

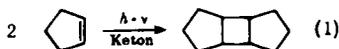
HANS-DIETER SCHARF und FRIEDHELM KORTE

Darstellung von *trans*-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan durch photochemische Dimerisierung des Cyclopentens

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H., Schloß Birlinghoven
(Eingegangen am 14. Februar 1964)

Bei der Bestrahlung von Cyclopenten in Aceton mit UV-Licht entsteht ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit *trans*-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan als Hauptprodukt. Daneben entstehen durch Addition von Aceton an Cyclopenten tertiäre Alkohole und Acetoncyclopentan. Die Konstitution aller gebildeten Stoffe wird durch unabhängige Synthesen bestätigt; Methoden zur präparativen Gewinnung von *trans*-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan werden beschrieben.

Da Norbornen unter der sensibilisierenden Wirkung von photoangeregtem Aceton *) zu zwei stereoisomeren Pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradecanen¹⁾ cyclodimerisiert, lag es nahe, Cyclopenten der gleichen Reaktion zu unterwerfen, um auf diese Weise Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan herzustellen:



Gegen eine Cyclodimerisierung von Cyclopenten nach (1) sprachen zunächst Beobachtungen von P. DE MAYO und Mitarbb.²⁾, die bei der UV-Bestrahlung von Cyclohexen-Aceton-Mischungen Dimethyl-cyclohexenyl-carbinol in Ausbeuten bis zu 30% erhielten. Sie bestätigten damit frühere Beobachtungen von G. CIAMICIAN³⁾ und ähnliche von E. J. BOWEN⁴⁾ und wiesen gleichzeitig nach, daß die Bildung derartiger tertiärer Alkohole über ein intermediäres Allylradikal des Cyclohexens verläuft. K. SHIMA und Mitarbb.⁵⁾ übertrugen diese Reaktion auf das Tetralin, das bei der Bestrahlung in Aceton analog Dimethyl-benzocyclohexyl-carbinol ergibt.

Wir fanden nun, daß das ringhomologe Cyclopenten bei der Bestrahlung in Aceton mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 270 \text{ m}\mu$ neben einer Fraktion sauerstoffhaltiger Produkte (Alkohol-Fraktion B) eine Fraktion gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Kohlenwasserstoff-Fraktion A) als Hauptprodukt bildet, die durch Säulen-chromatographie voneinander getrennt werden können. Das Verhältnis A : B war im günstigsten Falle 2 : 1.

) Unter Anregung ist im folgenden der $n \rightarrow \pi^$ -Übergang des Carbonylchromophors zu verstehen.

1) H.-D. SCHARF und F. KORTE, Tetrahedron Letters [London] **13**, 821 [1963].

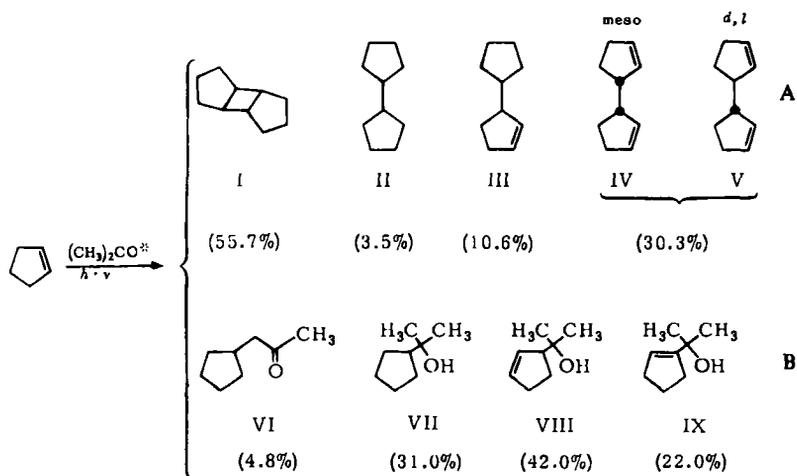
2) P. DE MAYO, J. B. STOTHERS und W. TEMPLETON, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 72.

3) G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1536 [1910].

4) E. J. BOWEN und A. T. HORTON, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1685.

5) K. SHIMA, Y. SHIGEMITSU und S. TSUTSUMI, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1728 [1962].

Durch Ausfiltrieren kürzerer Wellenlängen mit Pyrexglas war gewährleistet, daß der Carbonylchromophor des Acetons die einzige lichtabsorbierende Species im System war.



