

Rudolf Criegee, Gerhard Bolz und Rainer Askani

## Darstellung und Pyrolyse von Tetramethylcyclobutenen mit ankondensierten 5-, 6-, 7- und 8-Ringen

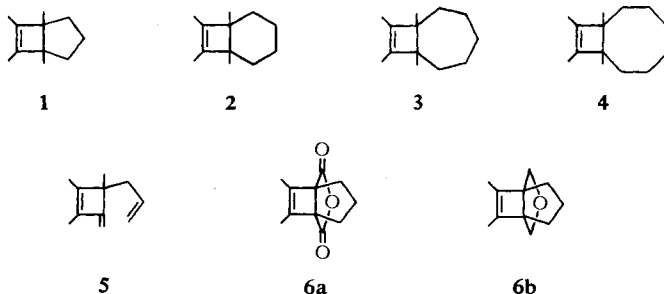
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe

(Eingegangen am 29. Juli 1968)

Durch säurekatalysierte Isomerisierung von methylierten Methylencyclobutenen mit ungesättigten Seitenketten gelangt man zu den in der Überschrift genannten Bicyclen. Im Gegensatz zu den niederen Homologen läßt sich der 4–8-Ring-Kohlenwasserstoff leicht zu einem Monocyclus pyrolysieren, weil bei ihm die energetisch günstigere Konrotation möglich ist.

Bekanntlich sind Cyclobutene mit einem in 3,4-Stellung ankondensierten 5- oder 6-Ring thermisch sehr stabil<sup>1)</sup>. Die nach der *Woodward-Hoffmann-Regel*<sup>2)</sup> postulierte Konrotation bei der thermischen Valenzisomerisierung eines Cyclobutens zu einem Butadien würde bei den betrachteten *cis*-kondensierten Systemen zu Cycloheptadienen bzw. Cyclooctadienen mit einer *trans*-Doppelbindung führen müssen. Deren hohe Spannung würde schon im Übergangszustand in Erscheinung treten und in diesem ein so hohes Energieniveau bedingen, daß die an sich energetisch viel ungünstigere Disrotation<sup>2a)</sup> (die zu einem Cyclohexadien mit 2 *cis*-Doppelbindungen führen kann) zum Zuge kommt.

Mit größerer Gliederzahl des ankondensierten Ringes sollte jedoch die Konrotation in dem Maße leichter ablaufen, als die durch eine cyclische *trans*-Doppelbindung bedingte Spannung abnimmt. Zur Prüfung dieser Vorhersage sollten analog gebaute Cyclobutene mit den Ringkombinationen 4–5, 4–6, 4–7 und 4–8 synthetisiert und auf ihre thermische Beständigkeit hin untersucht werden. Auf Grund leichter Zugänglichkeit wählten wir die Bicyclen 1–4 mit vier Methylgruppen am Vierring.



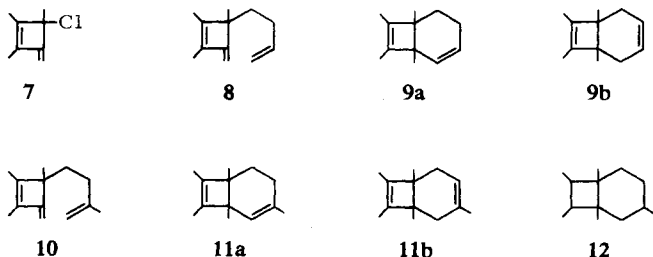
<sup>1)</sup> R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965); daselbst weitere Literatur.

<sup>2)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965). <sup>2a)</sup> Nach J. I. Brauman und D. M. Golden (J. Amer. chem. Soc. 90, 1920 (1968)) muß die Aktivierungsenergie beim „erlaubten“ Prozeß um ca. 15 kcal niedriger liegen als beim „nicht erlaubten“.

## Synthesen

Da sich nach früheren Versuchen<sup>3)</sup> das allylsubstituierte Cyclobuten **5** (im Gegensatz zu dem Cyclobuten mit Methallylseitenkette) nicht zu einem Bicycloheptadien isomerisieren ließ, verwendeten wir als Ausgangsmaterial für **1** das von Askani<sup>4)</sup> beschriebene Anhydrid **6a**. Die Überführung des Anhydridringes in zwei Methylgruppen auf konventionellem Wege bereitete keine Schwierigkeiten; als Nebenprodukt entstand der Äther **6b**, ebenfalls mit „Propellan“-Struktur.

Auf demselben Wege war damals<sup>4)</sup> schon der Kohlenwasserstoff **2** gewonnen worden. Wir konnten jetzt **2** ebenfalls durch säurekatalysierten Ringschluß bereiten. Dazu wurde das Chlordien **7** mit Butenylmagnesiumchlorid in das Trien **8** verwandelt. Dessen Isomerisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) in Tetrahydrofuran (THF) verlief nach dem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie sehr uneinheitlich. Durch Gaschromatographie wurde in nur 10proz. Ausbeute ein nicht trennbares Gemisch vermutlich der Isomeren **9a** und **9b** erhalten, das durch partielle katalytische Hydrierung den einheitlichen Kohlenwasserstoff **2** lieferte, identisch mit dem Produkt von Askani<sup>4)</sup>.



Wesentlich besser, nämlich mit 78proz. Ausbeute, verlief der säurekatalysierte Ringschluß des homologen Triens **10** zu einem Gemisch von **11a** und **11b**. Das Auftreten eines tertiären Carbonium-Ions als Zwischenprodukt begünstigt hier den Ringschluß. Dagegen ist, weil in **11a** und **11b** beide Doppelbindungen durch Methylgruppen behindert sind, keine partielle Hydrierung möglich. Die Totalhydrierung ergab das gesättigte Bicyclo[4.2.0]octan-Derivat **12**, dessen sterische Einheitlichkeit nicht geprüft wurde.

Zur Herstellung eines Bicyclo[5.2.0]nonens wurde aus **7** das Trien **13** bereitet und mit TsOH bzw. Ameisensäure in THF bei 75° isomerisiert. Statt der erwarteten bicyclischen Diolefine entstanden die Ester **14a** bzw. **14b**. Während die Lithiumalanat-Reduktion von **14a** nicht gelang, ließ sich der gewünschte Kohlenwasserstoff **3** aus **14b** über den Alkohol **14c** und das Keton **15** leicht gewinnen. Wie andere an der Doppelbindung disubstituierte Cyclobutene lieferte **3** mit guter Ausbeute ein monomeres Ozonid (**16**).

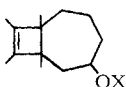
Das zu **13** homologe Trien **17** ergab beim Erwärmen mit TsOH in THF an Stelle eines — hier tertiären — Tosylats (analog zu **14a**) in 87proz. Ausbeute ein Gemisch

<sup>3)</sup> R. Criegee, H. Hofmeister und G. Bolz, Chem. Ber. **98**, 2327 (1965).

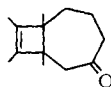
<sup>4)</sup> R. Askani, Chem. Ber. **98**, 2322 (1965).



