

Rudolf Criegee, Rainer Askani und Heinrich Grüner

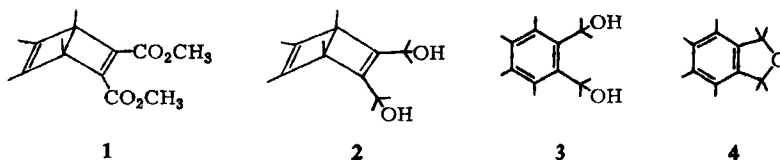
Ditertiäre Carbinole des Dewar-benzols und Prismans¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

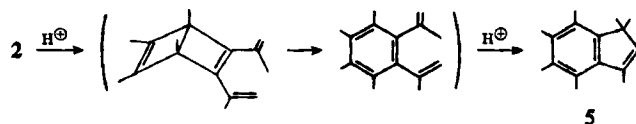
(Eingegangen am 27. Juni 1967)

Das aus Tetramethyl-Dewar-phthalsäureester (**1**) leicht herstellbare ditertiäre Glykol **2** gibt bei der UV-Bestrahlung u. a. das säureempfindliche Prismanderivat **9**. Erhitzen von **9** in Pyridin führt zu einem isomeren, von **2** verschiedenen Glykol **10**, das bei der Belichtung **9** zurückbildet. Zahlreiche Wege führen von **2**, **9** und **10** zu aromatischen Verbindungen.

Versuche, den Tetramethyl-Dewar-phthalsäureester (**1**) durch Belichten zu einem Prismanderivat zu cyclisieren, hatten nur Tetramethyl-phthalsäureester ergeben²⁾. Aus der Überlegung heraus, daß sperrige Gruppen die Tendenz zur Aromatisierung vermindern sollten, behandelten wir **1** mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid und erhielten in guter Ausbeute das ditertiäre Glykol **2**. Tatsächlich ist **2** thermisch erheblich stabiler als **1**. Während sich dieses bei 98° mit einer Halbwertszeit von 2 Stdn. aromatisiert, läßt sich **2** einige Minuten fast ohne Veränderung auf 200° erwärmen. Erst in mehreren Stdn. erfolgt bei dieser Temperatur eine tiefgreifende Umwandlung, die aber nicht zu dem erwarteten Isomeren **3**, sondern unter Wasserabspaltung zu Octamethyl-phthalan (**4**) führt.



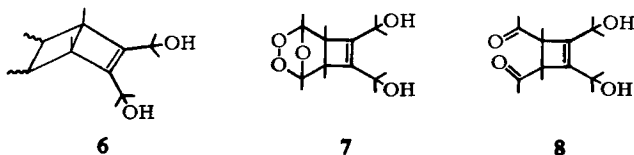
Erwärmen von **2** mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol liefert unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser das Heptamethyl-inden **5**. Dabei muß die Wasserabspaltung vor der Aromatisierung liegen, weil das aromatische Diol **3** unter gleichen Bedingungen nicht das Indenderivat **5**, sondern den Äther **4** ergibt. Die Reaktion von **2** wird sich daher wie folgt abspielen:



¹⁾ Kurzzmittel.: R. Criegee und R. Askani, *Angew. Chem.* **78**, 494 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 519 (1966).

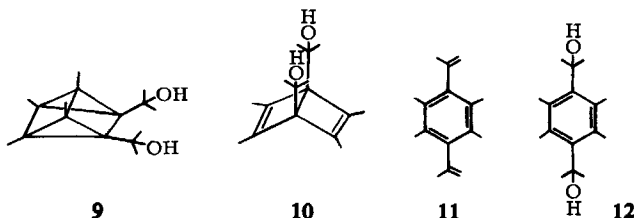
²⁾ R. Criegee und F. Zanker, *Chem. Ber.* **98**, 3838 (1965).

Von den beiden in **2** vorhandenen Doppelbindungen reagiert die methylsubstituierte bevorzugt. So entsteht bei der katalytischen Hydrierung die Dihydroverbindung **6**. Die Methylgruppen stehen vermutlich in *cis*-Stellung zueinander, ob in *endo*- oder *exo*-Stellung, wurde aber nicht geklärt. Bei der Behandlung mit Ozon gibt **2** das kristallisierte Monoazonid **7**, das sich zu dem Diketo-diol **8** hydrieren läßt.



