

Rudolf Criegee und Hans Georg Reinhardt

Darstellung und Valenzisomerisierung von Cyclobutenen mit „seitlich“ ankondensierten Ringen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 9. August 1967)

Cyclobutene, die in 1.4- und 2.3-Stellung 6-, 7- oder 8-Ringe ankondensiert enthalten, wurden in zwei verschiedenen sterischen Reihen hergestellt und pyrolysiert. Die großen Geschwindigkeitsunterschiede in den beiden Reihen deuten auf einen unterschiedlichen Pyrolysemechanismus hin.

In Fortsetzung einer Arbeit über die Valenzisomerisierung von mono- und bicyclischen Cyclobutenen¹⁾ wurden nunmehr solche Cyclobutene hergestellt und isomerisiert, die in 1.4- und 2.3-Stellung (d. h. „seitlich“) je einen weiteren Ring ankondensiert enthalten. Von Verbindungen dieser Art sind jeweils zwei Stereoisomere möglich, nämlich eine *meso*- (**4**) und eine *racem*-Form (**5**). In der *meso*-Form greifen die Ringe an den C-Atomen 3 und 4 des Cyclobutens in *cis*-, bei der *racem*-Form in *trans*-Stellung an.

Die Pyrolyse der Tricyclen **4** und **5** sollte unter Aufspaltung der 3.4-Bindung des 4-Ringes zu den Bis-cycloalkenylen **1** führen. Nach der Theorie von Woodward und Hoffmann²⁾ über den Verlauf electrocyclischer Reaktionen sollten die *trans*-(*racem*-)Verbindungen **5** Diene **1** mit zwei *cis*-Doppelbindungen, die *cis*-(*meso*-)Verbindungen **4** isomere Diene mit einer *cis*- und einer *trans*-Doppelbindung ergeben. Ist jedoch die Gliederzahl der ankondensierten Ringe relativ klein (< 9), so ist auch ausgehend von der *cis*-Verbindung **4** nur **1** mit zwei *cis*-Doppelbindungen als isoliertes Reaktionsprodukt zu erwarten, da in diesen Fällen ein Isomeres mit einer *trans*-Doppelbindung eine zu hohe Baeyer-Spannung besäße. Entweder würde sich das zunächst entstehende energiereiche *cis-trans*-Dien (wenn es sich nicht polymerisiert³⁾) zum *cis-cis*-Dien isomerisieren, oder es müßte statt der normalen Konrotation der C-Atome 3 und 4 des Cyclobutenringes eine energetisch ungünstigere Disrotation erfolgen, die direkt zum *cis-cis*-Dien führen würde. Auf jeden Fall sollten die *meso*-Tricyclen **4** thermostabiler sein als die *racem*-Tricyclen **5**. Messungen der Umlagerungsgeschwindigkeit sollten darüber nähere Auskunft geben.

In der vorliegenden Arbeit werden die Systeme mit ankondensierten 6-, 7- und 8-Ringen behandelt. Die entsprechenden Verbindungen sind mit den Indices **a**, **b** und **c** gekennzeichnet.

¹⁾ R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Chem. Ber. **98**, 2339 (1965).

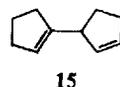
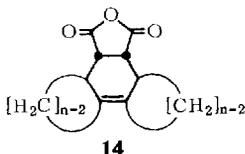
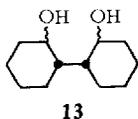
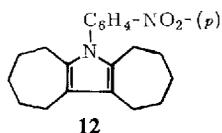
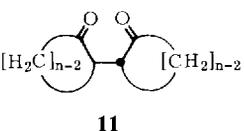
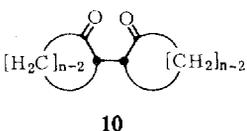
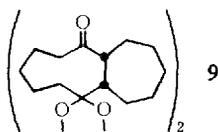
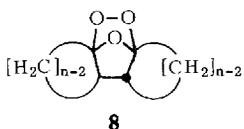
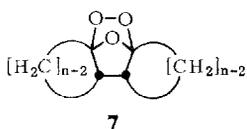
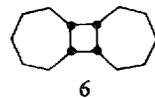
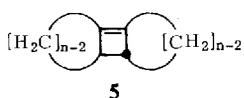
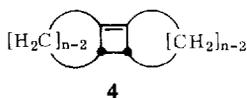
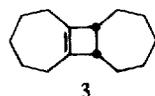
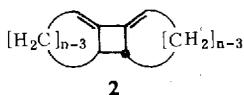
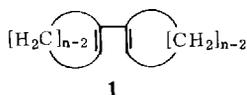
²⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

³⁾ K. Ziegler und H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. **567**, 1 (1950).

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Von den Verbindungen vom Typ **4** und **5** ist nur ein Tricyclododecen beschrieben. Crowley⁴⁾ und später Dauben et al.⁵⁾ erhielten es durch Bestrahlen des Diens **1a**. Da hierbei der Ringschluß vom angeregten Zustand ausgeht, muß es sich nach den letztgenannten Autoren bei dem Reaktionsprodukt um die *meso*-Form **4a** handeln. In gleicher Weise lassen sich die Diene **1b** und **1c**⁶⁾ mit ankondensierten 7- und 8-Ringen photochemisch mit guten Ausbeuten zu den Tricyclen **4b** und **4c** cyclisieren.

