

*EA II (Bis-azophenol)*: 108 mg *EA II (Dihydrasid)* wurden in 1 ccm 80-proz. Methanol unter Zusatz von 0.1 ccm 36-proz. Salzsäure gelöst und unter Kühlen zu einer Lösung von 43 mg *p-Benzochinon* in 1 ccm 80-proz. Methanol gegeben. Es wurde ein gelbbraunes Produkt erhalten. Ausb. 96 mg (66.6% d. Th.). Schmp. 154–156°.

$C_{44}H_{56}N_4O_5$  (720.9) Ber. C 73.30 H 7.83 N 7.77 Gef. C 72.24 H 8.06 N 6.29

*EA III (Bis-azophenol)*: 108 mg *EA III (Dihydrasid)* wurden, wie eben angegeben, mit *p-Benzochinon* umgesetzt. Ausb. 102 mg (70.8% d. Th.). Schmp. 134–140°.

$C_{44}H_{56}N_4O_5$  (720.9) Ber. C 73.30 H 7.83 N 7.77 Gef. C 73.85 H 8.59 N 6.80

KURT ALDER†, HANS-JOACHIM ACHE und FRANZ HEINZ FLOCK

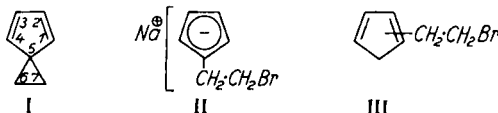
### Über einige Versuche mit Spiro-[2.4]-heptadien-(1.3)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 8. April 1960)

Die Synthese des Spiro-[2.4]-heptadiens-(1.3) (I) aus Cyclopentadien-natrium und Äthylenbromid nach R. JA. LEWINA wird wesentlich verbessert und auf Alkylcyclopentadiene übertragen. Die Spaltung des dreigliedrigen Ringes im Spiro-Dien I mit Natrium führt zum 1- und 2-Äthyl-cyclopentadien. Die Dien-Synthese von I mit Maleinsäureanhydrid nimmt sterisch den normalen Verlauf und führt zum *endo*-konfigurierten Addukt. — Die einfachsten Vertreter des 7.7-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-Systems, die strukturell dem Apocampher nahestehen, sind über die Addukte von I an Vinylacetat und Dibromäthylen zugänglich.

Vor einiger Zeit fanden R. JA. LEWINA, N. N. MESENZOWA und O. W. LEBEDEV<sup>1)</sup>, daß bei der Einwirkung von einem Mol. Äthylenbromid auf das Umsetzungsprodukt von zwei Atomen Natrium und einem Mol. Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak das Spiro-Dien I in einer Ausbeute von etwa 25% erhalten wird. Als Zwischenprodukt nehmen sie ein [ $\beta$ -Brom-äthyl]-cyclopentadienyl-natrium (II) an, das durch intramolekulare Abspaltung von Natriumbromid den dreigliedrigen Ring ausbildet.



Wir beobachteten, daß sich die Ausbeute an Kohlenwasserstoff I auf etwa das Dreifache steigern läßt, wenn man 1 Mol. Äthylenbromid mit einem Mol. Cyclopentadien-natrium<sup>2,3)</sup> in flüssigem Ammoniak umsetzt. Offenbar beruht die zweite

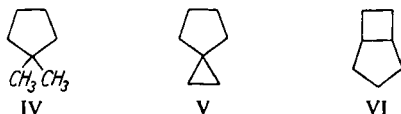
1) J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1097 [1955]; C. **1956**, 7215.

2) W. HÜCKEL und G. SCHWEN, Chem. Ber. **89**, 150 [1956].

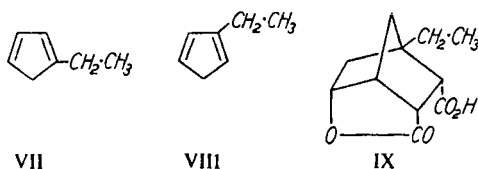
3) K. ZIEGLER, Chem. Ber. **89**, 434 [1956].

Stufe allein auf der Abspaltung von Bromwasserstoff aus einem zunächst gebildeten [ $\beta$ -Brom-äthyl]-cyclopentadien (III) durch das basische Lösungsmittel. Dabei muß der zweite Reaktionsschritt wesentlich langsamer ablaufen als der erste, denn andernfalls würde das entstehende Ammoniumbromid noch vorhandenes Cyclopentadien-natrium zersetzen und eine Ausbeute von etwa 80% an I wäre nicht zu erreichen.

