

KURT ALDER † und HANS-JOACHIM ACHE

Über die Darstellung von Santen und anderen substituierten Bicyclo-[1.2.2]-heptenen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 31. Juli 1961)

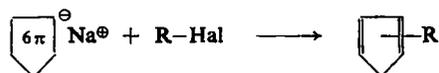
Die Addition substituierter Cyclopentadiene an Äthylen führt zu einer Reihe alkylsubstituierter Bicyclo-[1.2.2]-heptene, deren wichtigster Vertreter das Santen ist.

Die vorliegende Arbeit knüpft an Versuche von KURT ALDER und Mitarbb.¹⁾ an, durch Dien-Synthese aus Cyclopentadien und Philodienen wie Vinylacetat, Vinylchlorid und Allylalkohol Verbindungen der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe zu erhalten. Auf diesem Wege gelang es, wichtige Naturstoffe wie Campher und Santen einfach zugänglich zu machen.

Während bei diesen Untersuchungen im wesentlichen die Philodienkomponente variiert wurde, versuchten wir, durch Dien-Synthese substituierter Cyclopentadiene an Äthylen alkylsubstituierte Bicyclo-[1.2.2]-heptene zu erhalten. Dabei ließ sich zeigen, daß die Alkylsubstituenten überwiegend an die C-Atome der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung gebunden sind, wodurch teilweise in der Natur vorkommende Verbindungen wie das Santen entstehen.

Selbstverständlich sind daraus durch Hydrierung auch die zugehörigen Bicyclo-[1.2.2]-heptane leicht zugänglich geworden.

Voraussetzung für diese Synthesen waren Methoden zur Darstellung substituierter Cyclopentadiene. Neben bekannten Verfahren²⁻⁶⁾ wurde ein weiteres ausgearbeitet, das die einfache Darstellung größerer Mengen durch Umsetzung von Cyclopentadienyl-natrium⁷⁻⁸⁾ mit Alkylhalogeniden in flüssigem Ammoniak gestattet. Es wurde bereits mit Erfolg bei der Darstellung der Spiroverbindungen des Cyclopentadiens angewendet⁹⁻¹⁰⁾.



¹⁾ K. ALDER, Handb. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2/II, S. 3097, Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1933; K. ALDER und E. WINDEMUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1939 [1938]; K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. 543, 1 [1940]; O. DIELS und K. ALDER, ebenda 486, 202 [1931]; K. ALDER, W. ROTH und A. GRELL, Chem. Ber. 88, 407 [1955]; K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 485, 219 [1931].

²⁾ V. GRIGNARD und CH. COURTOT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 1763 [1914]; C. 1914 II, 397.

³⁾ E. D. BERGMANN und Mitarbb., Bull. Soc. chim. France 1951, 661.

⁴⁾ D. LAVIE, Bull. Research Council Israel 1, 135 [1951]; C. A. 46, 10138 [1952].

⁵⁾ D. LAVIE und E. D. BERGMANN, Bull. Soc. chim. France 1951, 250.

⁶⁾ A. HAUSWEILER, Dissertat. Univ. Köln 1955.

⁷⁾ W. HÜCKEL und G. SCHWEN, Chem. Ber. 89, 150 [1956].

⁸⁾ K. ZIEGLER, H. FROITZHEIM-KÜHLHORN und K. HAFNER, Chem. Ber. 89, 434 [1956].

⁹⁾ K. ALDER, H. J. ACHE und F. H. FLOCK, Chem. Ber. 93, 1888 [1960].

¹⁰⁾ R. Y. LEVINA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 104, 549 [1955].

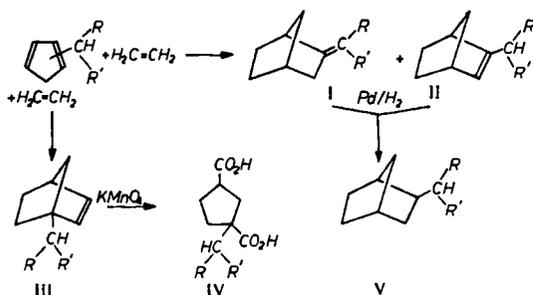
Die monosubstituierten Produkte wurden als in 1- oder 2-Stellung substituierte Cyclopentadiene — zu etwa gleichen Teilen — identifiziert⁶⁾. Nochmalige Umsetzung mit Natrium und Alkylhalogenid führt zu di- und tri-substituierten Cyclopentadienen.