Bei der Bestrahlung von **1** ($n = 5$) entstand kein Cyclobutenderivat (**4**, $n = 5$); es erfolgte vielmehr eine Wanderung einer Doppelbindung unter Bildung eines isomeren Diolefins. Für dieses kommt auf Grund der zu Bicyclopentyl führenden Hydrierung und der im NMR-Spektrum nachgewiesenen drei Vinylprotonen vor allem die Struktur **15** in Frage.

a: $n = 6$ b: $n = 7$ c: $n = 8$

Die Konstitution von **4a**–**c** folgt aus den NMR-Spektren, die keine Signale für Vinylprotonen aufweisen, aus den IR-Spektren, in denen die C=C-Valenzschwingungsbanden die für substituierte Cyclobutene charakteristischen hohen Frequenzen (1670

4) K. J. Crowley, Tetrahedron [London] **21**, 1001 (1965).

5) W. G. Dauben, R. L. Cargill, R. M. Coates und J. Saltiel, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2742 (1966).

6) D. S. Greidinger und D. Ginsberg, J. org. Chemistry **22**, 1406 (1957).

bis 1700/cm) besitzen, und aus den chemischen Abbaureaktionen. So entstehen mit Ozon die kristallisierten Ketozone **7a** und **7b**. Auch das stimmt mit den gegebenen Formulierungen überein, da nur an der Doppelbindung substituierte Cyclobutene (und Cyclopentene) Ketozone geben.

Durch Hydrierung der Ozonide **7a** und **7b** erhält man die Diketone **10a** und **10b**, von denen ersteres bekannt ist⁷⁾. Beide müssen nach ihrer Entstehung ebenfalls *meso*-Formen sein. **10a** gibt bei der Lithiumalanat-Reduktion das Diol **13**, während **10b** als Dioxim und durch das mit *p*-Nitranilin entstehende Pyrrolderivat **12** charakterisiert wurde. Das Diketon **10b** wurde unabhängig nach der Methode von Wolf⁸⁾ durch Oxydation von Suberon mit Bleidioxid — allerdings nur in sehr geringer Ausbeute — gewonnen.

Bei mehrtägiger Behandlung von **4b** mit Kalium-*tert.*-butylat in Dimethylsulfoxid entstand ein komplexes Gemisch von Isomeren, aus dem durch präparative Gaschromatographie in 30proz. Ausbeute der Kohlenwasserstoff **3** abgetrennt werden konnte. Bei der Isomerisierung ist das C-Gerüst erhalten geblieben, denn **4b** und **3** geben bei der Hydrierung das gleiche Dihydroprodukt **6** vom Schmp. 53°. Die Doppelbindung in **3** muß auf Grund der IR-Bande bei 1680/cm und des Fehlens von Vinylprotonen (NMR) im Vierring liegen. Die Ozonisierung von **3** gibt wie in analogen Fällen⁹⁾ kein monomeres Ozonid, sondern ein dimeres Ozonid der Konstitution eines Diketotetroxans (**9**). Nimmt man bei den Hydrierungen von **3** und **4b** eine *cis*-Anlagerung der H-Atome an, so sind nur die formulierten Konfigurationen möglich.

Die Hydrierung von **4c** gibt *cis,syn,cis*-Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadecan, nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem Präparat von Schröder^{9a)}.

Eine zweite Methode zur Darstellung tricyclischer Cyclobutene fand sich in der partiellen Reduktion der tricyclischen Diene **2a—c**. Die Ausgangsverbindungen sind nach Ball und Landor¹⁰⁾ bzw. Wittig und Fritze¹¹⁾ durch Halogenwasserstoffabspaltung aus 1-Halogen-cycloalkenen über die nicht isolierten Allene zugänglich. Einen weiteren Weg fanden Marquis und Gardner¹²⁾.

Als Methode zur 1.4-Addition von Wasserstoff an **2a—c** diente die Birch-Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei Gegenwart von Methanol bei -70°. Hierbei entstanden die Produkte der 1.2-Anlagerung nur in geringer Menge. Die aus **2a—c** erhaltenen Cyclobutene sind verschieden von **4a—c**¹³⁾ und müssen daher die *racem.*-Formen **5a—c** sein. Da bei der Reduktion die Asymmetriezentren in **2a—c** nicht

7) S. G. P. Plant, J. chem. Soc. [London] 1930, 1595.

8) A. Wolf, Dtsch. Bundes-Pat. 876 237, C. 1953, 5106.

9) R. Criegee und G. Wenner, Liebigs Ann. Chem. 564, 9 (1949); R. Criegee und H. Zogel, Chem. Ber. 84, 215 (1951).

9a) G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

10) W. J. Ball und S. R. Landor, J. chem. Soc. [London] 1962, 2298.

11) G. Wittig und P. Fritze, Angew. Chem. 78, 905 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); wir danken Herrn Prof. Wittig sehr für die Überlassung einer genauen Darstellungsvorschrift für **2a**.

12) E. T. Marquis und D. P. Gardner, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2793.

