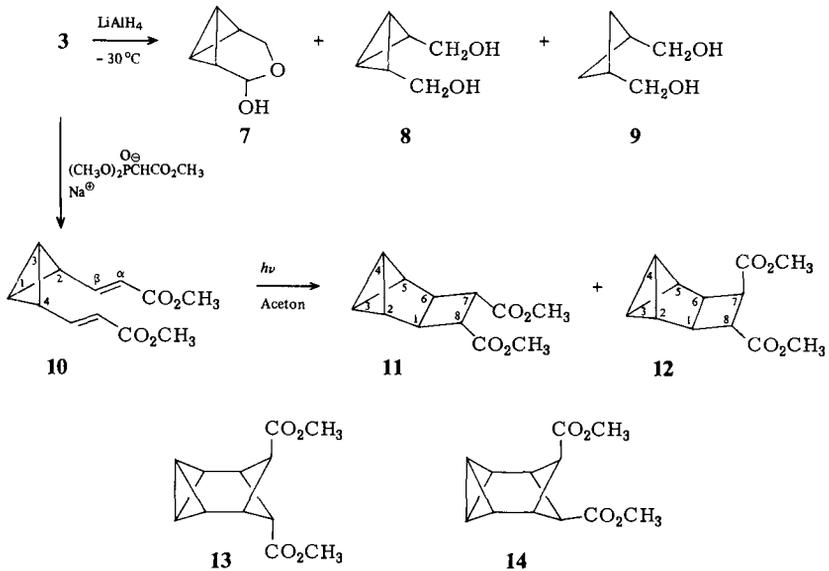
Wegen des raschen Zerfalls von **2** verzichteten wir auf Isolierungsversuche, und jene bei **3** scheiterten an der Polymerisationstendenz beim Entfernen der Lösungsmittel. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1a) tauchen dann breite Banden auf. Zum vollständigen Spektrum von **3** gelangten wir durch Zugabe von [D₆]Benzol zur etherischen Lösung, die von der Benzvalensynthese her noch Benzol und Methylenchlorid enthielt, und weitgehende Verdampfung der Lösungsmittel im Vakuum. Abb. 1 zeigt die drei erwarteten Banden bei $\delta = 1.48$ (1, 3-H), 2.48 (2, 4-H) und 9.15 (5, 6-H), die in Lösungsmittelgemischen mit mehr Ether beachtlich nach tieferem Feld verschoben sind. Wegen der Symmetrie des Moleküls können nur am Triplett von Triplets von 1, 3-H die Kopplungskonstanten direkt gemessen werden: $J_{1,2} = 3.6$ Hz und $J_{1,5} = 0.3$ Hz. Im Vergleich zum unsubstituierten Bicyclo[1.1.0]butan¹⁵⁾ belegt der Wert von $J_{1,2}$ eindeutig die *cis*-Orientierung der betreffenden Wasserstoffatome und damit die *endo*-Anordnung der beiden Formylgruppen. Zur Ermittlung der anderen Kopplungen wurde das Spektrum mit Hilfe des LAOCOON-Programms simuliert. In Abb. 1b und 1c sind die berechneten den experimentellen Bandenformen gegenübergestellt. Dementsprechend beträgt die vicinale Kopplung $J_{4,5} = 3.3$ Hz und die Fernkopplung $J_{2,4} = 2.2$ Hz. $J_{1,5}$ und $J_{2,4}$ müßte aus Analogiegründen das negative Vorzeichen zukommen. Jedoch kann dies aus der Rechnung nicht zwingend abgeleitet werden, weil durch Vorzeichenwechsel bei einer dieser Größen nur die kleinen, seitlichen Triplets des 5, 6-H-Signals ihre Formen vertauschen und in diesem Bereich die Qualität des experimentellen Spektrums für eine Entscheidung nicht ausreicht. Die im Vergleich zur Stammverbindung (5.9 Hz¹⁵⁾) beachtlich kleinere Fernkopplung $J_{2,4}$ ist möglicherweise eine Folge der Interplanarwinkelauflösung durch wechselseitige Abstoßung der beiden Substituenten.