An diese substituierten Cyclopentadiene wurde unter verschiedenen Bedingungen Äthylen addiert. Dabei zeigte sich, daß erst oberhalb von 100° nennenswerte Addition eintritt. Als optimale Bedingungen wurden 250° bei maximalem Äthylen-Druck von 150–200 at ermittelt (Reaktionsdauer etwa 1 Stde.).

Bei der Addition eines Gemisches aus gleichen Teilen 1- und 2-alkylsubstituiertem Cyclopentadien an Äthylen wurden aus dem erhaltenen Additionsprodukt überraschenderweise *drei Isomere* isoliert. Die spektroskopische Untersuchung ließ erkennen, daß nur zwei davon eine Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung enthalten, also als „normale“ Addukte anzusprechen sind. Das dritte „anomale“ Additionsprodukt trat mit zunehmender Reaktionsdauer und Temperatur in steigendem Maße auf. Es entsteht auch durch Umlagerung aus den „normalen“ Produkten¹¹⁾. Ob dieses „anomale“ Addukt aus den beiden Dienkomponenten entstanden ist oder aus einer Sekundärreaktion der „normalen“ Addukte herrührt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.

Die Konstitution I des „anomalen“ Addukts ergab sich durch oxydativen Abbau mit Ozon zu Norcampher und dem entsprechenden Aldehyd bzw. Keton.

Der Konstitutionsbeweis des „normalen“ Addukts III wurde durch oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat zur 1-Methyl- (IV; R = R' = H) bzw. 1-Äthylcyclopentan-dicarbon-säure-(1.3) (IV; R = CH₃, R' = H) geführt. Die Identifizierung der Säuren gelang mit auf anderem Wege dargestellten Vergleichspräparaten¹²⁾. Das IR-Spektrum ließ keine Substitution der Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Doppelbindung erkennen.



Die spektroskopische Untersuchung des zweiten „normalen“ Addukts (II) zeigte dagegen deutlich eine Substitution der gespannten Doppelbindung. Die hydrierten Produkte erwiesen sich identisch mit den durch Hydrierung von Norcamphen (I; R = R' = H) und 2-Äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan (I; R = CH₃, R' = H) erhaltenen 2-Methyl- (V; R = R' = H) und 2-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanen (V; R = CH₃, R' = H).

11) K. ALDER † und H. J. ACHE, Chem. Ber. **95**, 511 [1962], nachstehend.

12) S. BECKMANN und R. SCHABER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 154 [1954].

Damit ist den beiden „normalen“ Addukten die Konstitution II bzw. III zuzuordnen.

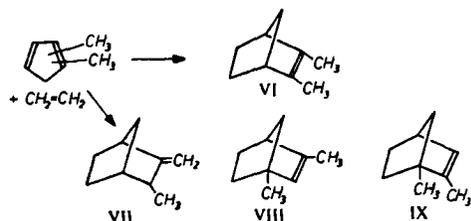
Additionsprodukte von Cyclopentadienen an Äthylen

Dien	Addukt		
Methyl-cyclopentadien	1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)	III	(R = R' = H)
	2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)	II	
	Norcamphen	I	
Äthyl-cyclopentadien	1-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)	III	(R = CH ₃ , R' = H)
	2-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)	II	
	2-Äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan	I	
Isopropyl-cyclopentadien	1-Isopropyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)	III	(R = R' = CH ₃)
	2-Isopropyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)	II	
	2-Isopropyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan	I	

Die quantitative Untersuchung der Addukte ergab, daß die Gesamtausbeute und der Anteil der Isomeren sowohl bei monomerem als auch bei dimerem Ausgangsmaterial gleich und unabhängig waren von der Zusammensetzung des Gemisches der eingesetzten substituierten Cyclopentadiene, das aus wechselnden Mengen 1- und 2-substituierter Diene oder auch aus reinem 1-substituiertem Dien bestand. Ebenfalls unbeeinflusst blieb der mit zunehmender Reaktionsdauer immer größer werdende Anteil des Addukts I. Das Verhältnis von II zu III blieb konstant und betrug bei einer Reaktionstemperatur von 250° 30% 1-subst. Addukt III und 70% 2-subst. Addukt II.

