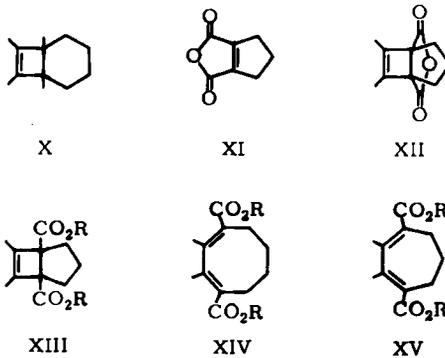


Ganz entsprechend konnte aus dem Cyclopenten-dicarbon säureanhydrid XI das Anhydrid XII und der Ester XIII hergestellt werden. Die Konstitution aller Produkte folgt aus den im Versuchsteil angegebenen spektralen Daten.

Die Pyrolyse von V und XIII erfordert Temperaturen von etwa 300°. Dabei findet keine glatte Valenzisomerisierung zu den Cyclooctadien- bzw. Cycloheptadien-Derivaten XIV und XV statt, vielmehr entstehen, besonders im Fall von XIII, Isomeren gemische, in denen nach dem IR- und NMR-Spektrum die Doppelbindungen zum Teil gewandert sind. Eine Trennung ließ sich mit den zur Verfügung stehenden Mengen nicht durchführen. Der Kohlenwasserstoff X ist noch stabiler, denn seine Isomerisierung beginnt erst bei 350°. Wiederum besteht das Produkt aus einem Gemisch, in dem vier Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Von dem überbrückten Äther VIII konnten nach 5 stdg. Erhitzen auf 375° über 80% unverändert zurückgewonnen werden.



Alle beschriebenen Bicyclo-octen- und -hepten-Derivate sind also um Größenordnungen stabiler als das Bicyclohexen-Derivat I. Der Versuch einer Erklärung findet sich in einer folgenden Abhandlung⁴⁾.

Herrn Professor Dr. R. CRIGEE danke ich sehr herzlich für sein Interesse und die Unterstützung der Arbeit.

Dank sage ich auch der FRITZ-THYSSEN-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums sowie Herrn Dr. H. A. BRUNE für die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren.

Das Butin-(2) wurde liebenswürdigerweise von den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS zur Verfügung gestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen. Stets diente TMS als innerer Standard.

7.8-Dimethyl-bicyclo[4.2.0]octen-(7)-dicarbonsäure-(1.6)-anhydrid (IV): In einer Apparatur aus Jenaer Glas mit Wasserkühlung und Magnetührung wurde die Lösung von 8.0 g *Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (III)*⁵⁾ und 1.0 g Benzophenon in 500 ccm *Butin-(2)* mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips HOQ 400 W) unter Stickstoff 36 Stdn. bestrahlt.

⁴⁾ R. CRIGEE, D. SEEBACH, R. E. WINTER, B. BÖRRETZEN und H. A. BRUNE, Chem. Ber. 98, 2339 [1965].

⁵⁾ K. ALDER und K. H. BACKENDORF, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2199 [1938].

Der nach Abdestillieren des Butins zurückbleibende braune Kristallbrei wurde in Aceton aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von Aktivkohle kurz aufgeköcht. Nach dem Abfiltrieren wurde das Aceton im Schnellverdampfer bis auf etwa 5 ccm abgezogen, dieselbe Menge n-Hexan dazugegeben und auf 0° abgekühlt. 7.3 g (67%) *IV* schied sich als farblose Kristalle ab. Schmp. (aus Essigester/Hexan 1:1) 104.5°.

IR-Spektrum ($CHCl_3$): $\nu_{Anhydrid}$: 1850 und 1770, $\nu_{C=C}$ 1690/cm.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 69.95 H 6.96

7.8-Dimethyl-bicyclo[4.2.0]octen-(7)-cis-dicarbonsäure-(1.6)-dimethylester (V): 5.0 g *IV* wurden zu einer *Natriummethylat*-Lösung, hergestellt aus 60 mg Natrium und 100 ccm absol. Methanol, gegeben. Nachdem *IV* vollständig in Lösung gegangen war, wurde das Methanol im Schnellverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Halbester wurde abfiltriert und (nach Trocknen) mit *Diäzomethan* in den *Diester* übergeführt. Aus Pentan/Äther (2:1) 5.1 g (84%) vom Schmp. 84.5°.

NMR-Spektrum (CCl_4): Singulett bei 8.37 τ mit darunterliegendem breitem Multipllett sowie Singulett bei 6.45 τ (Estermethyl) im Verhältnis 14:6.

$C_{14}H_{20}O_4$ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.53 H 8.12

Mikrohydrierung (Methanol, Pd/C): 95.2 mg *V* nahmen 8.43 ccm H_2 auf, entspr. 1.00 Mol H_2 /Mol *V*.

