

# GEORG WITTIG und JÜRGEN WEINLICH

## Zur Existenz niedergliederiger Cycloalkine, VII<sup>1)</sup>

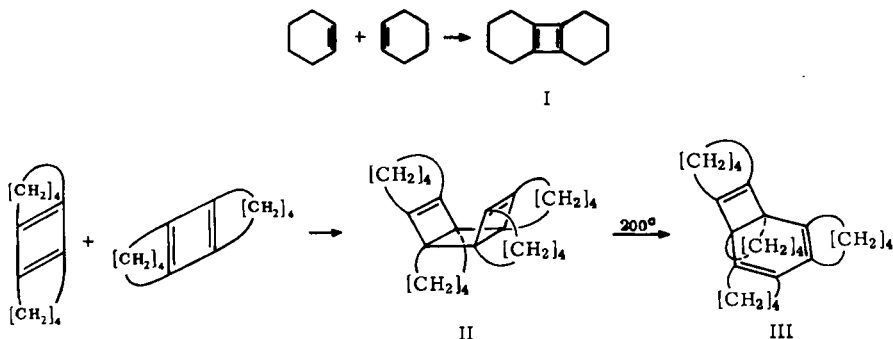
### Über das tetramere Cyclohexin und seine Valenzisomeren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Juli 1964)

Die Struktur des reaktionsträgen tetrameren Cyclohexins II, das sich nach G. WITTIG und U. MAYER über das Cyclobutadien-Derivat I im Sinne einer Diels-Alder-Addition formieren soll, steht mit dem Raman-Spektrum im Einklang. Das thermische Isomerisationsprodukt III, das die zu erwartenden Dienadditionen eingeht, liefert beim Bestrahlen mit UV-Licht das Valenzisomere VI, in dessen Konstitution ebenfalls die Raman-Spektroskopie einen tieferen Einblick gewährt. Die Rückbildung von III beim Erhitzen von VI sowie die thermisch und chemisch herbeigeführte Abwandlung von III zum Dodecahydrotriphenylen (XI) verdichten das Netzwerk der Argumentationen zugunsten der postulierten Strukturen.

Während nach G. WITTIG und U. MAYER<sup>2)</sup> das bei Einwirkung von Butyllithium auf 1.2-Dihalogen-cyclohexen-(1) entstehende *Cyclohexin* vom Butyllithium sofort zu Anlagerungs- und Folgeprodukten abgefangen wird, bietet sich dem aus 1.2-Dihalogen-cyclohexen-(1) mit Magnesium oder Lithiumamalgam bereiteten Cyclohexin die günstige Gelegenheit, mit sich selbst zu reagieren<sup>3)</sup>. Die hierbei erfolgende Trimerisation lieferte das *Dodecahydrotriphenylen* (XI); die gleichzeitig einhergehende Tetramerisation führte zu einem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 132–133°, dem die Struktur II zugeschrieben wurde. Für dessen Bildungsweise und thermische Abwandlung schlugen die Autoren folgenden Mechanismus vor:



Das primär entstehende *Cyclohexin* dimerisiert sich zum *Octahydrobiphenylen* (I), das als kurzlebiges Cyclobutadien-Derivat durch erneute Dimerisation in das isolierte tetramere

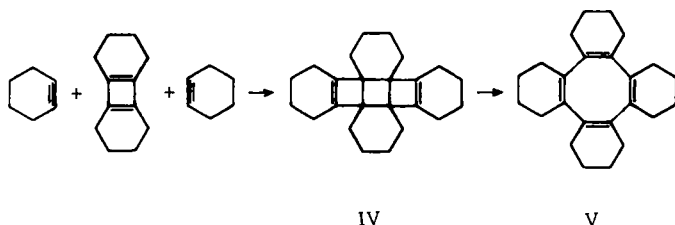
1) VI. Mitteil.: G. WITTIG, J. WEINLICH und E. R. WILSON, Chem. Ber. **98**, 458 [1965], vorstehend

2) Chem. Ber. **96**, 329 [1963].

3) G. WITTIG und U. MAYER, Chem. Ber. **96**, 342 [1963].