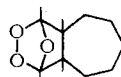
13



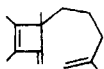
14a: X = Ts  
 b: X = HCO  
 c: X = H



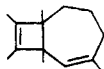
15



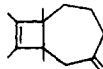
16



17



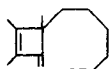
18a



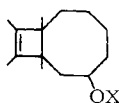
18b

der isomeren Kohlenwasserstoffe **18a** und **18b**, die sich gaschromatographisch trennen und durch die Spektren in ihrer Konstitution aufklären ließen. Eine partielle Hydrierung zu einem Pentamethyl-bicyclo[5.2.0]nonen ließ sich nicht erzielen.

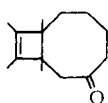
Besonderes Interesse für die zu Anfang gegebene Fragestellung beanspruchte das Bicyclo[6.2.0]decen **4**. Erstaunlicherweise gelang die Angliederung eines 8-gliedrigen Ringes an das Cyclobutensystem ohne große Schwierigkeit. Zwar reagierte das Trien **19** mit TsOH in THF auch beim Erhitzen nicht. Dagegen entstand bei seiner Behandlung mit 98proz. Ameisensäure bei Raumtemperatur zu 75% das Formiat **20a**. Über den kristallisierten Alkohol **20b** ließ sich das Keton **21** herstellen.



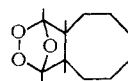
19



20a: X = HCO  
 b: X = H



21



22

Während die Wolff-Kishner-Reduktion des 4–7-Ring-Ketons **15** den reinen Kohlenwasserstoff **3** ergeben hatte, führte die gleiche Behandlung beim Keton **21** zu einem Gemisch zweier Isomere A und B. Der Versuch einer gaschromatographischen Trennung bei 170° ergab eine teilweise Umwandlung von A in B, und nach kurzem Erhitzen auf 200° war nur noch B vorhanden. Offensichtlich handelt es sich bei A um den Kohlenwasserstoff **4**, bei B um dessen Pyrolyseprodukt (s. u.). Die Reindarstellung von **4** mußte also bei tieferer Temperatur erfolgen und gelang über das Äthylendithioacetal von **21** durch dessen Entschwefelung mit Raney-Nickel. **4** wurde außer durch die Spektren durch sein kristallisiertes Ozonid **22** charakterisiert.

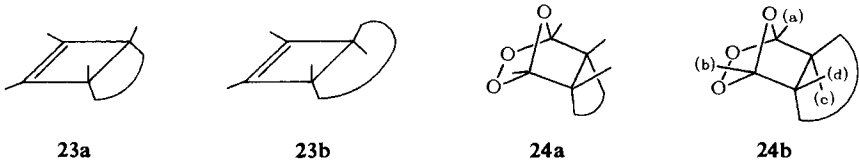
### Konfiguration der bicyclischen Olefine

Die Angliederung eines Ringes an die C-Atome 3 und 4 eines Cyclobutens kann grundsätzlich in *cis*- und in *trans*-Stellung erfolgen. Die zur Herstellung von **2**, **3** und **4** verwendete Methode des säurekatalysierten Ringschlusses, der über ein Cyclobutenyl-Kation verlaufen muß, läßt beide Möglichkeiten offen. Da jedoch die *trans*-Anellierung eines 4-Ringes mit einem 5-, 6- oder 7-Ring am Modell zu starker

Spannung führen würde, wird hier die *cis*-Anellierung bevorzugt oder ausschließlich stattfinden. Erst ein 8-Ring läßt sich an den 4-Ring ohne wesentliche zusätzliche Baeyer-Spannung auch *trans*-ständig angliedern.

Da in den hergestellten Bicyclen die Brückenköpfe durchweg mit Methylgruppen und nicht mit H-Atomen besetzt sind, kann das NMR-Spektrum (z. B. durch die Größe der Kopplungskonstanten) keine Aussage über die Art der Ringverknüpfung machen.

Nach einem Vorschlag von Korber<sup>5)</sup> lassen aber die Ozonide der substituierten Cyclobutene eine NMR-spektroskopische Konfigurationsbestimmung zu. Während nämlich in den bicyclischen Kohlenwasserstoffen sowohl bei *cis*- (**23a**) wie bei *trans*-Verknüpfung (**23b**) die vier Methylgruppen paarweise gleiche Umgebung haben, ist das bei den entsprechenden Ozoniden nur noch bei *cis*-Form **24a** der Fall<sup>6)</sup>. In **24b** mit *trans*-Verknüpfung ist dagegen der diedrische Winkel zwischen den Methylgruppen a und c (ca. 80°) verschieden von dem zwischen den Methylgruppen b und d (ca. 30°).



Zudem ist die Lage der Methylgruppen c und d zur O- bzw. O—O-Brücke verschieden. Man müßte also beim Vorliegen von **24b** vier Singulets für die vier Methylgruppen erwarten. Da die beiden Ozonide **16** und **22** nur je zwei scharfe Singulets zeigen, kommen für sie nur die Formeln **24a** in Frage. Die Kohlenwasserstoffe **3** und **4** enthalten daher wie **1** und **2** *cis*-verknüpfte Ringe.

### Pyrolyse der bicyclischen Olefine

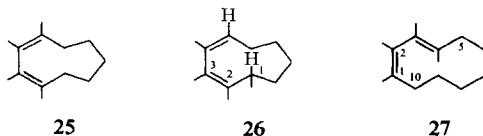
Ebenso wie **2**<sup>4)</sup> sind die Kohlenwasserstoffe **1** und **3** thermisch bis über 300° stabil. Infolge der notwendigen hohen Temperaturen verläuft die Pyrolyse von **1** sehr uneinheitlich. Aus **3** ließen sich zwei Produkte in einer Gesamtausbeute von etwa 40% gewinnen und durch Gaschromatographie in ein etwa 2:1-Gemisch zweier Isomere trennen. Beide Substanzen zeigen nicht mehr die für an der Doppelbindung disubstituierte Cyclobutene<sup>7)</sup> charakteristische C=C-Valenzschwingungsbande bei 1690/cm und enthalten daher nicht mehr den Vierring. Ein 1,3-Diensystem mit zwei Methylgruppen an den mittleren C-Atomen gibt sich in beiden Fällen durch das Entstehen von Diacetyl bei der Ozonolyse zu erkennen. In den UV-Spektren finden sich trotzdem — wahrscheinlich wegen der Unmöglichkeit einer planaren Lage — keine Maxima, sondern nur starke Endabsorption bei 220–240 nm. Die NMR-Spektren zeigen für das Hauptprodukt kein, für das Nebenprodukt ein olefinisches Proton an.

<sup>5)</sup> H. Korber, Dissertat., Univ. Karlsruhe 1969; vgl. R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, Chem. Ber. **101**, 94 (1968).

<sup>6)</sup> Es spielt dabei keine Rolle, ob der Ring *exo*- oder *endo*-ständig an das „Trioxa-bicyclo-[2.2.1]heptan“-System angegliedert ist.

