

LEOPOLD HORNER und DIETER W. BASTON¹⁾

unter Mitarbeit von WALTER DÜRCKHEIMER und HANS-GEORG SCHMELZER

Über Lichtreaktionen, XVI²⁾

Umwandlung eines Bicyclo[2.2.2]octen-Derivates in ein Derivat des Bicyclo[2.2.1]heptens im Licht

Beitrag zur Stereochemie der Hydratisierung einer Ketengruppierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 4. August 1964)

Das aus 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) und Cyclopentadien entstehende Addukt I wird über das Diazoketon II und das Keten III unter Ringverengung in ein Gemisch der Carbonsäuren IVa und IVb ($R = H$) umgewandelt. IVa und IVb entstehen unabhängig von Art und Zusammensetzung der verwendeten Reaktionsmedien etwa im Verhältnis 1:10. Mit Hilfe der Jodlactonisierung wird IVa als *syn*- und IVb als *anti*-Säure erkannt. Die bevorzugte Bildung der *anti*-Säure IVb wird auf eine unsymmetrische Solvation von II bzw. III zurückgeführt, die von den π -Elektronen der methylsubstituierten Doppelbindung verursacht wird. Bei der katalytischen Hydrierung von IVb wird nur die Doppelbindung des *endo*-ständigen Fünfrings abgesättigt. Durch Ozonolyse der Dihydroverbindung VI erhält man das Pentalanderivat VII.

o-Benzochinone treten mit bestimmten Olefinen im Sinne einer Diensynthese zu α -Diketonen des Bicyclo[2.2.2]octens zusammen³⁾. So erhält man aus 4.5-Dimethylbenzochinon-(1.2) und Cyclopentadien das Addukt I⁴⁾. Mit Tosylhydrazin⁵⁾ entsteht hieraus das Diazoketon II⁶⁾, das erwartungsgemäß im UV-Licht Stickstoff abspaltet und sich unter Ringverengung in das unsymmetrisch gebaute Keten III umlagert⁷⁾.

Aus dem Keten III sollten mit Wasser bzw. Alkoholen je nach Anlagerungsrichtung die isomeren Säuren IVa bzw. IVb ($R = H$) bzw. Ester ($R = \text{Alkyl}$) hervorgehen⁸⁾.

¹⁾ Auszug aus der laufenden Dissertat., Univ. Mainz.

²⁾ XV. Mitteil.: L. HORNER und J. DÖRGES, Tetrahedron Letters [London] Nr. 12, 757 [1963].

³⁾ L. HORNER und H. MERZ, Liebigs Ann. Chem. 570, 89 [1950].

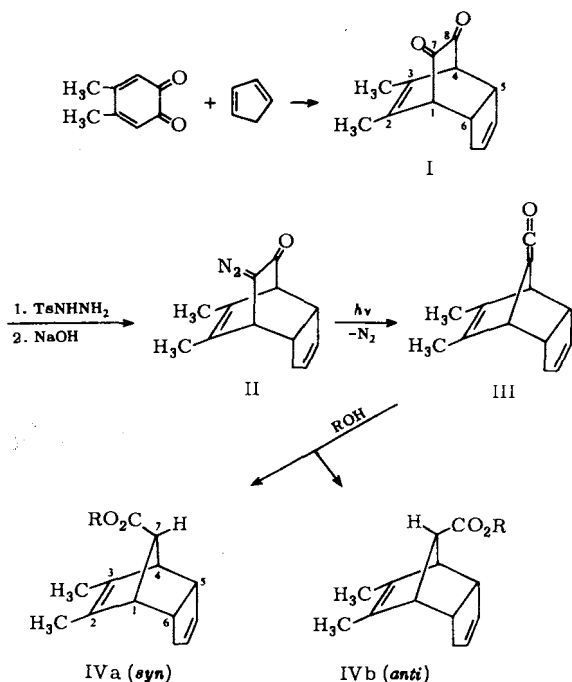
⁴⁾ L. HORNER, Liebigs Ann. Chem. 579, 170 [1952]. Die *endo*-Struktur steht mit dem Dipolmoment in guter Übereinstimmung. Vgl. hierzu L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. 95, 1219 [1962].