Das Diol **2** wurde in einer verdünnten Ätherlösung mit einem 100-Watt-Niederdruckbrenner³⁾ bei 0° 14 Stdn. belichtet. Dabei bildeten sich drei isomere Diole: Das Benzolderivat **3**, das Prisman **9** und das Dewar-benzolderivat **10**. Die NMR-spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung eines typischen Bestrahlungsansatzes lag z. B. bei 40% **2**, 28% **3**, 21% **9** und 11% **10**⁴⁾.

Das aromatische Diol **3** scheidet sich auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Äther teilweise schon bei der Belichtung, ein weiterer Teil beim Einengen der Ätherlösung ab. Viel schwieriger ist die Gewinnung des Prismans **9**. Bei der geringen Flüchtigkeit der Diole ist die Gaschromatographie ungeeignet. Die Säulenchromatographie an so verschiedenen Säulen wie Aluminiumoxid (basisch), Kieselgel (basisch), Cellulose- oder Nylonpulver ergab keinen ausreichenden Trenneffekt. So blieb nur ein verlustreiches wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester übrig. Die höchste Anreicherung auf 87% **9** konnte nicht überschritten werden. Einziger Begleiter (zu 13%) war das Diol **10**.

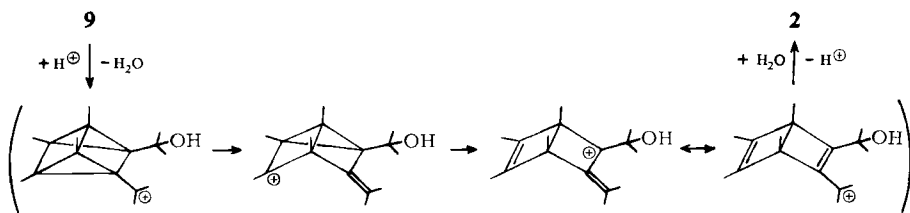


Die Konstitution **9** ergibt sich zunächst aus den spektralen Daten. Das UV-Spektrum zeigt nur Endabsorption, das NMR-Spektrum in CCl₄ nur 2 Singulets gleicher Fläche mit τ -Werten von 8.85 und 8.80 ppm, d. h. in einem Bereich, der für die Protonen von Methylgruppen an gesättigten C-Atomen charakteristisch ist. Die Protonen von Methylgruppen an Doppelbindungen zeigen Signale bei wesentlich niedrigerer Feldstärke.

³⁾ Firma Grüntzel, Karlsruhe.

⁴⁾ Da alle Komponenten nur je 2–4 Singulets, von den Methylprotonen stammend, zeigen und diese zudem voneinander deutlich abgesetzt sind, ist die qualitative und quantitative Analyse des Vierstoffgemisches einfach. In sehr kleiner Menge (<1%) scheint noch eine weitere Substanz anwesend zu sein.

Das Prisman **9** ist sehr empfindlich gegen Säuren. Daher müssen bei seiner Darstellung auch Spuren davon ausgeschlossen werden. Eine kleine Probe von **9** zersetzt sich mit einem Tropfen Ameisensäure unter Aufzischen und starker Erwärmung. Die Reaktion läßt sich durch Verdünnen mit Äther mildern und führt dann bei Raumtemperatur in wenigen Stdn. zu kristallisiertem **2**. Für den Reaktionsverlauf dürfte das Vorhandensein der OH-Gruppen als Angriffspunkte für das Proton entscheidend sein, entsprechend folgendem Schema:



Möglicherweise führt das als letztes formulierte Zwischenprodukt auch unter **Abspaltung** eines Protons zu einem Dehydratationsprodukt von **2**; schwache Signale im NMR-Spektrum des Rohprodukts im Bereich der Olefinprotonen sprechen dafür.