<sup>7)</sup> Auch 1,2-Dimethyl-cyclopenten zeigt die gleiche Bande.

Für eine trisubstituierte Doppelbindung im Nebenprodukt spricht auch die IR-Bande bei 840/cm. Die Ergebnisse lassen sich am besten mit den Formulierungen **25** und **26** beschreiben.



**26** ist ein Folgeprodukt von **25**, denn beim 4stdg. Erhitzen von reinem **25** auf 330° geht dieses laut Gaschromatogramm etwa zur Hälfte in **26** über. Es handelt sich vermutlich um eine 1.5-Wasserstoffverschiebung, die nach der erweiterten Woodward-Hoffmann-Regel<sup>7a)</sup> suprafacial verlaufen muß.

Viel leichter als **1**, **2** und **3** läßt sich, wie schon erwähnt, der 4—8-Ring-Kohlenwasserstoff **4** in einen Monocyclus umlagern. Bei einer Aktivierungsenergie von 36 kcal beträgt die „charakteristische Reaktionstemperatur“<sup>(1)</sup>  $t_k = 10^{-4}$  nur 182°. Infolgedessen ist das Isomerisierungsprodukt einheitlich. Seine Formulierung entsprechend **27** stützt sich auf die konjugierte Doppelbindungsbande im IR-Spektrum, das Fehlen olefinischer Protonensignale im NMR-Spektrum, den Anteil von Allylprotonen an der gesamten Protonenzahl sowie auf die Bildung von Diacetyl bei der Ozonspaltung.

Das Fehlen eines UV-Maximums im Spektrum von **27** könnte für ein cyclisches *cis.cis*-Dien sprechen, denn *Blomquist* und *Goldstein*<sup>8)</sup> fanden ein solches Maximum im Falle der unsubstituierten Cyclodecadiene-(1.3) nur für das *cis.trans*-Isomere. Dreiding-Modelle lassen aber erkennen, daß im Tetramethyl-cyclodecadien **27** auch bei *cis.trans*-Konfiguration der Doppelbindungen für diese keine coplanare Lage möglich ist.

Die getroffene sterische Zuordnung für **27** findet eine starke Stütze in dem Verlauf der Pyrolyse des unsubstituierten Bicyclo[6.2.0]decens-(9), über die *Radlick* und *Fenical*<sup>9)</sup> nach Beendigung unserer Arbeit berichteten. Sie fanden bei der Gasphasenisomerisierung bei 200° 95% an *cis.trans*-Cyclodecadien-(1.3), identisch mit dem Produkt von *Blomquist* und *Goldstein*<sup>8)</sup>.

## Diskussion der Ergebnisse

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse der Pyrolyse von **1**—**4** unter Hinzuziehung derjenigen von Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexen und Hexamethyl-cyclobuten zusammen (S. 280).







Von den drei thermisch stabilen Kohlenwasserstoffen **1**, **2** und **3** heben sich die drei übrigen Substanzen dadurch ab, daß sie bei um 150—170° tieferen Temperaturen pyrolysieren. Die Gründe dafür sind aber ganz verschieden: Das in der obersten Zeile aufgeführte Bicyclohexenderivat erleidet den relativ leichten Zerfall durch die zusätzliche und auf die bicyclische Bindung konzentrierte Spannung des zweiten Vierrings. Da eine solche Spannung bei **4** nicht vorhanden ist, muß hier der Unter-

<sup>7a)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2511 (1965).

<sup>8)</sup> A. T. Blomquist und A. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. **77**, 998 (1955).

<sup>9)</sup> P. Radlick und F. Fenical, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4901.

## Pyrolyse substituierter Bicyclo[x.2.0]alkene

Kohlenwasserstoff	$t_k = 10^{-4}$ °C	$E_A$ kcal/Mol	Lit. (* diese Arbeit)
	195	42	1)
 <b>1</b>	350		*)
 <b>2</b>	350		1)
 <b>3</b>	330		*)
 <b>4</b>	182	36	*)
	185	40	1)

schied gegenüber **1**–**3** auf einem verschiedenen Spaltungsmechanismus beruhen. Es kann als sicher angenommen werden, daß der Übergang von **3** nach **4** den Übergang vom Dis- zum Konrotationsmechanismus bedeutet. **4** verhält sich, wie die beiden letzten Beispiele erkennen lassen, annähernd wie ein in 3.4-Stellung tetrasubstituiertes monocyclisches Cyclobuten, für das ein Konrotationsmechanismus durch Analogien gut belegt ist. Es ist zu erwarten, daß das thermische Verhalten von Cyclobutenen mit gegenüber **4** noch größeren Ringen dem Verhalten von **4** entspricht.

Wesentlich leichter noch erfolgt die Valenzisomerisierung bei 4–8-Ring-Systemen, in denen auch der 8-Ring infolge von 3 Doppelbindungen zur Öffnung der bicyclischen Bindung beiträgt: Bicyclo[6.2.0]decatetraen<sup>10)</sup> und sein Fluor-chlor-Derivat<sup>11)</sup> pyrolysieren bereits wenig oberhalb Raumtemperatur.

Unser besonderer Dank gilt den *Chemischen Werken Hüls* für die Überlassung von Butin sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für Sachspenden.

### Beschreibung der Versuche

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit dem Perkin-Elmer Modell F 6 durchgeführt; für die präparativen Trennungen dienten die Geräte Autoprep A-700 und Perkin-Elmer F-21. Für die IR-Spektren wurde der Leitz Spektrograph, Modell III, für die UV-Spektren ein Beckman DK-2-Gerät und für die NMR-Spektren ein Varian A 60 verwendet; hierbei diente Tetramethylsilan als innerer Standard. Einige der ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind so autoxydabel, daß stets etwas zu niedrige C-Werte erhalten wurden.

<sup>10)</sup> S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo und R. T. Seidner, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4804 (1967).

<sup>11)</sup> G. Schröder und Th. Martini, Angew. Chem. **79**, 820 (1967).

6.7-Dimethyl-cis-1.5-bis-hydroxymethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6): 33.0 g Anhydrid **6a**<sup>4)</sup> in 350 ccm absol. Äther und 60 ccm absol. THF ließ man zu einer Suspension von 15 g Lithiumalanat in 100 ccm Äther in der Weise tropfen, daß der Äther im Sieden blieb. Nach 2stdg. Kochen zersetzte man mit Wasser und extrahierte die abfiltrierten Hydroxide im Soxhlet 5 Stdn. mit Äther. Filtrat und Extrakt lieferten nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers 29.4 g (94%) Diol. Schmp. (Äther/Pentan 1:1) 78.5–79.5°.

$C_{11}H_{18}O_2$  (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.43 H 9.85

IR (KBr):  $\nu_{OH}$ —H 3300,  $\nu$  —C=C— 1700/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.50 (s) CH<sub>3</sub>, darunterliegend m —CH<sub>2</sub>—, 6.33 (s) —OCH<sub>2</sub>—, 5.78 (s) OH, Verhältnis 6 : 2 : 1.

