

Kurt Geibel

## Die alkalisch-thermische Zersetzung von Tosylhydrazonen überbrückter bicyclischer Aldehyde. *exo*- und *endo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonen-(6)<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 15. Dezember 1969)

Tosylhydrazone von Aldehyden, die sich vom Norbornan- bzw. Bicyclo[2.2.2]octan-System ableiten (**1**, **4**, **5**, **8**), wurden alkalisch-thermisch in Tetraglyme zersetzt, die Reaktionsprodukte (**9**–**18**) isoliert und aufgeklärt.

### The Alkaline-thermal Decomposition of Bridged Bicyclic Aldehyde Tosylhydrazones. *exo*- and *endo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-6-ene

The alkaline-thermal decomposition in tetraglyme of aldehyde tosylhydrazones derived from norbornane and bicyclo[2.2.2]octane systems (**1**, **4**, **5**, **8**) gave mixtures of hydrocarbons (**9**–**18**) which could be separated and identified.

Die Aldehyde **2a**, **2b**, **6a** und **6b** sind über eine Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien bzw. Cyclohexadien-(1.3) an Acrolein leicht zugänglich, wobei die Gemische A<sup>2)</sup> und C<sup>3)</sup> erhalten werden. Hydrierung von A bzw. C führt zum Aldehydgemisch B<sup>2)</sup> bzw. zu **7**<sup>3)</sup>. In A und C und folglich auch in B herrschen die *endo*-Aldehyde vor. Die Zusammensetzung von A ist in gewissen Grenzen abhängig vom Verlauf der Destillation, da gegen Ende der Fraktionierung ein an **2a** reicheres Gemisch anfällt.

*endo*- (**2a**) und *exo*-2-Formyl-norbornen-(5) (**2b**) konnten gaschromatographisch getrennt werden und zeigen in ihren NMR-Spektren deutliche Unterschiede im Bereich der Aldehyd- und Vinyl-Protonen<sup>4)</sup>.

Da die Aldehydprotonen von **2a** bzw. **6a** um 0.3–0.4 ppm bei höherem Feld erscheinen als diejenigen von **2b** bzw. **6b**, läßt sich die Zusammensetzung der Gemische A und C vor der Hydrierung und des Gemisches B NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Signalintensitäten der *endo*- und *exo*-Aldehydprotonen bestimmen.

Aus A, B, C und **7** lassen sich mit guten Ausbeuten die Tosylhydrazone **1**, **4**, **5** und **8** gewinnen.

Die alkalisch-thermische Zersetzung von Tosylhydrazonen<sup>5)</sup> in protonenfreien Lösungsmitteln mit großem Basenüberschuß<sup>6)</sup> führt über — bei Reaktionstempera-

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 12. 4. 1967 bei der Westdeutschen Chemiedozententagung, Saarbrücken.

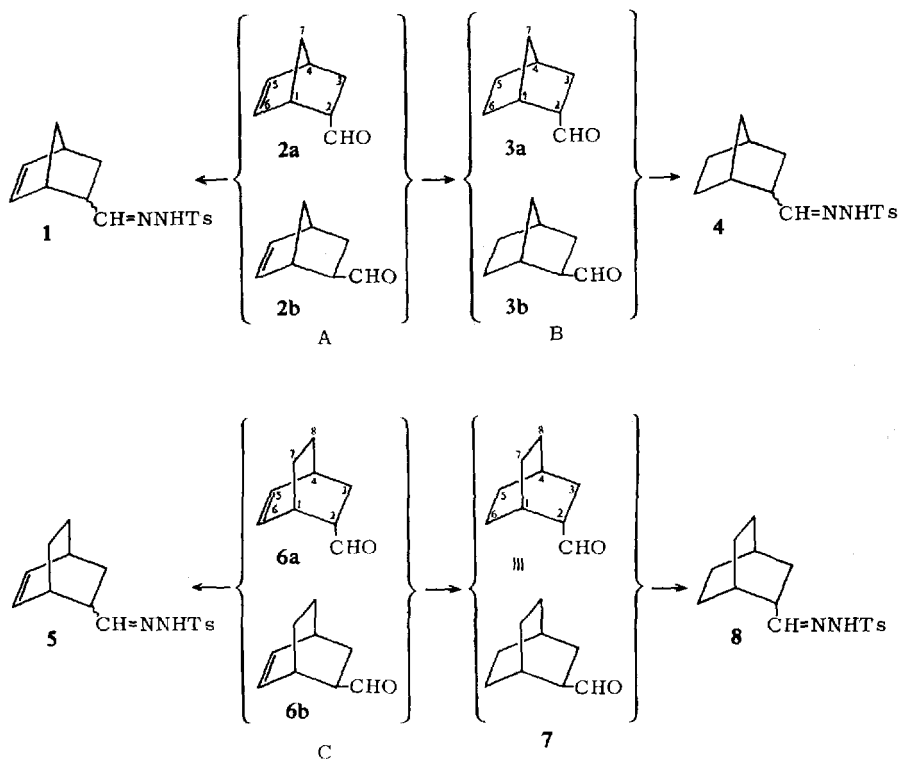
<sup>2)</sup> O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928); K. Alder und G. Stein, ebenda **514**, 197 (1934); **525**, 247 (1936).

