

RUDOLF CRIEGEE, HAUKUR KRISTINSSON,
DIETER SEEBACH und FRITZ ZANKER

Eine neuartige Synthese von
Bicyclo[2.2.0]hexen-(2)-Derivaten*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 17. Dezember 1964)

Die Reaktion von Dijodtetramethyl-cyclobuten III mit Quecksilber und Malein- bzw. Dimethylmaleinsäureanhydrid liefert in mittleren Ausbeuten methylierte Bicyclohexen-dicarbonensäureanhydride und daraus durch weitere Umsetzungen andere Bicyclohexenderivate.

Das System des Bicyclo[2.2.0]hexens-(2) (I) läßt sich in manchen Fällen¹⁾ durch Photoisomerisierung von Cyclohexadienen-(1.3) gewinnen. Auch ist es als Bestandteil des Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7)-Systems (II) in mehreren Vertretern bekannt²⁾.

Unsere neue Synthese besteht in der Umsetzung von 3.4-Dijod-1.2.3.4-tetramethylcyclobuten-(1) (III) mit Quecksilber und Malein- bzw. Dimethylmaleinsäureanhydrid. Die in guter Ausbeute gewonnenen kristallisierten Reaktionsprodukte IV und V zeigen im IR-Spektrum die schwachen, für Dimethylcyclobutene charakteristischen C=C-Valenzschwingungsbanden bei 1680/cm, im UV-Spektrum oberhalb von 210 m μ kein Maximum und im NMR-Spektrum die von den Formeln geforderten Signale im richtigen Verhältnis. Beim Erhitzen auf 270° verwandelt sich IV in 3.4.5.6-Tetramethyl-phthalsäureanhydrid³⁾. Bei Gegenwart von Maleinsäureanhydrid wird das Zwischenprodukt VI als Diels-Alder-Addukt abgefangen und dadurch einer Dehydrierung entzogen. Das Anhydrid V gibt bei der Pyrolyse das nicht dehydrierbare Anhydrid VII. Dieses erwies sich identisch mit einem Produkt, das W. TRIESEL⁴⁾ früher aus 3.4-Dimethyl-hexadien-(2.4) über das Addukt VIII hinweg synthetisiert hatte (s. Versuchsteil).

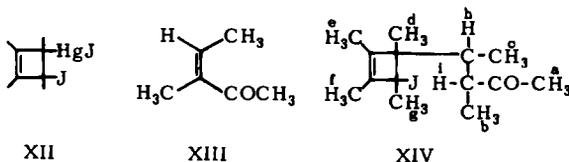
*) XX. Mitteil. über Cyclobutene; XIX. Mitteil.: R. CRIEGEE, H. HOFMEISTER und G. BOLZ, Chem. Ber. 98, 2327 [1965], vorstehend.

1) A. WINDAUS, K. DIMROTH und W. BREYWISCH, Liebigs Ann. Chem. 543, 240 [1940]; W. G. DAUBEN und G. J. FONKEN, J. Amer. chem. Soc. 81, 4060 [1959]; W. H. SCHULLER, R. N. MOORE, J. E. HAWKINS und R. V. LAWRENCE, J. org. Chemistry 27, 1178 [1962]; G. J. FONKEN und W. MORAN, Chem. and Ind. 1963, 1841; E. E. VAN TAMELEN und S. P. PAPPAS, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 [1963].

2) R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957]; R. CRIEGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, ebenda 93, 1553 [1960]; M. AVRAM, J. D. DINULESCU, E. MARCIA, G. MATEESCU, E. SLIAM und C. D. NENITZESCU, ebenda 97, 382 [1964]; K. NAGARAJAN, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. 86, 449 [1964]; E. H. WHITE und H. C. DUNATHAN, ebenda 86, 453 [1964].

3) R. CRIEGEE und K. NOLL, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 [1959].