Ditosylat: Zu 16 g *p*-Toluolsulfochlorid in 40 ccm Pyridin wurden innerhalb von 5 Stdn. bei 0° 7 g des obigen Diols in 35 ccm Pyridin gegeben. Man beließ noch 24 Stdn. bei 0°, goß die Mischung auf Eis und gab bis zum Umschlag von Lackmus konz. Schwefelsäure zu. Es konnten dann 14.5 g (77%) kristallisiertes Ditosylat abfiltriert werden. Schmp. (THF) 130 bis 131°.

$C_{25}H_{30}O_6S_2$  (490.6) Ber. C 61.20 H 6.16 Gef. C 61.28 H 6.42

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.64 (s) CH<sub>3</sub>, darunterliegend m für —CH<sub>2</sub>—, 7.62 (s) CH<sub>3</sub> des Tosylrestes, 6.08 (s) —CH<sub>2</sub>O—, arom. H zentriert um 2.55, Verhältnis 6 : 3 : 2 : 4.

9.10-Dimethyl-3-oxa-tricyclo[3.3.2.0<sup>1.5</sup>]decen-(9) (**6b**): Das Filtrat des Ditosylats wurde 3 mal mit je 100 ccm Pentan extrahiert, die Pentanlösung nacheinander mit verd. Schwefelsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Man chromatographierte dann an Silicagel und eluierte mit Pentan/Äther (95 : 5) 0.85 g (14%) des Äthers **6b**. Sdp.<sub>2</sub> 51–52°,  $n_D^{20}$  1.4795.

$C_{11}H_{16}O$  (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 79.97 H 10.02

IR (Subst.):  $\nu$  —C=C— 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.55 (s) CH<sub>3</sub>, darunter von 7.80 bis 9.00 m für —CH<sub>2</sub>—, 7.24 (d) und 6.61 (d) ( $J = 8.5$  Hz) —OCH<sub>2</sub>—, Verhältnis 6 : 1 : 1.

1.5.6.7-Tetramethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (**1**): Zu 2 g Lithiumhydrid und 0.4 g Lithiumalanat wurden 100 ccm THF über Lithiumalanat destilliert. Hierzu ließ man in einigen Stdn. die Lösung von 15.0 g obigen Ditosylats in 125 ccm frisch dest. THF tropfen. Nach Rühren über Nacht bei 40° und Temperatursteigerung innerhalb von 5 Stdn. auf 65° wurde noch 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der Hydrolyse des 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 Volumen Wasser ausgeschüttelt. Man chromatographierte an Silicagel und eluierte mit Pentan/Äther (98 : 2). Die präparative Gaschromatographie an einer Polyglykolsäule bei 115° lieferte 1.9 g (41%) **1**. Sdp.<sub>12</sub> 44–45°,  $n_D^{20}$  1.4497.

$C_{11}H_{18}$  (150.3) Ber. C 87.93 H 12.07 Gef. C 87.69 H 12.26

IR (Subst.):  $\nu$  —C=C— 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Singulets gleicher Intensität bei  $\tau$  9.21 und 8.79 für CH<sub>3</sub> und darunter Signale für —CH<sub>2</sub>—.

1.2.3-Trimethyl-3-[buten-(3)-yl]-4-methylen-cyclobuten-(1) (**8**): Eine Lösung von Butenylmagnesiumchlorid, bereitet aus 6.1 g Magnesium und 21.0 g 4-Chlor-buten-(1)<sup>12)</sup> in 200 ccm Äther, wurde tropfenweise mit 33.0 g **7**<sup>13)</sup> in 50 ccm Äther versetzt. Nach Abklingen der

<sup>12)</sup> A. Juvala, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1989 (1930).

<sup>13)</sup> R. Criegee, J. Dekker, W. Engel, P. Ludwig und K. Noll, Chem. Ber. **96**, 2362 (1963).

exothermen Reaktion ließ man noch 1 Stde. rühren und zersetzte dann mit Eis. Man erhielt 15.0 g (40%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 63–65°,  $n_D^{20}$  1.4702.

$C_{12}H_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 87.94 H 11.14

Bei der Mikrohydrierung werden 3 Moläquivv. *Wasserstoff* aufgenommen.

IR (Subst.): 1690, 1640, 1620 (Valenzschwingungen der 3 Doppelbindungen), 995, 918 und 850/cm.

UV (Hexan): 234 nm ( $\log \epsilon$  4.07).

NMR (Subst.): Multipletts für olefin. Protonen  $\tau$  4.65–6.0.

1.6.7.8-Tetramethyl-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.7) bzw. -(3.7) (**9a** oder/und **9b**): 20.2 g **8** in 25 ccm THF ließ man zu einer Lösung von 23.6 g *TsOH* in 75 ccm THF so langsam tropfen, daß die Innentemp. nicht über 35° stieg. Die Reinigung des dunklen Rohproduktes geschah hintereinander durch Filtrieren der Pentanlösung durch eine Kieselgelsäule, durch präparative Gaschromatographie an einer Polypropylenglykolsäule bei 150° und schließlich durch Säulen-chromatographie an mit 5%  $AgNO_3$  beschicktem Kieselgel (Elutionsmittel Pentan/Essigester 19:1). Die Substanz zeigte im analyt. Gaschromatogramm an einer Polypropylenglykolsäule nur einen scharfen Peak, an einer Apiezon-Golay-Säule jedoch zwei sich überschneidende Peaks im ungefähren Verhältnis 4:1. Ausb. 2.0 g (10%),  $n_D^{20}$  1.4748.

$C_{12}H_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.49 H 11.31

IR (Subst.): 3020, 1690, 1640/cm.

1.6.7.8-Tetramethyl-bicyclo[4.2.0]octen-(7) (**2**): 2.0 g **9** in Essigester wurden über Pd/CaCO<sub>3</sub> so lange hydriert, bis gerade 1 Moläquiv. *Wasserstoff* aufgenommen war. Die Reinigung erfolgte gaschromatographisch an einer Polyglykolsäule bei 130°. Ausb. 1.7 g (80%), Sdp.<sub>12</sub> 74–76°,  $n_D^{20}$  1.4658.

$C_{12}H_{20}$  (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Ber. C 87.44 H 12.18

IR (Subst.): 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.07 (s) CH<sub>3</sub> an C-1 und C-6, 8.58 (s) CH<sub>3</sub> an C-7 und C-8, 8.54 (s) –CH<sub>2</sub>–, Verh. 6:6:8.

**2** ist nach den Spektren identisch mit dem Produkt von Askani<sup>4</sup>).

1.2.3-Trimethyl-3-[3-methyl-buten-(3)-yl]-4-methylen-cyclobuten-(1) (**10**): 26.1 g 4-Chlor-2-methyl-buten-(1)<sup>14</sup> wurden in 200 ccm Äther mit 6.1 g *Magnesium* grignardiert. Nach Rühren über Nacht und Abtrennen des überschüss. Magnesiums ließ man eine Lösung von 35.6 g **7**<sup>13</sup> in 50 ccm Äther zutropfen. Aufarbeitung und zweimalige Fraktionierung mit einer kleinen Raschig-Kolonnen lieferte 22 g (50%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 73–75°,  $n_D^{20}$  1.4733.

