

## REAKTION VON *cis*- UND *trans*-DOPPELBINDUNGEN IN C<sub>12</sub>-RING-KOHLENWASSERSTOFFEN MIT METHOXYCARBEN†

J. GRAEFE, B. BAYERL, E. KLEINPETER und M. MÜHLSTÄDT  
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig (DDR)

(Received in Germany 10 February 1972; Received in the UK for publication 28 February 1972)

**Zusammenfassung** Methoxycarben, das intermediär aus Dichlormethylmethyläther und Methylolithium/Lithiumjodid hergestellt wurde, wurde mit *trans*-Cyclododecen (**1**), *cis*-Cyclododecen (**3**), Cyclododecatrien-(1*t*,5*t*,9*t*) (**5**), Cyclododecatrien-(1*c*,5*t*,9*t*) (**7**) und Cyclododecadien-(1*c*,5*t*) (**10**) umgesetzt. Die Untersuchungen zeigen, dass dieses Carben schneller mit *trans*- als mit *cis*-Doppelbindungen in C<sub>12</sub>-Ring-Kohlenwasserstoffen reagiert. Bei Reaktionen mit **3** und bei Angriff der *cis*-Doppelbindungen in **7** bzw. **10** wird *syn*-Stereoselektivität (bevorzugte Bildung der *endo*-Methoxy-Verbindungen **4a**, **8a** bzw. **11a**) beobachtet.

**Abstract**—Methoxycarbene, generated intermediately from dichloromethylmethyl ether and methylolithium/lithiumiodide, reacts with *trans*-cyclododecene (**1**), *cis*-cyclododecene (**3**), cyclododecatriene-(1*t*,5*t*,9*t*) (**5**), cyclododecatriene-(1*c*,5*t*,9*t*) (**7**), and cyclododecadiene-(1*c*,5*t*) (**10**). The investigations show, that the reaction is faster with *trans* than with *cis* double bonds in C<sub>12</sub> ring hydrocarbons. Reaction with **3** and attack of the *cis* double bonds of **7**, and **10** respectively, results in *syn*-stereoselectivity (preferential formation of the *endo*-methoxy compounds **4a**, **8a**, and **11a** respectively).

Bei [2 + 1]-Cycloadditionen von Cyclododecatrien-(1*c*,5*t*,9*t*) (**7**), Cyclododecadien-(1*c*,5*t*) (**10**) und Cyclodecadien-(1*c*,5*t*) mit Dichlor- und Dibromcarben beobachtet man bei der Bildung der Mono-Addukte stereoselektiven Angriff einer *trans*-Doppelbindung.<sup>2-7</sup> Ebenso zeichnen sich beim Angriff von Dichlorcarben auf die Cycloalkene der Ringgrößen C<sub>8</sub> – C<sub>12</sub> die *trans*-Isomeren durch eine gegenüber den *cis*-Isomeren deutlich gesteigerte Reaktivität aus.<sup>1,8</sup> Dies gilt auch für die Addition von Dibromcarben an die isomeren Cyclooctene.<sup>9</sup>

In gleicher Weise ist auch bei der Umsetzung mit Chlorcarben in C<sub>12</sub>-Ring-Olefinen sowie in Cyclodecadien-(1*c*, 5*t*) die Reaktionsfähigkeit von *trans*-Doppelbindungen gegenüber der von *cis*-Doppelbindungen erhöht.<sup>10</sup> Bei der Anlagerung des Chlorcarbens an eine *cis*-Doppelbindung in den C<sub>12</sub>-Ring-Olefinen—einer  $\alpha,\alpha'$ -diastereogenen CC-Verknüpfung (vgl.<sup>11</sup>)—konnten wir zudem eine auch für die Reaktion dieses monosubstituierten Methylens mit Cyclohexen und einigen aliphatischen Olefinen<sup>12,13</sup> charakteristische *syn*-Stereoselektivität nachweisen.<sup>10</sup>

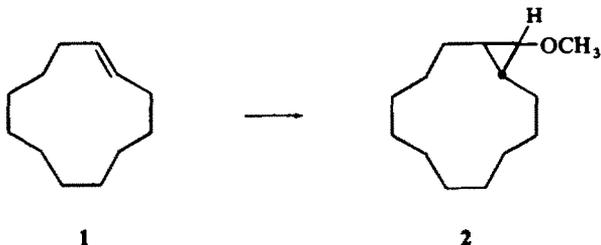
In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir Cyclododecene, Cyclododecadiene-(1,5) und Cyclododecatriene-(1,5,9) mit Methoxycarben umgesetzt. Für die Carben-Übertragung wurde dabei die von Schöllkopf<sup>14-16</sup> vorgeschlagene Umsetzung von  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylmethyläther mit Methylolithium in Gegenwart von Lithiumjodid gewählt. Zu einer Lösung von  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylmethyläther in