⁵⁾ W. BORSCHKE und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. 450, 75 [1926]; M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, Chem. and Ind. 1957, 367; J. Amer. chem. Soc. 80, 2257 [1958].

⁶⁾ Das Tosylhydrazon von I sowie das Diazoketon II sind struktureinheitlich, obwohl im Bezug auf die Doppelbindung im Fünfring zwei Isomere zu erwarten wären.

⁷⁾ L. HORNER, E. SPIETSCHKA und W. GROSS, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 [1951].

⁸⁾ Wir schließen uns dem Nomenklaturvorschlag von A. M. PATTERSON, Chem. Engng. News 30, 930 [1952], für 7-substituierte Norbornene an und bezeichnen das Isomere IVa als *syn*- und IVb als *anti*-Verbindung.



In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden:

- Entstehen beide Isomeren IVa und IVb und in welchem Verhältnis;
- wird das Isomerenverhältnis durch das Reaktionsmedium ROH bestimmt;
- welche Konfiguration haben die Isomeren?


In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Photolyse in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen sowie bei verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt.

Tab. 1 zeigt, daß die Ausbeuten der Säuren bzw. Ester in Tetrahydrofuran/Wasser, Dioxan/Wasser, Methanol und Äthanol vergleichbar hoch liegen. Sie sind jedoch in höheren Alkoholen wie tert.-Butylalkohol und Cyclohexanol recht gering. Hieraus darf der Schluß gezogen werden, daß die Solvatation einen entscheidenden Einfluß auf das Reaktionsergebnis ausübt.

Alle Photolyseversuche lieferten eine Vielzahl von Substanzen. Nach Abtrennung der Säuren bzw. Ester IVa und IVb blieb ein hellbraunes Öl zurück, in dem dünnschichtchromatographisch 8–10 verschiedene Komponenten erkannt werden konnten. Art und Zusammensetzung der Nebenprodukte scheinen in den ersten vier Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen der Tab. 1 gleich zu sein. Durch fraktionierte Kristallisation konnte bis jetzt nur eine einzige einheitliche Verbindung vom Schmp. 245–246° in minimaler Ausbeute abgetrennt werden. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Analysendaten sprechen für ein Dimeres (unbekannter Struktur) der „Ketocarben“-Zwischenstufe.

Die bei der Photolyse anfallenden farblosen Carbonsäuren gaben sich sowohl im Schmelzverhalten als auch im Dünnschichtchromatogramm als Gemisch zu erkennen. Auf den mit konz. Schwefelsäure entwickelten Kieselgelplatten erscheinen bei den

Tab. 1. Photolyseverlauf beim Diazoketon II in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium und der Konzentration

Reaktionsmedium	Konzentration (Gew.-%)	Eingesetztes Diazoketon (g)	Entwickelter Stickstoff (%)	% Ausb. *) IVa + IVb	R
Tetrahydrofuran/Wasser (5 : 1)	1	5.2		43	H
	1	5.3	94	42	
	1	5.3	94	46	
	2	2.5		44	
Dioxan/Wasser (5 : 1)	2	11.8	100	31	H
Methanol	0.5	3.2	100	49	CH ₃
	2	7.9	90	42	
	2	12.0	100	41	
Äthanol	0.5	2.6	95	37	C ₂ H ₅
	2	13.9	95	45	
tert.-Butylalkohol	0.6	2.6	100	11	C(CH ₃) ₃
Cyclohexanol	1	2.5	100	sehr gering	

*) Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf Rohsäure bzw. auf den destillierten Ester.

Säuren und den Estern zwei Flecken, deren Größe und Schwärzung auf ein Isomerenverhältnis von ca. 1 : 10 schließen lassen. Überraschenderweise wird also in Wasser und niederen Alkoholen bevorzugt ein Isomeres gebildet. Die Veresterung mit Diazomethan zeigt, daß die Säuren und die Ester, die als Hauptprodukte gebildet werden, gleiche Konfiguration besitzen.