$C_{13}H_{20}$  (176.3) Ber. C 88.56 H 11.43 Gef. C 87.96 H 11.47

Wasserstoffaufnahme über Pd/C 3.0 Moläquivv.

IR (Subst.): 1690, 1650, 1635, 885, 845/cm.

UV (Hexan): 234 nm ( $\log \epsilon$  4.05).

1.3.6.7.8-Pentamethyl-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.7) bzw. -(3.7) (**11a** und/oder **11b**): 10.0 g **10** in 30 ccm absol. THF ließ man zu 10.8 g *TsOH* in 50 ccm THF tropfen. Unter Verfärbung nach Dunkelrot erhöhte sich die Temperatur auf 50–60°. Vor der Destillation wurde die Petrol-ätherlösung des Reaktionsproduktes über eine Kieselgelsäule filtriert. Ausb. 7.8 g (78%), Sdp.<sub>12</sub> 74–75°,  $n_D^{20}$  1.4731.

$C_{13}H_{20}$  (176.3) Ber. C 88.56 H 11.44 Gef. C 88.13 H 11.64

<sup>14</sup> E. F. Cox, M. C. Caserio, M. S. Silver und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2719 (1961).



IR (Subst.): 3080, 1690, 1660, 800/cm.

UV (Hexan): Nur Endabsorption,  $\log \epsilon$  2.47 bei 240 nm.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  9.05 (s)  $\text{CH}_3$  an C-1 und C-6, 8.40 (s)  $\text{CH}_3$  an C-7 und C-8, 4.90 (m) Vinylproton, 8.70, 8.62 (m, m) übrige Protonen, Verh. 6 : 6 : 1 : 7.

1.3.6.7.8-Pentamethyl-bicyclo[4.2.0]octan (**12**): 4.2 g **9** gaben nach der Hydrierung in Essigester über Palladium/Aktivkohle 3.0 g (70%) **12**. Sdp.<sub>12</sub> 87–89°,  $n_D^{20}$  1.4650.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$  (180.3) Ber. C 86.58 H 13.42 Gef. C 86.46 H 13.38

1.2.3-Trimethyl-3-[penten-(4)-yl]-4-methylen-cyclobuten-(1) (**13**): Analog wie bei **8** und **10** wurde **13** in THF aus der Grignard-Verbindung von 5-Chlor-penten-(1)<sup>12</sup> und **7**<sup>13</sup> in 59proz. Ausb. als Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 77–79°,  $n_D^{20}$  1.4705, gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz gaschromatographisch auf einer Polyglykolsäule bei 120° gereinigt.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$  (176.3) Ber. C 88.56 H 11.44 Gef. C 88.35 H 11.68

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1690, 1640, 1625, 990, 910, 850/cm.

UV (Hexan): 235 nm ( $\log \epsilon$  4.14).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  8.89 (s)  $\text{CH}_3$  an quart. C-Atom, 8.59 (m) H an C-1 und C-2 der Seitenkette, 8.36 (s, s)  $\text{CH}_3$  an Doppelbindung, 7.98 (m) H an C-3 der Seitenkette, 5.70 (s)  $=\text{CH}_2$  am Ring, 5.00 (m) und 4.20 (m) Vinylprotonen, Verh. 3 : 4 : 6 : 2 : 2 : 2 : 1.

1.7.8.9-Tetramethyl-bicyclo[5.2.0]nonen-(8)-ol-(3)-p-toluolsulfonat (**14a**): 2.0 g **13** wurden mit 2.2 g *TsOH* in 25 ccm THF 48 Stdn. auf 75° erwärmt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile (darunter 0.5 g **13**) hinterblieben 1.9 g (~60%) **14a**, Schmp. (aus Äther/Pentan) 86–87°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}$  (348.4) Ber. C 68.94 H 8.10 S 9.19 Gef. C 68.93 H 8.35 S 9.36

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1600, 1370, 1190, 1180, 840, 670/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 273 nm ( $\log \epsilon$  2.66), 267 (2.70), 262 (2.75), 256 (2.64), 225 (4.09).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  9.09 (s)  $\text{CH}_3$  an quart. C-Atomen, 8.60 (s)  $\text{CH}_3$  an Doppelbindung, 8.29 (m)  $-\text{CH}_2-$ , 7.60 (s)  $\text{CH}_3$  am arom. Rest, 5.67 (m) tert. H, 2.77, 2.27 (d, d,  $J = 8.0$  Hz) arom. Protonen, Verh. 6 : 6 : 8 : 3 : 1 : 2 : 2.

Ein Versuch der Reduktion zu **3** durch Kochen mit  $\text{LiH}/\text{LiAlH}_4$  in THF ließ den größten Teil von **14a** unverändert.

1.7.8.9-Tetramethyl-bicyclo[5.2.0]nonen-(8)-ol-(3)-formiat (**14b**): Man ließ eine Lösung von 15.0 g **13** in 25 ccm THF zu einer Mischung von 25 g 98proz. Ameisensäure und 25 ccm THF tropfen, erwärmte 5 Stdn. auf 75° und arbeitete am anderen Tag durch Destillation auf. Ausb. 15.0 g (76%) **14b** vom Sdp.<sub>11</sub> 128–130°,  $n_D^{20}$  1.4796.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (222.3) Ber. C 75.64 H 9.97 Gef. C 75.37 H 9.90

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1720, 1180/cm.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 291 nm ( $\log \epsilon$  2.36); starke Endabsorption.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  9.02 (s), 8.90 (s)  $\text{CH}_3$  an quart. C-Atomen, 8.58 (s)  $\text{CH}_3$  an Doppelbindung, 8.53–7.92 (m)  $-\text{CH}_2-$ , 5.16 (m) tert. H, 3.73 (s) HCO, Verh. 3 : 3 : 6 : 8 : 1 : 1.

1.7.8.9-Tetramethyl-bicyclo[5.2.0]nonen-(8)-ol-(3) (**14c**): 5.0 g **14b** gaben durch Kochen mit 3.8 g *KOH* in 40 ccm Methanol + 20 ccm Wasser 4.0 g (92%) **14c** vom Schmp. 77° (aus Methanol/Wasser 1:1).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194.3) Ber. C 80.35 H 11.41 Gef. C 80.43 H 11.48

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3600, 2920, 1690, 1020/cm.

NMR(CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.05 (s), 8.95 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.59 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.45–7.95 (m) —CH<sub>2</sub>—, 6.43 (m) tert. H, außerdem OH, Verh. 3 : 3 : 6 : 8 : 1 : 1.

Behandlung mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin ergab in 97proz. Ausb. **14a**, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum.

