

pulver vermischte staubtrockne Salz wird dann in einem Verbrennungsrohr im elektrisch heizbaren Verbrennungssofen unter gleichzeitigem Durchleiten eines kräftigen  $\text{CO}_2$ -Stromes trocken destilliert. Der Norcampher (XIII) scheidet sich nahezu frei von Nebenprodukten in der mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage als halb feste Masse ab. Zur Identifizierung wurde das Semicarbazon dargestellt. Es schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol unter Tierkohlezusatz bei  $196\text{--}197^\circ$  und gab mit einem Vergleichspräparat anderer Herkunft<sup>11)</sup> keine Depression des Schmelzpunktes.

#### 5) Bicyclo-octan-[1.2.3] (XVII).

Eine Natriumäthylat-Lösung, aus 0.9 g Natrium und 18 g absol. Alkohol bereitet, wird mit 2 g Semicarbazon versetzt und im Rohr 20 Std. auf  $200\text{--}205^\circ$  erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Rohrinhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei geht der Kohlenwasserstoff in wenigen Augenblicken über und erstarrt im Kühler sofort krystallinisch. Er wird auf eine Nutsche gebracht, scharf abgesaugt und schnell auf Ton getrocknet. Nach dieser Vorbehandlung erhält man ihn durch Sublimation über Natrium vollkommen trocken und rein. Das Bicyclo-[1.2.3]-octan bildet eine plastische, campherartige Masse von schwach muffigem Geruch und großer Flüchtigkeit. Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei  $141^\circ$ , während Komppa, Hirn, Rohrmann u. Beckmann<sup>8)</sup> für ihr auf anderem Wege gewonnenes Präparat einen Schmelzpunkt von  $133\text{--}134^\circ$  angeben.

3.995 mg Sbst.: 12.745 mg  $\text{CO}_2$ , 4.534 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}$  (110). Ber. C 87.3, H 12.7. Gef. C 87.0, H 12.7.

### 397. Kurt Alder und Erwin Windemuth: Zur Kenntnis der Diensynthese, IX. Mitt.: Über das 1,4,5,8-Bis-endomethylen-dekalin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1938.)

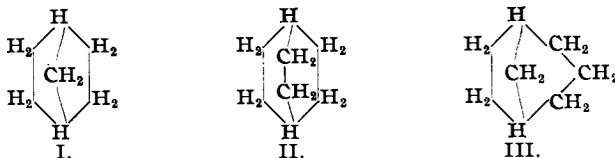
Durch die Einführung der Diensynthese hat die Bearbeitung terpenartiger Verbindungen eine Reihe von wertvollen Anregungen erfahren. Insbesondere sind durch die neuen Methoden eine Anzahl von alicyclischen Ringkombinationen mit Brücken leicht zugänglich geworden, die vorher entweder garnicht oder nur auf sehr umständlichen Wegen zu erhalten waren. In diesem Zusammenhange ist vor allem der Aufbau des Bicyclo-[1.2.2]-heptans (I) oder Norbornylans<sup>1)</sup>, des Bicyclo-[2.2.2]-octans<sup>2)</sup> (II) und des Bicyclo-[1.2.3]-octans<sup>3)</sup> (III) zu nennen, dreier Kohlenwasserstoffe, die nicht allein für die Vervollständigung der hydroaromatischen Systematik, sondern vor allem für die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Ringaufbau und physikalischen Eigenschaften von Interesse sind.

<sup>11)</sup> A. 470, 74 [1929].

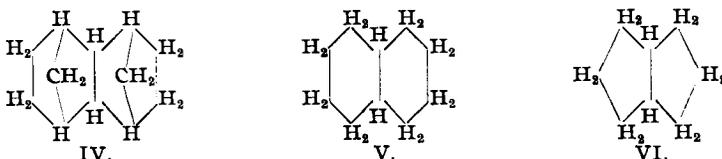
<sup>1)</sup> Komppa u. Beckmann, A. 512, 172 [1934].

<sup>2)</sup> Alder u. Stein, A. 514, 14 [1934].