† Reaktion von *c*- und *trans*-Doppelbindungen in C<sub>12</sub>-Ring-Kohlenwasserstoffen mit Carbenen. VII. Mitteilung; VI. Mitteilung vgl.<sup>1</sup>

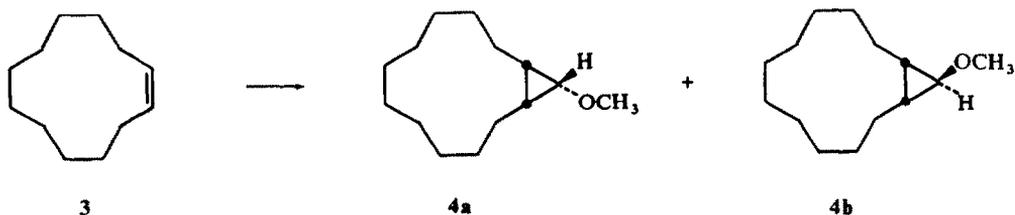
dem entsprechenden cyclischen Olefin wurde bei 0° bis zum positiven Gilman-Test eine ätherische Lösung von Methyllithium zugetropft, das aus Methyljodid dargestellt worden war. Intermediär sollte sich dabei  $\alpha$ -Lithium- $\alpha$ -chlor-methyl-methyläther bilden. Es sei jedoch offen gelassen ob dieser unmittelbar, d. h. carbenoid (vgl. z. B.<sup>17</sup>), oder mittelbar über ein Carben mit dem Olefin reagiert, zumal Versuche von Schlosser<sup>18</sup> das Carben/Carbenoid-Problem im veränderten Licht erscheinen lassen.

#### ERGEBNISSE

Bei der Reaktion von Lithiumchloromethylmethyläther mit *trans*-Cyclododecen (1) wurde in glatter Reaktion ein gaschromatographisch einheitliches Addukt erhalten, das sich als *trans*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecan (2) erwies. Das H-NMR-Spektrum von 2, dessen Cyclopropylprotonen ein ABX-Spektrum ergeben, weist für H<sub>X</sub> (an C—13) ein Quartett bei  $\delta = 2.68$  ppm ( $J_{AX} = 6.5$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz) auf; die Protonen der Methoxygruppe erscheinen als Singulett bei  $\delta = 3.16_s$  ppm.



Aus *cis*-Cyclododecen (3) wurde in gleicher Weise in guter Ausbeute ein Gemisch von *endo,cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecan (4a) und *exo,cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecan (4b) im Verhältnis von 70.5:29.5 ( $k_{endo}/k_{exo} = 2.36$ ) erhalten. Die Bestimmung dieses Verhältnisses erfolgte mittels der Gaschromatographie, die Strukturzuordnung war nach dem H-NMR-Spektrum des Gemisches möglich, das zudem innerhalb der Fehlergrenze das gaschromatographisch ermittelte Verhältnis von 4a:4b bestätigte.



Die Cyclopropylprotonen von 4a und 4b ergeben jeweils ein  $A_2X$ -Spektrum. Im H-NMR-Spektrum des Diastereomeren-Gemisches erscheinen zwei dem H<sub>X</sub> (an C-13) entsprechende Triplets bei  $\delta = 2.86$  ppm ( $J_{AX} = 7$  Hz) und  $\delta = 2.38$  ppm ( $J_{AX} = 3.25$  Hz) (durch Integration ermitteltes Intensitätsverhältnis: 2.3: 1), die in dieser Reihenfolge 4a bzw. 4b zuzuordnen sind, da zum einen in Cyclopropanen die vicinale Spin-Spin-Kopplung *cis*-ständiger Protonen grösser als die *trans*-ständiger ist und zum anderen ein zu einer C—C-Bindung *trans*-ständiges Cyclopropylproton

weniger abgeschirmt wird als ein *cis*-ständiges (vgl.<sup>10, 15, 16</sup> und dort zitierte Literatur).

Die getroffene Zuordnung wird auch durch das Intensitätsverhältnis von 2:35:1 der Signale der Methoxygruppen bei  $\delta = 3.21_{\text{s}}$  ppm und  $\delta = 3.11_{\text{s}}$  ppm bestätigt: Nach Beobachtungen von Schöllkopf und Paust<sup>15</sup> werden bei analogen Methoxycyclopropanen die Protonen der *endo*-Methoxygruppe weniger abgeschirmt als die einer *exo*-Methoxygruppe.