Die Kohlenwasserstoff-Fraktion A besteht aus den Substanzen I–V, die Alkohol-Fraktion B aus VI–IX. Die angegebene Zusammensetzung bezieht sich auf die ermittelten optimalen Bedingungen bezüglich Mischungsverhältnis Aceton/Cyclopenten 1 : 1 und Bestrahlungszeit 100 Stdn. bei 20°.

GEWINNUNG UND IDENTIFIZIERUNG DER KOHLENWASSERSTOFFE I–V

Die präparative Gewinnung von *trans*-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan (I) kann nach zwei verschiedenen Methoden geschehen: Das Gemisch A der Kohlenwasserstoffe wird mit Brom gesättigt und erneut an SiO_2 chromatographiert. Dabei gewinnt man ein Präparat von I, das etwa 6% II enthält. Trennung und Identifizierung dieses Gemisches sowie der übrigen Kohlenwasserstoffe erfolgten gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material. Die schonendere Methode, die infolgedessen die besseren Ausbeuten ergibt, ist die Addition von Mercaptobernsteinsäure⁶⁾ an die Olefine des Gemisches, wodurch diese als Alkylmercapto-bernsteinsäuren quantitativ von I und II getrennt werden können.

Das von P. E. EATON⁷⁾ erstmals dargestellte *trans*-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan wurde synthetisiert und stimmte mit unserem Photoprodukt im IR- und Massenspektrum sowie im Brechungsindex überein.

Die mit I isomere Substanz III wurde nach G. E. GOHEEN⁸⁾ dargestellt und das Photoprodukt durch Vergleich identifiziert.

Die beiden diastereomeren Kohlenwasserstoffe IV und V sind in gleicher Menge in A enthalten und lassen sich gaschromatographisch an einer Kapillarsäule trennen. Das Gemisch IV/V nimmt bei der katalytischen Hydrierung zwei Mol-Äquiv. Wasserstoff auf und ist dann mit II identisch. Im Kernresonanzspektrum zeigt das

⁶⁾ J. G. HENDRICKSON und L. F. HATCH, J. org. Chemistry **25**, 1751 [1960].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **84**, 2454 [1962]; Angew. Chem. **75**, 176 [1963].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 746 [1941].

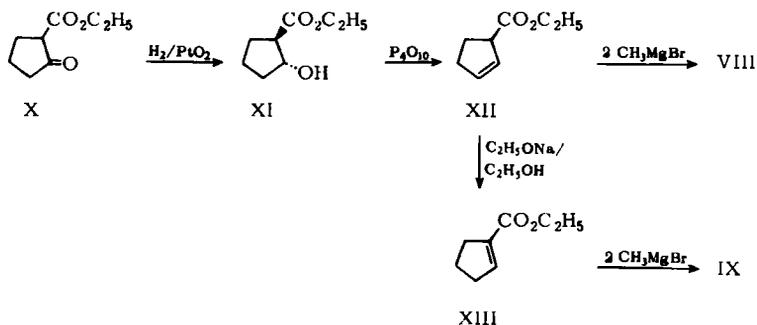
Gemisch 4 olefinische Protonen. Das von H. MOUREN und Mitarbb.⁹⁾ synthetisierte $\Delta^{2,2'}$ -Bicyclopentenyl-(1.1') enthält ebenfalls die beiden diastereomeren Formen zu gleichen Teilen und ist mit unserem Gemisch identisch. II ist nur in geringen Mengen in A enthalten und wurde an der Kapillarsäule mit einem authentischen Präparat nach N. D. ZELINSKY¹⁰⁾ identifiziert.

IDENTIFIZIERUNG DER ALKOHOLE VII—IX UND DES KETONS VI

Die Alkohol-Fraktion B läßt sich gaschromatographisch an einer Kapillarsäule in die Substanzen VI—IX aufspalten, deren Konstitutionen durch unabhängige Synthesen bestätigt wurden.

Acetylcyclopentan wurde nach G. A. R. KON und R. P. LINSTEAD¹¹⁾, Dimethylcyclopentyl-carbinol nach V. N. IPATIEFF und Mitarbb.¹²⁾ hergestellt. Sie sind mit den Photoprodukten VI und VII identisch.