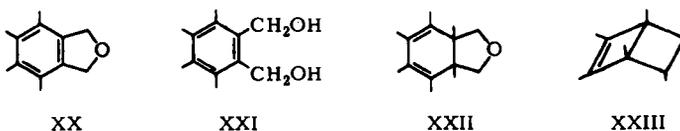
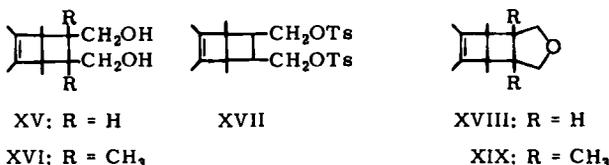
4) Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1961.



Ohne Gegenwart einer dritten Substanz reagiert III mit Quecksilber in Äther nur unter Bildung äußerst unbeständiger, luftempfindlicher Lösungen.

Das Anhydrid IV ließ sich mit Lithiumalanat in das Diol XV umwandeln, das bei der Tosylierung außer XVII als Nebenprodukt den Äther XVIII ergab. Dessen Konstitution folgt aus der pyrolytischen Dehydrierung zum Benzolderivat XX, das seinerseits aus Tetramethylphthalsäureester über das Diol XXI synthetisiert wurde. Das Ditosylat XVII wurde zum Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) XXIII weiterreduziert, dessen 5.6-ständige Methylgruppen infolge der Darstellung *endo*-Position einnehmen müssen.

Auch das Anhydrid V wurde mit Lithiumalanat reduziert. Jedoch ließ sich das dabei entstehende Diol XVI nicht in ein Ditosylat überführen. Das bei diesem Versuch mit 71% Ausbeute erhaltene kristallisierte Produkt erwies sich als der tricyclische Äther XIX. Die Pyrolyse von XIX bei 220° führte zum valenzisomeren bicyclischen Äther XXII, dessen Diensystem sich durch Bildung eines Adduktes mit Tetracyanäthylen sowie das UV-Spektrum zu erkennen gab.



Unser Dank gilt wie stets Herrn Dr. H. A. BRUNE für Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Bewilligung von Großgeräten sowie dem FONDS DER CHEMIE für finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman DK 2-Spektralphotometer, die IR-Spektren mit dem Leitz-Gerät, die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 aufgenommen. Tetramethylsilan diente als innerer Standard.

cis-1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-(1)-diol-(3.4): Bei der Nacharbeitung der Vorschrift von CRIEGEE und LOUIS²⁾ wurde als wasserdampfflüchtiges Nebenprodukt stets die *Acetonverbindung des Diols* vom Sdp.₅ 42°, n_D^{20} 1.4275, als farblose Flüssigkeit gewonnen.

C₁₁H₁₈O₂ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 O 17.56 Gef. C 71.84 H 9.90 O 18.18

Das IR-Spektrum zeigt die Bande der C=C-Valenzschwingung bei 1690/cm. Verd. Salzsäure hydrolysiert zum Diol, konz. Salzsäure gibt kristall. 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten-(1).

Zur Vermeidung der Nebenreaktion wurde die Hydrolyse des Dichlor-tetramethylcyclobutens⁷⁾ in Tetrahydrofuran (THF) vorgenommen.

10 g Dichlorid in 100 ccm THF wurden tropfenweise mit 35 ccm Wasser versetzt. Man neutralisierte sorgfältig mit Natriumhydrogencarbonat und zog das THF und ein Drittel des Wassers i. Vak. bei 30° ab. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde abgesaugt und nach dem Trocknen aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 6.4 g (80%), Schmp. 91–92°; keine Schmp.-Depression mit einem authent. Produkt.

cis-3,4-Dijod-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten-(1) (III)⁸⁾: In eine auf –20° gekühlte Lösung von 20 g des *cis*-Diols in 100 ccm Chloroform wurde mit etwas Stickstoff verdünnter Jodwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die gebildete wäbr. Schicht wurde abgetrennt und das Chloroform aus der mit Natriumsulfat getrockneten Schicht i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in 125 ccm Aceton bei 40–50° gelöst und durch Abkühlen auf –75° zur Kristallisation gebracht. Nach Waschen mit –75° kaltem Äther 46.0 g (90%) Prismen vom Schmp. 81.5–82°.