<sup>3)</sup> Alder u. Windemuth, vergl. die voranstehende Untersuchung.

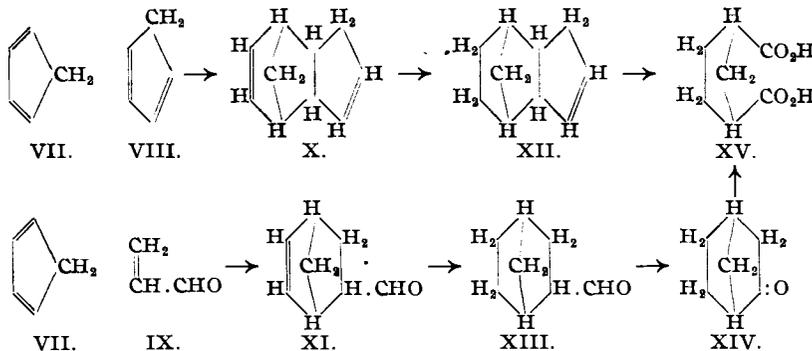


Die vorliegende Untersuchung stellt einen weiteren Beitrag zur Kenntnis von Verbindungen mit neuen Brückenkombinationen vor. Es ist uns gelungen, das 1,4,5,8-Bis-endomethylen-dekalin, einen tetracyclischen Kohlenwasserstoff der Konstitution IV, darzustellen. Dieser Strukturtypus erscheint uns in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Er stellt zwei miteinander orthokondensierte Bornylkerne vor und ist als eine Verschmelzung des Dekalins (V) mit dem Pentalan- oder Bicyclo-[0.3.3]-octan-Ring (VI) aufzufassen:



Der Weg zu diesem interessanten Verbindungstyp war vorgezeichnet durch die Arbeiten von Alder und Stein<sup>4)</sup> über die Polymerisation des Cyclopentadiens. Nach diesen Untersuchungen sind das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Tricyclopentadien strukturidentisch und besitzen die Konstitution XVI. In diesen Kohlenwasserstoffen liegen also bereits Derivate des 1,4,5,8-Bis-endomethylen-dekalin (IV) vor.

Da man kaum hoffen durfte, durch Abbau des seitlichen Fünfringes A in XVI zu dem gesuchten Stammtypus IV vorzudringen, haben wir einen anderen Weg eingeschlagen, der von den folgenden Überlegungen ausging. Ersetzt man bei der Dimerisation des Cyclopentadiens das als Olefin fungierende Molekül durch das Acrolein (bzw. durch die Acrylsäure), so gelangt man — wie die folgende Gegenüberstellung zeigt — bei der durchgreifenden Oxydation der hydrierten Addukte XII bzw. XIII in beiden Fällen zu der Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (XV), ein Abbau, aus dem seinerzeit auf die Gleichheit beider Additionsvorgänge und auf ihre Natur als Diensynthesen geschlossen worden ist<sup>5)</sup>:

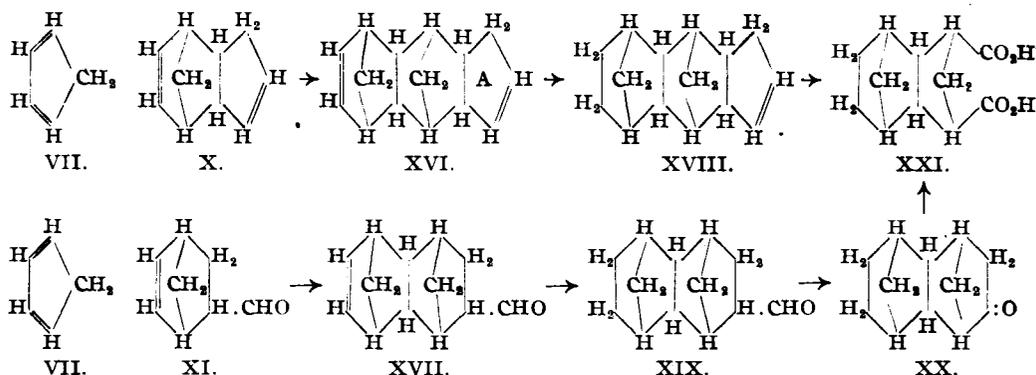


<sup>4)</sup> A. 496, 204 [1932].

