

KURT ALDER und RENATE REUBKE

Über *vic.*-Triketone der Bicyclo-[1.2.3]-octan- und der Bicyclo-[2.2.3]-nonan-Reihe

Mit einem Beitrag zur Kenntnis der Reaktion von Demjanow

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 18. April 1958)

Die in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ beschriebenen *endo-exo*-isomeren Aminomethyl-Abkömmlinge der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe geben die Möglichkeit, die Reaktion von Demjanow in Abhängigkeit von sterischen Faktoren zu untersuchen und festzustellen, daß sie im Fall des *endo*-Amins einen einheitlicheren Verlauf nimmt als bei der *exo*-Verbindung, bei der das gleiche Hauptprodukt der Umsetzung von zwei charakteristischen Nebenprodukten begleitet ist. Die Untersuchung wird auf das ringhomologe Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan ausgedehnt. — Die Reaktionsprodukte beider Reihen lassen sich durch die Oxydation mit Selendioxyd in die *vic.*-Triketone der Bicyclo-[1.2.3]-octan- bzw. Bicyclo-[2.2.3]-nonan-Reihe überführen. Ihr spektroskopisches Verhalten wird näher untersucht.

In der vorangehenden Mitteilung¹⁾ haben wir einen Weg aufgezeigt, auch bei Verbindungen mit geringer Kristallisationsneigung zu reinen *endo-exo*-Isomeren zu gelangen. Ihre bequeme Zugänglichkeit regt die Behandlung einer Reihe von Fragen an, die bisher an dem Fehlen geeigneter Objekte scheiterten. Von ihnen haben wir als erste die Reaktion von Demjanow herausgegriffen, die u. W. noch nicht in ihrer Abhängigkeit von so gearteten sterischen Faktoren untersucht worden ist.

Es ist bekannt, daß die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine des Typus $R \cdot CH_2NH_2$ einen verhältnismäßig glatten Verlauf nimmt, wenn R ein bicyclisches Brücken-System repräsentiert. So konnten K. ALDER, H. KRIEGER und H. WEISS²⁾ aus 2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan³⁾ in glatter Reaktion zum Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III) gelangen, freilich aus Präparaten von I, deren sterische Einheitlichkeit nicht gesichert war.

Wir haben jetzt, da uns die Amine I und II in beiden sterischen Konfigurationen¹⁾ zur Verfügung stehen, die Frage nach dem Verlauf der Demjanowschen Umlagerung wieder aufgenommen und sind dabei zu den folgenden Ergebnissen gelangt:

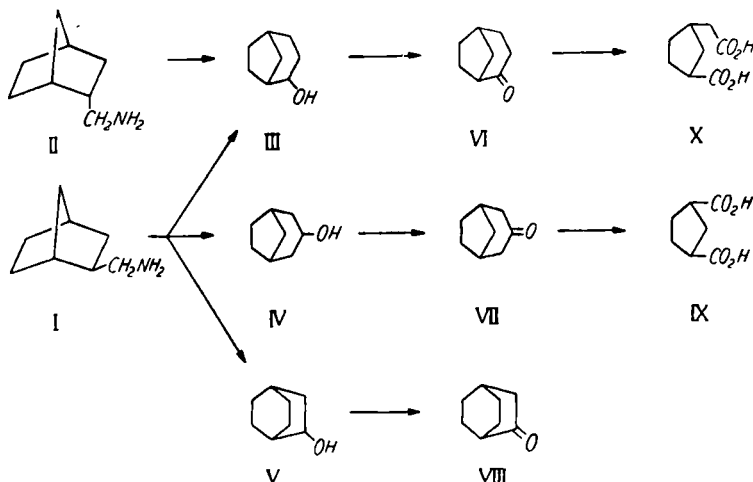
Der Verlauf der Umsetzung ist beim *endo*-konfigurierten Amin II einheitlicher als bei der *exo*-Form I, wo mehrere Prozesse miteinander konkurrieren. In beiden Fällen ist das Bicyclo-[1.2.3]-octanol (III) mit der alkoholischen Gruppe in 2-Stellung das Hauptprodukt (67 % in der *endo*-, 40 % in der *exo*-Reihe). Während III jedoch

¹⁾ K. ALDER, K. HEIMBACH und R. REUBKE, Chem. Ber. **91**, 1516 [1958], vorstehend.

²⁾ Chem. Ber. **88**, 144 [1955].

³⁾ K. ALDER und E. WINDEMUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1939 [1938].

beim *endo*-Amin bisher als einziges Reaktionsprodukt gefaßt werden konnte, treten beim *exo*-Amin daneben noch zwei weitere Umsetzungsprodukte auf: ein strukturisomerer Alkohol mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst, das Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(3) (IV) (27 %) und das Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (V) (10–20 %).



Für eine Analyse der aus der Demjanowschen Reaktion hervorgehenden Umlagerungsprodukte erwies es sich als zweckmäßig, sie ohne vorherige Zerlegung zu den Ketonen VI, VII und VIII zu oxydieren und diese anschließend über ihre Mono- (bei VI und VIII) bzw. Dibenzal-Verbindungen (bei VII) zu trennen.