C₈H₁₂J₂ (362.0) Ber. C 26.54 H 3.34 J 70.12 Gef. C 26.36 H 3.34 J 69.2

Das IR-Spektrum (CCl₄) zeigt eine relativ starke Bande bei 1690/cm und ähnelt stark dem des Dichlorids. Das Dijodid ist im Dunkeln bei –20° haltbar. Seine Lösungen färben sich schnell infolge Jodabscheidung.

1,4,5,6-Tetramethyl-bicyclo[2,2,0]hexen-(5)-endo-*cis*-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (IV): 10.0 g III und 4.0 g Maleinsäureanhydrid (MA, 50% Überschuß) in 100 ccm absol. Benzol wurden in einer Schliffampulle 70–80 Stdn. mit 20 g Quecksilber kräftig geschüttelt. Die filtrierte Lösung wurde i. Vak. vom Benzol befreit und der braune Rückstand bei 0.01 Torr fraktioniert sublimiert. Bei etwa 50° sublimierte das überschüssige MA, bei 70–90° die Verbindung IV. Aus Pentan/Äther unter Abkühlung auf –20° derbe Nadeln vom Schmp. 102–103°. Ausb. 3.1–3.3 g (55–59%).

NMR-Spektrum (CCl₄): 3 Singulets bei 8.65, 8.28 und 6.72 τ im Verhältnis 3:3:1.

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 O 23.27 Gef. C 69.66 H 6.80 O 22.61

1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-bicyclo[2,2,0]hexen-(5)-endo-*cis*-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (V): In gleicher Weise wurden 5.0 g III und 2.6 g Dimethyl-MA in 60 ccm Benzol mit 12 g Quecksilber 70 Stdn. geschüttelt. Im Rückstand der Benzollösung wurde das übrige Dimethyl-MA bei 50°/0.01 Torr absublimiert, der Rest aus Pentan/Äther kristallisiert. Feine Nadeln vom Schmp. 218°, Ausb. 1.0 g (~30%).

NMR-Spektrum (CCl₄): 3 Singulets bei 8.87, 8.71 und 8.40 τ im Verhältnis 1:1:1.

C₁₄H₁₈O₃ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 O 20.49 Gef. C 71.33 H 7.74 O 19.7

Pyrolyse des Anhydrids IV¹⁾

1. Kurzes Erhitzen von IV auf 270° oder 4stdg. Kochen einer Lösung von IV in Tetralin (Sdp. 207°) liefert fast quantitativ Tetramethyl-phthalsäureanhydrid, identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und Vergleich des IR-Spektrums mit einer authent. Probe³⁾.

⁷⁾ R. CRIEGEE und A. MOSCHEL, Chem. Ber. **92**, 2181 [1959].

⁸⁾ R. RIEMSCHEIDER und U. BECKER, Mh. Chem. **90**, 524 [1959]; Dissertat. A. MOSCHEL, Techn. Hochschule Karlsruhe 1958.

2. 3.09 g *IV* und 1.77 g *MA* wurden in 50 ccm Mesitylen (Sdp. 164°) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich schon in der Siedehitze die derben Kristalle des *MA-Adduktes von VI* (1.4.7.8-Tetramethyl-bicyclo[2.2.2]octen-(7)-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)-dianhydrid) abschieden. Ausb. 1.90 g (41 %). Aus Acetanhydrid Schmp. 336–337°.

IR-Spektrum (CCl_4): Anhydridbanden bei 1845 und 1785/cm.