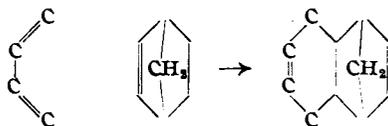
<sup>5)</sup> A. 485, 285 [1931].

Im Falle der Addition von Acrolein (IX) (bzw. von Acrylsäure) läßt sich auf dem Wege zu der Cyclopentan-dicarbon-säure-(1.3) (XV) durch Abbau der Aldehyd- (bzw. der Carboxyl-) gruppe in XIII als Zwischenprodukt noch das bicyclische Keton XIV, der Norcampher, isolieren.

Unsere Synthese des 1.4,5.8-Bis-endo-methylen-dekalins (IV) geht von dem folgenden Gedanken aus. Wenn es gelingt, die beim Dicyclopentadien gemachten Erfahrungen vollständig auf das Tricyclopentadien (XVI) zu übertragen und auch dort die Parallele zu der Acrolein-Addition herauszuarbeiten, so mußte man an Stelle des bicyclischen Norcamphers (XIV) zu dem gesuchten tetracyclischen 1.4,5.8-Bis-endo-methylen- $\beta$ -dekalon (XX) vorstoßen:



Für die Ausführbarkeit einer solchen Aufgabe lagen in den älteren Arbeiten über die Polymerisation des Cyclopentadiens bereits erfolgversprechende Ansätze vor. Es hatte sich nämlich zeigen lassen, daß die Bildung des Tricyclopentadiens XVI aus dem Dimeren X nur den Spezialfall einer allgemeineren Reaktion vorstellt<sup>6)</sup>. Bei erhöhter Temperatur addiert jedes Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System Diene nach dem Schema der Diensynthese:



Die Übertragung dieser Erfahrungen auf den ungesättigten Aldehyd XI entsprach unseren Erwartungen. Der Aldehyd addiert bei 170—180° ein Mol. Cyclopentadien. Das Anlagerungsprodukt, der ungesättigte Aldehyd XVII, wird zunächst zu XIX hydriert und dann — über sein Enolacetat — von der Aldehydgruppe her abgebaut. Auf diesem Wege gelangten wir zu dem gesuchten tetracyclischen Keton XX.

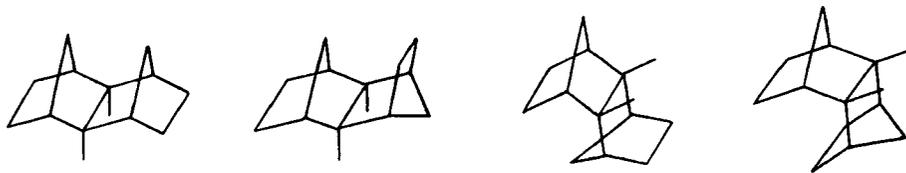
Die Konstitution XX eines 1.4,5.8-Bis-endo-methylen- $\beta$ -dekalons für dieses Keton folgt aus dem Ergebnis seiner Oxydation mit Salpetersäure, die

<sup>6)</sup> Alder u. Stein, A. 496, 207 [1932].

zu der Dicarbonsäure XXI führt. Diese Säure, die früher durch Abbau sowohl des  $\alpha$ - als auch des  $\beta$ -Tricyclopentadiens erhalten worden ist, spielte in der Strukturermittlung dieser Kohlenwasserstoffe eine entscheidende Rolle und konnte damals in ihrer Konstitution (XXI) genau festgelegt werden<sup>7)</sup>. Aus ihrem Auftreten bei der Oxydation des Ringketons XX darf daher mit Sicherheit auch auf dessen Struktur geschlossen werden.