Aus dem Gemisch der Säuren und Ester IVa und IVb konnte auch mit Hilfe anderer Trennmethode immer nur die im Überschuß vorhandene Komponente rein abgetrennt werden. Das andere, etwas leichter lösliche und sublimierbare Isomere konnte durch fraktionierte Kristallisation und Säulenchromatographie nur stark angereichert werden. Die Anwesenheit des bevorzugt gebildeten Isomeren zeigt sich in diesen angereicherten Mischungen auch im IR-Spektrum (fingerprint-Gebiet) an.

Versuche zur wirksamen Trennung über Ester mit raumfüllenden Gruppen mußten wegen der geringen Ausbeuten (vgl. Tab. 1) aufgegeben werden.

KONFIGURATIONSZUORDNUNG

Die relative Stellung der Carboxylgruppe wurde mit Hilfe der Jodlactonisierung festgelegt. Diese Methode, erstmals beschrieben von J. BOUGAULT⁹⁾, hat sich in jüngerer Zeit wiederholt zur Klärung sterischer Probleme bewährt¹⁰⁻¹⁴⁾. Die Beweisführung ging von der Überlegung aus, daß die durch Methylgruppen substituierte

⁹⁾ Ann. Chimie **14**, 145 [1908].

¹⁰⁾ E. E. VAN TAMELEN und M. SHAMMA, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2315 [1954].

¹¹⁾ C. S. RONDESTVEDT, JR. und C. D. VERNOOY, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4878 [1955].

¹²⁾ M. P. KUNSTMANN, D. S. TARBELL und R. L. AUTREY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4115 [1962].

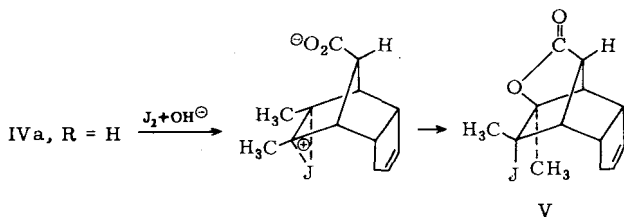
¹³⁾ S. GHERSETTI, H. HOGVEEN, G. MACCAGNANI, F. MONTANARI und F. TADDEI, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3718.

¹⁴⁾ S. BECKMANN und H. GEIGER, Chem. Ber. **94**, 48 [1961].

gespannte Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]-Systems bevorzugt vom Jodkation angegriffen wird und damit der *syn*-ständigen Carboxylgruppe die Möglichkeit zum Lactonringschluß bietet. Eine Jodlactonisierung an der zweiten Doppelbindung (im Fünfring) scheidet schon aus sterischen Gründen (*endo*-Konfiguration) aus.

Führt man die Jodlactonisierung mit der als Hauptprodukt anfallenden einheitlichen Säure und dem angereicherten Gemisch der isomeren Säuren nebeneinander aus, so haben sich nach 7 Tagen nur im Ansatz mit dem Säuregemisch 7% Jodlacton (Rohprodukt) gebildet. Für die Struktur V sprechen die positive Beilsteinprobe, die Analyse und die Carbonylfrequenz von 1780/cm¹⁵).

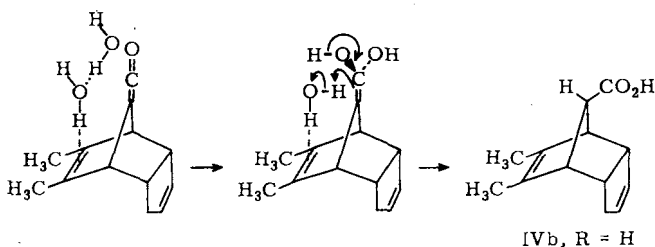
Die geringe Ausbeute an Jodlacton hängt wohl mit der sterischen Hinderung des Jodeintritts durch die beiden Methylgruppen und den in *endo*-Stellung angegliederten Fünfring zusammen. Aus dem Parallelansatz scheidet sich die ursprüngliche Säure beim Ansäuern wieder unverändert ab.