$C_{16}H_{16}O_6$ (304.3) Ber. C 63.15 H 5.30 Gef. C 63.42 H 5.34

1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (VII)

1. *Durch Pyrolyse von V*: 1.0 g *V* wurde 46 Stdn. in frisch dest. Tetralin unter Stickstoff rückfließend gekocht. Die gelbe Lösung wurde im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 130–140° eingedampft. Behandlung mit 5 ccm Pentan bei 0° entfernte die gelben Verunreinigungen. Das verbleibende Kristallpulver wurde aus Äther/Pentan kristallisiert. Ausb. 0.50 g (50%), Schmp. 100°.

IR-Spektrum (CCl_4): Anhydridbanden bei 1850 und 1785/cm; Bande der konjugierten Doppelbindung bei 1655/cm. *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): 2 Singulets bei 8.74 und 8.18 τ im Verhältnis 1:2.

$C_{14}H_{18}O_3$ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 O 20.49 Gef. C 71.51 H 7.75 O 21.0

2. *Durch Synthese*⁴⁾: 13.0 g *3.4-Dimethyl-hexadien-(2.4)*⁹⁾ wurden in einer Glasampulle mit 12.5 g *Dimethylmaleinsäureanhydrid* 48 Stdn. auf 160° erhitzt. Aus Methanol/Pentan 10.0 g analysenreines *1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (VIII)* vom Schmp. 79°.

$C_{14}H_{20}O_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 O 20.31 Gef. C 71.3 H 8.6 O 20.0

9.0 g *VIII* in 125 ccm trockenem CH_2Cl_2 wurden bei –70° unter gutem Rühren mit 6.1 g *Brom* in 75 ccm CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt (der Tropftrichter muß mit Trockeneis/Methanol gekühlt werden). Man versetzte noch in der Kälte mit 40 ccm *Chinolin*, verdampfte dann unter Normaldruck das Methylenchlorid und erhitze zur Abspaltung von Bromwasserstoff 1 Stde. auf 130°. Die Aufarbeitung ergab 4.5 g (50 %) *VII*. Schmp. nach Sublimieren und Kristallisieren aus Methanol/Pentan 100°. Keine Schmp.-Depression mit dem nach 1. dargestellten Präparat.

Dilacton IX der endo-cis-5.6-Dihydroxy-1.4.5.6-tetramethyl-bicyclo[2.2.0]hexan-cis-dicarbonsäure-(2.3): Das *Anhydrid IV* wurde durch Erwärmen mit 1 *n KOH* bei 45–50° hydrolysiert und die freie Säure (*IVa*) durch Ausfällen mit *n HCl* bei 20° gewonnen. 4.48 g der rohen, trockenen Dicarbonsäure in 20 ccm Eisessig wurden mit 8.84 g *Bleitetraacetat* 1 Stde. auf 70° erwärmt, bis die Farbe der klaren Lösung von Orangerot nach Gelb umgeschlagen war. Am anderen Tag hatten sich 740 mg *IX* abgeschieden. Aus der Mutterlauge wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat vom Bleisulfid i. Vak. zur Trockene verdampft. Die Ätherlösung des Rückstandes schied bei –78° weiteres *IX* ab. Aus Essigester Schmp. 254–255°. Ausb. 940 mg (21 %).

IR-Spektrum (KBr): Lactonbanden bei 1800 und 1775/cm. *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): 3 Singulets bei 8.82, 8.55 und 6.66 τ im Verhältnis 3:3:1.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 65.07 H 6.49

Dilacton X der endo-cis-5.6-Dihydroxy-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexan-cis-dicarbonsäure-(2.3): Das *Anhydrid V* wurde bei 50–60° mit 1–2 *n KOH* innerhalb von 4–5 Stdn. hydrolysiert. Die evtl. filtrierte Lösung gab beim Ansäuern fast quantitativ die freie Säure *Va*.

⁹⁾ J. W. GOSSTUNSKAJA, E. A. KRASSNANSKAJA und B. A. KASANSKI, J. allg. Chem. (russ.) 25, 1448 [1955], C. 1956, 14317; vgl. i. c.³⁾.