B. Einige Folgeprodukte des Bicyclo[1.1.0]butan-*endo*,*endo*-2,4-dicarbaldehyds (**3**)

Die Beschränkung bei der Charakterisierung von **3** verlangt nach einem chemischen Strukturbeweis. Bei der Reduktion sollten Verbindungen entstehen, die durch die Ozonolyse des Benzvalens und anschließende Reduktion schon erhalten worden waren^{4,16)}. Dies trifft zu, wenn auch die Ausbeuten gering sind. Lithiumaluminiumhydrid wandelt **3** bei 35 °C in *cis*-1,3-Cyclobutandimethanol (**9**) um; bei -30 °C bleibt die Reaktion zum Teil auf den Stufen des cyclischen Halbacetals **7** und hauptsächlich des Bicyclo[1.1.0]butan-*endo*,*endo*-2,4-dimethanols (**8**) stehen.

Daß **3** auch synthetisch genutzt werden kann, folgt aus der *Wittig*-Olefinierung nach der Variante von *Horner* und *Emmons*. Die Reaktion zwischen dem vorgelegten Anion des (Methoxycarbonylmethyl)phosphonsäure-dimethylesters¹⁷⁾ und **3** lieferte den $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ungesättigten Dicarbonester **10**. Mit 20%, bezogen auf eingesetztes **1**, ist die Ausbeute zufriedenstellend. Wie üblich bei durch Carbonylgruppen stabilisierten Olefinierungsreagenzien¹⁸⁾ besitzen die Vinylgruppen die *E*-Konfiguration, was aus der 15.7-Hz-Kopplung der zugehörigen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum folgt. Die Signale von 1, 3-H und 2, 4-H gleichen jenen von **3** in Lage und Aussehen, nur die Fernkopplung von 1, 3-H ist nicht aufgelöst. Auch die ¹³C-chemischen Verschiebungen und ¹³C-H-Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit der Formel **10**.

Die räumlich einander benachbarten Doppelbindungen in **10** laden zu einer photochemischen [2 + 2]-Cycloaddition ein, die wir in Analogie zu verwandten Systemen^{19,20)} in Aceton ausführten. Mit 26% Ausbeute fiel eine farblose Flüssigkeit an, deren Siede-



punkt, Elementaranalyse und Massenspektrum die Isomerie mit dem Ausgangsmaterial anzeigen. Im ^1H -NMR-Spektrum fehlen Signale olefinischer Protonen; aber bei 90 MHz ist eine Entscheidung, ob eine parallele oder eine gekreuzte Cycloaddition stattgefunden hatte, nicht möglich. Die entsprechenden Produkte wären anellierte Cyclobutane des Typs **11**, **12** bzw. überbrückte Cyclobutane des Typs **13**, **14**. Abb. 2 überzeugt davon, daß bei 360 MHz auf ein 4:1-Gemisch aus **11** und **12** geschlossen werden kann.

