

GERHARD SCHRÖDER¹⁾

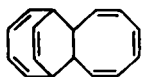
Die Eigenschaften zweier dimerer Cyclooctatetraene vom Schmp. 53 und 76°²⁾

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 1. Juni 1964)

Die von W. O. JONES³⁾ vorgeschlagene Struktur II für ein dimeres Cyclooctatetraen vom Schmp. 76° ist falsch und muß durch IV ersetzt werden. Dieses dimere Cyclooctatetraen besitzt sehr ungewöhnliche Eigenschaften. Auf Grund seines Homotropilidensystems gehört es in die neue Gruppe der Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. — Beim Erhitzen des Diels-Alder-Adduktes aus IV und Acetylendicarbonsäureester entsteht ein Kohlenwasserstoff VI, der ebenfalls einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung unterliegt.

Bei Untersuchungen über das Verhalten von Cyclooctatetraen (COT) im basischen Medium⁴⁾ wurden zwei dimere Cyclooctatetraene C₁₆H₁₆ vom Schmp. 53 und 76° isoliert, die schon W. O. JONES³⁾ beschrieben hatte. Beide Dimere entstehen durch Erhitzen von COT auf ca. 100° und haben gemäß JONES³⁾ die Strukturen I und II.



I, Schmp. 53°

Tricyclo[8.4.2.0^{2,9}]hexa-
decahexaen-(3.5.7.11.13.15)



II

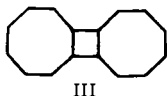
Pentacyclo[8.4.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,14}]-
hexadecatetraen-(4.6.12.15)

EIGENSCHAFTEN VON C₁₆H₁₆, SCHMP. 53°

Die von JONES vorgeschlagene Struktur I steht mit allen Daten in Einklang. Das UV-Spektrum zeigt Absorptionsmaxima bei 262 ($\epsilon = 3200$) und 217 m μ (22400). Das längerwellige Maximum dürfte dem Cyclooctatrien-(1.3.5)-System (rechte Hälfte) zukommen⁵⁾, das kürzerwellige Maximum dagegen dem Cyclooctadien-(1.3)-System⁷⁾ (linke Hälfte). Bei der katalytischen Hydrierung werden 6 Moll. Wasserstoff absorbiert. Dabei entsteht C₁₆H₂₈ vom Schmp. 117–118°³⁾.

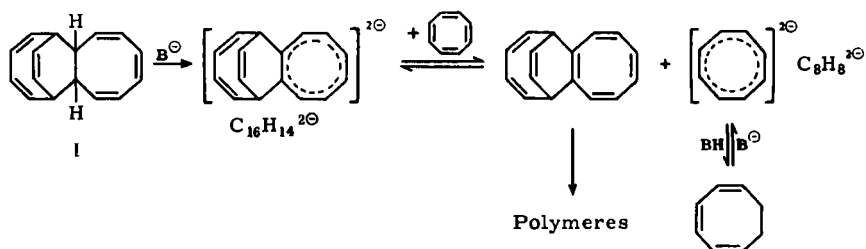
- 1) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.
- 2) III. Mitteil. über Moleküle mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung. Als II. Mitteil. gilt: G. SCHRÖDER, R. MERÉNYI und J. F. M. OTH, Tetrahedron Letters [London] 1964, 773.
- 3) Chem. and Ind. 1955, 16.
- 4) G. SCHRÖDER, Angew. Chem. 75, 91 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 45 [1963].
- 5) Cyclooctatrien-(1.3.5), λ_{\max} 265 m μ ($\epsilon = 3600$)⁶⁾.
- 6) A. C. COPE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952].
- 7) Cyclooctadien-(1.3), λ_{\max} 228 m μ ($\epsilon = 5600$)⁸⁾.
- 8) E. A. BRAUDE, Chem. and Ind. 1954, 1575.

In der Literatur sind zwei zu $C_{16}H_{28}$ isomere tricyclische Kohlenwasserstoffe mit der Struktur III beschrieben. ZIEGLER und Mitarbb.⁹⁾ vermuten in ihrem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{28}$ vom Schmp. 68.5° die *cis-anti-cis*-Konfiguration von III; W. J. BALL und S. R. LANDOR¹⁰⁾ beschreiben das Stereoisomere mit wahrscheinlicher *cis-syn-cis*-Konfiguration und „low melting point“.