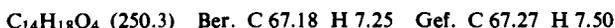
3.78 g rohes, trockenes Va in 20 ccm Eisessig wurden unter Rühren mit 6.73 g eisessigfeuchtem *Bleitetraacetat* versetzt. Beim Erwärmen auf 60–65° färbte sich die Lösung tiefgelb, wurde aber nach Verbrauch des Oxydationsmittels schlagartig farblos. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und aus Pyridin umkristallisiert. Schmp. 325–328°, Ausb. 1.92 g (51%). Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich.

IR-Spektrum (KBr): Anhydridbanden bei 1780 und 1755/cm. *NMR-Spektrum (CDCl₃)*: Wegen der Schwerlöslichkeit nur sehr schwache Signale bei 8.73 und 8.40 τ im ungefähren Verhältnis 2:1.



1.2.3.4.6.6-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexanon-(5)-endo-cis-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (XI): Die Eisessigmutterlauge des vorigen Versuchs wurde mit H₂S vom Blei befreit und dann i. Vak. zur Trockne verdampft. Der farblose Sirup schied bei 0° während 2 Tagen Kristalle ab, die nach Abpressen auf Filterpapier und Trocknen auf Ton aus Äther/Pentan (Aktivkohle) bei 129–130° schmolzen. Glitzernde Plättchen, löslich in den üblichen Solventien mit Ausnahme von CCl₄, Pentan und Wasser. Ausb. 1.10 g (29%).

IR-Spektrum (KBr): Anhydridbanden bei 1850 und 1775/cm, Ketobande bei 1700/cm. *NMR-Spektrum (CDCl₃)*: 6 Singulets gleicher Fläche bei 8.71, 8.68, 8.55, 8.35, 8.28 und 7.80 τ , entsprechend den 6 ungleichwertigen Methylgruppen.



3-Jod-1.2.3.4-tetramethyl-4-[3-oxo-1.2-dimethyl-butyl]-cyclobuten-(1) (XIV): 6.0 g *Dijodid III* und 3.3 g *3-Methyl-penten-(2)-on-(4)* (100% Überschuß) in 70 ccm Äther wurden 70 Stdn. mit 15 g *Quecksilber* geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde der Äther bei Normaldruck, das überschüss. Keton i. Vak. bei 70° abdestilliert und der feste Rückstand zweimal aus Petroläther/Methanol (2:1) umkristallisiert. Derbe Rhomboeder vom Schmp. 102°, Ausb. 0.5 g (10%).

IR-Spektrum (in CCl₄): Starke Carbonylbande bei 1695/cm; die Cyclobutendoppelbindungsbande ist nur als Schulter bei 1685/cm zu erkennen.



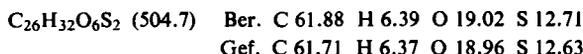
Jod wurde qualitativ nachgewiesen.

1.2.3.4-Tetramethyl-endo-cis-5.6-bis-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (XV): 19.0 g *IV* in 200 ccm Äther wurden mit 14.0 g *LiAlH₄* in 200 ccm Äther in der früher¹⁰⁾ für analoge Reaktionen beschriebenen Weise umgesetzt. Aus Äther (Kühlen auf –20°) feine, aus Methanol (Kühlen auf –40°) gröbere Nadeln vom Schmp. 131–132°, Ausb. 17.7 g (98%).

*IR-Spektrum*¹¹⁾ (*CHCl₃*): ν_{OH} 3620 und 3400, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1690/cm.



Ditosylat XVII: 15.0 g *XV* in 80 ccm Pyridin, umgesetzt mit 43.5 g (Überschuß) *p-Tosylchlorid* in 100 ccm Pyridin bei 0°, ergaben nach Gießen auf Eis 23.1 g (60%) *XVII*, aus Methanol (30° → –20°) Schmp. 101–102°.