Von der Hauptkomponente stammen sechs Banden im Intensitätsverhältnis 6:2:2:2:1:1, was die C_5 -Symmetrie des Moleküls nahelegt und das C_{2v} -Isomere **13**, sein Diastereomeres mit den beiden Esterfunktionen in den axialen Positionen am Vierring sowie auch **14** ausschließt. Das Singulett bei $\delta = 3.67$ rührt von den sechs Methylprotonen her und von 7,8-H die ungestörte Hälfte eines AA'BB'-Spektrums bei 2.84, dessen Analyse durch Simulation $J_{1,6} = 8.0$ Hz, $J_{1,7} = -0.7$ Hz, $J_{1,8} = 4.2$ und $J_{7,8} = 10.0$ Hz preisgibt. Aufgrund der Größenordnung von $J_{1,8}$ sollte es sich um eine *trans*-Kopplung am ebenen Vierring handeln, so daß die Alternative zu **11** mit zwei *endo*-ständigen Esterfunktionen ausscheidet. Die Form identifiziert das Multipllett bei $\delta = 2.68$ als zweiten Teil des schon diskutierten AA'BB'-Spektrums, also als 1,6-H-Resonanz. Seine zusätzliche Aufspaltung geht auf eine weitere AA'BB'-Wechselwirkung, nämlich mit 2,5-H ($\delta = 2.33$), und auf die Fernkopplung mit 4-H (siehe unten) zurück. Mit Hilfe der Feinstruktur des AB-Spektrums von 3-H und 4-H bei $\delta = 2.02$ und 2.05 mit $J_{3,4} = 9.5$ Hz kann schließlich die Anellierung des Cyclobutanrings an das Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Gerüst vollends bewiesen werden. Charakteristischerweise besitzt der Tieffeldast nur eine Tripletttaufspaltung, die von der Kopplung zu 2,5-H herrührt, der Hochfeldast aber eine Siebenlinienfeinstruktur, die durch Wechselwirkung mit 2,5-H und 1,6-H zustande kommt. Darauf gründet sich die Zuordnung, denn die Fernkopplung zu 1,6-H sollte nur 4-H aufweisen, weil hier die Anordnung der Bindungen zwischen den betreffenden Kernen einem Zickzackpfad näher kommt als bei 3-H. Die Analyse nach erster Ordnung ergibt $J_{2,3} = 1.7$ Hz, und die Siebenlinienfeinstruktur ist als Triplett von Triplets mit $J_{2,4} = 2.0$ und $J_{1,4} = 1.0$ Hz interpretierbar.

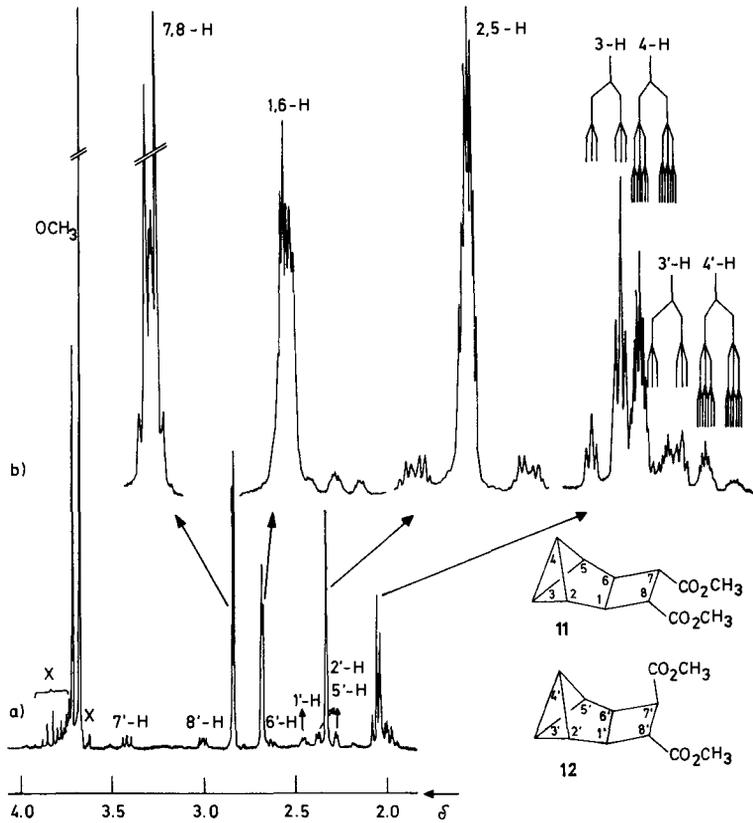


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-*exo,exo*- (**11**) und -*endo,exo*-7,8-dicarbon säure-dimethylester (**12**) bei 360 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard: a) Übersicht (X = Verunreinigung), b) auf das Sechsfache gedehnte Ausschnitte aus a)