Da nach der katalytischen Hydrierung der Alkohol-Fraktion B die Fläche des Ketonpeaks im Gaschromatogramm konstant blieb, die Fläche des VII-Signals jedoch um die Flächen der beiden übrigen Substanzen vor der Hydrierung wuchs, konnten letztere nur olefinische Abkömmlinge von VII sein. Da Dimethyl- Δ^2 -cyclopentenyl-carbinol (VIII) und Dimethyl- Δ^1 -cyclopentenyl-carbinol (IX) bisher nicht beschrieben waren, mußten wir eine unabhängige Synthese finden. Wir entschieden uns für folgenden Weg:



Cyclopentanon-(2)-carbonsäureester-(1) (X) wurde nach J. PASCUAL und J. CASTELLS¹³⁾ mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Bei der Dehydratisierung mit P_4O_{10} entstand zu über 90% der Δ^2 -Cyclopenten-carbonsäureester-(1) (XII) und zu weniger als 10% der isomere Δ^1 -Cyclopenten-carbonsäureester-(1) (XIII), was darauf hinweist, daß der β -Hydroxyester XI vorwiegend *trans*-konfiguriert sein muß. XII wurde mit Natriumäthylat in absol. Äthanol zu XIII isomerisiert. Beide Ester haben auf Grund von UV-

⁹⁾ H. MOUREN, P. CHOVIN und M. BRUNET, Bull. Soc. chim. France 1948, 98.

¹⁰⁾ N. D. ZELINSKY, I. TITZ und L. FATEJEW, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2581 [1926].

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1929, 119, 824, 573.

¹²⁾ V. N. IPATIEFF, W. W. THOMPSON und H. PINES, J. Amer. chem. Soc. 73, 553 [1951], und zwar S. 555.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 2899 [1952]; Neuere Methoden der organ. Chem., Bd. II, S. 86, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

IR- und NMR-Messungen die angegebenen Strukturen. Umsetzung mit zwei Mol-Äquiv. Methylmagnesiumbromid ergab die entsprechenden ungesättigten Dimethylcyclopentenyl-carbinole, die mit den Photoprodukten VIII und IX identisch sind (Identifizierung gaschromatographisch auf der Kapillarsäule). Damit sind alle Produkte aufgeklärt, die bei der Reaktion von Cyclopenten mit photoangeregtem Aceton in Lösung bei 20° entstehen. Es ist noch zu erwähnen, daß Isopropylalkohol in geringen Mengen in der Reaktionsmischung nachweisbar ist, Pinakon und Acetonylacetone jedoch fehlen. Die Wasserstoffbilanz innerhalb der Gesamtheit I–IX ist also im wesentlichen ausgeglichen. Das Auftreten von größeren Mengen I im Reaktionsgemisch war deshalb überraschend, weil bisher noch keine direkte oder sensibilisierte Photocyclodimerisierung einfacher cycloaliphatischer Monoolefine beobachtet wurde*).

Aus der Reihe der konjugierten Diolefine sind in Lösung Inden¹⁴), Cyclopentadien¹⁵), Butadien¹⁶) und Acenaphthylen¹⁷) intermolekular photocyclodimerisiert worden. Nichtkonjugierte Diolefine wie Dicyclopentadien¹⁸), Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)^{19, 20}) und Isodrin²¹) sind auf Grund sterischer Nähe der beiden Doppelbindungen (Homokonjugation)²²) intramolekular photocyclodimerisierbar. In allen Fällen ist entweder eine direkte Lichtabsorption der Moleküle im Quarz-UV oder eine Übertragung von Energie von einem angeregten Sensibilisator – meist Benzophenon – auf die Moleküle möglich. Letzteres ist im Falle physikalischer Energieübertragung durch Triplettkopplung zwischen dem Sensibilisator und der Acceptormolekel^{15, 16, 23}) oder chemisch durch Ausbildung von Zwischenproduktkomplexen^{14, 18, 22}) aus dem angeregten Sensibilisator und dem Dien interpretiert worden.

In unserem Falle ist eine Eigenabsorption des Cyclopentens (λ_{\max} 193 m μ , $S_0 \rightarrow S_1$) nicht möglich, weil Licht dieser Wellenlänge nicht eingestrahlt wird.