Die Addition von disubstituierten Cyclopentadienen an Äthylen verläuft unter den gleichen Bedingungen wie bei den monosubstituierten. Addiert man Dimethyl-cyclopentadien an Äthylen, so erhält man ein Isomerengemisch, das zu etwa 50% aus Santen (VI) besteht. Damit konnte dieser bisher nur schwer zugängliche Kohlenwasserstoff¹³⁾ erstmals in einem zweistufigen Verfahren in größerem Umfange dargestellt werden.

Neben Santen (VI) entstehen noch drei weitere Kohlenwasserstoffe. Auf Grund der IR-Spektren handelt es sich um Methyl-norcamphen (VII) und die Isomeren VIII



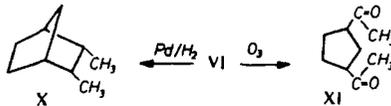
und IX. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Erfahrungen, die bei den Maleinsäureanhydrid-Addukten von disubstituierten Cyclopentadienen gemacht wurden¹⁴⁾.

¹³⁾ Literaturzusammenstellung über Santensynthese: Elseviers Enzyklopaedie of Organic Chemistry, Vol. 12 A, Series III S. 540, Elseviers Publishing Company, New York-Amsterdam 1948.

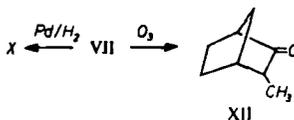
¹⁴⁾ K. ALDER und A. HAUSWEILER, unveröffentl. Beobachtungen.

Santen wurde charakterisiert durch:

1. Darstellung seines Dihydrotriazols¹⁾,
2. Ozonabbau zum „Santendiketon“ (XI) und Bildung des Disemicarbazons¹⁵⁾,
3. Hydrierung zum *endo-cis*-Dihydrosanten (X)¹⁾,
4. durch sein IR-Spektrum.



Methyl-norcamphen (VII), das zusammen mit den beiden Isomeren (VIII und IX) in geringer Menge neben Santen auftritt, erwies sich als identisch mit dem durch thermische Umwandlung des Santens erhaltenen Produkt¹¹⁾. Die Konstitution als *endo*-2-Methyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan wurde durch Ozonabbau zum *endo*-



3-Methyl-norcampher (*endo*-Apocamphenilon) (XII)^{1,16)} und Hydrierung zum *endo-cis*-Dihydrosanten¹⁾ (X) festgelegt. Die direkte Dien-Synthese von substituierten Cyclopentadienen an Äthylen öffnet somit einen bequemen Zugang zu einer Stoffklasse, der eine Reihe bekannter Naturstoffe angehören.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung monosubstituierter Cyclopentadiene: 23 g (1 Mol) Natrium werden in 1 l flüssigem Ammoniak gelöst. Darauf werden 99 g (3/2 Mol) monomeres Cyclopentadien tropfenweise bei -78° bis zur Entfärbung der blauen Lösung zugegeben, anschließend läßt man 1 Mol Alkylbromid zutropfen und rührt noch 2 Stdn. bis zur Beendigung der Reaktion. Das Ammoniak wird zum größten Teil abgedampft. Es werden 300 ccm Äther und 150 ccm Wasser hinzugefügt und solange gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Ätherschicht wird abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert destilliert.

Alkylbromid	Dien	Sdp./Torr	Ausbeute % d. Th.
Methylbromid	Methyl-cyclopentadien	64°/760	85
Äthylbromid	Äthyl-cyclopentadien	45°/80	80
Isopropylbromid	Isopropyl-cyclopentadien	41°/50	80
tert.-Butylbromid	tert.-Butyl-cyclopentadien	33°/12	50
Äthylenbromid	Spiro-[2.4]-heptadien-(1.3)	57°/100	75

Bestimmung der Anteile von 1- bzw. 2-substituiertem Dien im Gemisch: Das Dien-Gemisch wird in äther. Lösung unter Kühlung mit der berechneten Menge Maleinsäure-anhydrid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Äther abgedampft. Die Addukte liegen in ölgiger Form vor. Sie werden deshalb in der fünffachen Menge Wasser unter Zugabe der gleichen Menge Natriumcarbonat unter Erwärmen gelöst, abgekühlt und die Lösung so lange mit verd. Salzsäure versetzt, bis die ersten Anteile eines sauren Natriumsalzes ausfallen. Diese fraktionierte Fällung wird mehrfach wiederholt, bis die Lösung den Neutralpunkt erreicht

¹⁵⁾ F. W. SEMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 4595 [1908].