Durch den Aufbau des 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalons (XX) sind natürlich eine Reihe von weiteren Abkömmlingen dieses interessanten hydroaromatischen Verbindungstypus wie z. B. das dem Keton entsprechende Amin und der zugehörige Alkohol, das 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalol, zugänglich geworden. Über diese Übergänge, die vor allem in sterischer Hinsicht von Interesse sind, werden wir später eingehender berichten. Hier soll lediglich noch der eingangs erwähnte Stammkohlenwasserstoff der ganzen Klasse, das 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV), beschrieben werden, das nach der Methode von Wolff-Kishner aus dem Semicarbazon des Ketons XX erwartungsgemäß glatt entsteht. Der Kohlenwasserstoff bildet eine farblose, krystalline Masse, die an Flüchtigkeit weit hinter dem Norbornylan (I) zurücksteht.

In seinem sterischen Aufbau ist das 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV) durch zwei Momente ausgezeichnet. Im Gegensatz zum Dekalin, dessen Raummodell beweglich ist und daher in einer *cis*- und in einer *trans*-Form auftreten kann, ist der neue Kohlenwasserstoff in seinem Aufbau vollkommen starr. Die beiden  $\text{CH}_2$ -Brücken heben jede Beweglichkeit auf und schließen eine *trans*-Verknüpfung der beiden Sechsringe aus. Das 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV) muß sich daher vom *cis*-Dekalin ableiten. Unsicher bleibt die Lage der beiden Brücken zueinander, da hier die folgenden vier Konfigurationen möglich sind:



Unser Kohlenwasserstoff ist, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, sterisch einheitlich. Welche der vier Konfigurationen ihm zuzusprechen ist, muß vorläufig offen bleiben.

Das zweite Moment, das den Kohlenwasserstoff neben seiner vollständigen Starrheit sterisch kennzeichnet, ist die in ihm herrschende Ringspannung. Nach den Untersuchungen von Becker und Roth<sup>8)</sup> sowie Alder und Stein<sup>9)</sup> beträgt das energetische Äquivalent für die Spannung im Bicyclo-[1.2.2]-heptan-System (I) 5—6 Cal pro Mol. Wie die Verbrennungswärmen der Tricyclopentadiene (XVI) ergeben haben, tritt bei einer Angliederung eines zweiten Systems der gleichen Art etwa eine Verdoppelung dieses Betrages ein. Das 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV), das die

<sup>7)</sup> Alder u. Stein, A. **496**, 215 [1932].

<sup>8)</sup> B. **67**, 627 [1934].

<sup>9)</sup> B. **67**, 613 [1934].

einfachste Kombination zweier Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Systeme vorstellt, ermöglicht es, diese bislang an komplizierter gebauten Derivaten ermittelte Größe direkt zu kontrollieren und so die Frage nach der Additivität von Ringspannung und energetischem Äquivalent exakt zu prüfen.

Die weitere Untersuchung des in dieser Arbeit beschriebenen Ringtypus in den angedeuteten Richtungen möchten wir uns vorbehalten.

### Beschreibung der Versuche.

1) Addition von Cyclopentadien an den 2.5-Endomethylen- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd (XI) und Bildung des Aldehyds XVII.

10 g Aldehyd XI werden im Rohr mit 15 g Cyclopentadien 8 Stdn. auf 170—175° erhitzt. Der Rohrinhalt ist dabei zu einer Paste erstarrt, die bei der Destillation im Vak. im CO<sub>2</sub>-Strom den Aldehyd XVII als dickes Öl vom Sdp.<sub>18</sub> 142—143° liefert, der einen zu Husten reizenden Geruch besitzt.

Katalytische Hydrierung von XVII zum gesättigten Aldehyd (XIX).

Die Hydrierung erfolgt glatt mit Palladium-Kolloid in Alkohol als Lösungsmittel. Bei Anwendung von 10 g Addukt ist die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge in 1 Stde. aufgenommen.

Semicarbazon: Der gesättigte Aldehyd XIX wird als Semicarbazon isoliert. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet dieses glänzende Blättchen, die nach wiederholtem Umlösen bei 205° schmelzen.