Das NMR-Spektrum von I zeigt zwölf olefinische Protonen bei $\tau = 4.16$ und 4.33 als zwei Pseudo-Singulets mit schwachen Seitenbanden und vier aliphatische Protonen bei $\tau = 6.75$ wiederum als Pseudo-Singulett. I reagiert relativ träge mit Dienophilen.

Unter dem katalytischen Einfluß von Base und in Gegenwart protonenhaltiger Lösungsmittel vermag ein Molekül I ein Molekül COT zu Cyclooctatrien-(1.3.5) zu reduzieren⁴⁾. Diese Reaktion deuten wir gemäß folgendem Schema und fassen sie als weiteren Hinweis für das Vorliegen eines Cyclooctatrien-(1.3.5)-Systems in I auf.



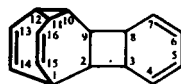
I verliert dabei zwei Protonen und bildet ein tiefdunkelrotes Dianion, dessen Farbe in Anwesenheit von COT nach Tiefdunkelrotviolett umschlägt. Durch Übertragung zweier Elektronen von $C_{16}H_{14}^{2-}$ auf COT entstehen polymeres $C_{16}H_{14}$ und das Cyclooctatetraenyl-Dianion $C_8H_8^{2-}$ ¹¹⁾, das durch Aufnahme zweier Protonen aus dem Lösungsmittel Cyclooctatrien-(1.3.5) bildet.

EIGENSCHAFTEN VON $C_{16}H_{16}$, SCHMP. 76°

Das dimere COT vom Schmp. 76° entsteht beim Erhitzen von monomerem COT auf 100° während 65 Stdn. in ca. 40-proz. Ausbeute (bez. auf umgesetztes COT).



symm. Homotropiliden¹²⁾



IV, Schmp. 76°
Pentacyclo-
[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]-
hexadecatetraen-(4.6.13.15)

Diese Verbindung zeigt äußerst interessante Eigenschaften. Das Ergebnis unserer Untersuchungen sei der Einfachheit halber vorweggenommen. Die von JONES³⁾ vor-

⁹⁾ K. ZIEGLER, H. SAUER, L. BRUNS, H. F. KÜHLHORN und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **589**, 122 [1954].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] **1962**, 2298.

¹¹⁾ T. J. KATZ, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3784 [1960].

¹²⁾ Beschreibung und Eigenschaften: W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, Angew. Chem. **75**, 27 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 115 [1963]; Tetrahedron [London] **19**, 715 [1963].

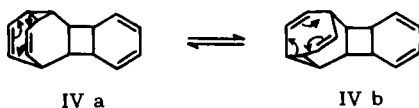
geschlagene Struktur II ist falsch und muß — wie im folgenden dargelegt werden wird — durch die Struktur IV ersetzt werden.

Das Molekül besteht aus einer Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)-Einheit (rechte Hälfte) und — äußerst unerwartet und überraschend — aus einer Homotropilideneinheit¹³⁾ (linke, stark ausgezogene Hälfte).

Im *UV-Spektrum* von IV erscheint ein Maximum bei 282 m μ ($\epsilon = 2300$) und eine Schulter bei 232 m μ ($\epsilon = 4600$). Das Maximum ordnen wir den konjugierten Doppelbindungen im Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)-System zu¹⁴⁾. Die Schulter und der dazugehörige relativ hohe ϵ -Wert sind offenbar als Charakteristikum für ein durch eine Kette von zwei Kohlenstoffatomen in 4.8-Stellung überbrücktes Homotropiliden zu werten. Sie erscheinen im UV-Spektrum aller von uns untersuchten Moleküle, die eine solche Struktureinheit besitzen.

Das *NMR-Spektrum* von IV ist temperaturabhängig und wird ausführlich noch zu diskutieren sein¹⁵⁾. Sowohl die Flächen als auch die chemischen Verschiebungen (τ -Werte) der Protonenresonanzsignale verändern sich sehr wesentlich mit der Temperatur. Dieses Verhalten verweist IV in die Gruppe der Moleküle, die einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung unterliegen. Damit ist die wesentlichste Eigenschaft dieser Verbindung gekennzeichnet.