Die thermische Stabilität von **9** ist wesentlich geringer als die von **2**. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei etwa 130°. Beim Erhitzen in Pyridin auf 100° an der Luft⁵⁾ beträgt nach NMR-Messungen die Halbwertszeit etwa 2.5–3 Stdn. Das Hauptprodukt der thermischen Umwandlung erwies sich als das Dewar-benzolderivat **10**. Die Öffnung des Prismengerüsts in **9** findet also thermisch bevorzugt an einer anderen Stelle statt als bei der Säurezersetzung.

Bei der großen Ähnlichkeit von **9** und **10** in bezug auf ihre Löslichkeit läßt sich **10** aus den rohen Belichtungsansätzen von **2** nicht leicht gewinnen. Besser ist es, in dem aus **2**, **3**, **9** und **10** bestehenden Gemisch das Prisman **9** durch Erhitzen in Pyridin auf 100–110° zu isomerisieren. Die Abtrennung von **2** und **3** bereitet dann keine großen Schwierigkeiten.

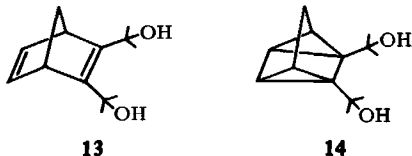
Das UV-Spektrum der Verbindung **10** weist nur Endabsorption auf. Im IR-Spektrum zeigt eine schwache Bande bei 1685/cm das Vorhandensein einer disubstituierten Cyclobuten-Doppelbindung an. Von den beiden gleich starken Singulets im NMR-Spektrum (CCl₄) bei $\tau = 8.63$ und 8.30 ppm stammt dasjenige bei niedrigerem Feld von den 4 an Doppelbindungen haftenden Methylgruppen her. Das Vorhandensein von nur 2 Signalen gegenüber den 4 Signalen von **2** beweist die höhere Symmetrie von **10**.

Auch die chemischen Umsetzungen sprechen für die angenommene Konstitution. So läßt sich **10** durch Kochen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol unter Dehydratisierung und Aromatisierung in das Benzolderivat **11** verwandeln. Beim Erhitzen auf 170° erfolgt lediglich Valenzisomerisierung zu **12**; die Halbwertszeit beträgt bei dieser Temperatur 5–10 Min. Mit Säuren wird **12** zu **11** dehydratisiert. Schließlich bildete sich bei der Belichtung von **10** (Bedingungen wie bei **2**) ein komplexes Gemisch von Isomeren, darunter als Hauptkomponente mit 50% das Prisman **9**.

⁵⁾ Unter Stickstoff geht die Pyrolyse langsamer vonstatten. Der reproduzierbare Effekt wurde nicht weiter untersucht.

Insgesamt sind also bis heute drei Prismanderivate bekannt: Das Tri-tert.-butylprisman von *Wilzbach* und *Kaplan*⁶⁾, das in dieser Arbeit beschriebene Prismanderivat **9** und das fast gleichzeitig von mehreren Arbeitsgruppen gefundene Hexamethylprisman⁷⁾. Nur das letztgenannte läßt sich leicht rein und in größerer Menge herstellen.

Als Vergleichssubstanzen für **2** und **9** wurden das Carbinol **13** und das Quadricyclen-Derivat **14** hergestellt. Die geringere Spannung in **14** gegenüber **9** äußerte sich in einer größeren Beständigkeit gegen Erhitzen und gegen Säuren.



Wir danken den *Chemischen Werken Hüls* für Überlassung von Butin, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachbeihilfen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium an den einen von uns. Ein großer Teil der NMR-Spektren wurde dankenswerterweise von Herrn Dipl.-Chem. *W. Hetz* aufgenommen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-IR-Spektrographen, Modell III, UV-Spektren mit dem Spektrophotometer DK 2 der Firma Beckman, NMR-Spektren mit dem Varian A-60-Gerät aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als inneren Standard bezogen und in ppm (τ -Skala) angegeben.