Die Struktur der vom Keton VII abgeleiteten Dibenzal-Verbindung (IX)⁴⁾ führt. Der analoge Vorgang bei der Monobenzal-Verbindung des Ketons VI ergibt Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3) (X)^{2, 5)}. Die Monobenzal-Verbindung schließlich, die sich vom Keton VIII ableitet, erwies sich als identisch mit einem Kondensationsprodukt aus authentischem Bicyclo-[2.2.2]-octanon-(2) (VIII)⁴⁾ und Benzaldehyd.

Setzt man das *endo*-Amin II¹⁾ mit salpetriger Säure um und oxydiert anschließend mit Chromsäure unter den gleichen Bedingungen, so treten die in der *exo*-Reihe gefundenen Produkte VII und VIII nicht auf, und das Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(2) (VI) wird praktisch zum alleinigen Produkt des Vorganges.

Über die sterische Einheitlichkeit und Konfiguration der von uns durch die Demjanow-Reaktion erhaltenen Alkohole können wir vorerst noch keine Aussagen machen.

Bei dieser Sachlage ist für jeden Versuch einer Deutung des Unterschiedes im Verhalten von *endo*- und *exo*-Amin große Zurückhaltung geboten. Manches spricht dafür, daß wir es hier mit einem unter Inversion verlaufenden Einstufenprozeß zu tun haben.

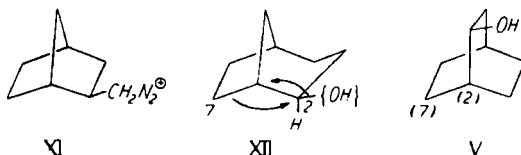
Zunächst wird bei der Reaktion mit der salpetrigen Säure ein Diazoniumion⁶⁾ entstehen, dessen Zerfall die Umlagerung einleitet. Die Annäherung des nucleophilen Partners (OH^\ominus)

4) O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **478**, 137 [1930].

5) K. ALDER und E. WINDEMUTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2404 [1938].

6) A. STREITWIESER jr. und W. D. SCHAEFFER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2888 [1957].

bewirkt, daß die C-2—C-3-Bindung sich gleichzeitig löst, wobei sich unter Ringerweiterung ein Übergangszustand (XII) herausbildet. In diesem Stadium der Umlagerung besitzt das aus dem *exo*-Amin hervorgegangene Molekül eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den *exo*-Derivaten der Norbornyl-Reihe. Am Modell erkennt man, daß in XII eine zu einer weiteren Umlagerung (XII → V) besonders begünstigte Konstellation an C-2 und C-7 vorliegt.



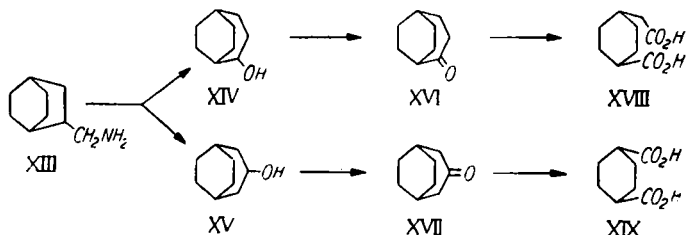
Hier besteht in der Einwirkung auf die *exo*-Stellung am C-2 eine gewisse Analogie zum Norbornyl-System der Art, daß der Einfluß, der beim Norbornyl-System die Ablösung des *exo*-Substituenten in 2-Stellung erleichtert, in diesem Fall der festen Bindung des herantretenden Substituenten entgegenwirkt und dadurch eine weitergehende Umlagerung zum Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (V) begünstigt, das als Umlagerungsprodukt des *exo*-Amins tatsächlich nachgewiesen werden konnte.

Findet die Anlagerung des nucleophilen Reaktionspartners schon in dem früheren Umlagerungsstadium irreversibel statt, so entsteht das Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III), das Hauptprodukt der Umsetzung.

Wie man am Modell sieht, besitzen die XI und XII analogen Systeme der *endo*-Reihe keine sterische Konstellation, die einer Umlagerung entsprechend XII → V günstig ist. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, wonach sich aus dem *endo*-Amin II praktisch nur ein Reaktionsprodukt bildet, nämlich der Alkohol III.

Warum die Lösung der Bindung C-1—C-2 im Falle des *endo*-Amins beim Ringerweiterungsprozeß ganz ausbleibt, ist eine offene Frage, für deren Lösung man in Modellbetrachtungen keinen Anhalt findet. Ihre Behandlung kann allein durch neue experimentelle Tatsachen gefördert werden. Um solche weiteren Präzisierungen der hier behandelten Vorgänge bleiben wir bemüht.

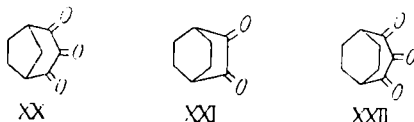
Die Anwendung der Reaktion von Demjanow auf das ringhomologe Amin XIII^{1,2)} ergibt als Reaktionsprodukte die beiden Alkohole Bicyclo-[2.2.3]-nonanol-(2) (XIV) und Bicyclo-[2.2.3]-nonanol-(3) (XV) neben einem dritten, noch nicht untersuchten Umsetzungsprodukt, das nach den bisher vorliegenden Befunden der Bicyclo-[2.2.2]-octan-Reihe angehört. Von einer Erörterung seiner Entstehung sei vorerst abgesehen.