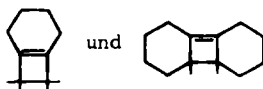
Cyclohexin II übergeht. Aus der Struktur von II folgerte man, daß dieser zweite Prozeß im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion abläuft. Für diese wichtige Konsequenz war der Strukturbeweis für II von entscheidender Bedeutung. Man stieß zunächst auf Schwierigkeiten, da der Kohlenwasserstoff sich weder hydrieren noch ozonisieren ließ<sup>4)</sup>. Diese Befunde sowie das IR-Spektrum mit der sehr schwachen Absorptionsbande bei 1700/cm schienen die Anwesenheit zweier isolierter C=C-Bindungen auszuschließen<sup>5)</sup>. Da sich aber der ungesättigte Charakter der Verbindung mit der intensiven Rotfärbung in Tetranitromethan zu erkennen gab, entfällt eine denkbare Cubanstruktur<sup>6)</sup>.

Gegen die weitere Möglichkeit, daß sich das intermediär auftretende Cyclohexin gemäß:



zum Cyclooctatetraen-Derivat V tetramerisiert hat, sprechen die folgenden Überlegungen. Das IR-Spektrum des Tetramerisationsproduktes II wies nicht die beim unsubstituierten Cyclooctatetraen vorhandene mittelstarke Bande bei 1640/cm auf. Das Fehlen des für Cyclooctatetraen charakteristischen UV-Maximums bei 280  $\mu$  kann allerdings nicht als Argument gegen die Struktur V gewertet werden, da auch das von R. CRIGEE und Mitarbb. entdeckte Octamethyl-cyclooctatetraen kein UV-Maximum besitzt<sup>7)</sup>.

Einen entscheidenden Strukturhinweis für II lieferte erst die Raman-Spektroskopie<sup>8)</sup> (s. S. 479). Das Spektrum enthält zwei intensive Linien bei 1692 und 1705/cm, die den  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsfrequenzen zugeordnet werden müssen. Das Auftreten zweier  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsfrequenzen gleicher Intensität beweist fernerhin, daß die fragliche Verbindung zwei Arten von Doppelbindungen besitzt, womit die Strukturen IV und V auszuschließen sind und das Formelbild II mit seinen Strukturelementen:



4) Das von R. CRIGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957], entdeckte *Octamethyl-cyclooctadien*, das in seiner Konstitution II analog ist, ließ sich ebenfalls nicht hydrieren, aber zum Tetraketol ozonisieren, womit die *syn*-Konfiguration gesichert wurde; R. CRIGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 1553 [1960].

5) Das NMR-Spektrum war uncharakteristisch.

6) Vgl. H. H. FREEDMAN und D. R. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2837 [1962]; P. E. EATON und T. W. COLE, JR., J. Amer. chem. Soc. **86**, 962 [1964].

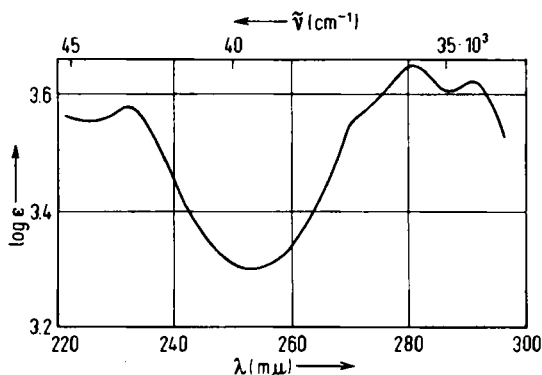
7) R. CRIGEE, Privatmitteil.

8) Für die Aufnahmen der Raman-Spektren und ihre Diskussion sei Herrn Professor Dr. H. MOSER, Univ. München, herzlich gedankt.

gestützt wird. Eine Konfigurationszuordnung, die hier mit einer *syn*-Struktur in Analogie zu den Befunden von R. CRIGEE und Mitarbb.<sup>4)</sup> vorweggenommen ist, kann das Raman-Spektrum nicht treffen und bleibt einer Dipolmessung oder Röntgenstrukturanalyse<sup>9)</sup> vorbehalten.