Da bei der Bestrahlung reinen Cyclopentens ohne Aceton unter sonst gleichen Bedingungen keinerlei Reaktion abläuft, war zu entscheiden, ob das Aceton nach (1) als spezifischer Überträger von Anregungsenergie wirkt, oder ob das dimere Cyclopenten (I) durch Radikalreaktionen gebildet wird, wie es für III–V und VII–IX der Fall ist. Hier dient angeregtes Aceton als Dehydrierungsmittel zur Herstellung des Cyclopentenyl-*allyl*-Radikals, welches sich dann in einer Reihe parallel laufender Radikalreaktionen zu diesen Substanzen umsetzt.

*) Nach Fertigstellung dieses Manuskriptes erschien eine Zuschrift von H. H. STECHL (Angew. Chem. **75**, 1176 [1963]), der 1.3.3-Trimethyl-cyclopropen-(1) in Aceton photochemisch mit Benzophenon als Sensibilisator cyclodimerisiert hat. Es wäre interessant zu entscheiden, inwieweit das Benzophenon in diesem Falle eine spezifische Sensibilisierungswirkung ausübt.

14) G. O. SCHENCK, W. HARTMANN, S. P. MANNSFELD, W. METZNER und C. H. KRAUCH, Chem. Ber. **95**, 1642 [1962].

15) G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2841 [1962].

16) G. S. HAMMOND und R. S. H. LIU, J. Amer. chem. Soc. **85**, 477 [1963]; K. J. CROWLEY, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 334.

17) K. DZIEWONSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2491 [1912] und **46**, 1986 [1963]; E. J. BOWEN, J. chem. Soc. [London] **1947**, 109.

18) G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Chem. Ber. **96**, 523 [1963].

19) G. S. HAMMOND, N. J. TURRO und A. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 467 [1961].

20) W. G. DAUBEN und R. L. CARGILL, Tetrahedron [London] **15**, 197 [1961].

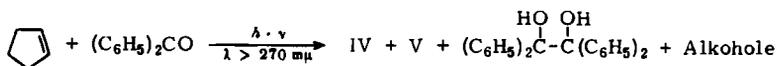
21) R. C. COOKSON und E. CRUNDWELL, Chem. and Ind. **1958**, 1004.

22) G. O. SCHENCK und R. STEINMETZ, Bull. Soc. chim. belges **71**, 781 [1962].

23) G. S. HAMMOND, N. J. TURRO und P. A. LEERMAKERS, J. phys. Chem. **66**, 1144 [1962].

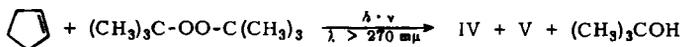
Die folgenden Ergebnisse erlauben eine Entscheidung über die Rolle des Acetons bei der photochemischen Dimerisierung des Cyclopentens:

Bei der Bestrahlung gleichartiger Ansätze von Cyclopenten-Aceton-Mischungen über verschieden lange Zeiträume oder bei Bestrahlung über gleiche Zeiträume mit verschieden intensiven UV-Strahlern ergibt sich eine direkte Proportionalität der Produktmengen zur angebotenen Quantenmenge. Die Reaktionen sind also keine Radikalkettenreaktionen. Verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen Benzophenon anstelle von Aceton, so werden etwa 35% des Benzophenons sehr schnell durch Benzpinakonbildung desaktiviert. Die nur in geringer Menge (12%) im Reaktionsprodukt enthaltene Kohlenwasserstoff-Fraktion enthält nur die Substanzen IV und V. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist in diesem Falle ein Gemisch im einzelnen noch nicht identifizierter Alkohole.

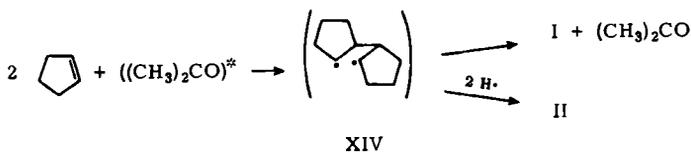


Das im Anregungszustand nicht dehydrierend wirkende Dicyclopropylketon, das gegenüber Norbornen¹⁾ spezifische Sensibilisatorwirkung zeigte, ergibt unter analogen Bedingungen mit Cyclopenten keine Reaktionsprodukte. Nur Spuren höherkondensierter Substanzen sind nachweisbar, die nicht weiter untersucht wurden.

Photolyse von Di-tert.-butyl-peroxyd in Gegenwart von Cyclopenten ergibt neben höhersiedenden Produkten ca. 90% der erwarteten Menge tert.-Butanol und eine Kohlenwasserstoff-Fraktion, die wieder nur die Substanzen IV und V enthält.