13) Außer den chemischen Unterschieden bestehen Verschiedenheiten in den IR-Spektren. Banden, die jeweils nur in einem der Stereoisomeren auftreten, sind im Versuchsteil angeführt.

berührt werden, kommt auch diesen Verbindungen die *racem.* Konfiguration zu. Infolge der größeren thermischen Labilität von **5a–c** gegenüber **4a–c** mußte für die Reindarstellung statt der Gas- die Säulenchromatographie verwendet werden.

Ebenso wie **4a** und **4b** ließen sich **5a–c** mittels Ozon abbauen. Aus **5b** und **5c** konnten die kristallisierten Ozonide **8b** und **8c** gefaßt und durch Hydrierung in die Diketone **11b** und **11c** übergeführt werden. **11c** ist verschieden von einem Diketon, das aus Cyclooctanon durch Bleidioxid-Oxydation entstand. Letzteres muß daher die *meso*-Konfiguration **10c** besitzen.

Bei dem 6-4-6-Ring-Olefin **5a** konnte der oxydative Abbau wegen zu geringer Substanzmengen nicht vollständig aufgeklärt werden. Das Ozonid wurde nicht isoliert, sondern direkt hydriert. Dabei entstand neben einem gelben Öl (das vielleicht das noch unbekannte *racem.* Diketon **11a** enthielt) ein Diol vom Schmp. 178°, dessen IR-Spektrum überraschenderweise mit dem von **13** übereinstimmte. Ob die beiden Diole identisch oder stereoisomer sind, wurde nicht ermittelt.

Das 7-4-7-Ring-Olefin mit *racem.* Konfiguration (**5b**) gibt bei der Hydrierung ein flüssiges Dihydroprodukt, das sich durch die räumliche Lage vermutlich eines Vier-ringprotons von **6** unterscheidet. Aus der entsprechenden 8-4-8-Ringverbindung **5c** wurde dagegen ein fester Kohlenwasserstoff erhalten, der nach seinem Schmelzpunkt (56°) mit dem von *Marquis* und *Gardner*¹²⁾ erhaltenen Hydrierungsprodukt von **2c** identisch ist. Unter der Voraussetzung einer *cis*-Hydrierung muß in ihm der Vierring mit dem einen Achtring *cis*-, mit dem anderen *trans*-verknüpft sein.

Valenzisomerisierungen

Erwartungsgemäß sind die drei *racem.* Tricyclen **5a–c** als Cyclobutene mit *trans*-Substituenten an den 3.4-Positionen thermisch relativ labil. Das ergab sich bei deren Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid (MA), die in vorzüglichen Ausbeuten zu den bekannten MA-Addukten **14a–c** der Kohlenwasserstoffe **1a–c**^{6,14)} führten. Unter den Reaktionsbedingungen (130–180°) findet also eine schnelle Öffnung der Cyclobutenringe statt. Die isomeren *meso*-Kohlenwasserstoffe **4a–c** sind bei diesen Temperaturen stabil, geben aber bei höheren ebenfalls die Diene **1a–c**.

Die Umlagerungsgeschwindigkeiten konnten in *n*-Heptan UV-spektroskopisch verfolgt werden, da die entstehenden Diene **1a–c** scharfe Absorptionsmaxima hoher Intensität besitzen. Die Reaktionen verliefen durchweg nach 1. Ordnung. Die Ergeb-

Kinetik der Valenzisomerisierung der Cyclobutene mit „seitlich“ ankondensierten Ringen in *n*-Heptan

Größe der äußeren Ringe	Konfiguration	Formel Nr.	E_A (kcal/Mol)	$T_k = 10^{-4}$ (°C)
6	<i>meso</i>	4a	41.6 ± 1.1	261
	<i>racem.</i>	5a	29.2 ± 1.5	87
7	<i>meso</i>	4b	45.0 ± 0.9	273
	<i>racem.</i>	5b	27.2 ± 1.7	109
8	<i>meso</i>	4c	—	261
	<i>racem.</i>	5c	27.6 ± 0.6	119

¹⁴⁾ E. B. Barnett und C. A. Lawrence, J. chem. Soc. [London] 1935, 1104.

nisse finden sich in der Tabelle. Außer den Aktivierungsenergien sind die Temperaturen angeführt, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeiten gerade den Wert 10^{-4} hätten¹⁾.

Während die *meso*-Verbindungen für die Isomerisierung Temperaturen von 260–270° benötigen und die Aktivierungsenergien 41–45 kcal betragen, verläuft bei den drei Racemformen die Ringöffnung bei rund 150° niedrigeren Temperaturen und mit Aktivierungsenergien von nur 27–29 kcal. Die Unterschiede zwischen beiden Gruppen sind also weit größer als zwischen den stereoisomeren *cis*- und *trans*-Tetramethyl-cyclobutenen, bei denen sich die Reaktionstemperaturen um 46°, die Aktivierungsenergien um 3–4 kcal unterscheiden¹⁾.

Daß bei den drei *racem*-Verbindungen die Aktivierungsenergien nicht den Reaktionstemperaturen der letzten Spalte symbar verlaufen, deutet auf recht verschiedene Entropiewerte hin. Wir möchten jedoch die Zuverlässigkeit der Aktivierungsparameter nicht überbewerten. Auf jeden Fall sind die Temperaturangaben der letzten Spalte sicherer und genauer als die angeführten Aktivierungsenergien.