Mit dem hier wahrscheinlich gemachten Strukturbild II für das isolierte tetramere Cyclohexin steht nun das thermische Verhalten des Kohlenwasserstoffes im Einklang. Beim Erhitzen auf 200° bildete sich in 85-proz. Ausbeute die isomere Verbindung III vom Schmp. 148–149°, die sich hydrieren und dehydrieren ließ. Aufschlußreich für ihre Konstitution ist der Befund, daß bei Einwirkung von Chloranil *nur drei von den vier Sechsringen aromatisierbar* sind<sup>3)</sup>.

Das IR-Spektrum von III zeigte zwei schwache Banden bei 1662 und 1605/cm, die den  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen zuzuordnen sind, während die Cyclobuten-Doppelbindungsbande bei ca. 1700/cm fehlte<sup>10)</sup>. Weiterhin charakteristisch war das UV-Spektrum.



UV-Spektrum  
von III in Cyclohexan

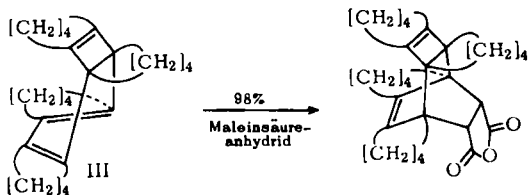
Während die Extinktionen mit III im Einklang stehen, sind die Absorptionsmaxima bei 291 mμ ( $\log \epsilon = 3.62$ ), 280 mμ ( $\log \epsilon = 3.65$ ) und 231.5 mμ ( $\log \epsilon = 3.58$ ) gegenüber denen des unsubstituierten Cyclohexadiens-(1.3) bei 255–260 mμ stark langwellig verschoben. Dieser bathochrome Effekt entspricht jedoch den Erfahrungen, wonach die Verschiebung bei Tetrasubstitution an Doppelbindungen in der Regel ca. 5 mμ pro aliphatischen Liganden nach längeren Wellen beträgt<sup>11)</sup>.

Wenn das durch Erhitzen von II entstandene Isomerisationsprodukt III das Strukturelement eines Cyclohexadiens enthält, so sollte III im Gegensatz zu II Diels-Alder-Addukte mit dienophilen Partnern bilden. Das ist auch der Fall. Nur III addierte Maleinsäureanhydrid gemäß:

9) Auf diesem Wege wurde kürzlich von K. NAGARAJAN, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 449 [1964], die *anti*-Konfiguration des dimeren *Fluor-triphenyl-cyclobutadiens* gesichert.

10) Eine raman-spektroskopische Untersuchung von III wurde wegen der Lichtempfindlichkeit nicht durchgeführt. Das NMR-Spektrum von III war wiederum wie bei II uncharakteristisch.

11) R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. **64**, 72 [1942].

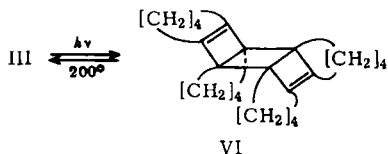


Entsprechend vereinigte sich III mit Tetracyanäthylen und Acetylendicarbonsäureester.

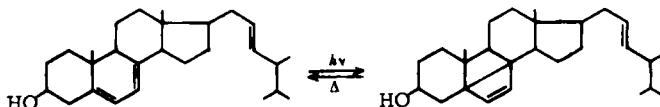
Interessant war nun das Verhalten von III bei seiner Bestrahlung mit UV-Licht in benzolischer Lösung, wobei sich Jenaer Glas G 20 als ideales Filter für den kurzwelligen Bereich<sup>12)</sup> besonders vorteilhaft erwies. Während II auch nach 48 stg. Belichten zu 77% zurückgewonnen wurde, bildete III außer 5% *Dodecahydrotriphenylen* (XI), dessen Entstehungsweise später zu besprechen ist, 69% eines *Photoisomeren* (VI) vom Schmp. 85–86°.