7.8-Dimethyl-cis-1.6-bis-hydroxymethyl-bicyclo[4.2.0]octen-(7) (VI): 8.0 g *Anhydrid IV* in 100 ccm absol. Äther und 10 ccm absol. THF ließ man zu einer Suspension von 4 g *Lithiumalanat* in 75 ccm Äther in der Weise tropfen, daß der Äther im Sieden blieb. Nach 2stdg. Kochen zersetzte man mit soviel Wasser, bis bei weiterer Zugabe keine exotherme Reaktion mehr eintrat. Die abfiltrierten Hydroxyde wurden zusammen mit dem Filter im Soxhlet 5 Stdn. mit Äther extrahiert. Filtrat und Extrakt lieferten bei gemeinsamer Aufarbeitung 7.1 g (93%) kristallisiertes *Diol*. Aus Äther/Pentan (1:1) Schmp. 88–89°.

IR-Spektrum (KBr): ν_{OH} 3230, $\nu_{C=C}$ 1690/cm. *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): Methylgruppensignal bei 8.47 τ mit darunterliegendem Multipllett der $-CH_2-$ -Protonen, Dubletts bei 6.54 und 6.14 τ ($J = 11.1$ Hz) für $-CH_2-O-$ und Singulett bei 5.34 τ für OH. Verhältnis 14:2:2:2.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.51 H 10.37

Ditosylat VII des Diols VI: Zu 16 g *p-Toluolsulfochlorid* in 40 ccm Pyridin wurden innerhalb von 5 Stdn. bei 0° 7.0 g *VI* in 35 ccm Pyridin gegeben. Man beließ noch 24 Stdn. bei 0°, goß dann auf Eis und gab unter Rühren bis zum Umschlag von Lackmus konz. Schwefelsäure zu. Das auskristallisierte *Ditosylat* lieferte aus THF/Pentan 7.9 g (44%), Schmp. 94° (Zers.).

$C_{26}H_{32}O_6S_2$ (504.7) Ber. C 61.88 H 6.39 Gef. C 61.69 H 6.44

10.11-Dimethyl-8-oxa-tricyclo[4.3.2.0]undecen-(10) (VIII): Das Filtrat vom *Ditosylat VII* wurde 3mal mit je 100 ccm Pentan ausgeschüttelt. Nach Entsäuern und Trocknen wurde die Pentanlösung über Silicagel chromatographiert. Pentan/Äther (95:5) eluierten 2.9 g (45%) *VIII*, Sdp.₂ 60–61°, n_D^{20} 1.4868.

IR-Spektrum (Substanz): $\nu_{C=C}$ 1690/cm. *NMR-Spektrum* (CCl_4): Methylgruppen bei 8.52 τ mit darunterliegendem Multipllett der $-CH_2-$ -Protonen, Dubletts bei 7.21 und 6.39 τ ($J = 9.0$ Hz) für $-CH_2-O-$; Verhältnis 14:2:2.

$C_{12}H_{18}O$ (178.3) Ber. C 80.84 H 10.18 Gef. C 80.50 H 10.22

Ozonid IX: 2.0 g *VIII* wurden in 100 ccm n-Hexan bei -78° bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Der gebildete farblose Niederschlag, 2.3 g (89%), lieferte aus Äther/Pentan (1:1) *IX* vom Schmp. $82-83^{\circ}$.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.59 H 8.26

1.6.7.8-Tetramethyl-bicyclo[4.2.0]octen-(7) (*X*): Zu 2 g Lithiumhydrid und 0.4 g Lithiumalanat wurden 100 ccm THF, welches vorher über Lithiumalanat gestanden hatte, destilliert. Hierzu ließ man innerhalb von einigen Stdn. die Lösung von 15 g Ditosylat *VII* in ebenfalls frisch dest. THF (125 ccm) tropfen. Nach Rühren über Nacht bei 40° und Temperatursteigerung innerhalb von 5 Stdn. auf 65° wurde noch 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse des überschüss. Lithiumalanats goß man auf Eis, säuerte mit verd. Schwefelsäure an und extrahierte 4 mal mit je 100 ccm Pentan. Das Pentan wurde zur Entfernung von THF 10 mal mit dem gleichen Vol. Wasser geschüttelt. Man chromatographierte an Silicagel und eluierte mit Pentan/Äther (98:2). Die präparative Gaschromatographie an einer Polyglykolsäule bei 130° ergab 1.1 g (23%) vom Sdp.₅ 55° , n_D^{20} 1.4658.

IR-Spektrum (Substanz): $\nu_{C=C}$ 1690/cm. *NMR-Spektrum (CCl₄)*: 2 Singulett bei 9.12 (tertiäres Methyl) und 8.63 (Methyl an der Doppelbindung) sowie ein scharfes Signal bei 8.59 τ ($-CH_2-$ -Protonen) im Verhältnis 6:6:8.

$C_{12}H_{20}$ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.36 H 12.30

Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (*XI*) wurde nach S. C. SEN-GUPTA⁶⁾ dargestellt, konnte aber kristallisiert erhalten werden. Aus Essigester/Hexan (1:1) Schmp. $46-47^{\circ}$ (Lit.⁶⁾; Sdp.₅ 130° .