¹⁶⁾ S. BECKMANN, A. DÜRKOP, R. BAMBERGER und R. MEZGER, Liebigs Ann. Chem. **594**, 199 [1955].

hat. Die gefällten Salze werden in Wasser aufgeschlämmt; man gibt verd. Salzsäure bis zum Neutralpunkt zu, wobei die Adduktsäure des 1-substituierten Produkts ausfällt. Die neutrale Lösung versetzt man weiter mit verd. Salzsäure, worauf sich die freie Säure des 2-substituierten Diens ausscheidet.

<i>Adduktsäure der monosubst. Cyclopentadiene</i>	<i>Schmp.</i>	<i>Adduktsäure der monosubst. Cyclopentadiene</i>	<i>Schmp.</i>
1-Methyl-	132°	1-Isopropyl-	136°
2-Methyl-	150°	2-Isopropyl-	148°
1-Äthyl-	136°	1-tert.-Butyl-	165°
2-Äthyl-	156°	2-tert.-Butyl-	170°

Die quantitative Untersuchung des Anhydrid-Gemisches ergab jeweils etwa 50% 1-subst. und 50% 2-subst. Produkt.

Darstellung disubstituierter Cyclopentadiene: 23 g (1 Mol) Natrium werden in 1 l flüssigem Ammoniak gelöst. Darauf werden 99 g ($\frac{3}{2}$ Mol) monomeres *Cyclopentadien* tropfenweise bei -78° bis zur Entfärbung der blauen Lösung zugegeben. Danach läßt man 1 Mol *Alkylbromid* zutropfen und rührt noch 2 Stdn. bis zur Beendigung der Reaktion. Anschließend werden nochmals 15.5 g ($\frac{2}{3}$ Mol) Natrium stückweise in die Lösung gegeben, bis eine geringe nicht mehr verschwindende Blaufärbung einen Überschuß von Natrium anzeigt. Nun läßt man wiederum $\frac{2}{3}$ Mol Alkylbromid hinzutropfen, rührt 2 Stdn. und dampft das Ammoniak ab. Der Rückstand wird mit 300 ccm Äther und 200 ccm Wasser aufgenommen, die äther. Schicht abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

<i>Dien</i>	<i>Sdp./Torr</i>	<i>Ausbeute % d. Th.</i>
Dimethyl-cyclopentadien	110°/760	90
Diäthyl-cyclopentadien	45°/12	85
Diisopropyl-cyclopentadien	68°/12	85
1-Methyl-spiro-[2.4]-heptadien-(1.3)	50°/30	70

Die Bestimmung der Anteile der einzelnen Isomeren im Dien-Gemisch erfolgt in der gleichen Weise wie bei den monosubstituierten Cyclopentadienen durch fraktionierte Fällung der sauren Natriumsalze.

<i>Adduktsäure der disubst. Cyclopentadiene</i>	<i>Schmp.</i>	<i>% d. Gesamtausbeute</i>
1.3-Diäthyl-	132°	30
2.3-Diäthyl-	157°	40
1.3-Diisopropyl-(endo)	158°	} 60
1.3-Diisopropyl-(exo)	167°	
2.3-Diisopropyl-	162°	5
1.4-Diisopropyl-	169°	5

Addition von Methyl-cyclopentadien an Äthylen: 80 g (1 Mol) Methyl-cyclopentadien werden in einem 1-l-Autoklaven mit Äthylen (max. Druck 200 at) 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Das erhaltene Addukt wird destilliert: Sdp.₇₆₀ 100–125°, Ausb. 85% d. Th.