In seinen chemischen Eigenschaften ähnelte der neue Kohlenwasserstoff weitgehend der Verbindung II. Versuche zur katalytischen Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen verliefen erfolglos, obwohl die rote Färbung in Tetranitromethan die Anwesenheit von C=C-Bindungen anzeigte. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter HBr-Entwicklung rasch entfärbt, während Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton auch in der Siedehitze nur langsam reagierte. Maleinsäureanhydrid blieb ohne Einwirkung.

Diese Beobachtungen und der Befund, daß das Photoisomere VI bei kurzem Erhitzen auf 200° praktisch quantitativ den Ausgangskohlenwasserstoff III vom Schmp. 148 bis 149° zurückbildete, legen nahe, daß III beim Bestrahlen in VI, eine stereoisomere Form von II, übergegangen war:



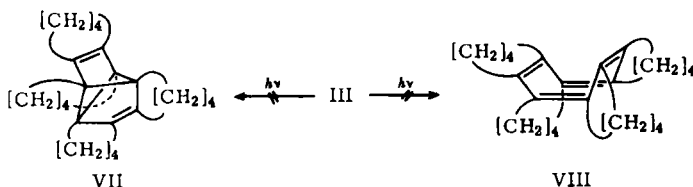
Ähnliche Ringschlußreaktionen, bei denen nur eine Umordnung der Bindungselektronen in der Molekel erfolgt, sind in größerer Zahl bekannt. Ein Beispiel hierfür ist die photochemische Umwandlung des *Pyrocalciferols* zum entsprechenden Bicyclohexen-Derivat, die ebenfalls thermisch rückläufig ist<sup>13)</sup>.



<sup>12)</sup> Jenaer Geräteglas G 20 absorbiert Lichtwellen unterhalb von 290 m $\mu$  nahezu quantitativ und unterdrückt damit die nachträgliche Zersetzung des Photoisomeren VI.

<sup>13)</sup> W. G. DAUBEN und G. J. FONKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4060 [1959]. Die analoge Reaktion wurde bei der *Lävopimarsäure* beobachtet; W. H. SCHULLER, R. N. MOORE, J. E. HAWKINS und R. V. LAWRENCE, *J. org. Chemistry* **27**, 1178 [1962]; dort weitere Literaturangaben.

Die Alternative, daß sich III bei der Photoisomerisation im Sinne einer bei Cyclohexadien-(1.3)-Derivaten beobachteten „bond-switching“-Reaktion<sup>14)</sup> zu VII abgewandelt hat, dürfte auszuschließen sein; denn für die thermische Rückbildung von III wäre hier eine tiefgreifende Neuordnung des Elektronensystems notwendig, wofür es bislang keine Analogie gibt. Dagegen läßt die lichtinduzierte Ringöffnung des unsubstituierten *Cyclohexadiens*-(1.3) zum *Hexatrien*<sup>15)</sup> die Möglichkeit offen, daß sich beim Bestrahlen von III das Cyclooctatetraen-Derivat VIII gebildet hat:



Für die ursprüngliche Formulierung VI und damit gleichzeitig gegen die Struktur VIII des Photoisomeren spricht das Raman-Spektrum<sup>16)</sup>. Wie aus der Tab. S. 479 hervorgeht, stimmen die Raman-Frequenzen von II und seines Photoisomeren VI in ihrer Lage überein. Die  $-C=C$ -Bindungsfrequenzen, die bei beiden Kohlenwasserstoffen in gleicher Intensität jeweils genau bei 1692 und 1705/cm liegen, sprechen im Hinblick auf die gute Additivität der Intensitäten von  $-C=C$ -Schwingungsfrequenzen für eine gleiche Anzahl zweier strukturell verschiedener Doppelbindungen, wie sie in II und VI vorliegen, und somit gegen die Cyclooctatetraen-Struktur VIII, die drei Arten von Doppelbindungen besitzt. Mit Vorbehalt kann zugunsten der *anti-Konfiguration* von VI die Beobachtung ausgelegt werden, daß die Frequenzen bei 803, 835 sowie die zwischen 1200 und 1300/cm im Spektrum von VI schwächer als bei II erscheinen, was auf Interferenzen zwischen den Ringen gleicher Orientierung zurückzuführen wäre<sup>17)</sup>.