$C_7H_6O_3$ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38 Gef. C 60.67 H 4.48

6.7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-dicarbonsäure-(1.5)-anhydrid (*XII*): Die Lösung von 8.0 g *XI* und 1 g Benzophenon in 500 ccm *Butin*-(2) wurde 36 Stdn. bestrahlt. Der nach Abdestillieren des *Butins* zurückbleibende Kristallbrei ergab aus Petroläther ($60-70^{\circ}$)/Essigester (4:1) 8.3 g (74%) vom Schmp. $103.5-104.5^{\circ}$.

IR-Spektrum (KBr): ν_{Anhydrid} bei 1860 und 1790/cm.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.91 H 6.36

6.7-Dimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-cis-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester (*XIII*): Das Anhydrid *XII* wurde, wie für *IV* beschrieben, in den Diester *XIII* übergeführt. Ausb. 70%, Schmp. (aus Pentan) $34.5-35.5^{\circ}$.

NMR-Spektrum (CCl₄): Scharfes Signal bei 8.40 τ mit darunterliegendem breitem Multiplett und Singulett bei 6.41 τ (Estermethyl) im Verhältnis 12:6.

$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.22 H 7.54

Mikrohydrierung (Methanol, Pd/C): 134.1 mg *XIII* nahmen 13.32 ccm H_2 auf, entspr. 1.06 Mol H_2 /Mol *XIII*.

Pyrolyse von *V*: Die Suspension einer Probe von *V* in wenig Hexan wurde, unter Stickstoff in einem Bombenrohr eingeschmolzen, 2 Stdn. auf 280° erhitzt. Aus der entstandenen blaßgelben Lösung konnten nach Zusatz von wenig Äther und Abkühlen auf -78° 40% Ausgangsverbindung schmelzpunktsrein zurückgewonnen werden. Das IR-Spektrum des Filtrats zeigte nach Entfernen des Lösungsmittels eine scharfe Bande bei 1625/cm und war auch im übrigen Teil von dem der Ausgangsverbindung verschieden.

⁶⁾ J. Indian chem. Soc. 17, 183 [1940]; vgl. auch G. BIGLINO, Farmaco [Pavia], Ed. Sci. 17, 377 [1962], zit. nach C. A. 58, 5684 g [1963].

5.0 g *V* wurden wie oben 5 Stdn. auf 325° erhitzt. Bei der Destillation ging die Hauptfraktion (3.2 g) mit Sdp._{0.06} 92–95° über. Nach dem NMR-Spektrum liegt großenteils 2.3-Dimethyl-cyclooctadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (XIV) vor, doch konnte auch säulenchromatographisch keine völlige Reinigung erzielt werden.

IR-Spektrum (CCl₄): $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1625/cm. *NMR-Spektrum* (CCl₄): Multiplett von 9.16 bis 7.33 τ mit herausragendem Signal der Methylgruppen bei 8.38 τ , zwei Singulets bei 6.40 und 6.31 τ mit der relativen Intensität ungefähr 4:1 (Estermethyl); Verhältnis Multiplett: Singulets 14:6. Keine Anzeichen für Vinylprotonen.

C₁₄H₂₀O₄ (252.3) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.47 H 8.21

Pyrolyseversuch von VIII: Eine Probe von VIII wurde im Bombenrohr unter Stickstoff 5 Stdn. auf 375° erhitzt, wobei sich die Substanz gelb färbte. Durch Destillation konnten 83% Ausgangsverbindung unverändert zurückgewonnen werden. Der Rest blieb verharzt zurück.

Pyrolyse von X: Proben von X in Hexan wurden in dickwandigen Ampullen jeweils 2 Stdn. auf 330 bis 360° erhitzt. Gaschromatographisch wurde an einer Polyglykolsäule bei 130° festgestellt, daß sich bei 350° die Hälfte von X nach 2 Stdn. isomerisiert hatte. Das Gaschromatogramm zeigte wenigstens vier Isomerisierungsprodukte an, welche sich nicht auftrennen ließen. Im IR-Spektrum des Gemisches war die Bande der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung im Vierering bei 1690/cm verschwunden, dagegen eine neue $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei 1650/cm vorhanden.

Pyrolyse von XIII: Proben von XIII wurden, wie für V beschrieben, pyrolysiert. Nach 2stdg. Erhitzen auf 260° konnte die Ausgangsverbindung zu über 95% zurückgewonnen werden. Wurde 2 Stdn. auf 290° erhitzt, so kristallisierten nach Abkühlen auf –78° 33% der Ausgangsverbindung aus. Das IR-Spektrum zeigte nach der Pyrolyse eine scharfe Bande bei 1600/cm.

Es gelang nicht, das bei einer Isomerisierungszeit von 4 Stdn. bei 315° anfallende Reaktionsgemisch säulenchromatographisch aufzutrennen. Das Auftreten von Signalen für olefinische Protonen im NMR-Spektrum des Gemisches deutet auf Wasserstoffverschiebungen bei der Pyrolyse hin.

Der Analyse nach handelt es sich um ein Isomerengemisch.

C₁₃H₁₈O₄ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.44 H 7.94

[587/64]