In keinem dieser Fälle konnten I–III nachgewiesen werden. Damit kommt das Cyclopentenylradikal als Zwischenprodukt für die Bildung dieser Produkte nicht in Betracht. Andererseits findet sowohl die Beteiligung dieses Radikals bei der Bildung von IV und V als auch die dehydrierende Eigenschaft des angeregten Acetons ihre Bestätigung. Diese unspezifische Funktion des photoangeregten Acetons kann offensichtlich durch angeregtes Benzophenon oder Di-tert.-butyl-peroxyd übernommen werden. Für die Bildung des Dimeren I ist dagegen eine parallel laufende spezifische Sensibilisatorwirkung des Acetons anzunehmen. Dabei entstehen durch Energieübertragung vom angeregten Aceton Cyclopententriplets, die zunächst in Analogie zum Norbornen¹⁾ das Zwischenprodukt XIV bilden. Dieses reagiert im sterisch günstigen Falle unter Ringschluß zu I oder in Nebenreaktion im sterisch ungünstigen Falle unter Substratdehydrierung zu II. Dies wird durch die Stereospezifität der Dimerisierung und die Empfindlichkeit der Reaktion gegen Sauerstoff gestützt.



Das unterschiedliche Verhalten der von uns geprüften Ketone gegenüber Cyclopenten und Norbornen läßt den Schluß zu, daß die photosensibilisierte Cyclodimeri-

sierung cycloaliphatischer Monoolefine allgemein vom Unterschied der Triplettenergie des Donatorketons und Acceptorolefins abhängt, wobei Radikalreaktionen ausgehend von Allylstellungen diesen Vorgang überlagern können. Darüber wollen wir demnächst im einzelnen berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

Die Strahlungsquelle — ein Quecksilberbrenner — befand sich in einem wassergekühlten Tauchschaft aus Pyrexglas direkt in der Reaktionsmischung, die durch einen Magnetrührer umgewälzt wurde. Als Schutzgas diente Argon.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die Molekulargewichte wurden massenspektroskopisch bestimmt und die Kernresonanzspektren mit einem Varian A 60 in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen, soweit nicht anders vermerkt.

a) *Bestrahlung mit Quecksilberbrenner Q 600, Hanau*: 1.1 l einer Mischung aus gleichen Volumenteilen reinstem Cyclopenten **) und Aceton p. a. werden durch Evakuieren weitgehend entgast und bei 20° 100 Stdn. in der oben beschriebenen Apparatur bestrahlt. Nach Entfernen von überschüss. Aceton und Cyclopenten hinterbleiben ca. 75 g Reaktionsprodukt, aus dem ca. 60 g der Fraktion vom Sdp.₁₂ 55–60°, n_D^{20} 1.472, herausdestilliert werden. Die Fraktion wird auf eine SiO_2 -Säule (45 cm × 5 cm) gegeben und mit ca. 1.5 l Cyclohexan, anschließend mit ca. 1 l Aceton eluiert. Das auf diese Weise in die zwei Fraktionen A und B (Verhältnis etwa 2 : 1) aufgeteilte Reaktionsprodukt besteht aus:

A: Kohlenwasserstoff-Fraktion I–V: 35 g, n_D^{20} 1.485

B: Keton VI und tertiäre Alkohole VII–IX: 19 g, n_D^{20} 1.4558

Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung (Bedingungen wie bei I angegeben):

| Fraktion A | I | II | III | IV | V |
|------------|------|------|------|------|---|
| %***) | 55.7 | 3.5 | 10.6 | 30.3 | |
| Fraktion B | VI | VII | VIII | IX | |
| % | 4.8 | 31.0 | 42.0 | 22.0 | |

b) *Bestrahlung mit Quecksilberbrenner HPK 125 W, Philips*: Das gleiche Cyclopenten-Aceton-Gemisch wurde, wie unter a) beschrieben, 100 Stdn. mit dem HPK 125 W Philips-Brenner bestrahlt. Wie vorstehend wurden erhalten:

Kohlenwasserstoff-Fraktion A: 14.7 g, Sdp.₁₂ 58–60°

Alkohol-Fraktion B: 8.3 g, Sdp.₁₂ 50–60°

Gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung:

| Fraktion A | I | II | III | IV | V |
|------------|------|------|------|------|---|
| % | 46.7 | 4.3 | 9.0 | 40.1 | |
| Fraktion B | VI | VII | VIII | IX | |
| % | 6.8 | 44.2 | 36.2 | 12.9 | |

*) Die Autoren danken Herrn H. SEIDLER für seine sorgfältige und gewissenhafte Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten.