Abgesehen von der noch unsicheren *konfigurativen* Zuordnung von II und VI dürfte die Gesamtheit der Befunde und Überlegungen zu der Aussage berechtigen, daß dem durch Dimerisation von I primär entstehenden tetrameren Cyclohexin die Struktur II, dem thermischen Abwandlungsprodukt III und seinem Photoisomeren die Struktur VI zuzuerteilen sind. Bei allen Umlagerungen  $II \rightarrow III \rightleftharpoons VI$  ändern sich — unter Erhaltung des Atomgerüsts — lediglich die Bindungszustände innerhalb der Molekel. Für diese Phänomene hat sich der Ausdruck „Valenzisomerisierung“ eingebürgert.

Aus der größeren Zahl von Beispielen hierfür sei die von G. WITTIG, G. KOENIG und K. CLAUS 1955 publizierte Valenzisomerisierung des *Tetrabenzo-cyclododecahexaens* (IX)<sup>18)</sup> zum *Bis-diphenyl-cyclobutan* (X) erwähnt, da sie der oben betrachteten Umwandlung  $III \rightarrow VI$  verwandt ist:

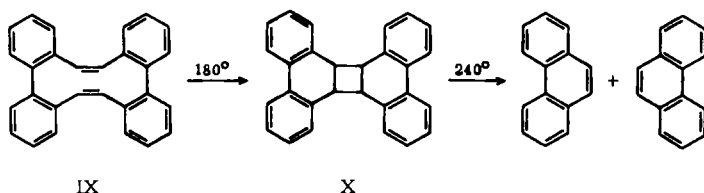
14) G. R. EVANEGA, W. BERGMANN und J. ENGLISH, JR., *J. org. Chemistry* **27**, 13 [1962]; D. H. R. BARTON und A. S. KENDE, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 688.

15) D. H. R. BARTON, *Helv. chim. Acta* **42**, 2604 [1959]; R. J. DE KOCK, N. G. MINNAARD und E. HAVINGA, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 922 [1960]; vgl. auch H. PRINZBACH und J. H. HARTENSTEIN, *Angew. Chem.* **75**, 639 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 477 [1963].

16) Das IR- und NMR-Spektrum waren wie bei II und III uncharakteristisch.

17) Die CH-Frequenz 2925/cm ist beim Photoisomeren VI in zwei Linien aufgespalten.

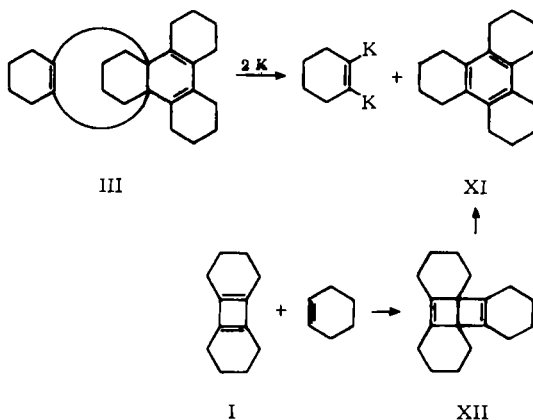
18) *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 127 [1955].



Wie die Autoren bewiesen haben, wandelt sich nur die *trans-trans*-Form in das Valenzisomere X um, während die mehr kugelartige, höherschmelzende *cis-cis*-Form unzersetzt sublimiert. Dieses kontrastierende Verhalten der Stereoisomeren ist nur an den in der Veröffentlichung abgebildeten *Kalottenmodellen* begreifbar.

X zerfällt nun beim Erhitzen auf 240° glatt in zwei Molekeln *Phenanthren*. Diese thermische Aufspaltung ist mit der des Kohlenwasserstoffs III zu *Dodecahydrotriphenylen* (XI) und Cyclohexin in Analogie zu bringen, die — wie S. 474 erwähnt — zum geringen Prozentsatz die Photoisomerisation von III begleitet<sup>19)</sup> und beim Erhitzen von III auf 400° stärker in Erscheinung tritt<sup>3)</sup>.