Die Struktur des Diens I konnte schon von R. JA. LEWINA, N. N. MESENZOWA und JE. G. TRESCHTSCHOWA<sup>4)</sup> geklärt werden, da die durchgreifende Hydrierung glatt zum 1.1-Dimethyl-cyclopentan (IV) führt. Ferner kann durch schonende Wasserstoffaddition der gesättigte Kohlenwasserstoff V erhalten werden, in dem das Spiransystem intakt geblieben ist, denn im IR-Spektrum ist die charakteristische C—H-Valenzschwingung des Dreiringes bei 3090/cm deutlich zu beobachten. Nicht identisch ist die Verbindung V mit dem nach A. T. BLOMQUIST und J. KWIATEK<sup>5)</sup> dargestellten Bicyclo-[0.2.3]-heptan (VI). Die nach unseren bisherigen Erfahrungen mit substituierten Cyclopentadienen wahrscheinlichere anellierte Form scheidet für den Kohlenwasserstoff I also aus.



Eine Möglichkeit zur reduktiven Öffnung des Dreiringes in I unter Erhalt des Dien-Systems fanden wir bei der Behandlung des Spirans I mit zwei Atomen Natrium in flüssigem Ammoniak. Die dabei entstehende Natriumverbindung geht bei der Hydrolyse in ein Gemisch von etwa gleichen Teilen 1- und 2-Äthyl-cyclopentadien (VII und VIII) über, das IR-spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden konnte. VII kann außerdem noch durch Addition des Gemisches an Maleinsäureanhydrid und Lactonisierung des Adduktes mit verd. Schwefelsäure als die bekannte<sup>6)</sup> gut kristallisierende Lactonsäure IX gefaßt werden.



Diese Spaltung des Cyclopropanringes stellt formal eine gewisse Analogie dar zu der von W. SCHLENK und E. D. BERGMANN<sup>7)</sup> beschriebenen Addition von Natrium an Fulvene, die über Dinatrium-Verbindungen zu substituierten Cyclopentadienen führt.

Allerdings glauben wir nicht, daß auch in unserem Falle als Zwischenstufe eine Dinatrium-Verbindung durch Addition von zwei Atomen Natrium an den Dreiring entsteht. Wir nehmen

<sup>4)</sup> Ber. Akad. Wiss. UdSSR **104**, 549 [1955]; C. **1956**, 11 694; s. auch B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 646.

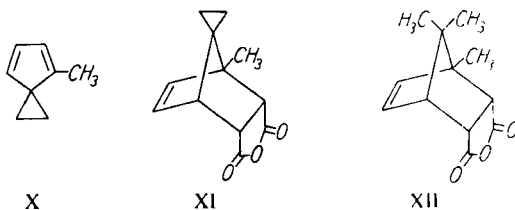
<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **73**, 2098 [1951].

<sup>6)</sup> Dissertat. A. HAUSWEILER, Univ. Köln 1955, S. 26.

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **463**, 1 [1930].

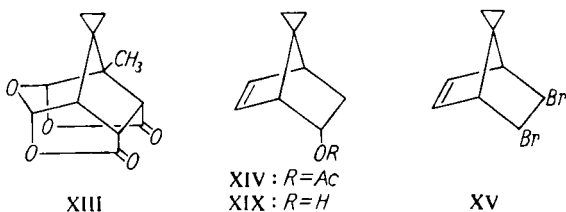
vielmehr an, daß der Angriff des ersten Natriumatoms an einer Doppelbindung erfolgt und daß sich dann unter Beteiligung eines Elektrons einer C—C-Bindung des Dreiringes das 6- $\pi$ -Elektronen-System ausbildet. Die dabei entstehende freie Valenz wird entweder durch ein Natrium- oder direkt durch ein Wasserstoffatom abgesättigt. In beiden Fällen wird schließlich neben dem Äthyl-cyclopentadien-natrium Natriumamid entstehen, im ersten Fall durch Solvolyse, im zweiten durch Addition des Amid-Radikals an ein Natriumatom. Eine Reduktion des Spiro-Diens I zu einem Cyclopenten-Derivat<sup>3)</sup> tritt bei der beschriebenen Reaktion nicht ein.