Das *IR-Spektrum* dagegen ist temperaturunabhängig¹⁶⁾ (Temperaturbereich: +20° bis -65°). Daraus folgt: Die Struktur von IV ändert sich nicht mit der Temperatur, oder die miteinander im Gleichgewicht stehenden Valenzisomeren, IVa \rightleftharpoons IVb, sind strukturgleich. Diese Aussage sei durch das Formelbild illustriert.



Bei der *katalytischen Hydrierung* über Palladium nimmt IV 5 Moll. Wasserstoff auf und bildet C₁₆H₂₆. Unter den von JONES³⁾ gewählten Bedingungen absorbierte C₁₆H₁₆ nur 4 Moll. Wasserstoff.

In der Kurzmitteilung von JONES³⁾ sind die experimentellen Bedingungen der Hydrierung nicht angegeben. Es ist anzunehmen, daß Platin als Katalysator verwendet wurde, zumal die Hydrierung von IV über Platin ausgesprochen zögernd abläuft und ein Hydrierungsprodukt C₁₆H₂₄ auch von uns isoliert werden konnte. Aus der Literatur¹⁷⁾ sind mehrere Beispiele bekannt, in denen sich Palladium als sehr aktiver Katalysator für die Hydrierung von Vinylcyclopropylderivaten erweist. Die Hydrierung über Platin dagegen verläuft ungewöhnlich träge.

Die *photolytische Spaltung* der Verbindung IV ist die Reaktion, die im Rahmen dieser Arbeit zu den interessantesten Ergebnissen geführt hat. Hierbei entstehen aus

¹³⁾ Endgültiger Beweis für das Homotropilidensystem in IV, s. l. c. ¹⁵⁾.

¹⁴⁾ Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4), λ_{\max} 274 m μ ($\epsilon = 3340$)⁶⁾.

¹⁵⁾ R. MERÉNYI, J. F. M. OTH und G. SCHRÖDER, Chem. Ber. **97**, 3150 [1964].

¹⁶⁾ Herrn Prof. Dr. R. MECKE und Herrn Dr. F. LANGENBUCHER, Inst. für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, danke ich auch an dieser Stelle für die Durchführung der Messungen.

¹⁷⁾ M. YU LUKINA, Russ. Chem. Rev. Uspekhi Khimi **31**, No. 8, 435 [1962].

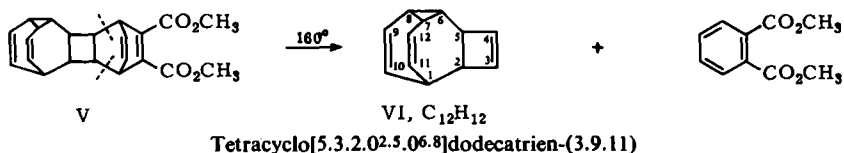
$C_{16}H_{16}$ in guter Ausbeute Benzol und *Bullvalen*¹⁸⁾ ($C_{10}H_{10}$). Diese Reaktion erinnert an das Verhalten von COT bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht¹⁹⁾, wobei sich aus dem zu COT valenzisomeren Bicyclo[4.2.0]octatrien-(2.4.7) Benzol und Acetylen bilden.

IV reagiert in Analogie zu Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)⁶⁾ außerordentlich leicht mit Dienophilen. So bilden sich die *Diels-Alder-Addukte* mit Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure-diäthylester und Acetylendicarbonsäureester schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur. Die leichte Reaktion von IV mit Dienophilen kann dazu benutzt werden, I vom gleichzeitig im Gemisch vorliegenden IV abzutrennen und rein darzustellen.

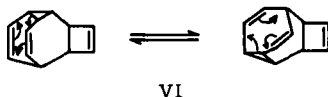
Die untersuchten Diels-Alder-Addukte zeigen im UV-Spektrum lediglich eine Schulter bei 232 $m\mu$ ($\epsilon = 3000 - 6000$), die dem Homotropilidensystem zugesprochen wird. Die Addukte unterliegen somit ebenfalls wie IV einer schnellen und reversiblen Valenzisomerisierung. Im Falle des Adduktes aus IV und Fumarsäure-diäthylester konnte diese Voraussage auf Grund des temperaturabhängigen NMR-Spektrums eindeutig bestätigt werden¹⁵⁾.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON $C_{12}H_{12}$

Beim Erhitzen von V (Addukt aus IV und Acetylendicarbonsäure-dimethylester) auf ca. 160° entstehen in guter Ausbeute Phthalsäure-dimethylester sowie ein neuer Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ vom Schmp. 22°. Dessen Struktur folgt aus der Darstellung und wird durch das Formelbild VI wiedergegeben.