Die Stellung der OH-Gruppen in den Alkoholen XIV und XV wurde durch Überführung in die entspr. Ketone XVI und XVII und deren Reaktion mit Benzaldehyd

sichergestellt. Dabei bildet sich eine XVI entsprechende Mono- und eine XVII entspr. Dibenzal-Verbindung, deren Ozonisation und Oxydation die *cis*-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(4) (XVIII)^{2,7)} und die *cis*-Hexahydro-terephthalsäure (XIX)^{8,9)} liefert.

Wie die Reaktion von Demjanow in Abhängigkeit von der Konfiguration der Ausgangsamine auch schließlich gedeutet werden mag, so stellt sie in jedem Fall einen präparativ gangbaren Weg zu den Alkoholen III, IV bzw. XIV, XV sowie zu den Ketonen VI, VII und XVI, XVII dar, der dazu anregt, die z. T. unbekanntenen Verbindungen weiteren Umsetzungen zu unterwerfen. Unter ihnen wählten wir zunächst, indem wir dabei an eigene ältere Untersuchungen⁸⁾ anknüpften, die Einwirkung von Selendioxyd auf die oben beschriebenen bicyclischen Ketone. Dabei entsteht aus beiden Ketonen in der Bicyclo-[1.2.3]-octan-Reihe ein leuchtend rotes Triketon, das Bicyclo-[1.2.3]-octan-trion-(2.3.4) (XX).



Für seine präparative Darstellung kann man sowohl das aus dem *exo*-Amin hervorgehende Gemisch der beiden Monoketone VI und VII als auch das aus der *endo*-Reihe erhältliche Keton VI als Ausgangsmaterial verwenden. Im zuerst genannten Falle entsteht — wie zu erwarten — in 10-proz. Ausbeute neben dem Triketon XX das Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.3) (XXI)⁸⁾.

Auch das Bicyclo-[2.2.3]-nonanon-(2) (XVI) und das Bicyclo-[2.2.3]-nonanon-(3) (XVII), wie sie aus dem ringhomologen Amin XIII hervorgehen, liefern bei der Oxydation mit Selendioxyd das Bicyclo-[2.2.3]-nonan-trion-(2.3.4) (XXII) neben geringen Mengen des Bicyclo-[2.2.2]-octan-dions-(2.3) (XXI), das, wie oben erwähnt, auf die Anwesenheit eines Nebenproduktes aus der Bicyclo-[2.2.2]-octan-Reihe in dem Umlagerungsprodukt von XIII hinweist.

Die Struktur der beiden Triketone XX und XXII ergibt sich aus ihrem chemischen und spektroskopischen Verhalten. Beide liefern in normaler Weise Chinoxaline. Ihre Oxydation führt — im Falle von XX — zur *cis*-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3) (IX)⁴⁾, im Falle von XXII zur *cis*-Hexahydro-terephthalsäure (XIX)^{8,9)}. Beide Triketone XX und XXII sind rubinrote kristalline Substanzen, die sich in methanolischer oder auch in wäßrig-alkalischer Lösung sofort entfärben. Dieses Verhalten ist die Folge einer Halbacetal- bzw. Hydratbildung. Der zuletzt genannte Effekt wird auch in anderen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Feuchtigkeit beobachtet. Diese Tendenz zur Hydratbildung ist so stark entwickelt, daß die Triketone, wenn sie in fein verteilter Form vorliegen, schon an feuchter Luft in ihre farblosen kristallinen Hydrate übergehen. Bezeichnenderweise unterscheiden sich die beiden Hydrate

⁷⁾ G. KOMPPA, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1267 [1935].

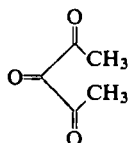
⁸⁾ K. ALDER, H. K. SCHÄFER, H. ESSER, H. KRIEGER und R. REUBKE, Liebigs Ann. Chem. 593, 23 [1955].

⁹⁾ R. MALACHOWSKI und J. JANKIEWICZOWNA, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1783 [1934].

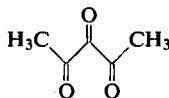
durch ihren Wassergehalt. Dasjenige des Bicyclo-[1.2.3]-octan-trions-(2.3.4) (XX) enthält auf zwei Moll. Triketon nur ein Mol. Wasser und nimmt auch in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bei Zimmertemperatur kein Wasser mehr auf. Beim Erwärmen auf etwa 145° nimmt es allmählich die rote Farbe des Triketons wieder an und verflüssigt sich beim Schmp. des wasserfreien Triketons XX. Das Hydrat des Triketons XXII enthält auf 1 Mol. Triketon 1 Mol. Wasser. Es ist gleichfalls farblos und schmilzt schon unterhalb 100° unter allmählicher Wasserabgabe und Rückverwandlung in das rote Triketon. Die Tatsache, daß die Hydrate farblos sind, läßt den Schluß zu, daß sie die Struktur von α -Diketonen nicht mehr besitzen, daß also die Addition von Wasser an der mittelständigen Carbonylgruppe vor sich gegangen ist. Eine erhöhte Reaktionsfreudigkeit gerade dieser Carbonylgruppe ist auch bei anderen Triketonen beobachtet worden¹⁰⁾.