Durch successive Einwirkung von Alkylhalogenid und Äthylenbromid auf Cyclopentadien-natrium in flüssigem Ammoniak sind auch substituierte Spiro-[2.4]-heptadiene-(1.3) bequem zugänglich. Von ihnen haben wir das 1-Methyl-spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (X) in die Untersuchung mit einbezogen. Der Kohlenwasserstoff addiert lebhaft Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Adduktes XI, das in vorzüglicher Ausbeute erhalten wird.



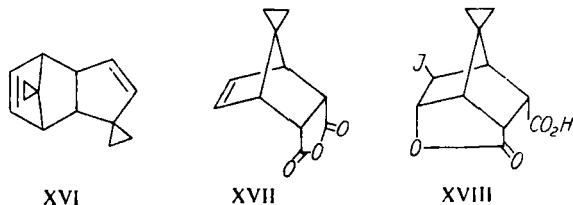
Sterisch verläuft diese Reaktion normal, sie führt also zum *endo*-konfigurierten Addukt, da dieses in bekannter Weise beim Abbau seiner Doppelbindung mit Ozon einen O<sub>5</sub>-Körper (XIII) ergibt. Für die 1-Stellung der Methylgruppe im spirocyclischen Kohlenwasserstoff X machen wir neben unseren allgemein bei der Alkylierung von Cyclopentadienen gemachten Erfahrungen hier ein spektroskopisches Argument geltend, nämlich die große Ähnlichkeit der IR-Spektren des Maleinsäureanhydrid-Adduktes XI unseres hier zur Diskussion stehenden Kohlenwasserstoffs einerseits mit demjenigen des 1.5.5-Trimethyl-cyclopentadiens (XII) andererseits.

Der Dien-Charakter des Spiro-heptadiens I gleicht weitgehend dem des Cyclopentadiens. Beide Kohlenwasserstoffe ergeben unter ähnlichen Bedingungen auch mit weniger aktiven Philodienen, wie Vinylacetat und Dibromäthylen, vergleichbare Ausbeuten an Addukten (XIV, XV). Die Dimerisationstendenz von I ist dagegen

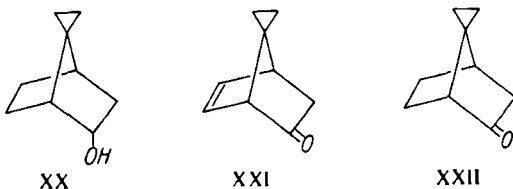


im Vergleich zu derjenigen des Cyclopentadiens wesentlich geringer ausgeprägt. Zur präparativen Darstellung des Dimeren XVI ist längeres Erhitzen des Spiro-Diens I erforderlich. Die Substitution in der Methylengruppe mindert offenbar die philodienen Eigenschaften des Cyclopentadiens.

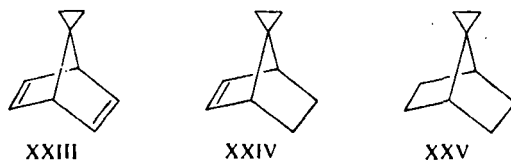
Wie schon LEWINA und Mitarbb.<sup>1)</sup> angeben, addiert das Spiro-heptadien I Maleinsäureanhydrid sehr glatt und mit guten Ausbeuten unter Bildung eines wohldefinierten Adduktes XVII. Wir haben uns auch hier vergewissert, daß eine *endo*-Addition vorliegt, einmal durch Überführung von XVII in den entsprechenden O<sub>5</sub>-Körper (entspr. XIII, H statt CH<sub>3</sub>), zum anderen durch die Darstellung eines Jodlactons (XVIII) bei der Behandlung des Natriumsalzes von XVII mit Jod in neutraler Lösung.



Die Addukte XIV und XV aus Spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (I) und Vinylacetat bzw. Dibromäthylen gestatten die Darstellung der einfachsten Vertreter der vom Ring-system des 7.7-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptans abgeleiteten Verbindungen (XXIII bis XXV), der Alkohole XIX und XX sowie der zugehörigen Ketone XXI und XXII.



Die Kohlenwasserstoffe dieses Typus, das 7.7-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptadien (XXIII) sowie sein partielles (XXIV) und totales Hydrierungsprodukt (XXV) sind in bekannter Weise aus dem Addukt XV von Dibromäthylen an Spiro-[2.4]-heptadien zu erhalten.