Die Banden von **12** werden kaum von denen des Hauptprodukts überlagert. Wie erwartet finden sich zwei Methylsignale ($\delta = 3.71, 3.72$). Unter der Annahme, daß am ebenen und starren Verring aufgrund der Karplus-Conroy-Regel die *cis*- größer als die *trans*-Kopplung ist, lassen sich folgende Zuordnungen treffen: $\delta = 3.42$ (7-H; dd, $J_{6,7} = 9$ Hz, $J_{7,8} = 7$ Hz), 3.01 (8-H; dd, $J_{1,8} = 5$ Hz), 2.64 (6-H; br. dd, $J_{1,6} = 7$ Hz), 2.45 (1-H; br. dd), 2.37 und 2.27 (2-H und 5-H; jeweils dq, $J_{1,2} = J_{2,3} = J_{2,4} = J_{3,5} = J_{4,5} = J_{5,6} = 1.8$ Hz, $J_{2,5} = 4.4$ Hz). Für 3-H und 4-H gilt das gleiche Unterscheidungskriterium wie bei **11**: $\delta = 2.01$ (3-H; dt, $J_{3,4} = 9$ Hz), 1.96 (4-H, d eines Siebenliniensignals, $J_{1,4} \approx J_{4,6} \approx 1$ Hz).

Auch das ¹³C-NMR-Spektrum stützt Konstitution und Konfiguration von **11** und **12** sowie deren 4:1-Verhältnis. Insbesondere belegen die Signale in der Nähe der Tetramethylsilanabsorption das Vorhandensein des Bicyclo[1.1.0]butan-Strukturelements, und wenn man die Substituenteneffekte der Esterfunktionen ($\alpha \approx 20$ ppm, $\beta \approx 2$ ppm) berücksichtigt, kennzeichnen alle chemischen Verschiebungen **11** und **12** als Derivate der Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-Stamm-substanz²¹⁾.

Bei intramolekularen [2 + 2]-Cycloadditionen von Substraten des Typs **10** ist der Verlust der Stereochemie nicht ungewöhnlich. Unter den Reaktionsbedingungen – Sensibilisierung durch

Aceton – findet zum einen schon die *E/Z*-Isomerisierung der Olefine statt^{19,20}), und zum zweiten hat man mit Triplett-diradikalen als Zwischenstufen zu rechnen, die die Weichen in Richtung Diastereomergemisch stellen^{19,22}). Die Regel, daß die α,ω -Dicarbonsäureester von 1,5-Hexadienen der gekreuzten Cycloaddition unterliegen¹⁹), um überbrückte Cyclobutanderivate zu liefern, und solche von 1,6-Heptadienen^{19,20} und 1,7-Octadienen²²) aber der parallelen, um anellierte Cyclobutanderivate hervorzubringen, wird auch bei **10** nicht durchbrochen, obwohl hier im Gegensatz zu den älteren Reaktionen die räumliche Nachbarschaft der beiden Olefinfunktionen durch die starre Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit garantiert ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung. Den Herren Dipl.-Chem. Roland Stangl und Wilhelm Baader verdanken wir die Simulation der ¹H-NMR-Spektren bzw. den Nachweis der Chemilumineszenz beim Übergang **2** → **3**.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 390, Bruker WH 360. – ¹³C-NMR: Bruker WH 90, WH 360. – MS: Varian MAT CH 7. – IR: Beckman AccuLab 4. – UV: Beckman DB-GT. – Die den Übergang **2** → **3** begleitende Chemilumineszenz wurde mit einem Mitchell-Hastings-Photometer, ausgestattet mit einem RCA PF 1006 A Photomultiplier und einem Servogor 210 Recorder, in einem Packard-Flüssigkeitsszintillationsgefäß gemessen.