Unter diesen Umständen scheint es verfrüht, weitreichende theoretische Schlüsse zu ziehen. Der größenordnungsmäßige Geschwindigkeitsunterschied zwischen den Verbindungen der *meso*- gegenüber denen der *racem*-Reihe kann beide der zu Anfang der Arbeit als möglich hingestellten Gründe haben: Entweder einen verschiedenen Mechanismus, nämlich Konrotation bei den *racem*-, Dirotation bei den *meso*-Isomeren; oder Konrotation in beiden Fällen mit nachträglicher Isomerisierung der aus den *meso*-Verbindungen entstandenen *cis-trans*- in die *cis-cis*-Diene¹⁵⁾.

In der *racem*-Reihe fällt der Gang auf, den die charakteristischen Reaktionstemperaturen in Abhängigkeit von der Größe der Seitenringe zeigen. Die 6-4-6-Ringverbindung wird leichter pyrolysiert als das 7-4-7-Ringhomologe und dieses leichter als der 8-4-8-Ringkohlenwasserstoff. Man kann die Regelmäßigkeit mit der zusätzlichen Spannung erklären, die nach Modellbetrachtungen das Ankondensieren besonders zweier Sechsringe an den Cyclobutenring hervorruft. Daß zusätzliche Spannungen dieser Art die Pyrolyse von Cyclobutenen erleichtern, wurde l. c.¹⁾ am Beispiel der Bicyclo[2.2.0]hexene und -hexadiene überzeugend gezeigt.

Auch in der *meso*-Reihe äußert sich die Spannung der 6-4-6-Ringverbindung **4a** in einer gegenüber **4b** niedrigeren Pyrolysetemperatur. Der Abfall der zur Isomerisierung notwendigen Temperatur von **4b** zu **4c** läßt sich dagegen noch nicht eindeutig erklären. Eine Ausdehnung der Versuche auf Cyclobutene mit kleineren oder größeren seitlichen Ringen sowie mit Ringen in 1.2-Stellung könnte weitere Aufschlüsse bringen.

¹⁵⁾ Während unserer Untersuchung publizierten *K. G. Untsch* und *D. J. Martin*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4501 (1965), Befunde, die mit unseren voll übereinstimmen. Sie behandelten ein Gemisch von im Vierring stereoisomeren Dienen **2**, $n = 9$ (mit je einer zusätzlichen Doppelbindung in beiden Neunringen), bei 100° mit Acetylendicarbonsäureester. Dabei gab nur das eine Stereoisomere das erwartete, einen Cyclobutenring enthaltende Addukt, während das andere unter Öffnung des Cyclobutenringes mit einem zweiten Mol des Acetylenesters reagiert hatte. Die Verfasser teilen auf Grund der Woodward-Hoffmann-Regel dem ersten Isomeren die *meso*-, dem zweiten die *racem*-Form zu.

Wir danken Herrn Dr. D. Seebach für wertvolle Diskussionen, Herrn Dipl.-Chem. D. Schönleber für Hilfe bei der Gaschromatographie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für Überlassung von Cyclooctanon.

Beschreibung der Versuche¹⁶⁾

Die Bestrahlungen wurden unter Reinstickstoff in absol. Äther vorgenommen; die Apparatur war mit Wasserkühlung und Magnetrührung versehen. Bei **1a** und **1c** diente als Lichtquelle eine 450-W-Hanovia-Lampe mit wassergekühltem Vycorschacht, bei **1b** ein 100-W-Quecksilberniederdruckbrenner mit Vycormantel der Firma Graentzel in Karlsruhe.

Bei der Säulenchromatographie bewährte sich als Adsorbens frisch vorbereitetes Kieselgel mit 5% Silbernitrat, als Laufmittel absol. Pentan. Die präparativen gaschromatographischen Trennungen erfolgten im Autoprep A-700, die Analysen mit einem Perkin-Elmer, Modell F 6/1 HF. Für die Spektroskopie dienten der Leitz-IR-Spektrograph, das Beckman-Spektralphotometer DK-2 und das Kernresonanzgerät Varian A-60. Innerer Standard war Tetramethylsilan; alle Signale sind in der τ -Skala angegeben.

Darstellung und strukturelle Sicherung der Tricyclen

meso-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecen-(1) (**4a**) wurde nach l. c.⁴⁾ dargestellt. Charakteristische IR-Banden (CCl₄) bei 1085, 1054, 964 und 927/cm.

meso-Tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecen-(1) (**4b**): Bei der 72 stdg. Bestrahlung von 7.5 g *Bi*-[cyclohepten-(1)-yl]-(1.1') (**1b**)⁶⁾ in 1.9 l absol. Äther entstanden 5.0 g einer gaschromatographisch einheitlichen¹⁷⁾ Fraktion vom Sdp_{0.06} 58°, n_D^{20} 1.5150.

C₁₄H₂₂ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.06 H 11.55

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1680; außerdem charakteristische Banden bei 1225, 1175, 980 und 863/cm.