Ebenfalls zum Kohlenwasserstoff XI führt die Einwirkung von Natrium-Kalium-Legierung auf III — und nur auf III — in Tetrahydrofuran:



Das gleichzeitig abgespaltene, tiefrot gelöste *1,2-Dikalium-cyclohexen-(1)* ging bei der Alkoholyse in Cyclohexen über, das durch Behandlung mit Quecksilberacetat in Methanol und nachfolgend mit Natriumchlorid als *1-Chlormercuri-2-methoxy-cyclohexan* vom Schmp. 114° identifiziert wurde.

Wie eingangs erwähnt, findet man XI auch als Begleitsubstanz des Tetramerisationsproduktes II nach der Enthalogenerung von 1,2-Dihalogen-cyclohexen-(1). Unter diesen milden Bedingungen kann XI nur auf dem Wege der Trimerisation von Cyclohexin entstanden sein — offenbar über eine Diels-Alder-Reaktion des Cyclobutadien-Derivates I mit Cyclohexin zu XII, das sich sofort zum nachgewiesenen Endprodukt XI aromatisiert.

<sup>19)</sup> Daß *Dodecahydrotriphenylen* direkt beim Bestrahlen von III und nicht mittelbar aus dem Photoisomeren VI entsteht, zeigte ein Kontrollansatz mit VI, das unverändert blieb.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzungen des Isomerisationsproduktes III*

Mit *Maleinsäureanhydrid*: Eine Lösung von 0.17 mMol III vom Schmp. 148–149°<sup>3)</sup> und 0.5 mMol *Maleinsäureanhydrid* in 8 ccm absol. Benzol ließ man 3 Tage stehen und erhielt nach Verjagen des Solvens und Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol das *Diels-Alder-Addukt* in farblosen Nadeln vom Schmp. 268–270° (Zers.); Ausb. 98%.

$C_{28}H_{34}O_3$  (418.6) Ber. C 80.34 H 8.19

Gef. C 80.48 H 7.99 Mol.-Gew. 416.5 (Osmometer, Benzol)

Mit *Tetracyanäthylen*: Je 0.63 mMol<sup>20)</sup> III und *Tetracyanäthylen* vom Schmp. 196.5–198.5° wurden in 8 ccm absol. Tetrahydrofuran 15 Stdn. gekocht, wobei sich die Lösung tief rotbraun färbte. Nach Abziehen des Solvens wurde das *Tetracyanäthylen-III-Addukt* aus Benzol/Petroläther (1:2) umkristallisiert; Ausb. an der bei 185–187° (Zers.) schmelzenden Verbindung 35%.

$C_{30}H_{32}N_4$  (448.6) Ber. C 80.32 H 7.19 Gef. C 80.53 H 7.28

Mit *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: 0.47 mMol III wurden mit 10 mMol *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* kurz aufgekocht. Aus der braunen Lösung schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, die aus Äthanol bei 181–182° schmolzen; Ausb. an *Acetylendicarbonsäureester-III-Addukt* 45%.

$C_{30}H_{38}O_4$  (462.6) Ber. C 77.89 H 8.28

Gef. C 77.70 H 8.47 Mol.-Gew. 435 (Osmometer, Benzol)

Die äthanol. Mutterlauge enthielt laut Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: Methylenchlorid/Benzol (1:1)) eine Mischung von obigem Addukt mit einer zweiten Substanz des fast gleichen  $R_F$ -Wertes, die ein Isomerisationsprodukt unaufgeklärter Struktur darstellt, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht. 0.3 g des Adduktes vom Schmp. 181–182° wurden unter Stickstoff im abgeschmolzenen Rohr 30 Min. auf 210° erhitzt. Das *Isomerisationsprodukt* schmolz aus Äthanol bei 162–163°; Ausb. 69%.