Entsprechend dem Homotropilidensystem erwartet und erkennt man im UV-Spektrum eine Schulter bei 232 $m\mu$ ($\epsilon = 2300$). Das NMR-Spektrum ist temperaturabhängig und wird ausführlich noch zu diskutieren sein¹⁵⁾. Es gilt hier das gleiche wie für Verbindung IV: Sowohl die Oberflächen als auch die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzsignale verändern sich sehr wesentlich mit der Temperatur. $C_{12}H_{12}$ ist wiederum ein Molekül mit schneller und reversibler Valenzisomerisierung und wird adäquat durch das folgende dynamische Gleichgewicht beschrieben:



Da die beiden valenzisomeren Strukturen von VI einander gleich sind, muß — und das bestätigt das Experiment — das IR-Spektrum¹⁶⁾ temperaturunabhängig sein.

Das Vorliegen eines Cyclobutenringes in VI macht sich im IR-Spektrum durch eine Absorptionsbande bei 3110/cm bemerkbar, die den C/H-Valenzschwingungen der olefinischen Wasserstoffatome des Vierringes zugeordnet wird²⁰⁾.

18) G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 97, 3140 [1964], nachstehend.

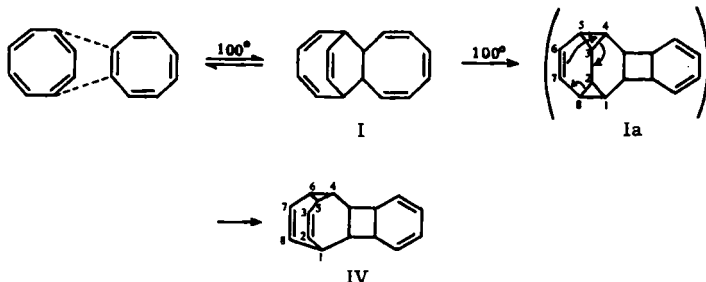
19) G. J. FONKEN, Chem. and Ind. 1963, 1625.

20) R. C. LORD und M. V. EVANS JR., J. Amer. chem. Soc. 79, 2401 [1957]

Die katalytische Hydrierung von VI über Palladium verläuft glatt unter Aufnahme von 4 Moll. Wasserstoff und Bildung von $C_{12}H_{20}$.

DISKUSSION DES MECHANISMUS DER CYCLOOCTATETRAEN-DIMERISIERUNG

Es sei vorausgeschickt, daß im Rahmen dieser Diskussion nur die beiden dimeren Cyclooctatetraene I und IV von Interesse sind. Alle anderen in der Literatur beschriebenen dimeren Cyclooctatetraene²¹⁾ bleiben unberücksichtigt.



Im ersten Schritt dimerisieren sich zwei Moleküle COT im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion³⁾. Dabei entsteht I, das übrigens bei 100° teilweise in zwei Moleküle COT zerfällt. Nach unseren Vorstellungen lagert sich I oder eine Vorstufe von I dann im zweiten Schritt unter Ringveränderung irreversibel in IV um. Diese thermische Umlagerungsreaktion läßt sich zwanglos durch eine intramolekulare Valenzisomerisierung im Sinne der eingezeichneten Pfeile deuten.

Der Cyclooctatrienring in I schnürt sich ab und bildet das valenzisomere Bicyclooctadien. In der linken Molekülhälfte von I liegt — wie man am Formelbild und an Dreiding-Modellen erkennt — ein Monoen- über einem Diensystem. Damit sind die Voraussetzungen für eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion gegeben. Dabei entsteht das hypothetische Zwischenprodukt Ia, aus dem dann unter Ringveränderung IV gebildet wird. Trotz des aufskizzierten plausiblen Reaktionsmechanismus bleibt die Bildung von IV unter den milden Bedingungen der Dimerisierung von COT²²⁾ eine Überraschung. So vermögen wir die Frage nach der treibenden Kraft für die Ausbildung des Homotropilidensystems in IV noch nicht zu beantworten.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danke ich sehr für die Überlassung von Cyclooctatetraen; den Herren Dipl.-Chem. R. MERÉNYI und Dr. J. F. M. OTH für die Durchführung der NMR-Messungen.

21) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 [1948]; W. O. JONES, *J. chem. Soc.* [London] **1953**, 2036.

22) Gemäß W. O. JONES³⁾ dimerisiert sich COT auch schon bei 20° zu IV.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian DP 60 bei 60 MHz in Schwefelkohlenstoff mit Tetramethylsilan als interner Bezugssubstanz gemessen. Die Bestimmung der relativen Bandenflächen erfolgte mit einem Planimeter.

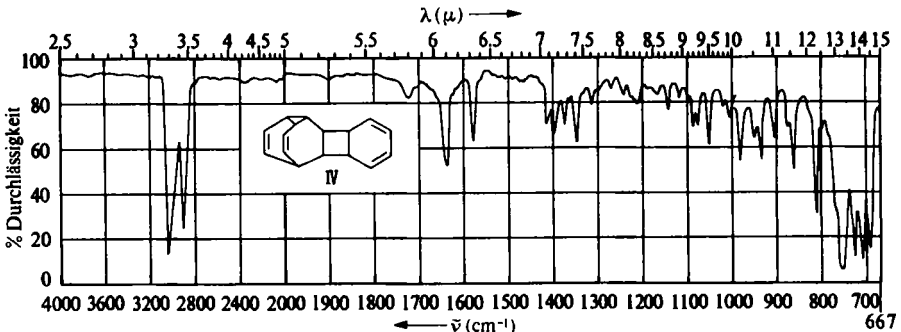
Alle IR-Spektren wurden bis $12\ \mu$ in CCl_4 , von $12\text{--}15\ \mu$ in CS_2 mit einem Perkin-Elmer-21-Spektralphotometer, die UV-Spektren mit einem Cary 14 und — sofern nicht besonders erwähnt — in *n*-Hexan aufgenommen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten in einem Beckman GC 2- oder in einem F & M-Gerät, letzteres mit Temperaturprogramm. Helium diente als Trägergas. Wenn nicht anders erwähnt, wurde folgende Kolonne verwendet: $250\ \text{cm} \times 0.5\ \text{cm}$, Trägermaterial: Chromosorb W, flüssige Phase: Squalan.

Synthese der beiden dimeren Cyclooctatetraene vom Schmp. 76° , IV, bzw. 53° , I

a) *Pentacyclo[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadecatetraen-(4.6.13.15) (IV)*: 217 g frisch dest. Cyclooctatetraen (COT) werden in Ampullen 68 Std. auf 100° erhitzt. Nicht umgesetztes COT destilliert man anschließend im Ölpumpenvak. (~ 1 Torr) ab und läßt dabei gegen Destillationsende die Ölbadtemperatur bis auf 60° ansteigen (Druck jetzt 0.1 Torr). Im Kolben bleiben 62 g eines ölig-viskosen und gelb gefärbten Rückstandes, der in 25 ccm Äther gelöst und auf ca. -10° abgekühlt wird. Durch gelegentliches Reiben mit dem Glasstab wird die Kristallisation von IV gefördert. Zeigen sich die ersten Kristalle, so läßt man IV im Kühlschrank während ca. 24 Std. auskristallisieren und isoliert 19 g Rohprodukt. Aus Äther (einmal) und Äthanol (2mal) Ausb. 15 g farbloses IV vom Schmp. $75\text{--}76^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.40 H 7.71



Abbild. 1. IR-Spektrum von Pentacyclo[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadecatetraen-(4.6.13.15) (IV)

Die gesammelten Mutterlaugen werden destilliert. Man erhält 29 g Destillat vom Sdp._{0,1} $105\text{--}115^\circ$.

Als Rückstand bleiben dabei 8 g eines hochviskosen Öles, das in warmem Benzol gelöst wird. Die Lösung versetzt man mit Aceton. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle des tetrameren Cyclooctatetraens ab, Schmp. $168\text{--}178^\circ$.