Auf Grund dieses Befundes ist den Hauptprodukten der Photolyse die *anti*-Struktur IVb, der anderen im Gemisch vorliegenden Komponente wohl die *syn*-Struktur IVa zuzuordnen. Das Kernresonanzspektrum befindet sich in Einklang mit IVb, R = H; die Methylgruppen sind hier verschieden, in der Dihydrosäure VI jedoch gleich.

ZUM MECHANISMUS DER ANLAGERUNG VON WASSER AN DAS KETEN III

Im Widerspruch zur erwarteten statistischen Anlagerung werden mit Wasser oder einem niederen Alkohol überwiegend die *anti*-Verbindungen (IVb) gebildet. Die Addenden treten also bevorzugt von der *syn*-Seite an die Ketengruppierung heran. Wir erklären dies durch eine unsymmetrische, durch die π -Elektronen der Doppelbindung verstärkte Solvatation des Diazoketons und damit auch des Ketens. Dies sei durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht:



Eine durch sterische Hinderung bedingte unsymmetrische Hydratisierung eines Ketens haben J. MEINWALD und P. G. GASSMANN¹⁶⁾ am verwandten Ringskelett des Bicyclo[2.1.1]-

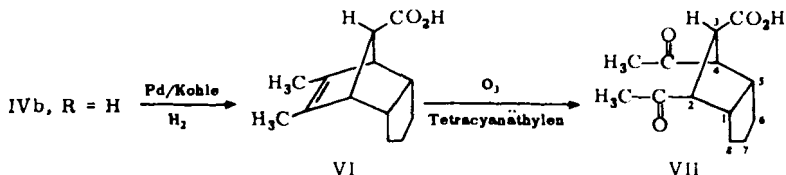
¹⁵⁾ J. BELLAMY, *The Infrared-Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co., London 1958.

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 2857 [1960].

hexans beobachtet. Unserem Beispiel ähnlicher ist die von R. R. SAUERS¹⁷⁾ studierte Carboxylierung des *syn*-7-Brom-norbornens über die Grignard-Verbindung, bei der die *anti*- und *syn*-Isomeren im Verhältnis 2:1 gebildet werden. SAUERS macht für die bevorzugte Bildung des *anti*-Isomeren eine elektronische Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und metallorganischem Zentrum verantwortlich. Für die Beteiligung der π -Elektronen der 2,3-Doppelbindung im Norbornen an Reaktionen, die am C-7 angreifen, spricht auch die Solvolyse der *syn*- und *anti*-7-Derivate des Norbornens¹⁸⁾. Das *anti*-Derivat reagiert wesentlich schneller als die *syn*-Verbindung.