$C_{30}H_{38}O_4$  (462.6) Ber. C 77.89 H 8.28

Gef. C 77.80 H 8.23 Mol.-Gew. 452 (Osmometer, Benzol)

Mit *Natrium-Kalium-Legierung*: Der Vorschrift von G. WITTIG und U. MAYER<sup>3)</sup> folgend, wurde 1 g III in 16 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff mit überschüssiger *Natrium-Kalium-Legierung* (1:5) 30 Tage geschüttelt, wobei sich die Lösung leuchtend rot färbte. Nach dem Abpipettieren noch unverbrauchter *Legierung* unter Stickstoff zersetzte man die Lösung vorsichtig mit 3 ccm Methanol, wobei sofort Entfärbung eintrat. Nach Zusatz von 40 ccm Äther schüttelte man zweimal mit 10 ccm Wasser aus und destillierte die Ätherphase in eine gekühlte Vorlage. Das Destillat, das laut Gaschromatogramm außer Methanol, Äther und Tetrahydrofuran auf Grund des Vergleiches der Retentionszeit mit der eines Vergleichspräparates *Cyclohexen* enthielt, wurde an einer 30-cm-Drehbandkolonne auf 4 ccm eingengt und das Konzentrat mit 0.4 g *Quecksilber(II)-acetat* und 3 ccm *Methanol* geschüttelt. Nach 36 Stdn. wurde das Solvensgemisch i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Aus dem in 1 ccm Wasser suspendierten Rückstand schied sich nach Zugabe von 8 ccm einer 10-proz. *Natriumchlorid-Lösung 1-Chlormercuri-2-methoxy-cyclohexan* vom Schmp. 114° (aus Äthanol) ab; Mischprobe mit authent. Präparat<sup>21)</sup>; Ausb. 152 mg, das entspricht 14% d. Th. an *Cyclohexen*.

<sup>20)</sup> Verwendete man *Tetracyanäthylen* im Überschuß, so ließ sich das Addukt vom Schmp. 185–187° nur verlustreich davon abtrennen.

<sup>21)</sup> G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 57, 1993 [1935].

Aus dem harzigen Rückstand der ersten Destillation isolierte man durch Chromatographie der Lösung in 10 ccm Benzol an 40 g neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. I) 35% *Dodecahydrotriphenylen* (XI) vom Schmp. 230–232° (aus Äthanol); Misch-Schmp. mit Vergleichskohlenwasserstoff<sup>22)</sup> ohne Depression.

#### *Bildung des Photoisomeren VI*

In einem abgeschmolzenen Schlenk-Rohr aus *Jenaer Glas G 20* wurden unter Stickstoff 320 mg des *Isomerisationsproduktes III* vom Schmp. 148–149° in 50 ccm trockenem, thiophenfreiem Benzol 5 Tage mit UV-Licht bestrahlt. Die Lampe<sup>23)</sup> war dabei 3 cm entfernt von dem durch einen Luftstrom auf 40° gehaltenen Reaktionsgefäß angebracht. Die farblos gebliebene Lösung wurde i. Wasserstrahlvak. auf 10 ccm eingengt und über 140 g neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. I) chromatographiert. Die ersten Petroläther (40°)-Euate enthielten 219 mg (68%) des *Photoisomeren VI* vom Schmp. 84–85°, der nach Umkristallisieren aus Äthanol auf 85–86° stieg<sup>24)</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub> (320.5) Ber. C 89.94 H 10.06

Gef. C 89.99 H 9.72 Mol.-Gew. 313 (Osmometer, Benzol)

Die nachfolgenden Petroläther-Fractionen ergaben 5% *Dodecahydrotriphenylen* (XI) vom Schmp. 230–232° (aus Äthanol); Mischprobe.

In einem Kontrollversuch wurden 50 mg des *Photoisomeren VI* in 30 ccm Benzol 5 Tage wie oben bestrahlt. Nach Verjagen des Solvens i. Wasserstrahlvak. lieferte der Rückstand aus Äthanol 76% Ausgangskohlenwasserstoff vom Schmp. 85–86° (Mischprobe) zurück. Aus den Mutterlaugen isolierte man durch Chromatographie an 30 g neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. I) und durch Eluieren mit Petroläther (40°) nur Spuren von VI, aber kein *Dodecahydrotriphenylen* (XI).