Aus Konkurrenzversuchen wurde die relative Reaktivität von **1** und **3** bei der Reaktion mit Lithiumchlormethylmethyläther bestimmt. Unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde ein zehnfacher Überschuss einer äquimolaren Mischung von **1** und **3** umgesetzt. Aus der Zusammensetzung des Produktgemisches, die sowohl gaschromatographisch als auch durch quantitative H-NMR-Messungen (Integration der CH<sub>3</sub>O-Signale) ermittelt wurde, ergab sich die auf  $k_{\text{rel}}(\mathbf{1}) = 1.00$  bezogene relative Reaktivität des *cis*-Olefins zu  $k_{\text{rel}}(\mathbf{3}) = 0.31$ .

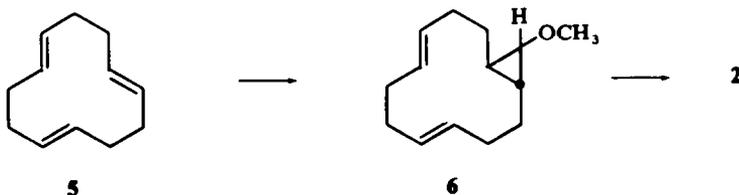
Um die Bildung von **2** mit der des *endo*-Addukts **4a** und der des *exo*-Addukts **4b** vergleichen zu können, wurde die in den letzteren Fällen verringerte Wahrscheinlichkeit des richtigen Zusammentreffens der Reaktionspartner durch die Einführung eines statistischen Korrekturfaktors von 2 berücksichtigt.<sup>19</sup> Unter dieser Voraussetzung folgt:

$$k_{\text{kor}}(\mathbf{4a}) = 0.43_{\text{s}}$$

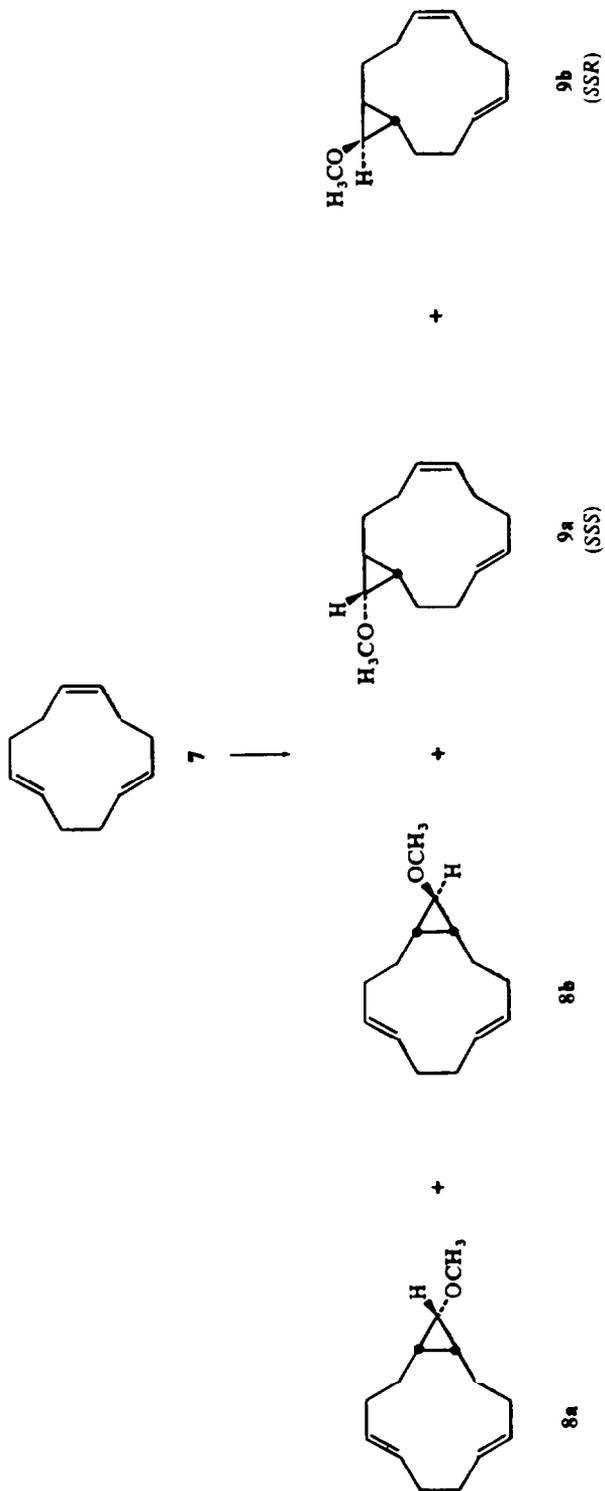
$$k_{\text{kor}}(\mathbf{4b}) = 0.18.$$

Die Bildungsgeschwindigkeit der Methoxycyclopropane fällt also in der Reihenfolge **2** > **4a** > **4b** ab.