*1.7.8.9-Tetramethyl-bicyclo[5.2.0]nonen-(8)-on-(3)* (**15**): Zu einer Lösung von 11.6 g **14c** in 300 ccm Äther ließ man unter kräftigem Rühren innerhalb 30–40 Min. eine Lösung von 6.0 g krist. Natriumdichromat in 300 ccm Wasser +45 ccm konz. Schwefelsäure tropfen. Die Innentemp. sollte dabei nicht über 25° steigen. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Destillat enthielt noch 20% unveränderten Alkohol **14c**, der durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Äther/Pentan 1:1) abgetrennt wurde. Ausb. an **15** 8.0 g (70%), Sdp.<sub>11</sub> 117–118°,  $n_D^{20}$  1.4872.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 80.75 H 10.53

IR (CCl<sub>4</sub>): 1700/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.01 (s), 8.99 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.55 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.30 (m) H an C-5 und C-6, 7.70 (m) —CH<sub>2</sub>— neben C=O, Verh. 3 : 3 : 6 : 4 : 4.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 142–143° (aus Methanol).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (370.4) Ber. C 61.61 H 5.99 N 15.13 Gef. C 61.06 H 6.81 N 15.26

*1.7.8.9-Tetramethyl-bicyclo[5.2.0]nonen-(8)* (**3**): 9.6 g **15** wurden mit 8.8 g 85proz. Hydrazinhydrat, 11.2 g gepulvertem KOH und 50 ccm Diglykol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann destillierte man langsam Hydrazin und Wasser ab, bis die Innentemp. 195° erreichte, und beließ bei dieser Temp. bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (ca. 4 Stdn.). Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser, vereinigte mit dem zuerst abdestillierten Produkt, zog mit Äther aus und wusch mit verd. Salzsäure. Die Petrolätherlösung des Rohproduktes wurde an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Sdp.<sub>11</sub> 88–89°,  $n_D^{20}$  1.4769. Ausb. 6.1 g (69%).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub> (178.3) Ber. C 87.56 H 12.44 Gef. C 87.56 H 12.70

IR (CCl<sub>4</sub>): 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.03 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.59 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.53 (m) —CH<sub>2</sub>—, Verh. 6 : 6 : 10.

Ozonid (**16**): 1.0 g **3** in 20 ccm Pentan bei –78° bis zur Blaufärbung ozonisiert, ergaben 0.9 g (70%) **16** vom Sdp.<sub>0.02</sub> 76–77°,  $n_D^{20}$  1.4890.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80 Gef. C 68.99 H 9.74

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.97 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.67 (s) CH<sub>3</sub> am Ozonidring, 8.63–8.16 (m) —CH<sub>2</sub>—, Verh. 6 : 6 : 10.

*2-Methyl-penten-(1)-ol-(5)*: Eine Mischung von 49 g verflüssigtem Äthylenoxid und 150 ccm THF wurde aus einem mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter zu einer aus 90.5 g Methylalchlorid und 60 g Magnesium in 900 ccm THF bereiteten Grignard-Lösung getropft, daß die Temp. unter +10° blieb. Man beließ noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und zersetzte mit verd. Salzsäure. Ausb. 59 g (74%), Sdp.<sub>12</sub> 62–65°,  $n_D^{20}$  1.4386<sup>15)</sup>.

*5-Chlor-2-methyl-penten-(1)*: Eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Mischung von 50.0 g *2-Methyl-penten-(1)-ol-(5)*, 200 ccm Äther und 92.5 g Tributylamin wurde im Verlauf von 3–4 Stdn. mit 71.5 g Thionylchlorid versetzt. Aus der fast schwarzen Lösung destillierte man nach 3 Stdn.

<sup>15)</sup> M. F. Ansell und D. A. Thomas, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1163; T. Cuvigny und H. Normant, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **254**, 316 (1962); M. Cherest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi und G. Swierczewski, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 875.

bei 30 Torr die flüchtigen Bestandteile ab. Das Kondensat wurde entsäuert und lieferte nach nochmaliger Destillation 52 g (88%) vom Sdp.<sub>760</sub> 130–132°,  $n_D^{20}$  1.4389.

$C_6H_{11}Cl$  (118.6) Ber. C 60.75 H 9.33 Gef. C 61.00 H 9.44

IR (Subst.): 3080, 1645, 890, 660/cm.

*1.2.3-Trimethyl-3-[4-methyl-penten-(4)-yl]-4-methylen-cyclobuten-(1)* (**17**): Eine Grignard-Lösung, hergestellt durch Kochen von 59.3 g *5-Chlor-2-methyl-penten-(1)* und 12.0 g *Magnesium* in 350 ccm THF (zum Starten der Reaktion ist Zugabe von Methyljodid notwendig), wurde tropfenweise mit 71.5 g **7**<sup>13</sup>) in 100 ccm THF versetzt und nochmals 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Ausb. an **17** vom Sdp.<sub>12</sub> 91–93° und  $n_D^{20}$  1.4753 38 g (50%). Zur Analyse wurde an einer Polyglykolsäule bei 110° chromatographiert.

$C_{14}H_{22}$  (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.05 H 11.67

IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 1690, 1640, 890, 850/cm.

UV (Hexan): 235 nm (log  $\epsilon$  4.14).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.89 (s) CH<sub>3</sub> am quart. C-Atom, 5.71 (s) =CH<sub>2</sub> am Ring, 5.32 (m) =CH<sub>2</sub> der Seitenkette, 8.60–8.34 (m, m, s, s) übrige Protonen, Verh. 3 : 2 : 2 : 15.

*1.3.7.8.9-Pentamethyl-bicyclo[5.2.0]nonadien-(2.8)* (**18a**) und *1.7.8.9-Tetramethyl-3-methylen-bicyclo[5.2.0]nonen-(8)* (**18b**): 30.0 g **17** in 100 ccm THF ließ man zu einer Lösung von 20.0 g *TsOH* in 100 ccm THF tropfen, so daß die Temp. auf 50° stieg. Man hielt noch 4 Stdn. auf 50°, versetzte nach dem Abkühlen mit Wasser, nahm in Äther auf und entsäuerte die Ätherlösung. Destillation lieferte 26.0 g (87%) einer Flüssigkeit vom Sdp.<sub>10</sub> 98–99°,  $n_D^{20}$  1.4831, die anschließend gaschromatographisch auf einer Apiezonssäule bei 140° getrennt wurde.