Die in Dioxanlösung gemessenen Maxima der Absorption der beiden Triketone XX und XXII im UV- bzw. sichtbaren Gebiet liegen bei 538m μ im ersten und bei 526m μ im zweiten Falle, also um etwa 60m μ weiter im langwelligen Gebiet als das Maximum des acyclischen Triketopentans ($\lambda_{\max} = 472m\mu$). Nach den Vorstellungen von G. N. LEWIS und M. CALVIN¹¹⁾ über die Resonanz liefert ein System von konjugierten Gruppen nur dann ein Spektrum, das für diese Anordnung als Ganzes typisch ist, wenn sich die Wechselwirkung über alle in Konjugation befindlichen Gruppen erstreckt. Die notwendige Voraussetzung hierfür ist, daß sich die konjugierten Gruppen in einer Ebene befinden oder sich einer solchen Anordnung hinlänglich nähern. Ist diese Bedingung aus konstitutionellen oder räumlichen Gründen nicht gegeben, so wird — je nach dem Grade der Abweichung von der Coplanarität — die Wechselwirkung innerhalb der konjugierten Anordnung herabgesetzt. Das Maximum der Absorption verlagert sich dabei nach dem Bereich kürzerer Wellen.

Das bisher u. W. einzige in diesem Zusammenhang untersuchte acyclische vic.-Triketon ist das Triketopentan¹²⁾ (XXIII bzw. XXIV). Infolge seiner inneren Beweglichkeit können sich hier die zwischen den Sauerstoffatomen wirksamen Coulombischen Kräfte dahin auswirken, daß keine der beiden möglichen ebenen Konformationen (XXIII und XXIV) begünstigt ist, wobei die ebene *cis*-Form XXIII schon infolge der Behinderung der beiden Methylgruppen nicht realisierbar ist. Am wahrscheinlichsten ist also eine Anordnung, die aus der coplanaren *trans*-Form XXIV durch Drehung einer Acetylgruppe um 90° oder weniger hervorgeht. Eine solche Anordnung erlaubt keine volle Wechselwirkung aller drei CO-Gruppen.



XXIII



XXIV

¹⁰⁾ R. C. FUSON, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2099 [1934].

¹¹⁾ G. N. LEWIS und M. CALVIN, Chem. Reviews **25**, 273 [1939].

¹²⁾ M. CALVIN und C. L. WOOD, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3152 [1940]. — Als Beispiel für ein cyclisches vic.-Triketon s.: C. W. SHOPPEE, J. chem. Soc. [London] 1936, 269.

Das UV-Spektrum des Triketopentans entspricht dieser Voraussage. Das Maximum ($472\text{m}\mu$) liegt nahe demjenigen des Diacetyls ($436\text{m}\mu$) mit nur zwei konjugierten CO-Gruppen. Die bicyclischen Triketone absorbieren weiter im langwelligen Gebiet (XX: $\lambda_{\text{max}} 538\text{m}\mu$, XXII: $\lambda_{\text{max}} 526\text{m}\mu$). Bei ihnen sind es konstitutionelle Faktoren, die eine Approximation der 3 Carbonylgruppen an eine ebene Konstellation erzwingen und so wenigstens eine Teilresonanz zur Folge haben — in Übereinstimmung mit Modellbetrachtungen — in dem zuerst genannten Fall mehr als im zweiten.

Auch ein Vergleich des UV-Spektrums eines bicyclischen Diketons mit denjenigen der Triketone XX und XXII führt zu dem Ergebnis, daß in den zuletzt genannten eine Wechselwirkung zwischen allen drei Ketogruppen vorhanden sein muß. Besonders geeignet für einen solchen Vergleich ist das Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.3) (XXI), das als ein typisches coplanares *cis*-Diketon⁸⁾ angesehen werden kann. Die Konjugation der beiden CO-Gruppen erreicht hier ein Maximum, und demzufolge absorbiert das Diketon XXI wesentlich längerwellig ($\lambda_{\text{max}} 462\text{m}\mu$) als das Diacetyl ($\lambda_{\text{max}} 436\text{m}\mu$). Daß die bicyclischen Triketone XX und XXII diesen Wert um $76\text{m}\mu$ im ersten ($\lambda_{\text{max}} 538\text{m}\mu$) und $64\text{m}\mu$ im zweiten Falle ($\lambda_{\text{max}} = 526\text{m}\mu$) übertreffen, beweist ihre *vic.*-Triketo-Struktur.

In ihren IR-Spektren zeigen die Triketone eine CO-Valenzschwingung in normaler Lage bei 1725cm^{-1} und eine relativ starke Bande bei 3400cm^{-1} , wobei es sich wahrscheinlich um eine Oberschwingung der CO-Valenzschwingung handelt¹³⁾.