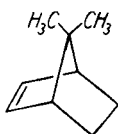


Die neuen spirocyclischen Verbindungen stehen morphologisch dem System des Apo-bornylens (XXVI) nahe. Diese Verwandtschaft regt manche Fragestellung an. Auf eine von ihnen sei hier näher eingegangen:

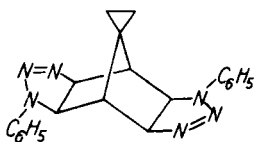
Wie schon seit längerem bekannt<sup>8)</sup>, sind Doppelbindungen im System des Bicyclo-[1.2.2]-heptens durch ungewöhnlich stark ausgeprägtes Additionsvermögen gegenüber Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure und des Diazomethans ausgezeichnet. Diese Eigenart ist seither an einem großen Tatsachenmaterial hauptsächlich

<sup>8)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 [1931]; **501**, 1 [1933]; **515**, 165 [1935]; **515**, 185 [1935].

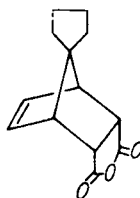
mit Phenylazid geprüft und bestätigt worden. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bilden die Verbindungstypen mit geminaler Dimethyl-Gruppierung in der Brücke (z. B. XXVI).



XXVI



XXVII



XXVIII

Die Sonderstellung ist auf die Behinderung der aus *exo*-Richtung erfolgenden Addition durch das darüberliegende Methyl zurückzuführen. Aus dieser Sicht ist die Frage nach dem Verhalten der Doppelbindung im System XXIV gegenüber Phenylazid von besonderem Interesse. Wir haben deshalb die in dieser Untersuchung beschriebenen ungesättigten Verbindungen XIV, XVI, XVII, XIX, XXIII und XXIV mit Phenylazid umgesetzt und gefunden, daß sie sich ausnahmslos normal verhalten, d. h. das Reagenz glatt unter Hydrotriazol-Bildung addieren, im Falle von XXIII bezeichnenderweise zweimal (XXVII)<sup>9)</sup>.

Dieser überraschende Unterschied im Verhalten der Systeme XXIV und XXVI zeigt, daß die sterische Behinderung der *exo*-Addition durch die Verminderung des Winkels zwischen den beiden geminalen C-Atomen von etwa 108° bei XXVI auf etwa 60° bei XXIV praktisch aufgehoben wird. Ein bloßer Ersatz der frei drehbaren Methylgruppe durch eine starr eingebaute Methylengruppe unter Beibehaltung des Valenzwinkels am tertiären C-Atom vermindert dagegen nicht die sterische Hinderung der *exo*-Addition, denn wir haben vergeblich versucht, bei Vertretern des ebenfalls von R. JA. LEWINA zuerst synthetisierten 7.7-Tetramethylen-bicyclo-[1.2.2]-hepten-Systems (z. B. XXVIII) Phenylazid-Addukte zu erhalten.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (I)*: Zu einer Lösung von 11.5 g Natrium (0.5 g-Atom) in 400 ccm flüssigem Ammoniak wird bei -70° bis zur Entfärbung monomeres *Cyclopentadien* gegeben (etwa 44 g = 0.66 Mol). Dann läßt man unter Rühren ebenfalls bei -70° 94 g (0.5 Mol) *Äthylbromid* zutropfen und turbinert anschließend noch 6 Stdn. Das Ammoniak wird nun zum größten Teil verdampft und der Rückstand mit 200 ccm Äther und 50 ccm Wasser durchgeschüttelt. Die äther. Schicht wird abgetrennt, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Hauptmenge siedet bei 57°/100 Torr (Lit.<sup>1)</sup>: 57°/100 Torr) und besteht aus reinem *Spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (I)*. Ausb. 35 g (75% d. Th.).

*Hydrierung von I zum Spiro-[2.4]-heptan (V)*: 10 g I werden in Äther gelöst und mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur und Normaldruck in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff

<sup>9)</sup> Die Orientierung der Phenylreste wurde willkürlich angenommen.

wird das Filtrat vom Katalysator mit Kaliumpermanganatlösung durchgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers siedet der Rückstand, das *Spiro-[2.4]-heptan* (V), bei 98°/760 Torr (Lit.<sup>4</sup>): 98°/760 Torr). Ausb. 8 g (80% d. Th.).