1.2.3.4-Tetramethyl-5.6-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (2): Zu einer Grignard-Lösung, hergestellt aus 10 g *Magnesium* und 60 g *Methyljodid*, ließ man bei -30° unter Rühren 10.0 g *Tetramethyl-Dewar-phthalsäure-dimethylester* (**1**) in 100 ccm Äther tropfen. Man brachte auf Raumtemperatur, kochte noch 15 Min. unter Rückfluß und zersetzte mit Ammoniumchlorid. Ausb. (1 mal aus Aceton kristallisiert) 6.90 g (69%); aus der Mutterlauge läßt sich durch Abkühlen auf -50° weiteres Diol gewinnen. Lange glänzende Nadeln.

Die Substanz schmilzt bei schnellem Erhitzen bei $136-137^\circ$. Läßt man die Schmelze erstarren und erhitzt wieder, so findet man den Schmp. $144-145^\circ$, der auch von vornherein bei langsamem Erhitzen gefunden wird. Beide Modifikationen unterscheiden sich weder im IR-Spektrum (KBr) noch im NMR-Spektrum.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.78 H 10.63

UV (Hexan): Nur Endabsorption.

IR (CCl_4): ν_{OH} 3230, $\nu_{C=C}$ 1680 und 1640/cm.

NMR (CCl_4): Brückenkopfmethylprotonen 8.96 (s), Protonen der Hydroxyisopropylgruppen 8.83 (s) und 8.77 (s), Allylprotonen 8.48 (s) i. Verh. 1:1:1:1. In $CDCl_3$ liegen die entsprechenden Signale 8.88, 8.69, 8.63 und 8.40, in Pyridin bei 8.81, 8.54, 8.46 und 8.39.

Proben von **2** wurden in Substanz im NMR-Röhrchen auf 200° erhitzt. Nach 5 Min. waren nach dem in Pyridin aufgenommenen NMR-Spektrum noch 95%, nach 1 Stde. noch 50%

⁶⁾ *K. E. Wilzbach* und *L. Kaplan*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4004 (1965).

⁷⁾ *D. M. Lemal* und *J. P. Lokensgard*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5934 (1966); *W. Schäfer*, *R. Criegee*, *R. Askani* und *H. Grüner*, *Angew. Chem.* **79**, 54 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, (1967).

unverändert. Daneben zeigten sich nur die Banden des Phthalans **4**. Aus einer größeren Probe wurde nach 2stdg. Erhitzen auf 200° **4** bei 100°/1 Torr heraussublimiert und durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem auf anderem Wege (s. u.) gewonnenen **4** identifiziert.

1.1.3.4.5.6.7-Heptamethyl-inden (5): 1stdg. Erhitzen von 1.0 g **2** und 100 mg *p-Toluolsulfonsäure* in 50 ccm Benzol unter Rückfluß und unter Verwendung eines Wasserabscheiders gab 0.55 g (64%) **5** vom Schmp. 92° (aus Methanol).

$C_{16}H_{22}$ (214.4) Ber. C 89.66 H 10.34 Gef. C 89.54 H 10.58

UV (Hexan): λ_{\max} 267 nm (ϵ 8900).

IR (CCl₄): ν C—H 3020/cm.

NMR (CCl₄): Geminale CH₃-Gruppen 8.67 (s), arom. Methylprotonen 7.82 (s), 7.66 (s) und 7.60 (s), Allylprotonen 7.76 (d, $J = 1.3$ Hz), olefin. Proton 4.22 (q) i. Verh. 6 : 6 : 3 : 3 : 3 : 1.

1.2.3.4-Tetramethyl-5,6-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-bicyclo[2.2.0]hexen-(5) (6): 334 mg **2** nahmen in Methanol über Platin in 4 Stdn. 1.01 Moläquivv. *Wasserstoff* auf und lieferten 276 mg (82%) der *Dihydroverbindung 6* vom Schmp. 143—144° (aus Essigester).

$C_{16}H_{28}O_2$ (252.4) Ber. C 76.10 H 11.18 O 12.68 Gef. C 76.01 H 11.08 O 12.65

IR (CHCl₃): ν_{OH} 3320/cm.