Interessant ist, daß eine Aufspaltung der CO-Bande, wie sie bei bicyclischen Diketonen beobachtet werden konnte⁸⁾, zwar nicht bei den Triketonen, wohl aber bei ihren Hydraten auftritt. Dabei beobachtet man neben der normalen Bande bei 1720cm^{-1} bei dem Hydrat von XX eine zusätzliche kürzerwellige (1740cm^{-1}) und bei dem Hydrat von XXII eine längerwellige (1720cm^{-1}) Bande.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe

*Demjanow-Umlagerung des exo-2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptans (I)*¹⁾

Man löst 61 g Hydrochlorid (entspr. I) in 350 ccm Wasser, erwärmt zum Sieden unter Rückfluß und läßt eine wäßr. Lösung von 26 g Natriumnitrit und danach 23 g Eisessig unter Rühren langsam zutropfen. Die Zugabe des Eisessigs darf nicht zu schnell erfolgen, da sonst die Reaktion zu heftig einsetzt. Zur vollständigen Umsetzung wird danach noch eine Lösung von zwei Spatelspitzen Natriumnitrit und der etwa entsprechenden Menge Eisessig hinzugefügt. Dann gibt man soviel konz. Natronlauge zu, daß die Lösung nach 3 stdg. Sieden unter Rühren und Rückfluß noch deutlich alkalisch reagiert. Man destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und erhält durch Aussalzen und Absaugen 43 g (92% d. Th.) Umlagerungs-

¹³⁾ Diese Bande hätte, ihrer Lage und Intensität entsprechend, einer OH-Valenzschwingung zukommen können, jedoch sind wir inzwischen zu der Ansicht gelangt, daß dies nicht wahrscheinlich ist. Einerseits führt selbst extreme Trocknung und mehrfache Reinigung der Substanzen nicht zu einer Veränderung dieser Bande, und andererseits ist die Frequenz der OH-Bande des Hydrates von XX verschieden von der des Triketons. Im Falle des Triketons XXII hätte sich die Anwesenheit des Hydrates auch an anderer Stelle des Spektrums bemerkbar machen müssen.

gemisch. Eine kleine Probe des *Gemisches der rohen Alkohole III, IV und V* wird aus Petroläther umkristallisiert und unter Normaldruck sublimiert. Schmp. 198° (i. geschl. Kap.).

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.34, 76.42 H 11.36, 11.26

Das *Phthalat* des Gemisches der Alkohole III, IV und V schmilzt bei 142° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.06 H 6.61 Gef. C 70.34, 70.09 H 6.58, 6.71

Wie die weiter unten beschriebenen Reaktionen zeigen, stellt das so erhaltene Umlagerungsprodukt ein Gemisch von 30–50% *Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III)*, 27–28% *Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(3) (IV)* und 10–20% *Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (V)* dar.

*Zur Oxydation der Umlagerungsprodukte*⁵⁾ löst man 41 g des *Alkoholgemisches* in 140 ccm Eisessig und oxydiert mit einer Mischung aus 23 g *Chromtrioxyd* in möglichst wenig Wasser und 180 ccm Eisessig bei 40–60°. Wenn alles zugetropft ist, erwärmt man noch 3 Stdn. auf 70° und kurz auf 100°, kühlt ab und gibt unter Rühren soviel 50-proz. Natronlauge zu, daß die Lösung alkalisch reagiert. Nach der Destillation mit Wasserdampf erhält man durch Absaugen und Aussalzen des Destillates 29 g (72% d. Th.) *Ketongemisch* vom Schmp. 136 bis 139°.

$C_8H_{12}O$ (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.26, 77.34 H 9.89, 9.78

Benzal-Verbindungen: 7 g *Ketongemisch* werden in 62 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge gelöst und mit 12 ccm frisch destilliertem *Benzaldehyd* versetzt. Nach 48 Stdn. wird die ausgeschiedene gelbe *Dibenzal-Verbindung des Ketons VII* abgesaugt. Ausb. 4.3 g (25.5% d. Th.). Schmp. 187° (aus Essigester).

$C_{22}H_{20}O$ (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 88.03, 87.72 H 6.75, 6.62

Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Aus der neutralisierten und getrockneten Ätherlösung erhält man beim Eindampfen das Gemisch der Monobenzal-Verbindungen von VI und VIII, das nach einem geringen Vorlauf von Benzaldehyd bei 192–202°/12 Torr siedet und in der Vorlage krist. erstarrt. Ausb. 4.8 g (40% d. Th.).

Durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester gewinnt man daraus die *Benzal-Verbindung von VI* vom Schmp. 71°. Sie erweist sich durch Misch-Schmp. als identisch mit der entsprechenden Verbindung aus der *endo*-Reihe (s. den folgenden Absatz). Aus den Mutterlauge isoliert man schließlich durch Kristallisation aus Essigester/Ligroin das *3-Benzal-bicyclo-[2.2.2]-octanon-(2)* vom Schmp. 101°.

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.86 H 7.60 Gef. C 85.09, 84.82 H 7.64, 7.73

Im Gemisch mit einem Vergleichspräparat, das aus authent.⁴⁾ *Bicyclo-[2.2.2]-octanon-(2) (VIII)* mit Benzaldehyd dargestellt worden war, zeigt es keine Erniedrigung des Schmps. Seine Identität mit dem Vergleichspräparat ergibt sich auch durch einen Vergleich der IR-Spektren der beiden Substanzen.