2.3.4.5-Tetramethyl-8-oxa-endo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonen-(3) (XVIII): Aus der Pyridin/Wasser-Lösung bei der Bereitung des Ditosylats *XVII* durch Extraktion mit Pentan. Die

¹⁰⁾ R. CRIGEE, U. ZIRNGIBL, H. FURRER, D. SEEBACH und G. FREUND, Chem. Ber. 97, 2942 [1964], dort S. 2945 Mitte.

¹¹⁾ Die NMR-Spektren der Diole *XV*, *XVI* und des Tosylats *XVII* werden von dem einen von uns (D. S.) in einer gesonderten Abhandlung diskutiert werden.

Chromatographie an Silicagel mit Pentan/Äther (95:5) lieferte mentholartig riechende Flüssigkeit vom Sdp._{0.8} 48°; n_D^{20} 1.4732. Enthält nach der Analyse noch etwas Äther.

IR-Spektrum (in Substanz): $\nu_{C=C}$ 1690/cm. *NMR-Spektrum (CDCl₃)*: Methylprotonen als Singulets gleicher Fläche bei 9.03 und 8.40 τ .

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 O 8.98 Gef. C 79.50 H 9.88 O 10.71

4.5.6.7-Tetramethyl-1.3-dihydro-isobenzofuran (XX)

1. *Durch Pyrolyse von XVIII*: 50 mg XVIII wurden mit 20 mg Palladium auf Kohle (5-proz.) 2 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Wand der Ampulle mit feinen Nadeln überzogen. Man mörserte Ampulle mit Inhalt und überführte in einen Mikrosublimator. Bei 70°/0.1 Torr schied sich am Kühlfinger etwas Flüssigkeit ab, die entfernt wurde. Dann sublimierten 37 mg Kristalle, die aus einem Methanol/Äthanol-Gemisch schöne Plättchen vom Schmp. 161–162° ergaben.

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} 283 m μ (log ϵ 2.58). *IR-Spektrum (CCl₄)*: Starke Banden bei 1050 und 910/cm.

C₁₂H₁₆O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 O 9.08 Gef. C 81.82 H 9.20 O 9.23

2. *Aus Tetramethylphthalsäureester über 1.2.3.4-Tetramethyl-5.6-bis-hydroxymethyl-benzol (XXI)*: 4.30 g Tetramethylphthalsäure-dimethylester¹²⁾ in 90 ccm Äther + 30 ccm Tetrahydrofuran (THF) wurden in der angegebenen Weise¹⁰⁾ mit 4.0 g LiAlH₄ in 50 ccm Äther umgesetzt. Das rohe Diol XXI ergab aus THF/Hexan (1:1) 2.45 g (73%) feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 166–170°. Schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} 275 m μ (log ϵ 2.73). *IR-Spektrum (CHCl₃)*: ν_{OH} 3600 und 3400/cm. *NMR-Spektrum (Pyridin)*: Methylprotonensignale als Singulets gleicher Fläche bei 7.87 und 7.60 τ .

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 O 16.47 Gef. C 74.05 H 9.33 O 16.44

1.00 g XXI wurden mit 10 g Al₂O₃ (Woelm, Aktivitätsstufe I, sauer) fein zerrieben und im Sublimator bei 0.1 Torr 3 Stdn. auf 160° erhitzt. XX wuchs in groben Kristallen auf dem Kühlfinger auf. Ausb. 0.55 g (60%). Aus Methanol/Äthanol (2:1) schöne Plättchen vom Schmp. 159–161°. Die Substanz erwies sich nach Analyse, Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem nach 1. hergestellten Präparat identisch.

1.2.3.4-endo-5.6-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (XXIII): 17.2 g Ditosylat XVII in 50 ccm THF wurden in der früher beschriebenen Weise¹³⁾ mit 2.8 g Lithiumhydrid und 0.5 g LiAlH₄ in 100 ccm THF umgesetzt. Das überschüss. Reduktionsmittel wurde mit Wasser zersetzt, die Hydroxyde wurden darauf im Soxhlet mit Pentan extrahiert. Der Rückstand der Pentanlösung wurde gaschromatographisch an einer Apiezonsäule bei 180° getrennt und lieferte dabei 1.65 g (30%) XXIII vom Schmp. 7–8°, Sdp.₁₀ 40–44°, n_D^{20} 1.4491.