**) Das Cyclopenten wurde kurz vor dem Versuch durch Filtrieren über Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) von Peroxydspuren befreit.

***) Die erste Stelle nach dem Komma ist unsicher.

trans-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan (I)

a) 40 g *Fraktion A* werden in 40 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit einer Mischung von 10 ccm *Brom* in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise bis zur Sättigung versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. bei 20° Badtemperatur entfernt und der Rückstand (76 g) erneut an SiO₂ chromatographiert (Säule: 45 cm × 5 cm). Die Eluierung mit 2 l Cyclohexan ergibt:

1. 15 g rohes I, das noch kleine Mengen Bromide enthält, die beim Abkühlen kristallisieren und abzentrifugiert werden können. Die Destillation des flüssigen Anteils ergibt: 9.1 g I, Sdp.₁₀ 52–53°, n_D^{20} 1.4835, d_4^{20} 0.9163.

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.2 H 11.8 Mol.-Gew. 136

Die Gaschromatographie des Produktes (Kapillarsäule mit Apiezon, 50 m, 130°, Trägergas: 0.5 kg/cm² He) ergibt für *I* eine Rückhaltezeit von 16.2 Min., für *II* von 17.6 Min.

2. *Tetrabromide von IV und V*: Eluiert man die obige Säule nach Austritt der gesättigten Kohlenwasserstoffe I und II mit weiteren 2 l Cyclohexan, so lassen sich etwa 16 g *Tetrabromidgemisch* isolieren, das man durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan in zwei isomere Substanzen, α -Form und β -Form, trennen kann, für die aber keine sterische Zuordnung gegeben werden kann.

α -2.3.2'.3'-*Tetrabrom-bicyclopentyl-(1.1')*, Ausb. 6.8 g, Schmp. 178–180°²⁴⁾.

C₁₀H₁₄Br₄ (453.6) Ber. C 26.5 H 3.1 Br 70.5 Gef. C 26.7 H 3.2 Br 69.9

β -2.3.2'.3'-*Tetrabrom-bicyclopentyl-(1.1')*, Ausb. 6 g, Schmp. 138°.

C₁₀H₁₄Br₄ (453.6) Ber. C 26.5 H 3.1 Br 70.5 Gef. C 26.4 H 3.3 Br 70.1

b) *Abtrennung der Olefine mit Mercaptobbernsteinsäure*

22 g *Fraktion A* werden mit einer Lösung von 36 g *Mercaptobbernsteinsäure* und 1.8 g *Dibenzoylperoxyd* in 60 ccm Methanol 4 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wird der größte Teil des Methanols i. Vak. bei 20° entfernt und der Rückstand auf eine SiO₂-Säule (40 cm × 5 cm) gegeben. Mit 2 l Cyclohexan werden etwa 9.0 g *I* mit ca. 4–6% *II* eluiert. Sdp.₁₁ 59–60°, n_D^{20} 1.4835. Nach gaschromatographischer Trennung ergeben sich 7–8 g *I*.

Diastereomere $\Delta^{2,2'}$ -Bicyclopentenyl-(1.1') (*IV und V*): *IV und V* lassen sich von den übrigen Kohlenwasserstoffen der *Fraktion A* nur durch präparative Gaschromatographie trennen (Beckman Megachrom, Säule mit Apiezon, 3.6 m × 18 mm, Trägergas He, 1 at, 150°). Sdp.₁₀ 58°, n_D^{20} 1.4888. Analyse des Gemisches:

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.5 H 10.1 Mol.-Gew. 134

NMR-Spektrum des Gemisches: Position der olefinischen Protonen bei $\tau = 4.33$. Integration: 4.02 Protonen.

Das Gemisch läßt sich nur auf einer Kapillarsäule gaschromatographisch trennen (Säule und Bedingungen wie bei I). Rückhaltezeiten sind 14.8 und 15 Min., Mengenverhältnis 1 : 1. Eine sterische Zuordnung ist nicht möglich.