Bei der Umsetzung von Cyclododecatrien-(1*t*,5*t*,9*t*) (**5**) mit Dichlormethylmethyläther und Methylithium in Gegenwart von Lithiumjodid sollte sich ein einheitliches Mono-Addukt bilden. Wir konnten auch ein Produkt erhalten, das sich gaschromatographisch als einheitlich erwies und dem nach IR- und H-NMR-Messungen die Struktur des *trans*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadiens-(4*t*,8*t*) (**6**) zukommt. Bei der katalytischen Hydrierung wurde aus diesem Produkt das bereits aus **1** zugängliche **2** erhalten.



Sehr viel komplizierter erwiesen sich die Verhältnisse bei der Carbenübertragung auf Cyclododecatrien-(1*c*,5*t*,9*t*) (**7**). Neben der Bildung der diastereomeren *cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadiene-(4*t*,8*t*) (**8**) sollte nämlich auch die der diastereomeren *trans*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadiene-(4*c*,8*t*) (**9**) möglich sein. Die gaschromatographische Untersuchung des erhaltenen Mono-Addukts zeigte die Anwesenheit von drei Komponenten im Verhältnis von 89:8.5:2.5. Bei der katalytischen Hydrierung entstanden daraus die 13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecane **2**, **4a** und **4b** in einem Verhältnis, das innerhalb der Fehlergrenze dem



obigen entsprach. Danach handelt es sich bei der zu 8.5% enthaltenen Komponente um *endo,cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4*t*,8*t*) (**8a**), bei der zu 2.5% gebildeten um *exo,cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4*t*,8*t*) (**8b**): dem Hauptprodukt sollte die Struktur **9** zukommen. Das H-NMR-Spektrum des Gemisches steht mit dieser Zuordnung in Übereinstimmung, zeigt jedoch darüber hinaus, dass das durch Angriff einer *trans*-Doppelbindung gebildete Produkt **9** aus zwei Komponenten besteht. So erscheinen im X-Teil des ABX-Spektrums der Cyclopropylprotonen von **9** zwei Quartetts bei  $\delta = 2.57$  ppm ( $J_{AX} = 7$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz) und  $\delta = 2.64$  ppm ( $J_{AX} = 7$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz), denen zwei Singulets für die Methoxygruppen bei  $\delta = 3.18_5$  ppm und  $\delta = 3.17_5$  ppm (Intensitätsverhältnis ca 1:2: 1) entsprechen. Demnach sind aus **7** neben **8a** und **8b** (1*RS*, 12*RS*, 13*RS*)-13-Methoxy-bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4*c*, 8*t*) (**9a**) und (1*RS*, 12*RS*, 13*SR*)-13-Methoxy-bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4*c*, 8*t*) (**9b**) gebildet worden: eine quantitative Zuordnung dieser diastereomeren Enantiomerenpaare war bisher nicht möglich.

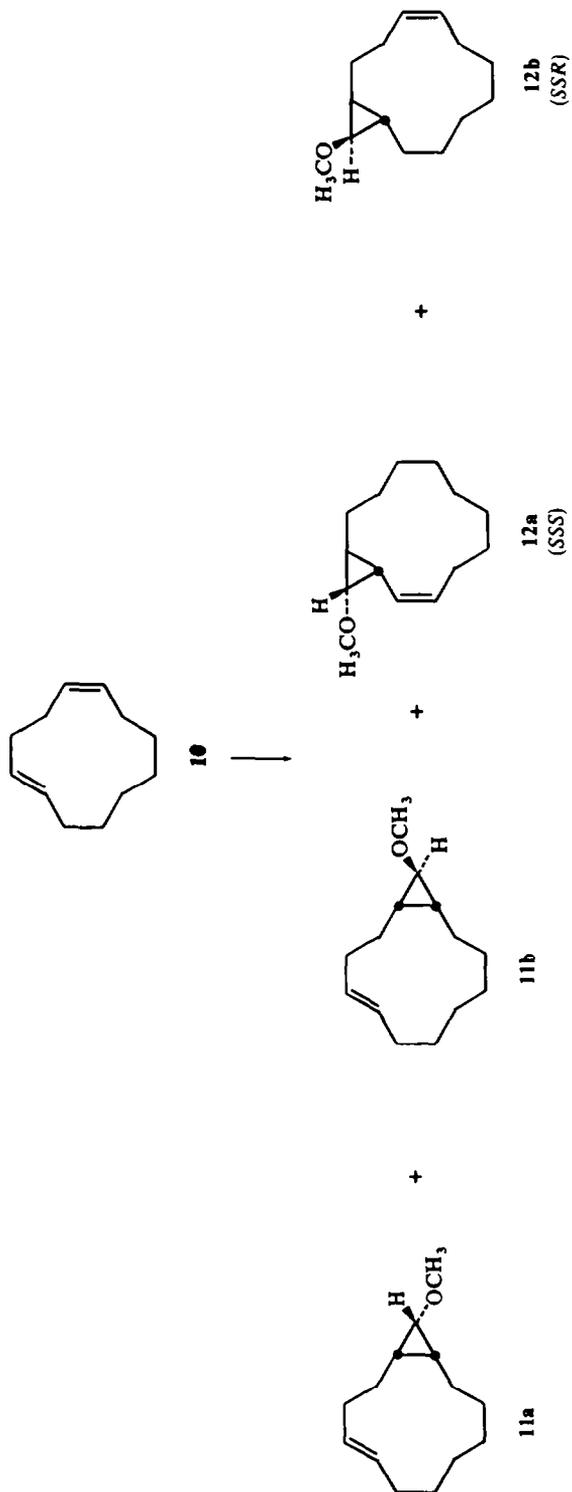
Aus der Produktzusammensetzung geht hervor, dass die *trans*-Doppelbindungen in **7** gegenüber Methoxycarben reaktiver als die *cis*-Doppelbindung sind. Unter Berücksichtigung eines statistischen Faktors, der die unterschiedliche Zahl von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen in Rechnung stellt, ergibt sich  $k_{cis}/k_{trans}$  zu 0.25. Beim Angriff der *cis*-Doppelbindung entsteht ebenso wie bei der Umsetzung von **3** bevorzugt das *endo*-Addukt ( $k_{endo}/k_{exo} = 3.4$ ). Die Bildungstendenz der Addukte fällt also in der Reihenfolge **9** > **8a** > **8b** ab.