*Spaltung des Dreirings in I durch Natrium*: 23 g (1 g-Atom) *Natrium* in 800 ccm flüssigem Ammoniak werden mit 46 g (0.5 Mol) *I* umgesetzt. Dabei verschwindet die blaue Farbe der Lösung. Die entstandene Natriumverbindung des Äthylcyclopentadiens wird durch vorsichtige Zugabe von 200 ccm Wasser hydrolysiert, die Hauptmenge des Ammoniaks verdampft und der Rückstand wie oben ausgeäthert. Nach Vertreiben des Äthers siedet das entstandene Gemisch von *1- und 2-Äthyl-cyclopentadien* (VII und VIII) bei 28–30°/40 Torr.

*Addition von Maleinsäureanhydrid an VII und VIII; Lactonsäure IX*: Das Gemisch der beiden Diene reagiert glatt mit Maleinsäureanhydrid zu einem öligen Addukt-Gemisch, das beim Schütteln mit 60-proz. Schwefelsäure die *Lactonsäure IX* in kristalliner Form abscheidet. Schmp. 203° (aus Wasser). Der Misch-Schmp. mit einem Präparat anderer Herkunft<sup>6</sup>) zeigt keine Depression.

*1-Methyl-spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (X)*: Wie oben beschrieben, wird eine Lösung von 1.5 Mol *Cyclopentadien-natrium* in 1.5 l flüssigem Ammoniak bereitet. Dazu läßt man im Verlaufe von 1 Stde. 213 g (1.5 Mol) *Methyljodid* fließen und rührt anschließend noch 6 Stdn. In dieses Reaktionsgemisch wird bis zur bleibenden Blaufärbung metallisches Natrium eingetragen (etwa 23 g, 1 g-Atom). Die so dargestellte Lösung von Methyl-cyclopentadien-natrium wird nun mit 188 g (1 Mol) *Äthylbromid* umgesetzt und weitere 12 Stdn. turbinert. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird, wie oben bei *I* beschrieben, aufgearbeitet. Das *1-Methyl-spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (X)* siedet bei 50°/30 Torr und wird in einer Ausb. von 55% d. Th. (60 g) erhalten.

*Addukt XI von X an Maleinsäureanhydrid*: 10 g des *Spirodiens X* werden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 9 g *Maleinsäureanhydrid* in 80 ccm Äther gegeben. Nach kurzer Zeit kristallisiert das *Addukt XI* aus. Schmp. 94° (aus Essigester). Ausb. 16 g (80% d. Th.).

$C_{12}H_{12}O_3$  (204.2) Ber. C 70.57 H 5.93 Gef. C 70.39, 70.46 H 6.06, 6.07

„*O<sub>5</sub>-Körper*“ *XIII* aus *Addukt XI*: 2 g des *Adduktes XI* werden in Essigester bei 0° ozonisiert und die Lösung des Ozonids anschließend mit Raney-Nickel unter Normalbedingungen hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Essigesters kristallisiert bei Zugabe von verd. Salzsäure der „*O<sub>5</sub>-Körper*“ *XIII* aus. Schmp. 208°, Ausb. 50% d. Th.

$C_{12}H_{12}O_5$  (236.2) Ber. C 61.01 H 5.12 Gef. C 61.03, 60.93 H 5.10, 5.22

*Dimeres Spiro-[2.4]-heptadien-(1.3) (XVI)*: Durch zweitägiges Erhitzen des *Spiro-Diens I* auf 70–80° entsteht die dimere Form, Sdp.<sub>0.04</sub> 51°.

*Dihydrotriazol aus dem Dimeren XVI*: Das Dimere wird mit der berechneten Menge *Phenylazid* versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur kristallisiert das *Dihydrotriazol* aus. Schmp. 192° (aus viel Aceton).

$C_{20}H_{21}N_3$  (303.4) Ber. C 79.17 H 6.98 N 13.85  
Gef. C 79.10, 79.31 H 7.21, 7.26 N 14.03, 14.07

*Addukt XVII von I an Maleinsäureanhydrid*: Einer gesättigten Lösung von 9 g *Maleinsäureanhydrid* in Äther läßt man unter Eiskühlung 10 g des *Spiro-Diens I* zutropfen. Nach kurzer Zeit kristallisiert das *Addukt XVII* aus. Schmp. 98° (aus Essigester) (Lit.<sup>1</sup>): 98°). Ausb. 18 g (90% d. Th.).