NMR (CDCl₃): 8.94 (d, $J = 7.0$ Hz), 8.80 (s), 8.49 (s) und 7.74 (m) i. Verh. 3 : 3 : 6 : 1.

Monoozonid von 2 (7): 1.20 g **2** in 50 ccm Methanol gaben mit *Ozon* bei -78° 1.35 g (94%) **7** vom Schmp. 141—143° (Zers., aus Äther/Essigester, 1 : 1).

$C_{16}H_{26}O_5$ (298.4) Ber. C 64.41 H 8.78 Gef. C 64.35 H 8.82

Aktiver Sauerstoff (NaJ in Eisessig) gef. 0.95/Mol

NMR (Pyridin): Singulets gleicher Intensität bei 8.69, 8.45, 8.39 und 8.30.

cis-1.2-Dimethyl-3,4-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-1,2-diacetyl-cyclobuten-(3) (8): 318 mg des *Ozonids 7* nahmen in Essigester über Pd/C 0.86 Moläquivv. *Wasserstoff* auf und lieferten 236 mg (78%) **8** vom Schmp. 122—123° (aus Essigester).

$C_{16}H_{26}O_4$ (282.4) Ber. C 68.06 H 9.28 O 22.66 Gef. C 68.01 H 9.25 O 22.54

IR (CHCl₃): ν_{OH} 3360, $\nu_{C=O}$ 1690/cm.

NMR (CDCl₃): Scharfes Signal bei 8.57 und Singulett bei 8.01 i. Verh. 3 : 1. (Pyridin): Singulets gleicher Intensität bei 8.53, 8.39, 8.33 und 7.90.

Belichtung des Carbinols 2: Je 1.5 g **2** wurden in 150 ccm absol. Äther unter Zusatz von 2 Tropfen Diäthylamin bei 0° in einer Quarzapparatur unter Stickstoff wie beschrieben 14 Stdn. belichtet. Schon nach 2—3 Stdn. begann sich das aromatische Diol **3** abzuscheiden. Weitere Mengen davon kristallisierten beim Einengen der Ätherlösung auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens. Aus 24 Ansätzen wurden auf diese Weise 6.8 g (19%) *1.2.3.4-Tetramethyl-5,6-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-benzol (3)* gewonnen. Die Substanz hat keinen Schmp., sondern zersetzt sich ab 210°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.80 H 10.62

UV (Äthanol): λ_{\max} 291 nm (ϵ 380).

IR (KBr): ν_{OH} 3150/cm.

NMR (Pyridin): Protonen der Methylseitenketten bei 8.06, der arom. Methylgruppen bei 7.91 und 7.70 im Verhältnis 2 : 1 : 1.

1.1.3.3.4.5.6.7-Octamethyl-phthalan (4): Aus 900 mg 3 entstanden durch 1 stdg. Rückflußkochen mit 60 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ccm Benzol und Auskreisen des gebildeten Wassers 760 mg (91 %) 4 vom Schmp. 120–121° (aus Methanol).

$C_{16}H_{24}O$ (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 Gef. C 82.23 H 10.55

UV (Hexan): λ_{max} 269 nm (ϵ 330).

NMR (CCl_4): Singulets bei 8.53, 7.86 und 7.82 im Verhältnis 2:1:1. In Pyridin liegen die entsprechenden Signale bei 8.42, 7.95 und 7.87.

1.2.3.4-Tetramethyl-5.6-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-prisman (-tetracyclo[2.2.0.0^{2.6}.0^{3.5}]hexan) (9): Die Äthermutterlauge von 3, nach dem Eindampfen 27.4 g, besteht nach dem NMR-Spektrum aus 3.2 g (8.9 %) 3, 3.7 g (10.3 %) 10, 7.0 g (19.4 %) 9 und 13.5 g (37.5 %) Ausgangsmaterial 2 (Ausbeuten in % der Ausgangsverbindung).

