



Die optimale Ausbeute an **3** wird nach 2 Stunden bei $\sim 95^\circ$ erreicht. Entsprechend dem Verhalten anderer Bicyclo[3.1.0]hexane³ wird der Cyclopropan-Ring in **3** bei längerer Einwirkung von Mineralsäure aufgespalten.

3-Acetyl-bicyclo[3.1.0]hexandion-(2,4) (2): Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbonsäureanhydrid (112 g, 1,0 mol) wird in wasserfreiem 1,2-Dichlor-äthan (1000 ml) gelöst. Zu der kräftig gerührten Lösung gibt man unter Eiskühlung in kleinen Anteilen Aluminiumchlorid (insgesamt 270 g, 2,02 mol) in der Weise, daß die Innentemperatur 10° nicht übersteigt. Anschließend wird 2-Acetoxypropen (100 g, 1,0 mol) so schnell zugetropft, daß die Temperatur durch Eiskühlung unter 20° gehalten werden kann (~ 20 min.). Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt, worauf die Temperatur bis auf $30\text{--}35^\circ$ ansteigt. Innerhalb von 30 min. bringt man nun die Reaktionsmischung bis auf Rückflußtemperatur. Nach weiteren 30 min. hat die Chlorwasserstoff-Entwicklung nachgelassen. Die dunkelbraune Lösung wird nach dem Erkalten unter Rühren in eine Mischung aus 2,5 kg Eis und 2500 ml 2 N Salzsäure gegossen. Um die Phasentrennung zu erleichtern, filtriert man, trennt dann die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase 48 Stunden mit Äther. Die organischen Lösungen werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der bei $K_{p_{0,1}}: 85\text{--}125^\circ$ übergehende Anteil erstarrt in der Vorlage und ergibt, aus wenig Aceton umkristalliert, 30 g **2** (20%) als farblose Kristalle; F: $84\text{--}85^\circ$. Die Substanz zeigt eine tieftrote FeCl_3 -Reaktion.

IR (KBr): Doppelbindungsbereich $1700, 1635, 1570 \text{ cm}^{-1}$.

NMR (CCl_4): $\tau = 8.84\text{--}8.20$ (2, m), $7.80\text{--}7.50$ (2, m), 7.64 (3, s), -4.06 (1, s) ppm.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (152,1)	ber.	C 63,15	H 5,30
	gef.	63,05	5,46

Bicyclo[3.1.0]hexandion-(2,4) (3): Verbindung **2** (20 g, 0,13 mol) wird in 2 N Salzsäure (600 ml) unter Erwärmen gelöst und dann 2 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Die gelbbraune Lösung wird nach dem Abkühlen 24 Stunden mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers ergibt der Rückstand bei der Destillation 13 g eines farblosen Öls, $K_{p_{0,1}}: 75\text{--}90^\circ$, das nach einiger Zeit erstarrt. Durch Umkristallisation aus Tetrachlormethan erhält man 11,2 g (78%) **3**; farblose Kristalle, F: 72° . Keine FeCl_3 -Reaktion.

IR (KBr): Doppelbindungsbereich $1750, 1705 \text{ cm}^{-1}$.

NMR (CDCl_3): $\tau = 8.65\text{--}7.98$ (2, m), $7.67\text{--}6.73$ (4, m) ppm.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (110,1)	ber.	C 64,44	H 5,49
	gef.	65,26	5,24

Herstellung von Bicyclo[3.1.0]hexandion-(2,4)

Klaus FRIEDRICH

Chemisches Laboratorium der Universität, D-78 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Die Titelverbindung stellt ein günstiges Ausgangsmaterial für Synthesen in der Bicyclo[3.1.0]hexan-Reihe dar. Aus dem leicht zugänglichen Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**1**)¹ erhält man nach der Methode von Nilsson² mit 2-Acetoxypropen und Aluminiumchlorid das 3-Acetyl-bicyclo[3.1.0]hexandion-(2,4) (**2**) in mäßiger Ausbeute. Die Abspaltung der Acetylgruppe aus **2** mit verdünnter Salzsäure ergibt dann Bicyclo[3.1.0]hexandion-(2,4) (**3**):

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ M. CONRAD, M. GUTHZEIT, Chem. Ber. **17**, 1185 (1884).

² F. MERENY, M. NILSSON, Acta Chem. Scand. **17**, 1801 (1963).
M. NILSSON, Acta Chem. Scand. **18**, 441, 1370 (1964).

³ H. STETTER, H. J. SANDHAGEN, Chem. Ber. **100**, 2837 (1967).