7,8-Dioxatetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (2) und Bicyclo[1.1.0]butan-endo,endo-2,4-dicarbaldehyd (3): Unter Kühlung auf –30 °C ließ man durch 600 mg (7.7 mmol) Benzvalen (**1**) in 25 ml Ether, der von der 1-Synthese²³) her noch geringe Mengen an Benzol und Methylenchlorid enthielt, in Gegenwart einer Spatelspitze Tetraphenylporphin langsam Sauerstoff perlen und bestrahlte von außen mit einer 150-W-Natriumdampflampe. Nach ca. 20 h hatte sich farbloses, vermutlich polymeres Material abgeschieden. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung wies auf vollständigen Umsatz von **1** hin und zeigte ein neues, intensives breites Singulett bei $\delta = 5.18$ (bezogen auf internes CH₂Cl₂ mit $\delta = 5.33$), das wir 1,6-H von **2** zuordnen. Bei $\delta = 9.15$ fand sich ein weiteres neues, aber weniger intensives Signal, das von den Aldehyd-H (5, 6-H) von **3** stammt.

Beim Aufwärmen auf Raumtemp. nahm die Intensität des Tieffeldsignals auf Kosten jener des Hochfeldsignals zu. Nach 6 h war dieser Prozeß beendet, d. h. **2** vollständig in **3** übergegangen. Die Lösung zeigte als einziges interpretierbares IR-Signal eine sehr intensive, für aliphatische Aldehyde typische Bande bei 1730 cm⁻¹. Zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums gab man bei –30 °C 1 ml [D₆]Benzol zu 5 ml dieser Lösung und engte bei –30 °C zuerst bei 15 und dann bei 0.1 Torr auf ca. 2 ml ein. Erneute Zugabe von 1 ml [D₆]Benzol lieferte die Probe, von der das Spektrum der Abb. 1 stammt.

Zum Nachweis der begleitenden Chemilumineszenz verdünnte man 0.5 ml der noch –30 °C kalten und hauptsächlich **2** enthaltenden Lösung mit 1.5 ml trockenem Benzol und nahm die Lichtemission mit oben genanntem Photometer auf. Bei einer zweiten Probe wurde zur Aktivierung der Chemilumineszenz 9,10-Dibromanthracen zugegeben und dessen Fluoreszenz beobachtet, die erheblich intensiver war als jene von **2**.

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-cis-3,4-diol (5) aus 2: Wie oben beschrieben wurden 575 mg (7.4 mmol) **1** in Ether photooxygeniert. Noch bei –30 °C fügte man 454 mg (1.48 mmol) Triphenylarsan zu, ließ unter Rühren auf Raumtemp. kommen, rührte weitere 30 min und engte bei 15 und dann bei 0.1 Torr ein. Man nahm den Rückstand wieder in Ether auf, trennte vom Ungelösten ab und engte i. Vak. wieder ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 40–50 °C (Bad)/0.001 Torr

100 mg (60%, bezogen auf $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) einer farblosen Flüssigkeit, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem von unabhängig hergestelltem **5**^{1,4)} übereinstimmte.

Reduktion von 3 mit Lithiumaluminiumhydrid

a) Wie oben beschrieben wurde aus 600 mg (7.7 mmol) **1** der Dialdehyd **3** bereitet und das Volumen der Lösung bei -30°C i. Vak. auf 10 ml eingengt. Mit Hilfe einer Spritze fügte man diese Lösung tropfenweise zu einer auf -30°C gehaltenen Suspension von 600 mg (15.8 mmol) LiAlH_4 in 5 ml trockenem Ether. Nach 1 h Rühren bei -30°C kochte man 2 h unter Rückfluß, gab bei Raumtemp. vorsichtig 1 ml Wasser zu, filtrierte den Hydroxidniederschlag ab, wusch sorgfältig mit THF nach, trocknete über $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei $90-100^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr 143 mg (16%) eines farblosen Öls, das aufgrund seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als *cis*-1,3-Cyclobutandimethanol (**9**)¹⁶⁾ identifiziert wurde.

b) Wie oben beschrieben wurde aus 670 mg (8.6 mmol) **1** der Dialdehyd **3** bereitet. Seine Lösung versetzte man bei -30°C mit 50 ml vorgekühltem trockenem THF, engte i. Vak. bei -30°C auf 15 ml ein und tropfte diese bei -30°C unter Stickstoff langsam zur Suspension von 680 mg (18.1 mmol) LiAlH_4 in 15 ml THF. Man rührte weitere 5 h bei -30°C , gab bei -30°C vorsichtig 1.5 ml Wasser zu und fuhr wie unter a) fort. Durch Destillation bei $30-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr wurden 128 mg (13%) eines farblosen Öls erhalten, dessen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum das Vorliegen von 4-Oxatricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-3-ol (**7**)¹⁶⁾, Bicyclo[1.1.0]butan-endo,endo-2,4-dimethanol (**8**)¹⁶⁾ und **9** im Verhältnis 1:7:2 anzeigte.