Ozonisation der Dibenzal-Verbindung von VII: 4 g der Dibenzal-Verbindung von VII werden in 500 ccm Essigester gelöst, in Anteilen bei –60° ozonisiert und 2 Stdn. Stickstoff durch die Lösung geleitet. Nach der Zugabe von 50 ccm Wasser und weiterem 2 stdg. Einleiten von Stickstoff fügt man 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zu, erwärmt langsam zum Sieden und destilliert das Lösungsmittel ab. Man destilliert kurz mit Wasserdampf, macht die Lösung alkalisch, engt sie i. Vak. ein und äthert sie aus. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure erhält man durch Ausäthern der mit Natriumchlorid gesätt. Lösung 4 g (91% d. Th.) der

rohen *cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)* (IX)⁴⁾. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht daraus das *Anhydrid* (entspr. IX) vom Schmp. 161–162°.

$C_7H_8O_3$ (140.1) Ber. C 59.99 H 5.75 Gef. C 60.17, 59.95 H 5.88, 5.95

Demjanow-Umlagerung des endo-2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptans (II)¹⁾

Die Umlagerung des *endo*-Amins II wird in gleicher Weise durchgeführt, wie bei der entsprechenden *exo*-Verbindung I beschrieben. Der erhaltene Alkohol, das Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(2) (III), ist durch 1–2% Bicyclo-[1.2.3]-octanol-(3) (IV) und durch etwa 1% Bicyclo-[2.2.2]-octanol-(2) (V) verunreinigt. Diese geringen Verunreinigungen stammen vermutlich aus *exo*-2-Aminomethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (I), das bis zu maximal 5% in der verwendeten *endo*-Verbindung II enthalten war. Nach der Reinigung über das Phthalat schmilzt der *Alkohol III* bei 183° (i. geschl. Kap.) (Lit.⁵⁾: 183°).

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.38, 76.38 H 11.36, 11.31

Das *Phthalat*⁵⁾ schmilzt bei 120° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.06 H 6.61 Gef. C 70.05, 70.10 H 6.71, 6.71

Die *Oxydation*⁵⁾ des aus dem *endo*-Amin II erhaltenen Alkoholgemisches mit Chromtrioxyd in Eisessig wird wie in der *exo*-Reihe durchgeführt. Oxydiert man den über das Phthalat gereinigten *Alkohol III* (Schmp. 183°), so zeigt das reine *Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(2)* (VI)⁵⁾ den Schmp. 127°.

$C_8H_{12}O$ (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.57, 77.56 H 9.79, 9.88

Das *Semicarbazon*⁵⁾ schmilzt bei 175° (aus Methanol/Wasser).

$C_9H_{15}N_3O$ (181.2) Ber. C 59.64 H 8.34 N 23.19
Gef. C 59.39, 59.36 H 8.49, 8.54 N 23.49, 23.32

Benzal-Verbindungen: 2.8 g des *Ketongemisches* aus dem *endo*-Amin II werden in 25 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge gelöst und mit 2.7 ccm *Benzaldehyd* versetzt. Die Lösung bleibt 48 Stdn. verschlossen stehen, dann wird die ausgeschiedene *Dibenzal-Verbindung* von VII abgesaugt. Ausb. 0.14 g (2% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. mit der *Dibenzal-Verbindung* aus dem *exo*-Amin I 187°. Von dem Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert und mit $CaCl_2$ getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers bleibt die *Benzal-Verbindung* von VI zurück. Schmp. 71° (aus Essigester). Ausb. 3.2 g (67% d. Th.).

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.86 H 7.60 Gef. C 84.95, 84.89 H 7.69, 7.63

Ozonisation der Benzal-Verbindung von VI: Durch eine Lösung von 1.6 g der Monobenzal-Verbindung in 70 ccm Essigester wird bei –60° Ozon geleitet. Nach 30 Min. wird kein Ozon mehr aufgenommen. Die kalte Lösung hydriert man mit Pd-Tierkohle als Katalysator. Die Wasserstoffaufnahme ist nach 30 Min. beendet. Man dampft die filtrierte Lösung ein, versetzt den Rückstand mit Wasser und destilliert kurz mit Wasserdampf. Danach wird die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, 2 mal ausgeäthert und nach dem Sättigen mit Natriumchlorid noch 4 mal ausgeäthert. Die vereinigten trockenen Ätherlösungen dampft man ein und preßt den Rückstand, die *Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)* (X)^{2,5)}, auf Ton ab. Schmp. 139.5° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 0.82 g (63% d. Th.).

$C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.98, 56.13 H 7.20, 7.15

*Bicyclo-[2.2.3]-nonan-Reihe**Demjanow-Umlagerung des 2-Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octans (XIII)^{1,2)}*

Die Umlagerung wird unter gleichen Bedingungen durchgeführt, wie beim *exo*-Amin I beschrieben. Ausb. 95% d. Th. Nach Reinigung über das Phthalat und Sublimation zeigt das *Alkoholgemisch XIV, XV* den Schmp. 163°.