Die Trennung in die Isomeren (I, II und III) erfolgt durch sorgfältige Destillation über eine Drehbandkolonne. 50 g Isomerengemisch ergaben dabei an reinem Addukt: 4.5 g I, 22.5 g II und 12.5 g III

1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (III; R = R' = H): Sdp.₇₆₀ 105°, n_D^{20} 1.4520.

C₈H₁₂ (108.2) Ber. C 88.81 H 11.19 Gef. C 88.63, 88.58 H 11.30, 11.16

1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan: 5 g III ($R = R' = H$) werden in Essigester mit Pd/C als Katalysator hydriert. Ausb. 90% d. Th., Sdp.₇₆₀ 116°, n_D^{20} 1.4467.

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.71, 86.95 H 12.85, 13.02

Dihydrotriazol von III ($R = R' = H$): Das Addukt III reagiert im Laufe weniger Stunden mit Phenylazid zum *Dihydrotriazol*. Schmp. 108° (aus Cyclohexan). Ausb. 80% d. Th.

$C_{14}H_{17}N_3$ (227.3) Ber. C 73.97 H 7.54 N 18.49
Gef. C 74.05, 74.24 H 7.71, 7.68 N 18.28, 18.11

1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (IV; $R = R' = H$): 10 g *1-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)* (III; $R = R' = H$) werden in 500 ccm Aceton gelöst und tropfenweise unter kräftigem Rühren bei 0° mit der berechneten Menge gesättigter stark alkalischer wäßriger *Kaliumpermanganat*-Lösung versetzt. Man rührt noch einige Stunden weiter, filtriert vom Mangandioxydhydrat ab, extrahiert nochmals mit Wasser, filtriert erneut, dampft die vereinigten Filtrate i. Vak. auf ein kleines Volumen ein und säuert sie unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure an. Die Lösung wird in einem Extraktionsapparat 24 Stdn. lang mit Äther extrahiert, die äther. Lösung über $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abgedampft und die zurückbleibende *1-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)* (IV; $R = R' = H$) aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 99°. Ausb. 70% d. Th.

Mit einem Präparat anderer Herkunft gemischt, tritt keine Schmp.-Depression ein.

$C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 56.28, 56.00 H 7.14, 7.13

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (II; $R = R' = H$): Sdp.₇₆₀ 117°, n_D^{20} 1.4632.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.81 H 11.19 Gef. C 89.08, 88.89 H 10.98, 11.08

2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V; $R = R' = H$): 5 g II ($R = R' = H$) werden in Essigester mit Pd/C als Katalysator hydriert. Ausb. 90% d. Th., Sdp.₇₆₀ 127°, n_D^{20} 1.4540.

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.65, 87.61 H 12.62, 12.74

Dihydrotriazol von II ($R = R' = H$): Das Addukt II reagiert im Laufe einiger Tage mit Phenylazid zum *Dihydrotriazol*. Schmp. 96° (aus Cyclohexan). Ausb. 80% d. Th.

$C_{14}H_{17}N_3$ (227.3) Ber. C 73.97 H 7.54 N 18.49 Gef. C 74.32 H 7.64 N 18.27, 18.49

Norcamphen (I; $R = R' = H$): Sdp.₇₆₀ 123°, n_D^{20} 1.4735.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.81 H 11.19 Gef. C 89.00, 88.71 H 11.25, 11.13

Katalytische Hydrierung von Norcamphen (I; $R = R' = H$): 5 g I ($R = R' = H$) werden in Essigester mit Pd/C als Katalysator hydriert. Sdp.₇₆₀ 127°, n_D^{20} 1.4540.

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.17, 87.08 H 12.77, 12.74

Das Hydrierungsprodukt von Norcamphen (I) ist identisch mit dem aus *2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)* (II; $R = R' = H$).

Oxydativer Abbau von I ($R = R' = H$): 8 g I ($R = R' = H$) werden in Essigester gelöst und bei -78° ozonisiert. Das Ozonid wird hydrierend gespalten. Dabei erhält man neben *Formaldehyd*, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert wird, *Norcampher*. Letzterer wird in sein *Semicarbazon* übergeführt und als solches charakterisiert: Schmp. 190°. Ausb. 70% d. Th.