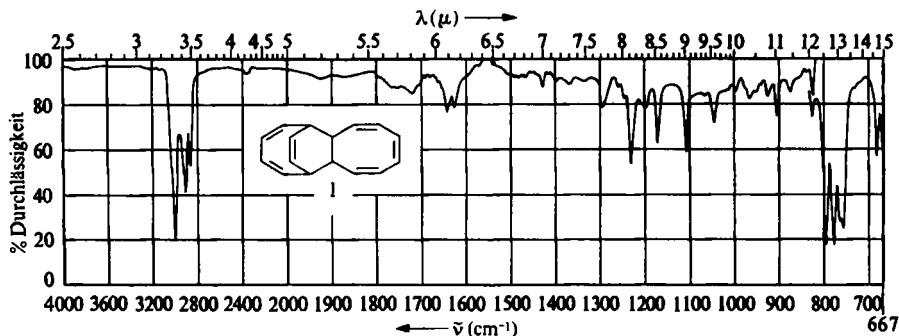
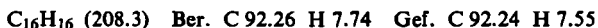
$\text{C}_{32}\text{H}_{32}$ (416.5) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.15 H 7.80 Mol.-Gew. 390 (kryoskop. in Benzol)

Bei obiger Destillation kondensieren in der Kühlfalle ca. 3 g COT. Das an I angereicherte destillierte Dimerengemisch versetzt man mit 10 ccm frisch dest. Acetylendicarbonsäure-dimethylester, wobei die Temperatur des sich erwärmenden Reaktionsgemisches nicht über 50°

ansteigen darf. Man läßt ausreagieren, gibt 25 ccm Äther zu, impft die auf 0° gekühlte Lösung an oder erzeugt die ersten Kristalle durch Reiben mit einem Glasstab, stellt dann für ca. 24 Stdn. in den Kühlschrank und isoliert 18.5 g des *Diels-Alder-Adduktes V* (entspr. 10.8 g IV). Gesamtausb. an IV 10.8 + 15 = 25.8 g (40%, bez. auf umgesetztes COT).

b) *Tricyclo[8.4.2.0^{2,9}]hexadecaheptaen-(3.5.7.11.13.15) (I)*: Die Mutterlauge des abfiltrierten Adduktes V enthält kein dimeres COT der Struktur IV mehr. Nach Abziehen des Äthers läßt man den Rückstand in warmes Äthanol einfließen und achtet darauf, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Abkühlen und Stehenlassen im Kühlschrank kristallisieren insgesamt 6 g I, aus Äthanol 4.5 g farbloses I vom Schmp. 52–53°.



Abbild. 2. IR-Spektrum von *Tricyclo[8.4.2.0^{2,9}]hexadecaheptaen-(3.5.7.11.13.15) (I)*

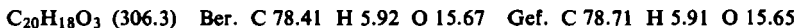
Hydrierung von I: 1.46 g I (7.0 mMol) in 50 ccm Äthanol werden über Platin auf Aktivkohle hydriert; Aufnahme 980 ccm H_2 (ber. für 6 Doppelbindungen 942 ccm). Man sublimiert, kristallisiert einmal aus Äthanol um und sublimiert nochmals. Schmp. 117–118°.



Dienreaktion von I

1. Zu 0.2 g I in 2 ccm Äther gibt man 0.1 g *Maleinsäureanhydrid* in 5 ccm Äther und läßt bei 20° 80 Stdn. stehen. Es zeigt sich keinerlei Kristallabscheidung. Daraus folgern wir negativen Reaktionsverlauf.

2. In einer abgeschmolzenen Ampulle erhitzt man 0.1 g *Maleinsäureanhydrid* in 10 ccm THF und 0.2 g I 80 Stdn. auf 100°. Beim Abkühlen und Wiedererwärmen tritt Kristallbildung ein. Aus Benzol Schmp. 256–258° (Zers.); Ausb. 0.15 g. UV-Spektrum in THF: λ_{max} 255 m μ ($\epsilon = 1930$).