$C_9H_{16}O$ (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.01, 77.07 H 11.49, 11.59

Das entsprechende *Phthalat* schmilzt bei 113° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{17}H_{20}O_4$ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99 Gef. C 70.94, 70.03 H 7.01, 7.12

Oxydation des Umlagerungsproduktes: Man oxydiert das *Alkoholgemisch XIV, XV* in Eisessig mit *Chromtrioxyd* bei einer Temperatur unterhalb 60°. Nach der Zugabe des Oxydationsmittels erwärmt man 30 Min. auf 70°, versetzt die Lösung bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Das in 85-proz. Ausb. erhaltene *Ketongemisch* wird ausgesalzen und abgesaugt. Nach einmaligem Sublimieren schmilzt das Rohprodukt bei 132°.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.29, 78.08 H 10.18, 10.04

Die über das Semicarbazon gereinigten und durch fraktionierte Sublimation erhaltenen Anteile dieses Ketongemisches zeigen Schmp. zwischen 132 und 152°.

Das *Semicarbazon* schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei 206°.

$C_{10}H_{17}N_3O$ (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 Gef. C 61.25, 61.40 H 8.92, 8.78

Benzal-Verbindungen: 10 g *Ketongemisch* aus dem Amin XIII werden in 100 ccm 5-proz. methylalkoholischer Kalilauge gelöst und mit 15.5 g *Benzaldehyd* versetzt. Nach 48 stdg. Stehenlassen wird die ausgeschiedene, hellgelbe *Dibenzal-Verbindung von XVII* abgesaugt. Ausb. 2.8 g (12% d. Th.); Schmp. 153° (aus Methanol).

$C_{23}H_{22}O$ (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 Gef. C 87.81, 87.97 H 6.97, 7.03

Das Filtrat erhitzt man 7 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß, gießt es in Wasser und äthert es aus. Die äther. Lösung wäscht man mit Wasser und trocknet sie über $CaCl_2$. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man bei der Destillation i. Vak. eine Flüssigkeit (Siedebereich 200–214°/14 Torr), die beim Abkühlen erstarrt. Ausb. 7.1 g (43% d. Th.). Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol/Wasser erhält man die *Benzal-Verbindung von XVI* vom Schmp. 88°.

$C_{16}H_{18}O$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 Gef. C 84.99, 84.97 H 8.11, 8.19

Außerdem isoliert man neben einem öligen Anteil eine geringe Menge einer krist. Verbindung vom Schmp. 73–74°, bei der es sich vermutlich um ein *cis-trans*-Isomeres der Benzal-Verbindung vom Schmp. 88° handelt.

Bei der *Ozonisation der Dibenzal-Verbindung von XVII* und oxydativen Aufarbeitung erhält man die *cis-Hexahydro-terephthalsäure^{4,9)} (XIX)* vom Schmp. 169°. Sie zeigt im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft⁸⁾ keine Erniedrigung des Schmps.

Die *Ozonisation der Benzal-Verbindung von XVI* wird in Essigester bei –60° durchgeführt. Nach der üblichen oxydativen Aufarbeitung destilliert man kurz mit Wasserdampf, engt die alkalische Lösung i. Vak. ein und erhält schließlich aus den Ätherauszügen der angesäuerten Lösung einen krist. Rückstand, die *cis-Cyclohexan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(4) (XVIII)^{2,7)}*. Ausb. 60% d. Th.; Schmp. 147° (aus Wasser).

$C_9H_{14}O_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.32, 58.31 H 7.67, 7.66

Oxydationen mit Selendioxyd

Bicyclo-[1.2.3]-octan-trion-(2.3.4) (XX): 12 g *Ketongemisch VI, VII und VIII* aus dem *exo-Amin I* werden in 150 ccm Xylol gelöst und unter kräftigem Rühren im Ölbad auf 145° erhitzt. Man fügt 27 g frisch sublimiertes, gemörsertes *Selendioxyd* in kleinen Anteilen hinzu, erhitzt die Mischung 6 Stdn. unter Rückfluß und gießt nach dem Abkühlen vom Rückstand ab. Danach wird der Rückstand 3 mal mit Xylol ausgekocht und abgekühlt, damit sich das gelöste Selendioxyd wieder abscheidet. Den Extrakt dekantiert man und vereinigt ihn mit der Hauptlösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Als erste Fraktion erhält man 1.3 g *Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.3) (XXI)*⁸⁾, das, mit wenig flüssigen Anteilen verunreinigt, bei 76–80°/12 Torr übergeht. Ausb. 10% d. Th. Schmp. 168° (i. Vak. subl.). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des in der Lit.⁸⁾ beschriebenen Diketons.

$C_8H_{10}O_2$ (138.2) Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.57, 69.61 H 7.36, 7.37

Sein *Chinoxalin* schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben der Lit.⁸⁾ bei 135–137° und erweist sich durch Misch-Schmp. als identisch mit einem authent. Präparat.

Zwischen 180 und 190°/12 Torr siedet das *Bicyclo-[1.2.3]-octan-trion-(2.3.4) (XX)*, eine dunkelrote Verbindung, die in der Vorlage sofort erstarrt. Ausb. an Rohprodukt 6.9 g (46% d. Th.).

Verwendet man als Ausgangsmaterial zur Reaktion mit Selendioxyd das reine *Bicyclo-[1.2.3]-octanon-(2) (VI)*, so erhält man ebenfalls das *Triketon XX*.