ABBAU DER *anti*-SÄURE IVb, R = H, ZU EINEM PENTALANDERIVAT

Obwohl die Säuren IVa und IVb (R = H) in Analogie zum Dicyclopentadien eine winkelgespannte Doppelbindung enthalten, addiert diese kein Phenylazid und wird auch katalytisch ungleich langsamer hydriert als die Doppelbindung im *endo*-Fünfring. Für den Unterschied der Hydrierungsgeschwindigkeit, den wir zur Darstellung der Dihydrosäure VI ausgenutzt haben, sind sicher die beiden Methylgruppen an der Doppelbindung verantwortlich. Die daraus abgeleitete Struktur VI wird durch das Ergebnis der Ozonisierung in Gegenwart von Tetracyanäthylen¹⁹⁾ bestätigt: man erhält das Diketon VII, das eine positive Jodoformprobe gibt, zu 76%; ohne Tetracyanäthylen führt die Reaktion nur in 50-proz. Ausbeute zu unreinem VII.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den FARBERWERKEN HOECHST AG danken wir für wirksame Förderung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Monotosylhydrazon des 2,3-Dimethyl-5,6-propenylen-bicyclo[2.2.2]octen-(2)-dions-(7,8) (I): Zur Lösung von 34.0 g (170 mMol) des Diketons I⁴⁾ in 250 ccm Dioxan werden 31.4 g (170 mMol) festes *p*-Tosylhydrazin gegeben, es wird kurz umgeschüttelt und 2 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad warm gehalten, wobei allmählich eine dunkelrote Farbe auftritt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der zurückbleibende braune, klare Sirup in 200 ccm warmem Äthanol aufgenommen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der abfiltriert, mit kaltem Äthanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Ausb. 43.7 g (70%) orangegelbe Kristalle, Schmp. 137–138° (Zers.) (aus Äthanol). Durch vorsichtiges Einengen der Mutterlauge erhält man weitere 3.7 g (6%) vom Schmp. 132–133° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_2O_3S$ (370.5) Ber. C 64.83 H 5.98 N 8.66 Gef. C 64.82 H 5.90 N 8.32

7-Diazo-2,3-dimethyl-5,6-propenylen-bicyclo[2.2.2]octen-(2)-on-(8) (II): Die filtrierte Lösung von 25.5 g (70 mMol) des vorstehenden *Monotosylhydrazons* in 6 l 0.2 n NaOH scheidet

¹⁷⁾ Chem. and Ind. 1960, 176.

¹⁸⁾ S. WINSTEIN und M. SHATAVSKY, J. Amer. chem. Soc. 78, 592 [1956].

¹⁹⁾ R. CRIGEE und P. GÜNTHER, Chem. Ber. 96, 1564 [1963].

nach $\frac{1}{2}$ Stde. beim Stehenlassen im Dunkeln hellgelbe Kristalle ab. Nach 48 Stdn. Ausb. 12.3 g (84%) hellgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 74–75° (Zers.).

$C_{13}H_{14}N_2O$ (214.3) Ber. C 72.87 H 6.59 N 13.08 Gef. C 72.81 H 6.50 N 12.57

Belichtung des Diazoketons II: Die Belichtungen wurden in einer geeigneten Umlaufapparatur unter Stickstoff durchgeführt. Die Ergebnisse sind Tab. 1 zu entnehmen.

Die belichteten Lösungen wurden grundsätzlich auf zwei Wegen aufgearbeitet.

1. **Säuren:** 2,3-Dimethyl-5,6-propenyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-carbonsäure-(7) (*anti*- und *syn*-Form IVb und IVa, $R = H$): Die ausbelichtete Lösung wird weitgehend eingedampft und die in Wasser schwerlöslichen, gelben, schmierigen Klumpen werden in Äther aufgenommen. Der Ätherauszug wird wiederholt (bis zu 20mal) mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt; im Äther bleiben die Nebenprodukte zurück. Man säuert den alkalischen Auszug mit 2 n H_2SO_4 an, nimmt die ausgefallenen Flocken erneut in Äther auf und erhält nach Eindampfen die hellbraun gefärbte Rohsäure. Nach Umkristallisieren aus Äther oder Methanol erhält man die *anti*-Säure IVb in farblosen Kristallen. Schmp. 178–179° (Zers.). Die Säure ist unlöslich in Petroläther, schwerlöslich in Benzol; sie sublimiert ab 50° Badtemperatur bei 0.01 Torr.

Aus der Mutterlauge erhält man weitere Fraktionen von farblosen Kristallen, die aber alle tiefer und unscharf schmelzen. Der Schmelzpunkt der letzten Fraktion liegt zwischen 140° und 144°. Die Fraktionen, die zwischen 140° und 160° schmelzen, werden zusammengefaßt und als Isomeren-Gemisch in späteren Reaktionen eingesetzt.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3)

Ber. C 76.44 H 7.90

IVb (Schmp. 178–179°):

Gef. C 76.15 H 7.91

Gemisch (Schmp. 138–143°): Gef. C 76.28 H 7.84

Charakteristische IR-Banden von IVb, $R = H$: 2670 (w), 2560 (w), 1700 (ss), 1255 (ss), 805 (s), 755 (m), 733 (m), 702 (s), 662/cm (s).