NMR (CCl₄): Komplexes Multiplett bei 7.35–9.33 ppm; kein Signal für Vinylprotonen.

meso-Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadecen-(1) (**4c**): Durch 115stdg. Bestrahlung von 6.0 g **1c**⁶⁾ in 99 ccm absol. Äther. Man trennte die Pentanlösung chromatographisch an 200 g mit 5% AgNO₃ beschicktem Kieselgel und erhielt aus den Mittelfractionen 0.7 g einer gaschromatographisch zu 95% einheitlichen Fraktion, n_D^{25} 1.5230.

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1670/cm.

UV (Heptan): $\epsilon_{246.5}$ 70.

NMR (CCl₄): Keine Vinylprotonensignale. Multipletts bei 9.2–8.1, 8.1–7.5 und 7.5 bis 7.1 ppm im ungefähren Verh. 10 : 2 : 1.

l-[Cyclopenten-(2)-yl]-cyclopenten-(1) (**15**): Eine Lösung von 7.0 g *Bi*-[cyclopenten-(1)-yl]-(1.1')⁶⁾ (**1**, $n = 5$) in 1.9 l Äther zeigte nach 600stdg. Bestrahlen eine Abnahme der UV-Extinktion um 75% an. Die Aufarbeitung ergab neben Polymeren ein Destillat, aus dem durch Gaschromatographie (Apiezon M-Säule, 140°) neben 1.0 g Ausgangsprodukt 0.5 g **15** isoliert wurden. Sdp_{0.6} 34°, n_D^{20} 1.4947.

C₁₀H₁₄ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.31 H 10.39

IR (Subst.): $\nu_{C=C}$ 1610 und 1640/cm.

NMR (Subst.): Multipletts bei 4.6 und 4.88 für olefin. Protonen, bei 6.75 für tert. allylständiges Proton und bei 7.6–8.65 ppm für die übrigen Protonen im Verh. 2:1:1:10.

¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten: H. G. Reinhardt, Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe 1967.

¹⁷⁾ 50 m-Apiezon L-Kapillarsäule.

Die Hydrierung in Pentan/Eisessig über PtO_2 lieferte eine Flüssigkeit vom Brechungsindex n_D^{20} 1.4655 und einer Retentionszeit, die mit der eines Hydrierungsproduktes von **1** ($n = 5$) (n_D^{20} 1.4638) an einer Äthylenglykolsuccinat-Säule bei 160° identisch war. Es handelt sich um *Bicyclopentyl*, für das n_D^{20} 1.4642 angegeben wird¹⁸⁾.

Ozonid 7a: 2.0 g **4a** in 20 ccm Pentan ozonisierte man bei -78° bis zur Blaufärbung. Nach Einengen am Rotationsverdampfer auf das halbe Vol. versetzte man mit Aceton und trennte unlösliche polymere Ozonide ab. Die Lösung hinterließ nach dem Eindunsten 0.84 g (32%) Kristalle des monomeren *Ozonids 7a* vom Schmp. 72° (aus Aceton/Pentan).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.05 H 8.69

Ozonid 7b: 1.0 g **4b** in 40 ccm Pentan, bei -78° ozonisiert, ergaben 0.90 g (75%) des *Ozonids* vom Schmp. 57° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (238.3) Ber. C 70.55 H 9.31 Gef. C 70.05 H 9.39

meso-2,2'-Dioxo-bicyclohexyl-(1,1') (**10a**): 500 mg des *Ozonids 7a* gaben bei der Hydrierung mit PtO_2 in Pentan ein gelbes, langsam kristallisierendes Öl. Aus Petroläther ($40-60^\circ$) 400 mg (85%) vom Schmp. 70° . Nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem authent. Präparat^{7,8)}.

meso-2,2'-Dioxo-bicycloheptyl-(1,1') (**10b**)

1. Die Hydrierung des *Ozonids 7b* in Essigester bei Gegenwart von PtO_2 lieferte in quantitat. Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 93° (aus Aceton).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.60 H 9.98

IR (CCl_4): $\nu_{\text{C=O}}$ 1695/cm.

NMR(CCl_4): Multipletts im Bereich von 7.05–8.98 ppm.

2. Eine Mischung von 100 g *Cycloheptanon* und 200 ccm Benzol wurden mit 60 g käufli. *Bleidioid* 12 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abzentrifugieren vom PbO_2 wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand — 1.0 g — schmolz nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 93° und hatte das gleiche IR-Spektrum wie das nach 1. hergestellte Präparat.

2,2'-Dihydroxy-bicyclohexyl-(1,1') (**13**): Zu 200 mg LiAlH_4 in 30 ccm THF ließ man 350 mg **10a** in 20 ccm THF unter Rühren zutropfen, erhitze noch 1 Stde. unter Rückfluß, zersetzte mit Eiswasser, extrahierte das Aluminiumhydroxid mit Chloroform und engte die vereinigten Lösungen ein. Ausb. 320 mg (90%) vom Schmp. (aus Chloroform) $180-183^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.13 H 11.03

IR (in CCl_4): ν_{OH} 3250/cm.