Reaktion von I mit Alkoholat in Gegenwart von Cyclooctatetraen: Zu 104 mg frisch dest. COT werden in einer Ampulle 50 mg I gegeben. Unter Stickstoff fügt man dazu eine klare Lösung von 5 ccm (*n*- C_3H_7) $_3\text{COH}$, die 0.1 g Kalium gelöst enthält²³⁾. Die Ampulle wird abgeschmolzen und für 16 Stdn. in ein siedendes Benzolbad gestellt. Die tiefdunkelrote Lösung (der Ampulleninhalt färbt sich schon bei 20° langsam rotviolett) wird in eine kleine Vakuumdestillationsapparatur mit Kapillare übergeführt und bei 0.1 Torr und einer Badtemperatur von schließlich 60° destilliert²³⁾, wobei das alkoholfreie COT/Cyclooctatrien-(1.3.5)-Gemisch in einer kleinen auf –75° abgekühlten Falle kondensiert. Im IR-Spektrum erkennt man starke

²³⁾ G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 96, 3178 [1963].

COT-Banden, daneben schwächere des Cyclooctatrien-(1.3.5). Gaschromatographisch (Vergleich der Retentionszeiten, Ausmessen der Bandenflächen) setzt sich das Gemisch aus 21.5% *Cyclooctatrien-(1.3.5)* und 78.5% COT zusammen (ber. 24% *Cyclooctatrien-(1.3.5)*).

Hydrierung von IV

a) *Über Platin*: 1.068 g IV (5.00 mMol) in 50 ccm Äthanol werden über Platin auf Aktivkohle während 7 Stdn. hydriert, wobei 555 ccm *Wasserstoff* aufgenommen werden. Man nimmt in Pentan auf und extrahiert mehrere Male mit Wasser. Die über Na_2SO_4 getrocknete Pentanlösung wird eingeeengt, der flüssige Rückstand auf -75° abgekühlt und langsam auf 0° erwärmt: Das Hydrierungsprodukt zeigt schließlich Kristallbildung. Man stellt noch für 3 Tage in den Kühlschrank und preßt den Kristallbrei dann zwischen Filterpapier ab. Aus wenig Äthanol Schmp. 43–47°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.98 H 11.08

b) 1.46 g IV (7.00 mMol) werden in 50 ccm Äthanol ca. 30 Stdn. über Platin hydriert, wobei 837 ccm *Wasserstoff* absorbiert werden (ber. für 5 Moll. H_2 : 784 ccm). Das im Kühlschrank kristallisierende Hydrierungsprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert. Feine Nadeln, Schmp. 43–44°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ (218.4) Ber. C 88.00 H 12.00 Gef. C 88.16 H 11.70

c) *Über Palladium*: 0.606 g IV (2.90 mMol) werden in 40 ccm Äthanol über 205 mg Palladium (10% auf A-Kohle) 2 Stdn. hydriert, wobei 345 ccm *Wasserstoff* (ber. 325 ccm) aufgenommen werden. Das Hydrierungsprodukt wird einmal aus Äthanol umkristallisiert und anschließend sublimiert. Schmp. 51–54°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ (218.4) Ber. C 88.00 H 12.00 Gef. C 88.25 H 11.94

Gaschromatographisch (F & M Gerät, Kolonnendimension: 8'/1/4"; Flüssige Phase: QF 1; Feste Phase: Chromosorb W) findet man für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ (aus a) eine Hauptbande, flankiert von zwei schwächeren Banden; für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ (aus c) nur eine Bande.

Diels Alder-Addukte: 0.2 g IV werden zu einer Lösung von 0.2 g *Maleinsäureanhydrid* in 10 ccm Äther gegeben. Aus der klaren Lösung scheiden sich bei 20° schon nach wenigen Min. farblose Kristalle ab. Aus Benzol Ausb. 0.25 g *Addukt* vom Schmp. 261–262°. UV-Spektrum in Methanol: Schulter bei 233 m μ ($\epsilon = 3100$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (306.3) Ber. C 78.41 H 5.92 O 15.67 Gef. C 78.52 H 5.75 O 15.67

Zu einer Lösung von 1.5 g IV in 5 ccm Äther fügt man 3 ccm *Fumarsäure-diäthylester* und läßt bei 20° ca. 5 Stdn. stehen. Der Äther wird anschließend im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen, nutsch die Kristalle ab und wäscht einmal mit kaltem Pentan. Ausb. 2.0 g *Addukt*, aus Pentan/Äther Schmp. 97–98°. UV-Spektrum: Schulter bei 232 m μ ($\epsilon = 3180$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (380.5) Ber. C 75.76 H 7.42 O 16.82 Gef. C 75.64 H 7.39 O 16.96