Das *Bicyclo-[1.2.3]-octan-trion-(2.3.4) (XX)* läßt sich aus siedendem absol. Benzol unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit umkristallisieren. Die roten Kristalle werden nach kurzem Abkühlen abgetrennt und bei 85–100°/12 Torr über P_2O_5 sublimiert. Dabei scheidet sich das *Triketon XX* in dunkelroten, glänzenden Kristallen ab, die bei 163–164° schmelzen. — Das *Triketon XX* löst sich mit roter Farbe in Eisessig, Dioxan und Benzol, farblos in Methanol und alkalischer wäbr. Lösung. Es ist praktisch unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Cyclohexan.

$C_8H_8O_3$ (152.1) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.03, 63.11 H 5.18, 5.21

Hydrat des Triketons XX: Man löst eine geringe Menge *Bicyclo-[1.2.3]-octan-trion-(2.3.4) (XX)* unter Erwärmen in absol. Benzol, läßt die Lösung vollständig abkühlen und filtriert den dabei auskristallisierenden Teil des Triketons wieder ab. In der Lösung scheidet sich bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit nach einiger Zeit das *Hydrat* in farblosen Kristallen ab. Sie werden abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff, der mit Wasser gesättigt war, ausgewaschen, in einer mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre bei 20° 12 Stdn. aufbewahrt und 48 Stdn. über Magnesiumperchlorat getrocknet.

$2 C_8H_8O_3 \cdot H_2O$ (322.2) Ber. C 59.62 H 5.63 akt. H 0.62
Gef. C 59.34, 59.43 H 5.83, 5.77 akt. H 0.69, 0.74

Das Hydrat enthält auf zwei Moll. *Triketon* ein Mol. Wasser. Beim Erwärmen wird das Wasser allmählich wieder abgespalten, daher besitzt das Hydrat keinen scharfen Schmp., sondern geht oberhalb 145° unter Rotfärbung wieder in das *Triketon* über, wobei es sich zwischen 160 und 165° verflüssigt.

Das *Chinoxalin* aus dem *Triketon XX* wird in Eisessig dargestellt und schmilzt bei 142° (aus Essigester/Ligroin). Sein IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer Carbonylgruppe.

$C_{14}H_{12}N_2O$ (224.2) Ber. C 74.99 H 5.38 N 12.49
Gef. C 74.86, 75.01 H 5.55, 5.59 N 12.51, 12.66

Die *Oxydation des Triketons XX* mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig führt zur *cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (IX)*⁴⁾ (Ausb. 67% d. Th.). Das *cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-anhydrid* wird aus der Säure IX durch Einwirkung von Acetanhydrid erhalten⁴⁾; aus Essigester/Ligroin umkristallisiert und i. Vak. sublimiert, Schmp. 158°. Es zeigt im Gemisch mit einer Vergleichssubstanz⁸⁾ keine Erniedrigung des Schmp.

$C_7H_8O_3$ (140.1) Ber. C 59.99 H 5.75 Gef. C 59.70 H 5.78

Bicyclo-[2.2.3]-nonan-trion-(2.3.4) (XXII): 30 g *Ketongemisch*, dargestellt aus dem 2-Aminomethyl-bicyclo-[2.2.2]-octan (XIII), werden in 300 ccm Xylol gelöst und in gleicher Weise, wie beim Triketon XX beschrieben, mit 48 g *Selendioxyd* zur Reaktion gebracht. Man arbeitet genau so auf und destilliert das Reaktionsprodukt (Sdp.₁ 180–190°). In dem flüssigen Vorlauf scheiden sich 1.2 g *Bicyclo-[2.2.2]-octan-dion-(2.3) (XXI)* ab, die durch IR-Spektrum, Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert werden⁸⁾.

Das *Bicyclo-[2.2.3]-nonan-trion-(2.3.4) (XXII)* stellt mit einer Ausbeute von 10 g Rohprodukt (27% d. Th.) die Hauptmenge des Destillationsproduktes dar. Es ist eine rote Substanz, die sich aus Benzol umkristallisieren läßt und durch Sublimation bei 1 Torr über Diphosphorperoxyd analysenrein erhalten wird. Die blauroten Kristalle schmelzen bei 198–199°.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.29, 65.13 H 5.97, 6.11

Das *Hydrat* des Triketons XXII erhält man in farblosen Kristallen, indem man das frisch sublimierte Triketon fein mörsert und 48 Std. bei 20° in einer mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre stehen läßt. Erwärmt man das Hydrat langsam, so beginnt bei 80–85° die Rotfärbung, und es schmilzt bei 97–100° zu einer roten Flüssigkeit.

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 59.04, 58.96 H 6.67, 6.48

Das *Chinoxalin* aus XXII schmilzt bei 124° (aus Essigester/Ligroin).

$C_{15}H_{14}N_2O$ (238.3) Ber. C 75.60 H 5.92 Gef. C 75.61, 75.40 H 6.06, 6.01

Die bei der *Oxydation des Triketons XXII* mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig in 53-proz. Ausb. erhaltene Säure vom Schmp. 166° (aus Essigester/Ligroin) erweist sich durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit einem authent. Präparat⁸⁾ der *cis-Hexahydro-terephthalsäure (XIX)*^{4,9)}.

$C_8H_{14}O_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.88, 55.91 H 6.99, 7.11