Dioxim von 10b: Aus dem Diketon mit *Hydroxylamin-hydrochlorid* in Pyridin/Äthanol (1:1) durch Kochen unter Rückfluß. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 208° (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (252.3) Ber. C 66.63 H 9.59 N 11.10 Gef. C 66.23 H 9.71 N 11.56

6-[4-Nitro-phenyl]-1,2,3,4,5,7,8,9,10,11-decahydro-6H-dicyclohepta[b,d]pyrrol (**12**): Nach 3stdg. Rückflußkochen von 0.22 g des *Diketons 10b* und 0.14 g *p-Nitranilin* in 10 ccm absol. Äthanol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure ergab Zusatz von Wasser eine bräunliche Kristallmasse. Aus Äthanol rot-orangefarbene Nadeln vom Schmp. 196° . Ausb. 0.195 g (60%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (324.4) Ber. C 74.04 H 7.46 N 8.64 Gef. C 74.13 H 7.85 N 9.05

UV (Äther): λ_{max} 335 nm ($\log \epsilon$ 3.86).

NMR (CDCl_3): Aromatenprotonen bei 2.25–2.96 (m), Allylprotonen um 8.17 (m), übrige Protonen um 8.82 ppm (m) im Verh. 4:8:12.

¹⁸⁾ G. E. Goheen, J. Amer. chem. Soc. **63**, 744 (1941).

Tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecen-(2(8)) (**3**): 9.5 g **4b** erhitzte man mit 5.5 g *Kalium-tert.-butylat* in 40 ccm Dimethylsulfoxid unter Rühren und Stickstoffdurchleiten 120 Stdn. auf 100°. Erst dann blieb die gaschromatographische Probe auf **4b** negativ. Extraktion mit Pentan und Destillation i. Vak. ergab 6.3 g eines gelben Öls, zusammengesetzt aus mindestens 7 Bestandteilen.

Die Abtrennung des zu 30% vorhandenen Hauptprodukts durch präparative Gaschromatographie bei 170° an einer Phenyl-diäthanolamin-succinat-Säule lieferte unter großen Verlusten 1.0 g (10–11%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0,2} 60°, n_D^{20} 1.5157.

C₁₄H₂₂ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.50 H 11.45

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1680/cm.

UV (n-Heptan): $\epsilon_{241} = 160$.

NMR (CCl₄): keine Vinylprotonensignale.

cis,syn,cis-Tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecan (**6**)

1. Die Hydrierung von **4b** in Pentan/Eisessig (1:1) bei Raumtemperatur in Anwesenheit von PtO₂ ergab in 80proz. Ausb. farblose Nadeln (aus Acetanhydrid) vom Schmp. 53°.

C₁₄H₂₄ (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.35 H 12.72

2. Unter gleichen Bedingungen ergab **3** den gleichen Tricyclus, identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und identisches IR-Spektrum.

Dimeres Peroxid des 2.8-Dioxo-bicyclo[7.5.0]tetradecans (**9**): 200 mg **3** wurden in 10 ccm Essigester bei –20° ozonisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein von Kristallen durchsetztes gelbes Öl. Die Kristalle waren unlöslich in Pentan, Äther, Äthanol und Aceton, ließen sich aber aus Chloroform umkristallisieren, Ausb. 20 mg (9%). Schmp. 204° (Zers.).

C₂₈H₂₄O₆ (476.6) Ber. C 70.55 H 9.31 Gef. C 70.13 H 9.71

Mol.-Gew. 479 (dampfdruckosmometr. i. CHCl₃)

Die Substanz setzt aus angesäuerter KJ-Lösung Jod in Freiheit, läßt sich aber nicht katalytisch hydrieren.

cis,syn,cis-Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadecan: 220 mg **4c** in Essigester nahmen über PtO₂ in 22 Stdn. 1.06 Moläquvv. Wasserstoff auf. Während der Hydrierung schieden sich Kristalle ab, die nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 115–116° schmolzen. Ausb. 145 mg (66%). Nach dem IR-Spektrum identisch mit einem bei 117–118° schmelzenden authentischen Produkt^{9a}).

racem. Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecen-(1) (**5a**): 1.0 g des *Diens 2a*¹⁶) wurden ebenso wie **2b** (s. u.) nach *Birch* reduziert. Die analoge Aufarbeitung führte zu 0.35 g (34%) **5a** vom Brechungsindex n_D^{20} 1.5142.

C₁₂H₁₈ (162.1) Ber. C 88.81 H 11.19 Gef. C 88.98 H 11.38

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1700, charakteristische Banden, die bei **4a** fehlen: 1155, 1030 und 855/cm.

UV (Heptan): $\epsilon_{238,5} = 160$.

NMR(CCl₄): keine Signale für olefinische Protonen.

Kurzes Erhitzen einer Probe auf 200° gab *Bi-[cyclohexen-(1)-yl]-(1.1')* (**1a**) mit λ_{\max} 238.5 nm ($\epsilon = 17800$).

racem. Tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecen-(1) (**5b**): Zu einer Lösung von 2.0 g *Natrium* in 250 ccm flüssigem Ammoniak ließ man bei –70° 2.0 g **2b**¹⁰) in einem Gemisch von 20 ccm Pentan und 2.8 g Methanol so langsam zutropfen, daß keine Erhöhung der Temperatur eintrat. Nach 3stdg. Rühren wurde die Lösung durch Zugabe von 20 ccm Methanol bei –70° entfärbt. Die nach dem Verdampfen des Ammoniaks zurückbleibende, mit Wasser gewaschene

und getrocknete Pentanlösung hinterließ ein farbloses Öl, das an 190 g Kieselgel/5% Silbernitrat adsorbiert und mit Pentan fraktioniert eluiert wurde. Aus den Mittelfractionen erhielt man insgesamt 1.4 g (70%) **5b**. Farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5128.