$C_8H_{13}N_3O$ (122.2) Ber. C 57.48 H 7.80 N 25.15 Gef. C 57.13 H 7.73 N 25.70

Addition von Äthyl-cyclopentadien an Äthylen: 94 g (1 Mol) Äthyl-cyclopentadien werden in einem 1-l-Autoklaven mit Äthylen (max. Druck 200 at) 2 Stdn. auf 250° erhitzt und anschließend destilliert: Sdp.₅₀ 55–70°, Ausb. 87% d. Th.

Die Trennung in seine Isomeren erfolgt wiederum durch Destillation über eine Drehbandkolonne.

1-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (III; R = CH₃, R' = H): Sdp.₅₀ 57°, n_D²⁰ 1.4586.

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.87, 89.10 H 11.30, 11.17

1-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan: 5 g III (R = CH₃, R' = H) werden in Essigester mit Pd/C als Katalysator hydriert. Sdp.₅₀ 62°, n_D²⁰ 1.4534.

C₉H₁₆ (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.06, 87.00 H 13.14, 13.06

Dihydrotriazol von III (R = CH₃, R' = H): Das Addukt III reagiert mit Phenylazid innerhalb weniger Tage zum *Dihydrotriazol*. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 62° (aus Cyclohexan).

C₁₅H₁₉N₃ (241.3) Ber. C 74.65 H 7.94 Gef. C 74.65, 74.98 H 7.88, 8.03

1-Äthyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (IV; R = CH₃, R' = H): Der oxydative Abbau erfolgt in der gleichen Weise wie bei IV (R = R' = H) beschrieben. Schmp. 82° (aus Ligroin). Der Misch-Schmp. mit einem Präparat anderer Herkunft zeigte keine Depression.

C₉H₁₄O₄ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.44, 58.56 H 7.80, 7.63

2-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (II; R = CH₃, R' = H): Sdp.₅₀ 63°, n_D²⁰ 1.4661.

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.47, 88.50 H 11.52, 11.61

2-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan (V; R = CH₃, R' = H): 5 g II (R = CH₃, R' = H) werden mit Pd/C katalytisch hydriert. Sdp.₅₀ 67°, n_D²⁰ 1.4555.

C₉H₁₆ (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 86.91, 86.78 H 13.10, 12.96

Dihydrotriazol von II (R = CH₃, R' = H): Das Addukt II reagiert mit Phenylazid beim längeren Stehenlassen zum *Dihydrotriazol*. Schmp. 68° (aus Cyclohexan).

C₁₅H₁₉N₃ (241.3) Ber. C 74.65 H 7.94 N 17.41

Gef. C 75.21, 75.17 H 8.07, 7.97 N 17.43, 17.38

2-Äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan (I; R = CH₃, R' = H): Sdp.₅₀ 72°, n_D²⁰ 1.4801.

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.35, 88.43 H 11.63, 11.63

Hydrierung von I (R = CH₃, R' = H): Der Kohlenwasserstoff wird mit Pd/C als Katalysator hydriert. Sdp.₅₀ 67°, n_D²⁰ 1.4555.

C₉H₁₆ (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.07, 86.94 H 13.15, 13.09

Das Hydrierungsprodukt ist mit demjenigen aus 2-Äthyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (II; R = CH₃, R' = H) identisch.

Oxydativer Abbau von I (R = CH₃, R' = H): 10 g I (R = CH₃, R' = H) werden in Essigester bei -78° ozonisiert, das Ozonid durch katalytische Hydrierung zersetzt. Bei der Destillation erhält man *Acetaldehyd*, als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* identifiziert, und *Norcampher*, der wiederum in sein bekanntes Semicarbazon vom Schmp. 190° übergeführt wird. Ausb. an Norcampher 70% d. Th.

Addition von Isopropyl-cyclopentadien an Äthylen: 108 g (1 Mol) Isopropyl-cyclopentadien werden in einem 1-l-Autoklaven mit Äthylen (max. Druck 200 at) 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Das erhaltene Addukt wird destilliert: Sdp.₃₀ 60–80°. Ausb. 80% d. Th. Die Trennung in die Isomeren geschieht durch Drehbanddestillation.

Gemisch 1- und 2-Isopropyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2) (II und III; R = R' = CH₃): Eine Trennung der beiden Isomeren konnte destillativ nicht erreicht werden. Sdp.₃₀ 64°.