Analog wie **7** verhält sich Cyclododecadien-(1*c*, 5*t*) (**10**). Auch hier werden neben *endo,cis*- (**11a**) und *exo,cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecen-(4*t*) (**11b**) die diastereomeren Enantiomerenpaare (1*RS*, 12*RS*, 13*RS*)- (**12a**) und (1*RS*, 12*RS*, 13*SR*)-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecen-(4*c*) (**12b**) gebildet. Dabei ist der Angriff der *trans*-Doppelbindung ebenso bevorzugt ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.28$ ) wie die Bildung des *endo*-Addukts bei Addition des Carbens an die *cis*-Doppelbindung ( $k_{endo}/k_{exo} = 2.67$ ).

#### DISKUSSION

Die angeführten Beispiele weisen deutlich aus, dass sich bei [2 + 1]-Cycloadditionen von C<sub>12</sub>-Ring-Olefinen mit Methoxycarben *trans*-Doppelbindungen gegenüber *cis*-Doppelbindungen durch gesteigerte Reaktivität auszeichnen. Das geht sowohl aus Konkurrenzversuchen mit **1** und **3** ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.31$ ) als auch aus der Produktverteilung bei der Reaktion mit **10** ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.28$ ) bzw. mit **7** ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.25$ ) hervor. Ebenso wie bei den Umsetzungen mit Dichlorcarben<sup>1</sup> beobachtet man auch hier beim Übergang von den Cyclododecenen über das Cyclododecadien-(1,5) **10** zu dem Cyclododecatrien-(1,5,9) **7** eine Abnahme des Verhältnisses  $k_{cis}/k_{trans}$ .

In Übereinstimmung mit den Befunden, dass man bei der Addition monosubstituierter Methylene an Olefine ohne Zentrosymmetrie oder Spiegelsymmetrie bezüglich der  $\pi$ -Bindungsebene überwiegend *syn*-Stereoselektivität beobachtet, bei der  $\alpha,\alpha'$ -diastereogenen CC-Verknüpfung also jenes Diastereomere mit der grösseren Anzahl raumerfüllender Substituenten auf derselben Seite des Cyclopropanrings bevorzugt gebildet wird (vgl. dazu<sup>11</sup> und die Übersichtsarbeiten von Closs<sup>20</sup> und Moss<sup>21</sup>), beobachtet man bei der Reaktion von **3** oder bei Angriff der *cis*-Doppelbindungen von **10** bzw. **7** jeweils überwiegende Bildung der *endo*-13-Methoxy-



Verbindungen **4a**, **11a** bzw. **8a**. Damit schliessen sich diese Umsetzungen den Reaktionen von Cyclopentadien-(1,3), *cis*-Cycloocten und offenkettigen Olefinen mit Methoxycarben an, stehen aber im Gegensatz zu denen des Cyclopentens und des Cyclohexens, die in der überwiegenden Bildung der *exo*-Addukte resultieren.<sup>15,16</sup>