#### *Verhalten des Photoisomeren VI*

*Thermische Isomerisation:* Nach 5 Min. langem Erhitzen von 50 mg VI unter Stickstoff im verschlossenen Rohr auf 200° erhielt man durch Umkristallisation aus Äthanol 92% *Isomerisationsprodukt III* vom Schmp. 148–149°, das, mit dem Vergleichspräparat gemischt, ohne Depression schmolz.

*Hydrierungsversuche:* VI nahm weder in Eisessig mit Palladium/Tierkohle oder Platinoxyd noch in Essigester mit Raney-Nickel Wasserstoff auf. Aus allen Ansätzen wurde VI unverändert zurückgewonnen.

*Ozonisierung:* 0.1 g VI wurden in 25 ccm Essigester bei –70° so lange mit *Ozon* behandelt, bis eine dahintergeschaltete, wäßrige Kaliumjodidlösung sich schwach gelb färbte. Die klare Reaktionslösung wurde nach Zusatz von 0.1 g Palladium/Tierkohle hydriert. Nach 3 Stdn. war die *Wasserstoff*-Aufnahme (33 ccm bei 21°, 760 Torr) zum Stillstand gekommen. Nach Filtration und Abziehen des Solvens wurde der Rückstand in 10 ccm Benzol aufgenommen und an 50 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Petroläther eluierte 16% unverändertes VI vom Schmp. 85–86° (Mischprobe). Nachdem mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol nichts ausgewaschen wurde, eluierte Chloroform 74 mg eines zähen Harzes, das nicht kristallisierte und mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung keinen Niederschlag bildete.

<sup>22)</sup> C. MANNICH, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 153 [1907].

<sup>23)</sup> Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampengesellschaft m. b. H., Hanau.

<sup>24)</sup> Ein Vorversuch hatte gezeigt, daß bei Bestrahlung von III im Quarzgefäß starke Verharzung eintrat. Laut Dünnschichtchromatogramm war nach 3 tägiger Bestrahlung noch Ausgangskohlenwasserstoff III vorhanden. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte nur 7% des Photoisomeren VI vom Schmp. 85–86°, aber kein *Dodecahydrotriphenylen*.



Gegenüber *Natrium-Kalium-Legierung* und gegenüber *Maleinsäureanhydrid* verhielten sich die Kohlenwasserstoffe II und VI indifferent.

VI löste sich in konz. *Schwefelsäure* mit tieferer Farbe zu Zersetzungsprodukten, die keine kristallisierten Anteile enthielten. Auch II und III zersetzten sich in konz. Schwefelsäure zu undefinierbaren Ölen.

#### Physikalischer Anhang

Die im allgemeinen Teil diskutierten *IR-Spektren* und *NMR-Spektren* finden sich in der Dissertat. J. WEINLICH, Univ. Heidelberg 1964, S. 110–112.

Zur Aufnahme der *Raman-Spektren* wurden die Präparate II und VI zu quaderförmigen Tabletten der Grundfläche  $2 \times 13 \text{ mm}^2$  gepreßt; die optimale Dicke betrug nur 1–2 mm, da die feinkörnigen Verbindungen eine hohe Extinktion besitzen. Diese Tabletten wurden von einer Hg-Niederdrucklampe hoher Leuchtdichte über einen lichtstarken Kondensator auf ihrer Rückseite beleuchtet und ihre Vorderseite auf den Spektrographenspalt (GH-Steinheil) abgebildet. Die Registrierung der Spektren erfolgte photoelektrisch. Die Genauigkeit der Wellenzahlangaben ist etwa  $5/\text{cm}$ ; die peak-Intensitäten sind unkorrigiert.

Raman-spektroskopische Daten des Tetramerisationsproduktes II und des Photoproduktes VI

II		VI	
Raman-Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität	Raman-Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität
602	5	602	5
803	5	803	2
835	5	835	2
881 *)	3		
961 *)	8		
1110 *)	4		
1221 *)	4		
1240 *)	5		
1286	5	1286	3
1309	2	1309	2
1423	10	1423	10
1692	13	1692	13
1705	14	1705	14
2852	10	2852	6
2925	30	2925	20

\*) Nur beim Tetramerisationsprodukt II gemessen.