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.91 H 11.68

Hydrierung von II und III ($R = R' = CH_3$): Die Kohlenwasserstoffe werden mit Pd/C katalytisch hydriert. Sdp.₃₀ 71°.

$C_{10}H_{18}$ (138.2) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 87.04, 86.84 H 13.23, 13.21

2-Isopropyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptan (I; $R = R' = CH_3$): Sdp.₃₀ 78°, n_D^{20} 1.4854.

$C_{10}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.32, 38.31 H 11.73, 11.89

Hydrierung von I ($R = R' = CH_3$): Der Kohlenwasserstoff wird mit Pd/C katalytisch hydriert. Sdp.₃₀ 71°.

$C_{10}H_{18}$ (138.2) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.76, 86.65 H 13.18, 13.12

Oxydativer Abbau von I ($R = R' = CH_3$): Die Durchführung erfolgt wie bei I ($R = R' = H$) beschrieben. Man erhält als Reaktionsprodukte *Aceton* und *Norcampher*. Diese werden in charakteristische Derivate übergeführt und als solche identifiziert.

Addition von Dimethyl-cyclopentadien an Äthylen: 94 g (1 Mol) Dimethyl-cyclopentadien werden in einem 1-l-Autoklaven mit Äthylen (max. Druck 200 at) 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Das erhaltene Addukt wird destilliert. Sdp.₇₆₀ 115–140°. Gesamtausb. 85% d. Th.

Die Trennung in die Isomeren erfolgt durch Drehbanddestillation.

Frakt. A: 120–135° (Isomere VIII und IX)

Frakt. B: 138° VII

Frakt. C: 140° Santen (VI), ca. 50% der Gesamtausb.

Santen (VI): Sdp.₇₆₀ 140°, n_D^{20} 1.4672.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.20, 88.72 H 11.63, 11.26

endo-cis-Dihydrosanten (X): 10 g VI werden in Essigester mit Pd/C katalytisch hydriert. Sdp.₅₀ 70°, Schmp. 29° (sublimiert).

C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.37, 87.08 H 12.97, 13.03

Dihydrotriazol: *Santen* (VI) reagiert mit Phenylazid innerhalb weniger Tage zum bekannten *Dihydrotriazol*, Schmp. 89° (aus Cyclohexan).

$C_{15}H_{19}N_3$ (241.3) Ber. C 74.64 H 7.94 N 17.41

Gef. C 74.67, 74.40 H 7.78, 7.97 N 17.36, 17.79

Oxydativer Abbau von VI: 10 g VI werden in Essigester gelöst und bei –78° ozonisiert. Das Ozonid wird hydrierend zersetzt. Die anschließende Destillation ergibt das „*Santendiketon*“ (XI) (Ausb. 70% d. Th.), dessen *Disemicarbazon*, wie bekannt, bei 214° (aus Methanol) schmilzt und im Gemisch mit einem authentischen Präparat keine Schmp.-Depression ergibt.

$C_{11}H_{20}N_6O_2$ (268.3) Ber. C 49.24 H 7.51 N 31.32

Gef. C 49.21, 49.26 H 7.71, 7.70 N 30.82, 31.05

endo-2-Methyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan (VII): Sdp.₇₆₀ 138°, n_D^{20} 1.4692.

Hydrierung von VII: Der Kohlenwasserstoff VII wird mit Pd/C in Essigester katalytisch hydriert. Sdp.₅₀ 70°, Schmp. 29°. Es entsteht wieder das *endo-cis-Dihydrosanten* (X), wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt.

Oxydativer Abbau von VII: 2 g VII werden in Essigester bei –78° ozonisiert. Nach der hydrierenden Aufarbeitung und anschließenden Destillation erhält man *Formaldehyd*, der in der üblichen Weise identifiziert wird, und *endo-Apocamphenilon* (XII) (Ausb. 70% d. Th.), das in sein *Semicarbazon* übergeführt wird. Schmp. 192° (aus Methanol/Wasser).

$C_9H_{15}N_3O$ (181.2) Ber. N 23.19 Gef. N 23.38

Mit einem Präparat anderer Herkunft gemischt, tritt keine Schmp.-Depression ein.