$C_{14}H_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 87.64 H 11.49

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1670; charakteristische Banden, die bei **4b** fehlen: 1200 und 1070/cm.

UV (Heptan): $\epsilon_{240.5} = 86$.

NMR (CCl₄): keine Vinylprotonensignale.

Bei kurzem Erhitzen auf 200° isomerisiert sich **5b** zum *Dien* **1b**, wobei die UV-Extinktion bei 240.5 nm auf 10600 ansteigt.

racem. Tricyclo[8.6.0.0²⁻⁹]hexadecen-(1) (**5c**): In der gleichen Weise wie **2b** wurde **2c**¹⁰ nach Birch reduziert; auch die Aufarbeitung war die gleiche wie die von **5b**. Bei der Säulenchromatographie enthielten die Mittelfractionen die gewünschte Substanz. Ausb. ca. 50%. Farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5188.

$C_{16}H_{26}$ (218.4) Ber. C 88.00 H 12.00 Gef. C 88.02 H 12.21

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1670/cm.

UV (Heptan): $\epsilon_{246.5} = 15$.

NMR (CCl₄): keine Signale für olefin. Protonen.

Ozonid von 5b (8b): Aus 500 mg **5b** in 30 ccm Pentan entstanden bei der Ozonisierung bei -78° 450 mg (73%) **8b**. Aus Aceton/Pentan Schmp. 52°.

$C_{14}H_{22}O_3$ (238.3) Ber. C 70.55 H 9.31 Gef. C 70.31 H 9.22

Ozonid von 5c (8c): 600 mg **5c**, in 30 ccm Pentan bei -78° ozonisiert, ergaben nach Abziehen des Lösungsmittels 590 mg (80%) des bei 72–73° schmelzenden *Ozonids* (aus Aceton/Pentan).

$C_{16}H_{26}O_3$ (266.4) Ber. C 72.14 H 9.84 Gef. C 72.17 H 9.87

racem. 2,2'-Dioxo-bicycloheptyl-(1,1') (**11b**): Die Hydrierung von 300 mg **8b** in Essigester über PtO₂ ergab 125 mg (45%) **11b** vom Schmp. 63° (aus Aceton).

$C_{14}H_{22}O_2$ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.20 H 9.78

IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1700/cm.

racem. 2,2'-Dioxo-bicyclooctyl-(1,1') (**11c**): Die Hydrierung von 300 mg des *Ozonids* **8c** in 20 ccm Essigester über PtO₂ lieferte 170 mg **11c**, Schmp. 55°. Zur Analyse wurde noch mehrfach aus Aceton/Pentan umkristallisiert.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.79 H 10.53

IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1700/cm.

meso-2,2'-Dioxo-bicyclooctyl-(1,1') (**10c**): 200 g *Cyclooctanon* erhitzte man in 500 ccm Benzol mit 120 g *Bleioxid* 12 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung (wie bei der Darstellung von **10b**) ergab 5.5 g (2–3%) farblose Kristalle vom Schmp. 100°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 76.38 H 10.45

IR (CCl₄): $\nu_{C=O}$ 1720/cm.

Oxydativer Abbau von 5a: 170 mg **5a** wurden in 20 ccm Pentan bei -78° ozonisiert. Das nicht isolierte *Ozonid* gab bei der Hydrierung in Essigester über PtO₂ neben einem gelben Öl 20 mg (10%) eines farblosen Kristallisats vom Schmp. 178° (aus Chloroform).

$C_{12}H_{22}O_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 71.74 H 11.06

IR (CCl₄): ν_{OH} 3250/cm. Das Spektrum ist identisch mit dem des Diols **13**. Ob die Substanz das Diol **13** oder ein Stereoisomeres ist, konnte wegen Substanzmangel nicht entschieden werden.

cis,trans-Tricyclo[7.5.0.0^{2.8}]tetradecan (Stereoisomeres von **6**): Die Hydrierung von **5b** in Eisessig/Pentan über PtO₂ lieferte eine farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,01} 67° und n_D^{20} 1,4999.

C₁₄H₂₄ (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.01 H 12.42

cis,trans-Tricyclo[8.6.0.0^{2.9}]hexadecan: 80 mg **5c** lieferten nach der Hydrierung in Essigester über PtO₂ 70 mg (87%) vom Schmp. 56–57° (aus Acetanhydrid).

C₁₆H₂₈ (220.4) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.78 H 12.78

$\Delta 4a(4b)$ -Dodecahydro-phenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (**14a**): Aus 30 mg **5a** entstanden beim 20 min. Erhitzen mit 18 mg MA in 1.5 ccm Isooctan in einer Ampulle auf 130° 45 mg (95%) **14a** vom Schmp. 120°. Nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit authent. Probe¹⁴.