Ebenso wie bei der Reaktionen der C<sub>12</sub>-Ring-Olefine mit Chlorcarben<sup>10</sup> beobachtet man auch bei der Umsetzung mit Methoxycarben beim Übergang von **3** ( $k_{endo}/k_{exo} = 2.36$ ) über **10** ( $k_{endo}/k_{exo} = 2.67$ ) zu **7** ( $k_{endo}/k_{exo} = 3.4$ ) ein Anwachsen des *endo/exo*-Verhältnisses. Obwohl nach Schlosser<sup>11</sup> das Phänomen der *syn*-Stereoselektivität  $\alpha,\alpha'$ -diastereogener Reaktionen weder durch elektronische Faktoren noch London-Kräfte im Übergangszustand (vgl. dazu<sup>20,21</sup>) bedingt ist, können derartige Effekte die *syn*-Stereoselektivität jedoch modifizieren. So erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die mit dem Übergang von **3** über **10** nach **7** verbundene Zunahme polarisierbarer Gruppen eine Steigerung der *syn*-Stereoselektivität zur Folge haben könnte. Ob sich diese Annahme bewahrheitet oder ob das veränderte Reaktionsverhalten durch unterschiedliche sterische Verhältnisse verursacht wird, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Erste Aufschlüsse könnten dabei aus der Selektivität der  $\alpha,\alpha'$ -diastereogenen CC-Verknüpfung bei der Addition monosubstituierter Methylene an *trans*-Doppelbindungen in **7**, **10** und Cyclododecadien-(1*t*,5*t*) gewonnen werden.

#### EXPERIMENTELLES

Die Aufnahme der H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer HA 100 (Varian Associates): als innerer Standard diente HMDS, als Lösungsmittel wurde Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in der  $\delta$ -Skala. Die Multiplizität der Signale wird gekennzeichnet mit s (Singulett), t (Triplet), q (Quadruplett) und m (Multipllett).

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem Gerät Aerograph Moduline 1800 (Varian Associates) unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors durchgeführt. Als stationäre Phasen wurden eingesetzt: 15% DC 550 bzw. 10% DC 710, jeweils auf Chromosorb W-NAW (60-80 mesh): Säulenabmessungen: 10'  $\times$   $\frac{1}{4}$ "; Säulentemperatur: 190°; Trägergas: Stickstoff.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ UR 20 (VEB Carl Zeiss Jena). Spektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ UR 20 (VEB Carl Zeiss Jena).

Die Siedepunkte sind unkorrigiert.

*trans*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecan (**2**). Zu einer Mischung von 66.4 g (0.4 Mol) **1** und 22.8 g (0.2 Mol)  $\alpha,\alpha$ -Dichloromethylmethyläther wurde unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff bei 0° innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 4.4 g (0.2 Mol) Methylithium in Äther (ca 0.9 m; hergestellt aus Methyljodid und Lithium) langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde vorsichtig mit Eiswasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. (Schied sich bei der Aufarbeitung des Produkts Jod aus, wurde dieses durch Waschen mit einer Natriumhydrogensulfid-Lösung entfernt.) Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Vakuum unter Verwendung einer 30 cm-Vigreux-Kolonnen überschüssiges Olefin abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Dabei wurden 20.6 g (49%) **2** erhalten. Sdp.<sub>0.7</sub> 91°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4850. (Gef: C, 79.57; H, 12.07. C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O erfordert: C, 79.98; H, 12.39%). Im H-NMR-Spektrum von **2** erscheinen Signale bei:  $\delta = 3.16$ , ppm (s, 3H, OCH<sub>3</sub>);  $\delta =$

2.68 ppm (q,  $J_{AX} = 6.5$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz, 1 H,  $\overset{|}{\text{H}}\text{COR}$ );  $\delta = 1.32$  ppm (m, 20 H,  $\text{---}\overset{|}{\text{C}}\overset{|}{\text{H}}_2\text{C---}$ );  $\delta = 0.53$  ppm

(m, 2 H, Cyclopropylprotonen).

*cis*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecan (**4**) (Gemisch aus **4a** und **4b**). Die Darstellung erfolgte analog zu der von **2** aus 83.0 g (0.5 Mol) **3**, 22.8 g (0.2 Mol) Dichlormethylmethyläther und einer Lösung von 4.4 g (0.2 Mol) Methylithium in Äther (ca 1.0 m). Bei der Aufarbeitung wurden 21.9 g (52%) **4** erhalten. Sdp.<sub>0.6</sub> 88-90°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4889. (Gef: C, 80.09; H, 12.21. C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O erfordert: C, 79.98; H, 12.39%). Die gaschromatographische Analyse zeigte, dass **4a** und **4b** im Verhältnis 70:5:29:5 entstanden waren. Im H-NMR-Spektrum

des Gemisches erscheinen Signale bei:  $\delta = 3.21_5$  ppm (s, *endo*-OCH<sub>3</sub>) und  $\delta = 3.11_5$  ppm (s, *exo*-OCH<sub>3</sub>), insgesamt 3 H:  $\delta = 2.86$  ppm (t,  $J_{AX} = 7.0$  Hz, *exo*-HCOR) und  $\delta = 2.38$  ppm (t,  $J_{AX} = 3.25$  Hz, *endo*-HCOR), insgesamt 1 H:  $\delta = 1.27$  ppm (m, 20 H,  $-\text{CCH}_2\text{C}-$ ):  $\delta = 0.52$  ppm (m, 2 H, Cyclopropylprotonen).