Hydrierung des Gemisches IV/V: 5 g (0.02 Mol) des Gemisches werden mit Pd/Kohle in Methanol hydriert. Wasserstoff-Aufnahme: 1770 ccm unter Normalbedingungen, entspr. 1.96 Mol-Äquivv. Das Hydrierungsprodukt ist eine einheitliche Substanz, die mit dem nach l. c.¹⁰⁾ dargestellten Bicyclopentyl (*II*) gaschromatographisch identisch ist.

²⁴⁾ Identisch mit einem Präparat ohne sterische Angabe von R. YA. LEVINA, T. J. TAUTGREVA, V. N. VINOGRADOVA und E. G. TRESHOVA, Doklady Akad. Nauk SSSR **85**, 107 [1952], C. A. **47**, 7448 h [1953].

Δ²-Cyclopentenyl-cyclopentan (III): Die Substanz hat in der Apiezon-Kapillarsäule unter den bei I beschriebenen Bedingungen die Rückhaltezeit 16.5 Min. III wurde nach G. E. GOHEEN⁸⁾ dargestellt (Sdp. 186°, n_D^{20} 1.4760) und gaschromatographisch mit dem Photoprodukt identifiziert.

Bicyclopentyl (II): Rückhaltezeit in der Apiezon-Kapillarsäule (siehe unter I) 17.6 Min. Die nach I. c.¹⁰⁾ hergestellte Substanz (Sdp. 188–189°, n_D^{20} 1.4652) ist gaschromatographisch mit dem Photoprodukt identisch.

Alkohol-Fraktion B: Die Fraktion B läßt sich gaschromatographisch in einer 50-m-Apiezon-Kapillarsäule (130°, Trägergas N₂) in die drei Alkohole VII–IX und das Keton VI trennen, die in folgender Reihenfolge erscheinen: IX (13.0 Min. Rückhaltezeit), VIII (14.6 Min.), VII (16.1 Min.) und VI (17.0 Min.).

Hydrierung von Fraktion B: 7 g des Gemisches nehmen bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/Kohle in Methanol 835 ccm Wasserstoff unter Normalbedingungen auf. Das Hydrierungsprodukt zeigt im Gaschromatogramm unter den obigen Bedingungen nur noch die Signale der Substanzen VI und VII.

Acetylcyclopentan (VI) wurde nach I. c.¹¹⁾ hergestellt. Sdp.₁₀ 58°, n_D^{20} 1.4434. *Semiacarbon*: Schmp. 171°.

Dimethyl-cyclopentyl-carbinol (VII) erhielten wir nach I. c.¹²⁾. Sdp.₁₄ 65–68°, n_D^{20} 1.4562. *3,5-Dinitro-benzoesäureester*: Schmp. 88–90°.

C₁₅H₁₈N₂O₆ (322.3) Ber. C 55.89 H 5.63 N 8.69 Gef. C 55.9 H 5.4 N 8.3

2-Hydroxy-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (XI): 100 g *Ketoester X* werden nach I. c.¹³⁾ mit PtO₂ hydriert. Man kann so 85.5 g XI (84.6% d. Th.), Sdp._{0.5} 61°, n_D^{20} 1.4563, gewinnen.

Δ²-Cyclopenten-carbonsäure-(1)-äthylester (XII): 158 g des β-Hydroxyester-Gemisches XI werden in 150 ccm Benzol gelöst und mit 80 g P₄O₁₀ versetzt. Nach Abklingen der dabei auftretenden Erwärmung wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und danach abgekühlt. Das Benzol wird dekantiert und fraktioniert. Man erhält 96 g (68.6% d. Th.) XII, das nach gaschromatographischer Analyse ca. 10% XIII enthält. Sdp.₁₂ 63–65° (Gemisch), nach Destillation an einer 2-m-Vigreux-Kolonne erhält man den reinen Ester XII. Sdp.₁₀ 59–60°, n_D^{20} 1.4468. λ_{\max} m μ (ϵ) 215 (789), 199 (2020) (gemessen in Methanol). IR-Absorption: ν_{CO} 1730, $\nu_{C=C}$ 1610 und 1620, ν_{C-H} 3060/cm. Kernresonanz^{*)}: 2 olefinische Protonen bei $\tau = 4.43-4.13$; relative Fläche 2.00.