2. **Ester:** Die ausbelichtete alkohol. Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der bräunliche, ölige Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Die übergelassenen, noch leicht gelblichen Öltropfen werden in Äther aufgenommen und der Rückstand des Ätherauszuges wird bei 0.2–0.01 Torr destilliert. Im wasserklaren, farblosen Destillat sind beide Isomeren nebeneinander vorhanden. Durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Woelm neutral; Benzol) konnten die Isomeren nicht getrennt werden. Die Nebenprodukte sind nicht wasserdampf-flüchtig.

a) **Methylester (IVa und b, $R = CH_3$):** Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.05} 81–82°, Geruch campherähnlich. IR-Spektrum: $C=O$ 1740/cm.

$C_{14}H_{18}O_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 77.18 H 8.41

b) **Äthylester (IVa und b, $R = C_2H_5$):** Blaßgelbe Flüssigkeit, Sdp._{0.01} 85–86°, Geruch campherähnlich. IR-Spektrum: $C=O$ 1730/cm.

$C_{15}H_{20}O_2$ (232.3) Ber. C 77.54 H 8.68 Gef. C 76.04 H 8.07

c) **tert.-Butylester (IVa und b, $R = C(CH_3)_3$):** Blaßgelbe Flüssigkeit, Sdp._{0.2} 117–119°, Geruch campherähnlich. IR-Spektrum: $C=O$ 1723/cm.

$C_{17}H_{24}O_2$ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 Gef. C 78.96 H 9.51

d) Mit Cyclohexanol (Cyclohexan als Lösungsmittel) bildet sich der Ester nur noch in Spuren; das Wasserdampfdestillat war noch stark verunreinigt.

Veresterung der anti-Säure IVb, $R = H$, mit Diazomethan: Zu einer Lösung von 1.021 g (5.00 mMol) IVb, $R = H$ (die *syn*-Säure ist dünnschichtchromatographisch²⁰⁾ gerade eben

²⁰⁾ Auf Kieselgel G (Merck); Laufmittel: Benzol/Äthanol (4:1) für Säuren, sonst Benzol.

noch erkennbar) in 50 ccm Äther fügt man unter Schütteln 8 ccm einer 0.63 *m* Diazomethan-Lösung und vertreibt nach 5 Min. mit einem Stickstoffstrom noch unverbrauchtes Diazomethan. Nicht umgesetzte Säure wird durch eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat entfernt und der *Methylester IVb*, $R = CH_3$ (810 mg, 74%) isoliert. Dünnschichtchromatographisch²⁰⁾ ist dieser Ester mit dem aus der Belichtung in Methanol als Hauptanteil erhaltenen Ester identisch. Die gleichzeitig veresterte *syn*-Säure gibt die relative Lage des *syn*-Esters im Dünnschichtchromatogramm an. Eine Änderung des *anti-syn*-Verhältnisses wurde bei der Veresterung nicht festgestellt. Die Verseifung führt zur eingesetzten *anti*-Säure zurück.

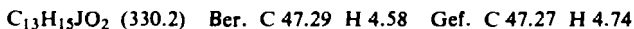
a) *Verseifung des Methylestergemisches IVa/IVb*, $R = CH_3$: 4.88 g (22 mMol) des *Methylestergemisches* werden in 50 ccm einer 10-proz. wäbr.-äthanol. (1 : 4) *Kaliumhydroxyd*-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die tiefgelbe Lösung wird weitgehend eingedampft, die zurückbleibende Kristallmasse in 50 ccm Wasser gelöst und mit insgesamt 20 ccm Äther mehrmals ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der wäbr.-alkalischen Lösung fällt ein leicht bräunlicher Niederschlag aus, der durch dreimalige Extraktion in insgesamt 100 ccm Äther aufgenommen wird. Aus der auf ca. 30 ccm eingeengten Ätherlösung fallen beim Abkühlen farblose Kristalle aus. Beim weiteren Einengen werden noch 2 Fraktionen erhalten.