**18a** Sdp.<sub>12</sub> 100–102°,  $n_D^{20}$  1.4881, Ausb. 26%.

**18b** Sdp.<sub>12</sub> 99–101°,  $n_D^{20}$  1.4892, Ausb. 59%.

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

**18a** Gef. C 87.83 H 11.67

**18b** Gef. C 87.90 H 11.70

IR (CCl<sub>4</sub>): **18a** 1690, 1640, 830/cm, **18b** 3060, 1690, 1640, 890/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): **18a**  $\tau$  9.04 (s), 9.01 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atom, 8.57 (m) CH<sub>3</sub> an Vierring-Doppelbindung und 5- und 6-CH<sub>2</sub>, 8.35 (d,  $J = 1.5$  Hz) CH<sub>3</sub> am 7-Ring, 8.00 (m) 4-CH<sub>2</sub>, 4.75 (q,  $J = 1.5$  Hz) olef. H, Verh. 3 : 3 : 10 : 3 : 2 : 1. – **18b**  $\tau$  9.05 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atom, 8.57 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.40–7.87 (m, m) –CH<sub>2</sub>–, 5.42 (d,  $J = 2.5$  Hz) und 5.15 (d,  $J = 2.5$  Hz) =CH<sub>2</sub>, Verh. 6 : 6 : 8 : 2.

*6-Chlor-hexen-(1)*: Eine unter Stickstoff filtrierte Lösung von *Allylmagnesiumchlorid*, bereitet aus 92 g *Allylchlorid* und 48 g *Magnesium* in 800 ccm THF, ließ man zu einer Lösung von 150 g *1-Chlor-3-brom-propan* in 500 ccm THF tropfen. Nach 3stdg. Rückflußkochen wurde aufgearbeitet. Sdp. 132–134°,  $n_D^{20}$  1.4392<sup>16)</sup>, Ausb. 90 g (76%).

*1.2.3-Trimethyl-3-[hexen-(5)-yl]-4-methylen-cyclobuten-(1)* (**19**): Analog **13** aus einer Grignard-Lösung aus 59 g *6-Chlor-hexen-(1)* in 500 ccm THF und 57 g **7**<sup>13</sup>), Ausb. 45 g (47%). Sdp.<sub>11</sub> 91–93°,  $n_D^{20}$  1.4737. Die weitere Reinigung geschah durch Gaschromatographie bei 80° an einer Polyglykolsäule.

$C_{14}H_{22}$  (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.23 H 11.66

IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 1690, 1640, 1620, 990, 910, 850/cm.

UV (Hexan): 334 nm (log  $\epsilon$  4.13).

<sup>16)</sup> H. K. Black und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1785; J. A. Gautier, M. Miocque und M. D. d'Engenieres, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1368.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.92 (s) CH<sub>3</sub> am quart. C-Atom, 8.45, 8.37 (s, s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.67, 8.04 (m, m) —CH<sub>2</sub>—, 5.78 (s) =CH<sub>2</sub> am Ring, 5.30–3.96 (m, m) Vinylprotonen. Verh. 3 : 6 : 8 : 2 : 3.

*4-Hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-3-[hexen-(5)-yl]-cyclobuten-(1)*: Beim Versuch der Reinigung von **19** an einer Kieselgelsäule wurden in den letzten Fraktionen (Elutionsmittel Petroläther 30–50°/Äther 4 : 1) als Nebenprodukte 2 Alkohole isoliert, die offenbar durch Addition von Wasser an die 4-ständige Methylengruppe von **19** hervorgegangen und zueinander stereoisomer sind.  $\alpha$ -Form: Sdp.<sub>0.5</sub> 76°,  $\beta$ -Form: Sdp.<sub>0.5</sub> 82°.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208.3) Ber. C 80.71 H 11.61  
 $\alpha$ -Form Gef. C 80.45 H 11.56  
 $\beta$ -Form Gef. C 80.38 H 11.44

Beide Verbindungen zeigen kein UV-Maximum und haben im IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) die gleichen charakteristischen Banden: —OH 3610, 3460 und 1090, —CH=CH<sub>2</sub> 3080, 1640, 990 und 910, C=C des Vierringes 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): Die untereinander sehr ähnlichen Spektren zeigen u. a. 4 Singulett für die 4 CH<sub>3</sub>-Gruppen, 2 Multipl. für die 3 Vinylprotonen und ein in der Lage von der Verdünnung abhängiges Signal für das OH-Proton.

*1.8.9.10-Tetramethyl-bicyclo[6.2.0]decen-(9)-ol-(3)-formiat (20a)*: 20.0 g rohes **19** (ohne Abtrennung der begleitenden Alkohole) wurden langsam in 300 ccm 98proz. Ameisensäure eingetropf. Die Mischung wurde am anderen Tag mit Äther und Wasser versetzt und wie gewohnt aufgearbeitet. Man erhielt 19 g (75%) **20a** vom Sdp.<sub>0.7</sub> 103–105°,  $n_D^{20}$  1.4945. Zur Analyse wurde die Substanz an einer Kieselgelsäule chromatographiert und mit Pentan/Äther (97 : 3) eluiert.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (236.3) Ber. C 76.22 H 10.24 Gef. C 76.11 H 10.21

IR (CCl<sub>4</sub>): 1720, 1170/cm.

UV (Hexan): 278 nm (log  $\epsilon$  2.88), starke Endabsorption.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.05, 8.92 (s,s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.60 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.57–8.10 (m) —CH<sub>2</sub>—, 5.10 (m) >CH—O, 2.06 (s) HCO, Verh. 6 : 6 : 10 : 1 : 1.

*1.8.9.10-Tetramethyl-bicyclo[6.2.0]decen-(9)-ol-(3) (20b)*: Aus **20a** durch Verseifung mit methanolischer KOH-Lösung (wie bei **14c**) in 96proz. Ausb.; Sdp.<sub>0.7</sub> 101–105°, Schmp. 90–91° (aus Äther/Pentan bei 0°).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208.3) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 80.49 H 11.46

IR (CCl<sub>4</sub>): 3620, 3450, 1690, 1040/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.04 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.60 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.59–8.27 (m) —CH<sub>2</sub>—, 6.38 (m) >CH—O, außerdem OH-Signal, Verh. 6 : 6 : 10 : 1 : 1.

*1.8.9.10-Tetramethyl-bicyclo[6.2.0]decen-(9)-on-(3) (21)*: Die Oxydation von **20b** wurde wie die von **14c** durchgeführt, jedoch unter Verwendung der 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Menge *Bichromat*. Ausb. 92%. Sdp.<sub>0.7</sub> 87–88°. Schmp. 63–64° (aus Äther/Pentan 1 : 1).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.33 H 10.54

IR (CCl<sub>4</sub>): 1690/cm.

UV (Methanol): 291 nm (log  $\epsilon$  2.93).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.03, 8.87 (s, s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.57 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.32–7.30 (m,m) —CH<sub>2</sub>—, Verh. 6 : 6 : 10.

*Semicarbazon*: Schmp. 207–208° (unter Gelbfärbung).

$C_{15}H_{25}N_3O$  (263.4) Ber. C 68.40 H 9.57 N 15.96 Gef. C 68.18 H 9.54 N 15.37

*Äthylendithioacetal von 21*: 4.0 g **21** wurden mit 8 ccm Eisessig, 1 ccm *Äthandithiol*-(1.2) und 1 ccm *Bortrifluorid-Ätherat* 3 Stdn. unter Stickstoff gerührt<sup>17)</sup>, wobei die Temp. bis auf 40° stieg und die Mischung milchig wurde. Aufarbeitung mit Wasser und Äther lieferte 4.5 g (83 %) vom Schmp. 37–38° (aus Äther/Pentan 1 : 1).