Sechsmaliges Umkristallisieren aus 40–50° warmem Essigester (pro 100 ccm 3 Tropfen Pyridin enthaltend) und Abkühlen auf 0° lieferte Kristalle, die nach dem NMR-Spektrum aus 87% des Prismans 9 und 13% des Diols 10 bestanden. Weiteres zweimaliges Umkristallisieren ergab keine weitere Anreicherung. Die Substanz bildet farblose Stäbchen und zeigt keinen echten Schmp., zersetzt sich vielmehr beim schnellen Erhitzen um 130°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.61 H 10.28 Mol.-Gew. 256 (Rast)

UV (Äthanol): Nur Endabsorption. ϵ_{231} 548, ϵ_{225} 905.

IR (CCl_4): ν_{OH} 3230, keine Doppelbindungsbande erkennbar. Dagegen starke Banden bei 1465, 1385, 1170, 1045, 945 und 845/cm.

NMR (CCl_4): 8.85 (s) und 8.80 (s) im Verhältnis 1:1. (Pyridin): 8.81 (s) und 8.63 (s). (Beides ohne Berücksichtigung der von 10 herrührenden Signale.)

Die Substanz ist nicht schlagempfindlich.

147 mg 9 in 25 ccm Äther wurden bei Raumtemperatur mit 1 Tropfen Ameisensäure versetzt. Nach 3 Stdn. ergab die Aufarbeitung 67 mg des Diols 2 (aus Aceton), nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einer authent. Probe.

2.3.5.6-Tetramethyl-1.4-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-bicyclo[2.2.0]hexadien-(2.5) (10)

1. Durch thermische Isomerisierung von 9: 2.0 g eines Gemisches aus 80% Prisman 9 und 20% 10 wurden ohne Luftausschluß in 25 ccm Pyridin 15 Stdn. auf 100° erwärmt. Eingießen in Wasser lieferte 1.8 g Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Essigester 0.80 g reines Diol 10 ergaben⁸⁾.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.73 H 10.58

UV (Äthanol): Nur Endabsorption.

IR ($CHCl_3$): ν_{OH} 3250, $\nu_{C=C}$ 1685, starke Banden bei 1440, 1385, 1250, 1185, 1050, 945 und 852/cm.

NMR (CCl_4): Singulets gleicher Intensität bei 8.63 und 8.30, in Pyridin bei 8.37 und 8.24.

2. Aus dem rohen Bestrahlungsprodukt von 2: Zur Abtrennung von 10 vom Prisman 9 wird das letztere zweckmäßig durch Erhitzen in die leichter abtrennbaren Diole 2 und 3 verwandelt.

⁸⁾ Das Rohprodukt zeigt im NMR-Spektrum neben den Signalen für 10 schwache, aber deutlich abgesetzte Singulets bei 8.10, 7.70, 7.50 und 7.33 im Verhältnis 4:1:2:1, die vielleicht von einem Tetramethylbenzol mit 2 meta-ständigen α -Hydroxy-isopropylgruppen herkommen könnten. Eine Reindarstellung dieser Substanz gelang nicht.

Das Produkt aus 12 Belichtungen von je 1.5 g **2** wurde, wie beschrieben, durch Einengen von der Hauptmenge **3** befreit und durch Umkristallisieren aus Essigester auf einen Gehalt von 8% **3**, 13% **10**, 41% **2** und 38% **9** gebracht. 3.5 g dieses Gemisches wurden in 20 ccm Pyridin 24 Stdn. ohne Luftausschluß auf 110° erwärmt. Eingießen in Wasser ergab 2.8 g eines Gemisches der Zusammensetzung von 23% **3**, 34% **10** und 43% **2**. Einmaliges Umkristallisieren aus siedendem Essigester unter langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur führte zu 0.8 g eines Gemisches von 33% **3** und 67% **10**, aus dem letzteres durch Ausziehen mit kaltem Pentan und Verdampfen der Pentanlösung rein gewonnen werden konnte. Nach den Spektren identisch mit dem nach 1. gewonnenen Produkt.

1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-diisopropenyl-benzol (11): Durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von 87 mg **10** in Benzol bei Gegenwart von etwas *p-Toluolsulfonsäure* entstanden 53 mg (70%) **11** vom Schmp. 95–96° (aus Methanol).