(*E,E*)-Bicyclo[1.1.0]butan-endo,endo-2,4-bis(propensäure-methylester) (**10**): Unter Stickstoff tropfte man 8.40 g (46.2 mmol) (Methoxycarbonylmethyl)phosphonsäure-dimethylester in 70 ml trockenem THF zur gerührten Suspension von 1.10 g (46.2 mmol) Natriumhydrid in 70 ml trockenem THF, wobei sich ein voluminöser Niederschlag abschied. Man schüttelte 6 h bei Raumtemp. und tropfte dann unter weiterem Schütteln langsam die Lösung von **3** zu, die aus 100 ml etherischer 1-Lösung (1.80 g, 23.1 mmol) erhalten worden war. Nach Schütteln über Nacht gab man vorsichtig 60 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die organische Phase zweimal mit je 30 ml Wasser, trocknete über $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand wurden flüchtige Anteile bis 100°C (Bad)/0.001 Torr destilliert. Redestillation erbrachte bei $60-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 1.05 g (20%, bezogen auf eingesetztes **1**) **10** als gelblichen Kristallbrei. Dreimaliges Umlösen aus Methanol führte zu farblosen Kristallen mit Schmp. $54-55^\circ\text{C}$. – IR (CCl_4): 3010 (w), 2982 (w), 2940 (m), 2815 (w), 1726 (s, C=O), 1650 (m, C=C), 1436 (m), 1377 (w), 1309 (m), 1287 (m), 1270 (s), 1194 (m), 1168 (s), 1129 (m), 1045 (m), 1017 (m), 978 (m) cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 210 nm (4.18). – MS (70 eV): m/e = 222 (2%, M^+), 158 (17), 131 (93), 121 (17), 104 (23), 103 (100), 91 (26), 78 (23), 77 (37), 59 (42), 52 (19), 51 (34), 39 (24). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.16 (1, 3-H; t, $J_{1,2}$ = 3.5 Hz), 3.21 (2, 4-H; m), 3.70 (OCH_2 ; s), 5.93 (α -H; dd, $J_{\alpha,\beta}$ = 15.7 Hz, $J_{2,\alpha}$ = 1.1 Hz), 7.01 (β -H; br. dd, $J_{2,\beta}$ = 6.1 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.2 (C-1, 3; d, 204.4 Hz), 50.9 (C-2, 4; d, ≈ 147 Hz), 51.4 (CH_3 ; q, 147.1 Hz), 123.8 (C- α ; d, 160.3 Hz), 149.1 (C- β ; d, 156.6 Hz), 166.2 (C=O; s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.99 H 6.31

Tetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-exo,exo- (**11**) und -endo,exo-7,8-dicarbonensäure-dimethylester (**12**): 435 mg (1.96 mmol) **10**, das von der Synthese her noch mit 145 mg (Methoxycarbonylmethyl)phosphonsäure-dimethylester verunreinigt war, bestrahlte man in 100 ml trockenem Aceton mit einer 450-W-Hg-Mitteldrucklampe durch Quarz. Nach 5 h wurde die klare, farblose Lösung i. Vak. eingengt und der Rückstand destilliert. Bei $50-60^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr gingen 115 mg (26%) des 4:1-Gemischs aus **11** und **12** als farblose Flüssigkeit über. – IR (Film): 1737 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: Abb. 2 und Text. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **11**: δ = -0.3 (C-4); 8.4 (C-3); 39.0, 39.9, 41.8 (C-1, 6, C-2, 5, C-7, 8); 51.7 (CH_3), 173.6 (C=O). Von **12** tauchen im Spek-

trum nur 9 der 12 Signale auf; offensichtlich wird der Rest durch die Banden von **11** bzw. von TMS überlagert: $\delta = 7.0$ (C-4); 36.8, 39.2, 39.3, 40.1; 51.4, 51.9 (CH₃); 173.1, 174.8 (C=O). – MS (70 eV): $m/e = 222$ (0.1%, M⁺), 131 (26), 103 (18), 78 (100).