*trans*-13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4t,8t) (**6**). Entsprechend der für die Synthese von **2** gegebenen Vorschrift wurden 32.4 g (0.2 Mol) **5** mit 22.8 g (0.2 Mol) Dichlormethylmethyläther und einer Lösung von 4.4 g (0.2 Mol) Methylithium in Äther umgesetzt. Bei der Destillation wurden 18.9 g (46%) **6** erhalten. Sdp.<sub>0.5</sub> 87–88°;  $n_D^{20}$  1.4982. (Gef: C, 81.25; H, 10.60. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O erfordert: C, 81.48; H, 10.75%) **6** zeigt im IR-Spektrum u. a. eine Absorptionsbande bei  $972\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ ) und im H-NMR-

Spektrum Signale bei:  $\delta = 5.24$  ppm (m, 4 H, HC=);  $\delta = 3.18$  ppm (s, 3 H, —OCH<sub>3</sub>);  $\delta = 2.60$  ppm (q,  $J_{AX} = 7.0$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz, 1 H, HCOR):  $\delta = 2.05$  ppm (m, 8 H, —CH<sub>2</sub>C=):  $\delta = 1.25$  ppm (m, 4 H, —CCH<sub>2</sub>C—):  $\delta = 0.56$  ppm (m, 2 H, Cyclopropylprotonen).

Bei der Hydrierung von **6** in methanolischer Lösung Gegenwart von Platindioxid unter Normalbedingungen wurde unter Aufnahme der für zwei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffmenge in quantitativer Ausbeute **2** erhalten.

13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4,8) (Gemisch aus **8a**, **8b**, **9a** und **9b**). Die Herstellung erfolgte analog zu der von **2** aus **81** g (0.5 Mol) **7**, 22.8 g (0.2 Mol) Dichlormethylmethyläther und 4.4 g (0.2 Mol) Methylithium in Äther (ca 1.0 m). Die gaschromatographische Analyse zeigte, dass dabei **8a**, **8b** und **9** im Verhältnis von 8.5 : 2.5 : 89 gebildet wurden. Bei der Aufarbeitung wurden 21.0 g (51%) eines farblosen Produkts erhalten. Sdp.<sub>0.55</sub> 88–89°;  $n_D^{20}$  1.4995. (Gef: C, 81.19; H, 10.40. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O erfordert: C, 81.48; H, 10.75%). Im IR-Spektrum erscheinen u. a. Banden bei  $975\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ ) und  $708\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ ). Die Signale im H-NMR-Spektrum wurden wie folgt zugeordnet: HC=C— (4 H):  $\delta = 5.23$  ppm (m): —OCH<sub>3</sub> (3 H):  $\delta = 3.23_5$  ppm (s, **8a**),  $\delta = 3.18_5$  ppm (s, **9**),  $\delta = 3.17_5$  ppm (s, **9**) und  $\delta = 3.13$  ppm (s, **8b**); HCOR (1 H):  $\delta = 2.80$  ppm (t,  $J_{AX} = 7$  Hz, **8a**),  $\delta = 2.64$  ppm (q,  $J_{AX} = 7.0$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz, **9**) und  $\delta = 2.57$  ppm (q,  $J_{AX} = 7.0$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz, **9**) (das **8b** entsprechende Signal wird von den Allylprotonen überlagert); —CH<sub>2</sub>C= (8 H):  $\delta = 2.00$  ppm (m); —CCH<sub>2</sub>C— (4 H):  $\delta = 1.27$  ppm (m); Cyclopropylprotonen (2 H):  $\delta = 0.57$  ppm.

Bei der Hydrierung des Gemisches der 13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecadiene-(4,8) wurde unter Aufnahme der für zwei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffmenge in quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus **2**, **4a** und **4b** im Verhältnis 88 : 9 : 3 erhalten.