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.8 H 8.4 Mol.-Gew. 140

Δ¹-Cyclopenten-carbonsäure-(1)-äthylester (XIII): 30 g des vorstehenden Gemisches aus XII und ca. 10% XIII werden in 100 ccm 15-proz. Natriumäthylat in absol. Äthanol 24 Stdn. in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Äthanol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 70 ccm Wasser versetzt und sofort mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge werden mit 5-proz. Essigsäure neutral gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers fraktioniert man den Rückstand. Ausb. 23 g (76.5% d. Th.), Sdp.₁₁ 68–69°, n_D^{20} 1.4598. λ_{\max} 224 m μ ($\epsilon = 8745$) (in Methanol). IR-Absorption: ν_{CO} 1710, $\nu_{C=C}$ 1620, ν_{C-H} 3060/cm. Kernresonanz (CCl₄)^{*)}: 1 olefinisches Proton bei $\tau = 3.37$ bis 3.31; relative Fläche 1.04.

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.1 H 8.4 Mol.-Gew. 140

*) Aufgenommen mit einem KIS 90-Gerät von Trüb-Täuber.

Dimethyl-Δ²-cyclopentenyl-carbinol (VIII): 20 g reines XII werden in 30 ccm absol. Äther gelöst und unter Rühren in eine Grignard-Lösung getropft, die aus 6.8 g *Magnesium* und 27 g *Methylbromid* in 70 ccm absol. Äther bereitet wurde. Nach Ansäuern mit 2*n* HCl wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 11 g (61 % d. Th.), Sdp.₁₁ 59–61°, *n*_D²⁰ 1.4696. Der Alkohol ist mit dem Photoprodukt VIII identisch.

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.3 H 11.0 Mol.-Gew. 126

Der 3.5-Dinitro-benzoessäureester von VIII wurde in üblicher Weise dargestellt, Schmp. 93 bis 95°.

C₁₅H₁₆N₂O₂ (320.3) Ber. C 56.25 H 5.04 N 8.75 Gef. C 56.9 H 5.9 N 8.7

Dieses Derivat läßt sich auch direkt aus der Alkohol-Fraktion B gewinnen, indem man das resultierende Gemisch fraktioniert kristallisiert.

Dimethyl-Δ¹-cyclopentenyl-carbinol (IX): IX läßt sich analog zu VIII aus 9.0 g XIII, 3.1 g *Magnesium*-Spänen und 12.2 g *Methylbromid* in 45 ccm absol. Äther gewinnen. Ausb. 4.0 g (49.5 % d. Th.), Sdp.₁₁ 35–36°, *n*_D²⁰ 1.4905. Der Alkohol ist mit dem Photoprodukt IX identisch.

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.3 H 11.0 Mol.-Gew. 126

Bestrahlung von Cyclopenten in Gegenwart von Benzophenon: Eine Lösung von 20 g *Benzophenon* in 80 ccm reinem *Cyclopenten* wurde in der oben beschriebenen Apparatur 40 Stdn. mit der Quecksilberlampe HPK, 125 W, bei 20° bestrahlt. Danach wurde vom ausgefallenen *Benzpinakon* (7 g) abgesaugt, das überschüss. *Cyclopenten* i. Vak. verdampft und der Rückstand an einer SiO₂-Säule (27 cm × 4 cm) chromatographiert. Eluierung mit 1 l *Cyclohexan* ergab 2.8 g Kohlenwasserstoff-Fraktion A, mit 0.6 l *Aceton* 13.5 g Alkohol-Fraktion B (gelbes, viskoses Öl). Gaschromatographisch enthielt die Kohlenwasserstoff-Fraktion A nur IV (48%) und V (52%).

Photolyse von Di-tert.-butyl-peroxyd in Cyclopenten: 80 ccm einer Mischung gleicher Volumina *Cyclopenten* und *Di-tert.-butyl-peroxyd* wurden wie oben 20 Stdn. bestrahlt. Nach Abdestillieren des überschüss. *Cyclopentens* und des gebildeten *tert.-Butanols* wurde der Rückstand an einer SiO₂-Säule (20 cm × 4 cm) mit *Cyclohexan* chromatographiert. Es wurden 8.6 g Kohlenwasserstoffe erhalten, von denen 3.8 g bei Sdp.₁₀ 52° destilliert wurden, *n*_D²⁰ 1.4885. Die Fraktion bestand aus gleichen Teilen IV und V. Die höhersiedenden, harzigen Bestandteile wurden verworfen.