$\Delta^{12a(12b)}$ -Tetradecahydro-benzo[1.2:3.4]dicyclohepten-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (**14b**): 95 mg **5b** wurden mit 50 mg MA in 1 ccm Mesitylen 60 Min. auf 140° erhitzt. Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ergab 130 mg (90%) **14b** vom Schmp. 157° (aus Isooctan). Keine Schmp.-Depression im Gemisch mit einer authent. Probe⁶.

$\Delta^{14a(14b)}$ -Hexadecahydro-benzo[1.2:3.4]dicycloocten-dicarbonsäure-(7.8)-anhydrid (**14c**): 150 mg **5c** mit 70 mg MA in 2 ccm Mesitylen in einer Ampulle 20 Min. auf 180° erhitzt, lieferten 210 mg (95%) farblose Nadeln (aus Isooctan) vom Schmp. 181–182.5°. Im Gemisch mit einer authent. Probe⁶) ergab sich keine Schmp.-Depression.

Isomerisierung von 4b: Eine Probe der Substanz **4b** wurde 48 Std. (ca. 10 Halbwertszeiten) auf 250° erhitzt. Die Extinktion bei $\lambda = 240.5$ nm erreichte einen Wert von 70% des reinen Diens **1b**. Das Gaschromatogramm (2m-Säule, Hexacyan-äthoxy-hexan, 140°) zeigte außer dem dem Dien zugehörigen Hauptpeak mehrere kleinere Peaks, die in gleicher Weise auch bei der thermischen Behandlung des reinen Diens **1b** auftraten.

Isomerisierung von 4c: Eine Probe von **4c**, 17 Std. auf 270° erhitzt, zeigte das UV-Spektrum von **1c**; der Umsatz betrug 82%.

Kinetische Messungen der Valenzisomerisierung von 4a–c und 5a–c zu den entsprechenden bicyclischen Dienen

Die Isomerisierungen wurden UV-spektroskopisch in Heptan („Uvasol“, Merck) nach der l. c.¹⁾ beschriebenen Methode verfolgt. Die Aktivierungsenergien wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung

$$E_A = \frac{4.576 (\log k_2 - \log k_1) T_1 - T_2}{1000 (T_2 - T_1)}$$

zwischen allen k -Werten der jeweiligen Meßreihe berechnet. Der dabei erhaltene höchste und niedrigste Wert wurde für die Mittelwertbildung nicht verwendet. Die graphische Auswertung führte zu E_A -Werten, die innerhalb der Fehlergrenze mit den rechnerisch ermittelten übereinstimmen.

Isomerisierung von meso-Tricyclo[6.4.0.0^{2.7}]dodecen-(1) (4a) zu 1a: $\lambda = 238.5$ nm, $\epsilon_{\text{Dien}} = 1.78 \cdot 10^4$, Umsatz 16–63%.

T (°C)	251.7	258.0	265.0
Zahl der Meßwerte	4	5	4
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	0.49	0.81	1.40

$$E_A = 41.6 \pm 1.1 \text{ kcal/Mol}$$

Isomerisierung von racem. Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodecen-(1) (5a) zu 1a: $\lambda = 238.5$ nm, $\epsilon_{\text{Dien}} 1.78 \cdot 10^4$, Umsatz 16–80%.

T (°C)	74.8	79.9	84.9	89.1	94.6
Zahl der Meßwerte	3	3	2	3	3
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	0.25	0.44	0.83	1.37	2.30

$$E_A = 29.2 \pm 1.5 \text{ kcal/Mol}$$

Isomerisierung von meso-Tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecen-(1) (4b) zu 1b: $\lambda = 240.5$ nm, $\epsilon_{\text{Dien}} 1.06 \cdot 10^4$, Umsatz 12–65%.

T (°C)	252.0	265.5	274.8	278.7
Zahl der Meßwerte	4	5	4	5
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	0.19	0.55	1.12	1.55

$$E_A = 45 \pm 0.9 \text{ kcal}$$

Isomerisierung von racem. Tricyclo[7.5.0.0^{2,8}]tetradecen-(1) (5b) zu 1b: $\lambda = 240.5$ nm, $\epsilon_{\text{Dien}} 1.06 \cdot 10^4$, Umsatz 22–66%.

T (°C)	99.9	105.0	109.9	115.0	119.9
Zahl der Meßwerte	4	3	6	2	1
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	0.38	0.76	1.20	1.70	2.78

$$E_A = 27.2 \pm 1.7 \text{ kcal}$$

Isomerisierung von meso-Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadecen-(1) (4c) zu 1c: $\lambda = 246.5$ nm, $\epsilon_{\text{Dien}} 1.91 \cdot 10^4$, Umsatz 18–82%.

T (°C)	255.0	270.5
Zahl der Meßwerte	3	2
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	0.68	1.83

Isomerisierung von racem. Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadecen-(1) (5c) zu 1c: $\lambda = 246.5$, $\epsilon_{\text{Dien}} 1.91 \cdot 10^4$, Umsatz 4–70%.

T (°C)	100.1	104.8	110.6	115.8	121.8	131.2
Zahl der Meßwerte	4	3	6	4	4	4
$k \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)	0.17	0.27	0.47	0.79	1.37	2.90

$$E_A = 27.6 \pm 0.6 \text{ kcal}$$

[129/67]