13-Methoxy-bicyclo[10.1.0]tridecen-(4) (Gemisch aus **11a**, **11b**, **12a** und **12b**). Die Darstellung erfolgte aus 82 g (0.5 Mol) **10**, 22.8 g (0.2 Mol) Dichlormethylmethyläther und 4.4 g (0.2 Mol) Methylithium (ca 1.0 m in Äther). Ausbeute: 17.2 g (42%). Sdp.<sub>0.7</sub> 90–92°;  $n_D^{20}$  1.4957. (Gef: C, 80.85; H, 11.50. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O erfordert: C, 80.71; H, 11.61%). Durch gaschromatographische Untersuchung des Produktgemisches sowie des daraus durch Hydrierung zugänglichen Gemisches von **2**, **4a** und **4b** konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion **11a**, **11b** und **12** im Verhältnis 16 : 6 : 78 gebildet worden waren. Das IR-Spektrum zeigt

u. a. Absorptionen bei  $973\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ ) und  $705\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ ) an. Die Signale im H-NMR-Spektrum wurden wie folgt zugeordnet: HC=C— (2 H):  $\delta = 5.20$  ppm (m): —OCH<sub>3</sub> (3 H):  $\delta = 3.22_5$  ppm (s, **11a**),  $\delta = 3.18$  ppm (s, **12**),  $\delta = 3.17$  ppm (s, **12**) und  $\delta = 3.12$  ppm (s, **11b**): HCOR (1 H):  $\delta = 2.82$  ppm (t,  $J_{AX} = 7.0$  Hz, **11a**),  $\delta = 2.66$  ppm (q,  $J_{AX} = 7.0$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz, **12**) und  $\delta = 2.59$

ppm (q,  $J_{AX} = 7.0$  Hz,  $J_{BX} = 2.5$  Hz, 12) (das 11b entsprechende Signal wird von dem der Allylprotonen Überlagert):  $-\overset{|}{\text{CH}_2}\text{C}=\text{C} (4 \text{ H}): \delta = 2.04$  ppm (m);  $-\overset{|}{\text{CH}_2}\overset{|}{\text{C}}- (12 \text{ H}): \delta = 1.29$  ppm (m); Cyclopropylprotonen (2 H):  $\delta = 0.55$  ppm (m).

*Danksagung* - Für die Aufnahme der IR-Spektren möchten wir Herrn Dr. R. Borsdorf und für die Anfertigung der Mikroanalysen Herrn Dipl.-Chem. R. Martin herzlich danken.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> J. Graefe, M. Mühlstädt und P. Kuhl, *Z. Chem.* **10**, 192 (1970)
- <sup>2</sup> J. M. Locke und E. W. Duck, *Chem. & Ind.* 1727 (1965)
- <sup>3</sup> M. Mühlstädt und J. Graefe, *Chem. Ber.* **99**, 1192 (1966)
- <sup>4</sup> H. Nozaki, S. Kato und R. Noyori, *Canad. J. Chem.* **44**, 1021 (1966)
- <sup>5</sup> M. Mühlstädt und J. Graefe, *Z. Chem.* **8**, 299 (1968)
- <sup>6</sup> J. Graefe und M. Mühlstädt, *Ibid.* **9**, 23 (1969)
- <sup>7</sup> J. Graefe und M. Mühlstädt, *Tetrahedron Letters* 3431 (1969)
- <sup>8</sup> J. Graefe, P. Kuhl und M. Mühlstädt, in Vorbereitung
- <sup>9</sup> Versuche von W. R. Moore und T. M. Ozretich: vgl. A. C. Cope, W. R. Moore, R. D. Bach und H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1243 (1970), Fussnote 28
- <sup>10</sup> J. Graefe, M. Mühlstädt, B. Bayerl und W. Engewald, *Tetrahedron* **26**, 4199 (1970)
- <sup>11</sup> M. Schlosser, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 453 (1971)
- <sup>12</sup> G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5723 (1960)
- <sup>13</sup> G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, *Ibid.* **84**, 4985 (1962)
- <sup>14</sup> U. Schöllkopf und J. Paust, *Angew. Chem.* **75**, 670 (1963)
- <sup>15</sup> U. Schöllkopf und J. Paust, *Chem. Ber.* **98**, 2221 (1965)
- <sup>16</sup> U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968)
- <sup>17</sup> W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1969) und dort zitierte Literatur
- <sup>18</sup> M. Schlosser und G. Heinz, *Chem. Ber.* **103**, 3543 (1970)
- <sup>19</sup> G. L. Closs und G. M. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5729 (1960)
- <sup>20</sup> G. L. Closs, *Topics in Stereochemistry* (Edited by: E. L. Eliel und N. L. Allinger) Vol. 3, 193 ff. Interscience, New York (1968)
- <sup>21</sup> R. A. Moss, *Selective Organic Transformations* (Edited by: B. S. Thyagarajan) Vol. 1, 35 ff. Interscience, New York (1970)