$C_{11}H_{10}O_3$  (190.2) Ber. C 69.47 H 5.30 Gef. C 69.55, 69.61 H 5.43, 5.44

Der „*O<sub>5</sub>-Körper*“ (entspr. *XIII*, H statt *CH<sub>3</sub>*) aus *Addukt XVII* wird, wie oben beim *Addukt XI* beschrieben, erhalten. Schmp. 240° (Aceton). Ausb. 50% d. Th.

$C_{11}H_{10}O_5$  (222.2) Ber. C 59.46 H 4.54 Gef. C 59.36, 59.18 H 4.69, 4.77

*Jodlacton XVIII aus Addukt XVII*: 5 g des *Adduktes XVII* werden in der berechneten Menge verd. Natronlauge gelöst. Dann gibt man bis zur bleibenden Braunfärbung *Jod/Jodkalium*-Lösung zu. Nach 24 Stdn. wird überschüss. Jod mit Natriumthiosulfat entfernt und angesäuert. Das *Jodlacton XVIII* fällt dabei kristallin aus. Schmp. 190° (aus Essigester/Ligroin). Ausb. 7 g (85% d. Th.).

$C_{11}H_{11}JO_4$  (334.1) Ber. C 39.54 H 3.32 Gef. C 39.43, 39.65 H 3.47, 3.49

*Dihydrotriazol aus Addukt XVII*: Die äquimolare Lösung *XVII* und *Phenylazid* in wenig Essigester scheidet nach 2 Tagen das *Hydrotriazol* kristallin ab. Schmp. 202° (Zers.) (aus Essigester).

$C_{17}H_{15}N_3O_3$  (309.1) Ber. C 66.01 H 4.89 N 13.58  
Gef. C 65.89, 65.61 H 4.99, 5.12 N 13.81

*Addukt XIV von Vinylacetat an I*: 25 g *I* werden mit 30 g *Vinylacetat* im Bombenrohr ca. 15 Stdn. lang auf 170° erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt fraktioniert. Das *Addukt XIV* siedet bei 94°/11 Torr. Ausb. 30 g (60% d. Th.).

*Dihydrotriazol aus dem Vinylacetat-Addukt XIV*: Eine äquimolare Mischung von *XIV* mit *Phenylazid* kristallisiert nach zweitägigem Stehenlassen durch. Schmp. des *Hydrotriazols* 147° (aus Aceton). Ausb. 90% d. Th.

$C_{17}H_{19}N_3O_2$  (297.3) Ber. C 68.64 H 6.44 N 14.15  
Gef. C 68.43, 69.39 H 6.66, 6.76 N 14.38, 14.45

*Ungesättigter Alkohol XIX*: 30 g des *Adduktes XIV* werden mit 100 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge vermischt und über Nacht stehengelassen. Dann wird das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat wird fraktioniert. Sdp. des *Alkohols XIX* 97°/13 Torr. Ausb. 17 g (70% d. Th.).

*Dihydrotriazol aus XIX*: Darstellung wie oben beschrieben. Schmp. 157° (aus Essigester).

$C_{15}H_{17}N_3O$  (255.3) Ber. C 70.56 H 6.71 Gef. C 70.54, 70.45 H 6.79, 6.74

*Ungesättigtes Keton XXI*: Der Lösung von 10 g des *Alkohols XIX* in Äther läßt man unter Eiskühlung eine schwach schwefelsaure Lösung der berechneten Menge Chromtrioxyd in Wasser zutropfen. Es wird dann noch mehrere Stunden gerührt, bis Grünfärbung der Lösung die Beendigung der Reaktion anzeigt. Die äther. Schicht wird abgetrennt, mit verd. Natriumcarbonatlösung gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Sdp. des *Ketons XXI* 85°/13 Torr. Ausb. 5 g (50% d. Th.).

*Semicarbazon*: Schmp. 195° (aus Methanol).

$C_{10}H_{13}N_3O$  (191.2) Ber. C 62.80 H 6.85 N 21.98  
Gef. C 62.51, 62.31 H 7.00, 7.01 N 22.50, 22.66

*Hydrierung des Vinylacetat-Adduktes XIV*: Das *Dihydro-Addukt* erhält man durch katalyt. Hydrierung von *XIV* mit Raney-Nickel in Eisessig unter Normalbedingungen. Sdp. 133° 99°. Ausb. 90% d. Th.