1. Frakt.: 2.00 g (44%), Schmp. 178–179°, reine *anti*-Säure *IVb*, $R = H$.
2. Frakt.: 0.79 g (17%), Schmp. 148–165°, fast reine *anti*-Säure.
3. Frakt.: 0.74 g (16%), Schmp. 141–145°, Säuregemisch *IVa* und *b*, $R = H$, Gesamtausb. 3.53 g (77%) Reinsäuren.

Ein weiterer kleiner Anteil – wahrscheinlich überwiegend *syn*-Säure – ließ sich nicht mehr rein gewinnen.

b) *Verseifung des Äthylestergemisches IVa/IVb*, $R = C_2H_5$: Wie vorstehend beschrieben, werden 58% an Reinsäure erhalten. Davon sind 47% reine *anti*-Säure *IVb*, $R = H$.

Jodlactonisierung der syn-Säure IVa, $R = H$: Jeweils 1.4 g (7.0 mMol) der *anti*-Säure *IVb*, $R = H$, und des *Isomergemisches IVa/IVb*, $R = H$ (Schmp. 141–165°) werden in 22 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung in der Wärme gelöst. Nach Abkühlen wird mit 5 ccm einer zuvor bereiteten Jodlösung (1.27 g $J_2 + 5$ g KJ in 10 ccm Wasser) versetzt. Nach 1 stdg. Rühren werden beide Ansätze 1 Woche bei 0° gehalten. Nach dieser Zeit hat sich aus der Lösung des Säuregemisches ein gelblicher Niederschlag abgeschieden, der in Chloroform aufgenommen wird. Die noch überschüss. Jod enthaltende Chloroformlösung wird mit Thio-sulfat entfärbt, 2mal mit je 10 ccm Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Chloroforms bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim Anfeuchten mit Äther zu kristallisieren beginnt: 50 mg (ca. 7%) rohes Jodlacton, bez. auf einen geschätzten Gehalt von 30% *syn*-Säure im Säuregemisch. Nach verlustreicher Umkristallisation aus Äther werden 20 mg (ca. 3%) farblose Kristalle (Schmp. 158–160°) des *Jodlactons* *V* erhalten. Positive Beilsteinprobe. Charakteristische IR-Bande: C=O 1780/cm.



1.26 g (90%) unveränderte Säure wurden zurückgewonnen. Die Lösung der *anti*-Säure hatte nach einer Woche keinen Niederschlag abgeschieden; bei der Aufarbeitung konnte kein Neutralstoff isoliert werden.

Nach der gleichen Methode wurden die monohydrierte *anti*-Säure *VI* und das monohydrierte Säuregemisch nebeneinander mit *Jod*-Lösung behandelt. Nur aus dem Gemisch der monohydrierten Säuren konnten als Neutralanteil sehr geringe Mengen eines tiefgelben Öls isoliert werden, das allerdings nicht weiter gereinigt werden konnte. Die Beilsteinprobe war positiv; das IR-Spektrum zeigte eine Verschiebung der C=O-Bande nach 1770/cm.

Katalytische Hydrierung der anti-Säure IVb, R = H, zu 2.3-Dimethyl-5.6-propylen-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-anti-carbonsäure-(7) (VI): Eine Lösung von 4.08 g (20 mMol) *IVb, R = H*, in 200 ccm Methanol nimmt in Gegenwart von 500 mg eines 5-proz. Pd/Kohle-Katalysators innerhalb von 5 Min. ein Moläquiv. *Wasserstoff* auf. Weiterer *Wasserstoff* wurde im Laufe von weiteren 60 Min. nicht aufgenommen. Bei der Aufarbeitung erhält man 4.12 g (100%) fast farblose Kristalle, Schmp. 163–165°. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 166°. Charakteristische IR-Banden: 2660 (w), 2560 (w), 1700 (ss), 1255 (ss), 736 (m), 665/cm (m).