Addukt V: Zu 6 g IV in 10 ccm Benzol gibt man 15 ccm frisch dest. *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*. Die Lösung wird schon nach wenigen Min. stark handwarm, die Temperatur soll nicht über 50° ansteigen. Man läßt 4 Stdn. stehen und zieht anschließend die leichter flüchtigen Anteile zuerst bei 14, dann bei 0.1 Torr ab, wobei die Ölbadtemperatur schließlich auf 100° gebracht wird. Der Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Aus Äther (2mal) 5 g V, Schmp. 118–120° (analysenrein). Beim Einengen der Mutterlaugen isoliert man nochmals 4 g *Addukt*, Schmp. 115–118°. Gesamtausb. 9.0 g. UV-Spektrum in Methanol: Schulter bei 232 m μ ($\epsilon = 7200$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 O 18.26 Gef. C 75.60 H 6.19 O 18.34

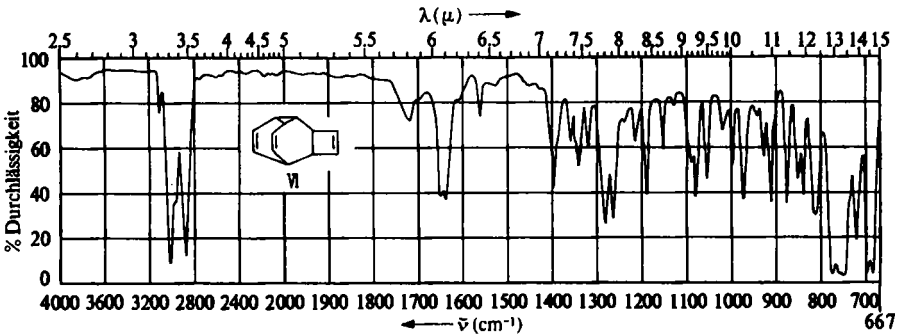
Darstellung von C₁₂H₁₂, VI: Man gibt 2 g des Adduktes V in ein 30-ccm-Rundkölbchen mit Magnetrührer und kleinem Destillationsaufsatz, legt volles Ölpumpenvak. (0.1 Torr) an und bringt das Ölbad schnell auf 140°. Von 140—200° läßt man die Temperatur langsam ansteigen. Die Zersetzung beginnt bei ca. 160°. Sowohl VI als auch *Phthalsäure-dimethylester* kondensieren am Kühlfinger der Kurzwegdestillationsapparatur. Dieses Gemisch wird mehrere Male bei 0.05 Torr fraktioniert destilliert. Der leichter flüchtige Anteil zeigt schließlich im IR-Spektrum keine Carbonylabsorption mehr und ist gaschromatographisch zu wenigstens 99% einheitlich. Ausb. 0.6 g, Schmp. 22°.

C₁₂H₁₂ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.10 H 7.67 Mol.-Gew. 151 (kryoskop. in Benzol)

Die höhersiedende 2. Frakt. ist gemäß dem IR-Spektrum und der Retentionszeit des Gaschromatogramms mit *Phthalsäure-dimethylester* identisch.

Zur Darstellung von VI kann man unbedenklich auch größere Ansätze verwenden (Ausb. 85—90%).



Abbild. 3. IR-Spektrum von Tetracyclo[5.3.2.0.2.5.0.6.8]dodecatrien-(3.9.11) (VI)

Hydrierung von VI: 207 mg Palladium (10% auf A-Kohle) werden in 10 ccm Äthanol mit Wasserstoff gesättigt. Dazu gibt man 560 mg VI (3.6 mMol). Während 2 Stdn. werden 330 ccm Wasserstoff (ber. für 4 H₂ 320 ccm) absorbiert. Das Hydrierungsprodukt wird wie üblich isoliert, einmal aus wenig Äthanol umkristallisiert und anschließend sublimiert. Die leicht flüchtige Substanz schmilzt bei 107—109° und ist gaschromatographisch (Bedingungen s. C₁₆H₂₆) zu 97% einheitlich.

C₁₂H₂₀ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.65 H 12.36