C₁₂H₁₄O₄ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 65.19 H 6.54

- 1) Aus der Dissertation *H. Leininger*, Univ. Würzburg 1981.
- 2) *A. P. Schaap* und *K. A. Zaklika* in Singlet Oxygen (Herausgeber *H. H. Wasserman* und *R. W. Murray*), S. 173, Academic Press, New York, San Francisco, London 1979.
- 3) *C. W. Jefford* und *A. F. Boschung*, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2257 (1974).
- 4) Ein Teil dieser Ergebnisse erschien im Rahmen einer Kurzmitteilung: *H. Leininger* und *M. Christl*, *Angew. Chem.* **92**, 466 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 458 (1980).
- 5) *P. Bischof*, *R. Gleiter* und *E. Müller*, *Tetrahedron* **32**, 2769 (1976).
- 6) *P. J. Harman*, *J. E. Kent*, *T. H. Gan*, *J. B. Peel* und *G. D. Willet*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 943 (1977).
- 7) *P. Bischof*, *J. A. Hashmall*, *E. Heilbronner* und *V. Hornung*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).
- 8) Übersicht: *W. Adam* in *Adv. Heterocycl. Chem.* (Herausgeber *A. R. Katritzky* und *A. J. Boulton*), Bd. 21, S. 437, Academic Press, New York, San Francisco, London 1977.
- 9) Übersicht: *W. Adam* in *Chemical and Biological Generation of Excited States* (Herausgeber *W. Adam* und *G. Cilento*), Kap. 4, Academic Press, New York, London 1982.
- 10) *A. L. Baumstark*, *M. E. Landis* und *P. J. Brooks*, *J. Org. Chem.* **44**, 4251 (1979).
- 11) *C. Duschek*, *W. Grimm*, *M. Hampel*, *R. Jauch*, *W. Pritzkow* und *R. Rosner*, *J. Prakt. Chem.* **317**, 1027 (1975).
- 12) *T. J. Katz* und *N. Acton*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2738 (1973).
- 13) *T. J. Katz* und *K. C. Nicolaou*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1948 (1974).
- 14) Diplomarbeit *F. Lanzendörfer*, Univ. Würzburg 1981.
- 15) *K. Wüthrich*, *S. Meiboom* und *L. C. Snyder*, *J. Chem. Phys.* **52**, 230 (1970).
- 16) *H. Leininger*, *F. Lanzendörfer* und *M. Christl*, *Chem. Ber.* **116**, 669 (1983), vorstehend.
- 17) *W. S. Wadsworth jr.* und *W. D. Emmons*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1733 (1961).
- 18) *H. J. Bestmann*, *Pure Appl. Chem.* **51**, 515 (1979).
- 19) *J. R. Scheffer* und *R. A. Wostradowski*, *J. Org. Chem.* **37**, 4317 (1972).
- 20) *W. Trautmann* und *H. Musso*, *Chem. Ber.* **114**, 982 (1981).
- 21) *L. R. Smith*, *G. E. Gream* und *J. Meinwald*, *J. Org. Chem.* **42**, 927 (1977).
- 22) *J. R. Scheffer* und *B. A. Boire*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5490 (1971).
- 23) *T. J. Katz*, *E. J. Wang* und *N. Acton*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3782 (1971); *T. J. Katz*, *R. J. Roth*, *N. Acton* und *E. J. Carnahan*, *Org. Synth.* **53**, 157 (1973).

[168/82]