IR-Spektrum (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1695/cm. *NMR-Spektrum (CCl₄)*: Methylprotonensignale bei 9.20 (Dublett mit $J = 7.0$ Hz), 9.05 (s) und 8.45 (s). Tertiäre Protonen als Quartett mit $J = 7.0$ Hz bei 7.89 τ .

C₁₂H₂₀ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.77 H 12.17

50 mg XXIII gaben beim 2stdg. Erhitzen mit einer Spatelspitze Palladium auf Kohle in einer Ampulle auf 260° 40 mg Hexamethylbenzol vom Schmp. 164–165°.

¹²⁾ R. CRIEGEE und P. LUDWIG, Chem. Ber. 94, 2038 [1961].

¹³⁾ l. c.¹⁰⁾, S. 2947 unten.

1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-endo-cis-5.6-bis-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.0]hexen-(2) (XVI): 7.00 g Anhydrid V in 100 ccm THF ergaben bei der Reduktion mit 13.0 g $LiAlH_4$ in 170 ccm Äther¹⁰⁾ 6.40 g Diol XVI, aus Cyclohexan strahlig angeordnete, breite Nadeln vom Schmp. 170–177°.

IR-Spektrum ($CHCl_3$): ν_{OH} 3600 und 3420, $\nu_{C=C}$ 1690/cm.

$C_{14}H_{24}O_2$ (224.3) Ber. C 74.95 H 10.78 O 14.27 Gef. C 74.97 H 10.74 O 14.41

1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-8-oxa-endo-tricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nonen-(3) (XIX): Zu 5.70 g Diol XVI in 25 ccm Pyridin gab man innerhalb von 4 Stdn. 9.0 g *p*-Tosylchlorid in 25 ccm Pyridin. Man goß nach 48 Stdn. auf Eis, säuerte mit Schwefelsäure an und sublimierte die ausgefallene, trockene Masse bei 50°/5 Torr. Derbe Kristalle von campherähnlichem Geruch, aus Methanol oder Pentan Schmp. 127–129°. Ausb. 3.70 g (71 %). Der Rückstand bestand aus einem dunkel-violetten Öl.

IR-Spektrum (CCl_4): $\nu_{C=C}$ 1690/cm.

$C_{14}H_{22}O$ (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 O 7.75 Gef. C 81.50 H 10.60 O 7.94

3a.4.5.6.7.7a-Hexamethyl-1.3.3a.7a-tetrahydro-isobenzofuran (XXII): 81 mg XIX wurden unter Stickstoff 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die bei 70–73° schmelzende Masse aus Pentan (Abkühlung auf –40°) umkristallisiert und bei 55°/1.5 Torr sublimiert. Schmp. 75–76°, Ausb. 50 mg (61 %).

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} 265 m μ (log ϵ 3.79). *IR-Spektrum* (CCl_4): Starke Banden bei 1050 und 930/cm. *NMR-Spektrum* (CCl_4): 9.05 (s), 8.24 (s), 6.49 (d, $J = 7.7$ Hz) und 6.19 (d, $J = 7.7$ Hz) τ im Verhältnis 3:6:1:1.

$C_{14}H_{22}O$ (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 O 7.75 Gef. C 81.59 H 10.75 O 7.70

Tetracyanäthylen-Addukt: Aus den Komponenten in Benzollösung nach 14 Tagen bei Raumtemperatur in 70-proz. Ausb. Aus Chloroform/ CCl_4 lange farblose Nadeln. Zers.-P. (nach Braunfärbung) 260°.

$C_{20}H_{22}N_4O$ (334.4) Ber. C 71.82 H 6.63 N 16.76 O 4.79
Gef. C 70.88 H 6.51 N 17.07 O 5.73

[573/64]