$C_{16}H_{26}S_2$  (282.4) Ber. C 68.05 H 9.28 S 22.67 Gef. C 67.79 H 9.27 S 23.43

IR (CCl<sub>4</sub>): 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.01, 8.85 (s, s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.65–8.38 (m), 8.10–8.02 (m) 4- bis 7-CH<sub>2</sub>, 8.59 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 7.82 (d) 2-CH<sub>2</sub>, 7.05–6.58 (m) –CH<sub>2</sub>– im Dithiolanring, Verh. 6 : 8 : 6 : 2 : 4.

*1.8.9.10-Tetramethyl-bicyclo[6.2.0]decen-(9) (4)*: 5.0 g des *Dithioacetals* in 300 ccm absol. Äthanol wurden 4 Stdn. mit 80 g *Raney-Nickel* (W-5) gekocht. Man dekantierte, kochte den Rückstand mit Äther aus und schüttelte die vereinigten Lösungen mit Wasser aus. Der Ätherrückstand wurde in Pentanlösung an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Ausb. 3.1 g (90%), Sdp.<sub>0.04</sub> 40°,  $n_D^{20}$  1.4889, Schmp. 22–23°.

$C_{14}H_{24}$  (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.06 H 12.63

IR (CCl<sub>4</sub>): 1690/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.04 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.62 (s) CH<sub>3</sub> an Doppelbindung, 8.57 (m) –CH<sub>2</sub>–, Verh. 6 : 18.

*Ozonid von 4 (22)*: 1.5 g **4** gaben bei der Ozonisierung bei –75° in Pentan und chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Pentan/Äther 10 : 1) 1.2 g (64%) reines *Ozonid* vom Schmp. 51–52° (aus Pentan).

$C_{14}H_{24}O_3$  (240.3) Ber. C 69.96 H 10.07 Gef. C 69.75 H 10.13

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.13 (s) CH<sub>3</sub> an quart. C-Atomen, 8.65 (s) CH<sub>3</sub> am Ozonidring, darunter liegend 8.63–7.94 (m) –CH<sub>2</sub>–, Verh. 6 : 18.

*Thermische Isomerisierung von 1*: Proben von **1** wurden in Ampullen jeweils 2 Stdn. auf 330–360° erhitzt und nach dem Erkalten gaschromatographisch an einer Polyglykolsäule bei 115° untersucht. In der auf 350° gehaltenen Probe war noch gerade die Hälfte der Ausgangssubstanz vorhanden. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem kompliziert zusammengesetzten und auch gaschromatographisch nicht trennbaren Gemisch.

*Pyrolyse von 3 zu 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclononadien-(1.3) (25) und 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclononadien-(2.4) (26)*: 9.4 g **3**, mit etwa der gleichen Menge Hexan vermischt, wurden in einer dickwandigen Ampulle unter Stickstoff 6 Stdn. auf 335° erhitzt. Die Pyrolysenprodukte wurden gaschromatographisch an einer Siliconsäule bei 160° getrennt. Gewonnen wurden 2.7 g **25** (29%), Sdp.<sub>10</sub> 92–93°,  $n_D^{20}$  1.4948, und 1.1 g **26** (12%), Sdp.<sub>10</sub> 90–92°,  $n_D^{20}$  1.4876.

$C_{13}H_{22}$  (178.3) Ber. C 87.56 H 12.44

**25** Gef. C 87.73 H 12.48

**26** Gef. C 86.76 H 12.18

NMR (CCl<sub>4</sub>) von **25**:  $\tau$  8.27–8.87 (m, breit) –CH<sub>2</sub>– (6H), 8.38 (s) CH<sub>3</sub> (12H), 7.62–8.24 (m) –CH<sub>2</sub>– allylständig (4H). Im Bereich der olefinischen Protonen findet sich kein Signal.

NMR von **26**:  $\tau$  9.11 (d,  $J = 7$  Hz) 9-CH<sub>3</sub>, 4.7 (t aufgespalten,  $J = 7.5$  Hz) olefin. H.

<sup>17)</sup> Vgl. L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1945 (1954).

Proben von **3** wurden im Gemisch mit gleichen Volumina n-Tetradecan in Ampullen jeweils 2 Std. auf 320–335° erhitzt. Durch analytische Gaschromatographie (PPG-Säule, 140°) wurde die Zusammensetzung aus **3**, **25** und **26** ermittelt. Aus den Flächenanteilen der verschiedenen Chromatogramme wurde  $t_k = 10^{-4}$  zu 330° ermittelt.

4stdg. Erhitzen von reinem **25** in n-Tetradecan auf 330° ergab ein Gemisch, in dem laut Gaschromatogramm etwa gleiche Teile an **25** und **26** sowie eine weitere nicht identifizierte Substanz vorhanden waren.

*Pyrolyse von 4 zu cis.trans-1.2.3.4-Tetramethyl-cyclodecadien-(1.3) (27)*: Bei dem Versuch einer Wolff-Kishner-Reduktion des Semicarbazons von **21** unter den bei der Reduktion von **15** angewandten Bedingungen entstand in 75proz. Ausb. ein Gemisch zweier Substanzen (**4** und **27**), dessen Zusammensetzung sich beim Gaschromatographieren bei 170° ständig in Richtung auf **27** hin veränderte. Nach kurzem Erhitzen auf 200° war vollständige Isomerisierung eingetreten. **27** konnte in 66proz. Ausb. und 99proz. Reinheit gewonnen werden. Sdp.<sub>12</sub> 118–119°,  $n_D^{20}$  1.5056.

$C_{14}H_{24}$  (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 86.99 H 12.32

IR (CCl<sub>4</sub>): Schwache Bande bei 1640/cm für conj. Doppelbindung.

UV (Hexan): Kein Maximum,  $\epsilon_{250} = 120$ ,  $\epsilon_{240} = 500$ ,  $\epsilon_{230} = 1960$ .

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.75 (m) 6-, 7-, 8-, 9-CH<sub>2</sub>, 8.46, 8.33 und 8.16 (aufgespaltene Singulett) CH<sub>3</sub>, 8.02–7.42 (m) 5- und 10-CH<sub>2</sub>.

Die Kinetik der thermischen Isomerisierung von **4** wurde gaschromatographisch in der in l. c.<sup>1)</sup> beschriebenen Weise durchgeführt. Als innerer Standard diente n-Heptadecan. Es ergaben sich aus je 4 Einzelwerten bei verschiedenen Zeiten folgende Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung:

$t$ (°C)	170.1	175.1	180.0	190.0	199.9
$k \cdot 10^5$ (sec <sup>-1</sup> )	3.49	5.24	8.75	17.8	45.5

Daraus errechnet sich  $E_A = 36$  kcal/Mol,  $t_k = 10^{-4}$  182°.

[326/68]