$C_{11}H_{16}O_2$  (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.35, 73.58 H 8.99, 9.18

*Der gesättigte Alkohol XX* wird, wie oben bei *XIX* beschrieben, erhalten. Schmp. 112° (aus Petroläther). Ausb. 90% d. Th.

$C_9H_{14}O$  (138.3) Ber. C 78.20 H 10.21 Gef. C 78.32, 78.55 H 10.28, 10.34

*Gesättigtes Keton XXII*: Die Darstellung erfolgt analog der Darstellung von *XXI*. Sdp. 15 92---95°, Schmp. 64°; Ausb. 60% d. Th.

*Semicarbazon*: Schmp. 171° (aus Methanol).

$C_{10}H_{15}N_3O$  (193.2) Ber. C 62.15 H 7.81 N 21.75  
Gef. C 61.66, 61.52 H 7.82, 7.81 N 22.29, 22.31

*Addukt XV von Dibromäthylen an I*: 25 g *I* werden mit 55 g *Dibromäthylen* im Bombenrohr 15 Stdn. lang auf 180° erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgut fraktioniert. Man erhält 2 Fraktionen vom Sdp.<sub>0.1</sub> 90–100° und 100–110°. Es sind offenbar 2 isomere Addukte zu etwa gleichen Teilen entstanden. Gesamtausb. an Addukt-Gemisch XV 25 g (38% d. Th.). Etwa 50% des eingesetzten Diens *I* konnten zurückerhalten werden. Die höhersiedende Fraktion von XV erstarrt nach kurzem Stehenlassen zu Kristallen vom Schmp. 75° (aus Essigester).

$C_9H_{10}Br_2$  (278.0) Ber. C 38.88 H 3.63 Gef. C 38.88, 38.65 H 3.59, 3.66

*7.7-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptadien-(2.5) (XXIII)*: 10 g des kristallinen Adduktes von *Dibromäthylen* an *I* werden in 50 ccm Methanol mit einem Überschub an Zinkstaub mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wird ausgeäthert, die äther. Schicht abgetrennt und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers siedet der Rückstand bei 37°/20 Torr. Ausb. 2.5 g (55% d. Th.).

*Phenylazid-Addukt XXVII aus XXIII*: Der Kohlenwasserstoff *XXIII* ergibt mit einem Überschub *Phenylazid* nach zweitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ein 2:1-Addukt mit dem Schmp. 220° (Zers.), Ausb. etwa 70% d. Th.

$C_{21}H_{20}N_6$  (356.4) Ber. C 70.75 H 5.68 N 23.57  
Gef. C 70.67, 70.55 H 5.80, 5.88 N 23.72, 23.81

*7.7-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan (XXV)*: 4 g *XXIII* werden in Äther mit Raney-Nickel unter Normalbedingungen katalyt. hydriert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein wachsartiger Rückstand, der, i. Vak. sublimiert, den Schmp. 44° zeigt. Sdp.<sub>0.60</sub> 137°. Ausb. 3.5 g (80% d. Th.).

$C_9H_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.45 Gef. C 88.10, 87.90 H 11.60, 11.73

*Hydrierung des Dibromäthylen-Adduktes XV*: 15 g des kristallinen Adduktes *XV* vom Schmp. 75° werden mit Raney-Nickel in Essigester katalyt. hydriert. Das Dihydro-Addukt zeigt nach Abdampfen des Essigesters den Schmp. 76° (aus Essigester). Ausb. 14 g (95% d. Th.).

*7.7-Dimethylen-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (XXIV)*: Die Darstellung erfolgt, wie bei *XXIII* beschrieben, aus dem vorstehenden Dihydro-Addukt. Sdp.<sub>0.60</sub> 63°. Ausb. 70% d. Th.

*Dihydrotriazol aus XXIV*: Darstellung wie bei *XXVII* beschrieben. Schmp. 127° (aus Essigester).

$C_{15}H_{17}N_3$  (239.3) Ber. C 75.28 H 7.16 N 17.56  
Gef. C 75.47, 75.54 H 7.26, 7.37 N 17.49, 17.28