$C_{13}H_{18}O_2$ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.80 Gef. C 75.74 H 8.68

Katalytische Hydrierung des Gemisches aus anti- und syn-Säure (IVb/IVa, R = H): 2.89 g (14 mMol) *IVb/IVa, R = H*, werden in 150 ccm Methanol mit 400 mg Pd/Kohle-Katalysator hydriert. Bei der Aufarbeitung erhält man folgende Fraktionen:

1. Frakt.: 0.79 g, Schmp. 163–166°, 27%
 2. Frakt.: 1.37 g, Schmp. 116–120°, 47%
 3. Frakt.: 0.31 g, Schmp. 114–125°, 11%
- 85%

Ozonisierung von VI zu 2.4-Diacetyl-bicyclo[3.3.0]octan-trans-carbonsäure-(3) (VII): Durch die gelbe Lösung von 2.06 g (10 mMol) *VI* und 1.28 g (10 mMol) Tetracyanäthylen (zweifach sublimiert!) in 70 ccm trockenem, säurefreiem Essigester leitet man bei –70° einen langsamen *Ozon*-Strom. Die tiefgelbe Färbung verschwindet rasch. Nach etwa einer halben Stde. zeigt ein Umschlag nach Hellblau das Ende der Reaktion an. Aus der sich allmählich erwärmenden Lösung wird gelöstes *Ozon* mit Stickstoff ausgetrieben. Dabei fallen 1.8 g (76%) farblose Nadeln aus, Schmp. 200°. Schwerlöslich in kaltem Essigester, heißem Benzol und Äther; gut löslich in Aceton, Äthanol, Methylenchlorid und heißem Wasser; unter Gasentwicklung in Natriumhydrogencarbonat löslich, daraus mit 2*n* H₂SO₄ wieder ausfällbar; sublimiert ab 100° bei 0.01 Torr. Charakteristische IR-Banden: 2560 (w), 1715 (ss), 1703 (ss), 1250 (ss), 720/cm (m).

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.62 Gef. C 65.75 H 7.53

Die Ozonisierung nach der herkömmlichen Methode mit anschließender Hydrierung ergab ein unreineres Produkt (Schmp. 191°) in nur 50-proz. Ausb.

Bis-[p-nitro-phenylhydrazon]: Gelbe Kristalle aus Nitromethan, Schmp. 270° (Zers.).

$C_{25}H_{28}N_6O_6$ (508.5) Ber. C 59.05 H 5.55 N 16.15 Gef. C 59.22 H 5.67 N 15.45

Die Jodoformprobe mit VII ist positiv. Schmp. und Misch-Schmp. 118° (119°).

Nebenprodukte der Belichtung

Farblose Verbindung vom Schmp. 245–246°: Die nach der Wasserdampfdestillation bzw. der Säureextraktion mit Natriumhydrogencarbonat zurückbleibende gelbe Masse wird in Äther aufgenommen und die Lösung von geringen Mengen einer schwammigen, bräunlichen Substanz abfiltriert. Aus dem stark eingeengt und abgekühlten Filtrat scheiden sich nach 2stdg. Stehenlassen (aus einem Belichtungsansatz von 12 g Diazoketon) 150 mg farblose Nadeln ab. Schmp. 245–246° (Zers.) (aus Methanol). Analyse für dimere Keten-Strukturen:

$C_{26}H_{28}O_2$ (372.5) Ber. C 83.83 H 7.58

Gef. C 83.78 H 7.99 Mol.-Gew. 343 (RAST)

Charakteristische IR-Banden: 1760 (ss), 1710 (s), 1445 (s), 702/cm (s).

Die Substanz reagiert mit 10-proz. äthanol. Kalilauge und mit Semicarbazid nicht.

Gelbe Öle: Die äther. Mutterlauge enthält noch mehrere gelb gefärbte ölige Komponenten, die aber präparativ nicht getrennt werden konnten.