Enolacetat: Die Darstellung des Enolacetates vom Aldehyd XIX erfolgt nach gegebener Vorschrift<sup>10)</sup>. Aus 4 g über das Semicarbazon gereinigtem Aldehyd werden 3.3 g Enolacetat vom Sdp.<sub>14</sub> 155—165° als schwach esterartig riechendes Öl erhalten.

### 2) 1.4.5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalon (XX).

3.3 g Enolacetat und 4.3 g Magnesiumsulfat werden in 22 g Aceton gelöst und im Verlaufe von 16 Stdn. unter kräftigem Rühren portionsweise mit 5.6 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach der Filtration vom Mangandioxyd-hydrat treibt man das Keton mit Wasserdampf ab, äthert das Destillat nach der Sättigung mit Kochsalz aus und isoliert das Keton nach dem Verdampfen des Äthers als Semicarbazon. Es krystallisiert aus Alkohol in körnigen, harten Aggregaten, die bei 206° schmelzen.

3.895 mg Sbst.: 9.597 mg CO<sub>2</sub>, 2.819 mg H<sub>2</sub>O. — 4.917 mg Sbst.: 0.745 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> (233). Ber. C 67.0, H 8.2, N 18.0. Gef. C 67.2, H 8.1, N 17.6.

Um die reine Verbindung XX zu erhalten, werden 3 g des Semicarbazons nach Zusatz von Oxalsäure im Wasserdampfstrom zersetzt. Das Destillat wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Bei der Destillation des Rückstandes im Vak. erhält man

<sup>10)</sup> A. 470, 75 [1929].

das 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalon (XX) als farbloses, viscoses Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 139—140°, das einen schwachen Geruch nach Cyclohexanon besitzt.

### 3) Oxydation des 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalons (XX) zur Dicarbonsäure XXI.

2 g des eben beschriebenen 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalons (XX) werden unter Rühren 20 Stdn. mit einem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) und 5 ccm rauchender Salpetersäure auf 70—90° erwärmt. Man verdünnt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und engt sie im Vak. ein. Die ausfallende farblose Säure wird aus Essigester umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 216° und gibt, mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>11)</sup> gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

### 4) 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV).

3 g Semicarbazon des 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalons (XX) werden im Rohr mit einer Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm absol. Alkohol 20 Stdn. auf 190—200° erhitzt. Man verdünnt den Rohrinhalt mit Wasser und unterwirft ihn einer Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt das 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV) als farbloses Öl, das bei Eiskühlung vollständig durchkrystallisiert. Man preßt den Kohlenwasserstoff auf Ton und destilliert ihn im Vak. über Natrium. Schmp. 36—37°.

5.107 mg Sbst.: 16.647 mg CO<sub>2</sub>, 4.883 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (162). Ber. C 88.9, H 11.1. Gef. C 88.9, H 10.7.

Das 1.4,5.8-Bis-endomethylen-dekalin (IV) bildet eine farblose Krystallmasse von intensivem, muffigem Geruch. Der Kohlenwasserstoff ist zwar flüchtig, steht jedoch an Flüchtigkeit hinter dem ungewöhnlich stark flüchtigen Norbornylan (I) zurück.

### 5) 1.4,5.8-Bis-endomethylen- $\beta$ -dekalol.

Dieser dem Keton XX entsprechende Alkohol schmilzt bei 93—95° und dessen Phenylurethan bei 117—119°.

Phenylurethan: 4.012 mg Sbst.: 11.255 mg CO<sub>2</sub>, 2.761 mg H<sub>2</sub>O. — 4.323 mg Sbst.: 0.184 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N (297). Ber. C 76.8, H 7.7, N 4.6. Gef. C 76.5, H 7.7, N 4.9.

Die sterische Einheitlichkeit dieser Präparate, deren nähere Untersuchung noch aussteht, bleibt vorerst fraglich.

<sup>11)</sup> Alder u. Stein, A. 496, 236 [1932].