$C_{16}H_{22}$ (214.4) Ber. C 89.66 H 10.34 Gef. C 89.14 H 10.50

UV (Hexan): λ_{\max} 271 nm (ϵ 500).

IR (KBr): ν_{C-H} 3100/cm.

NMR (CCl_4): Verbreitertes Signal bei 8.11 für die Methylprotonen der Isopropenylgruppen, Singulett bei 7.89 für die aromatischen Methylprotonen, breite Signale für die olefinischen Protonen bei 5.35 und 4.82 im Verhältnis 3 : 6 : 1 : 1.

1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-bis-[α -hydroxy-isopropyl]-benzol (12): Das Erhitzen von 1.0 g **10** in einer Ampulle unter Stickstoff auf 170° führte in $\frac{1}{2}$ Stdn. quantitativ zu **12**. Schmp. 164 bis 165° (aus Essigester/Hexan).

$C_{16}H_{20}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 75.92 H 10.47

UV (Methanol): λ_{\max} 296 nm (ϵ 940).

IR (KBr): ν_{OH} 3320/cm.

NMR (Pyridin): Zwei Singuletts gleicher Intensität bei 8.10 und 7.54.

Erhitzen von **12** in Benzol bei Gegenwart von *p-Toluolsulfonsäure* ergab in 1 Stde. in 68-proz. Ausb. **11**, nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem direkt aus **10** hergestellten Produkt.

Belichtung von 10: Unter den gleichen Bedingungen, wie bei **2** beschrieben, wurden 800 mg **10** in 120 ccm Äther 4 Stdn. bei 0° belichtet. Das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Kristallinat hatte nach dem NMR-Spektrum die Zusammensetzung 50% *Prisman 9*, 28% **10**, 5% **2**, 4% **3** und 3% **12**.

2.3-Bis-[α -hydroxy-isopropyl]-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) (13): 10.4 g *Bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester*⁹⁾ wurden bei –30° mit überschüss. *Methylmagnesiumjodid-Lösung* (aus 10 g Mg) umgesetzt. Man erwärmte noch $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß, zersetzte mit Ammoniumchlorid und erhielt nach dem Abpressen auf Ton 4.8 g (46%) **13** vom Schmp. 87–89° (aus Pentan/Äther 2 : 1).

$C_{13}H_{20}O_2$ (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 74.74 H 9.58

IR (CCl_4): ν_{OH} 3190, ν_{C-H} 3060, $\nu_{C=C}$ 1610/cm.

NMR ($CDCl_3$): Protonen der 4 Methylgruppen 8.85 (s) und 8.62 (s), der Methylengruppe 8.37 (d) und 8.16 (d, $J = 6$ Hz), am Brückenkopf 6.66, an O 33.3 und an Doppelbindung 3.13 im Verhältnis 6 : 6 : 1 : 1 : 2 : 2.

⁹⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **490**, 236 (1931).

1.5-Bis-[α -hydroxy-isopropyl]-tetracyclo[3.2.0.0^{2.7}.0^{4.6}]heptan (**14**): 935 mg **13** in 120 ccm Äther, belichtet unter den Bedingungen wie bei **2**, ergaben nach dem Abdestillieren des Solvens 715 mg (76%) **14** vom Schmp. 153–155° (aus Essigester).

$C_{13}H_{20}O_2$ (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68 Gef. C 74.88 H 9.65

IR ($CHCl_3$): ν_{OH} 3350, ν_{C-H} (Dreiring) 3050/cm. Keine Bande für C=C zwischen 1600 und 1700/cm.

NMR ($CDCl_3$): 9.13 (s) und 8.63 (s) für die Methylprotonen, unter letzterem Signal für 2 weitere Protonen, 8.15 (m) und 4.32 (OH-Protonen) im Verhältnis 3 : 4 : 2 : 1. Keine Signale für Protonen an Doppelbindung.

Behandlung von **14** mit Ameisensäure in Äther und Erhitzen in Pyridin auf 100°, beides unter den bei **9** angewandten Bedingungen, ruft nach den NMR-Spektren keinerlei Veränderungen hervor.

[289/67]