<sup>3)</sup> O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **478**, 137 (1930).

<sup>4)</sup> R. V. Moen und H. S. Makowski, Analytic. Chem. **39**, 1860 (1967).

<sup>5)</sup> W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4735.

<sup>6)</sup> R. H. Shapiro, J. H. Duncan und J. C. Clopton, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1442 (1967); vgl. W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.



turen von  $140\text{--}160^\circ$  bereits zerfallende – Diazoverbindungen zu den entspr. „Carbenen“ bzw. deren Folgeprodukten. **1**, **4**, **5** und **8** wurden in abs. Tetraglyme in Gegenwart von Natriummethylat als Base bei  $130\text{--}140^\circ$  unter vermindertem Druck zersetzt und die in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangenen, z. Tl. sehr flüchtigen Folgeprodukte gaschromatographisch getrennt und identifiziert (Tab. 1).



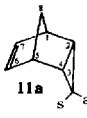



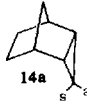


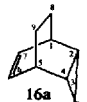


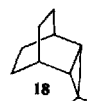
Alle bei der Zersetzung der Tosylhydrazone entstandenen Alkyl- bzw. Alkenyl-carbene zeigen sowohl Einschubung in die  $\beta\text{-C-H}$ -Bindung zu 2-Methylen-norbornen-(5) (**9**), 2-Methylen-norborman (**12**), 2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octen-(5) (**15**) und 2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octan (**17**), als auch in die sterisch günstigen  $\gamma\text{-C-H}$ -Bindungen zu *endo*- (**11a**) und *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octen-(6) (**11b**), *endo*- (**14a**) und *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan (**14b**), *endo*- (**16a**) und *exo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonen-(6) (**16b**) sowie Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nonan (**18**). Alkylwanderung zum Carben-Kohlenstoff (Ringerweiterung) trat nur beim ringgespannten Norbornen- bzw. Norbornan-System zu Bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6) (**10**) und Bicyclo[3.2.1]octen-(2) (**13**) auf (vgl. I. c.<sup>7-9</sup>).

<sup>7</sup>) D. H. Paskovich und P. W. N. Kwok, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2227.

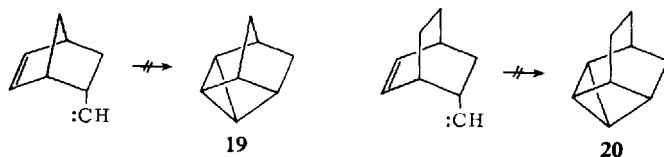
<sup>8</sup>) J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless und L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. **87**, 659 (1965).

<sup>9</sup>) C. L. Bird, H. M. Frey und I. D. R. Stevens, Chem. Commun. **1967**, 707.

Tab. 1. Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei der Zersetzung der aus den Aldehyd-Gemischen A – C bzw. dem Aldehyd 7 erhaltenen Tosylhydrazone 1, 4, 5 und 8 bei 130 – 140° in Gegenwart von Natriummethylat

Aldehyd-Gemisch	Aldehyd %	Tosylhydrazon	% Gesamt- ausb. an Kohlen- wasser- stoffen	Zusammensetzung d. Kohlenwasserstoff- Gemisches (%)		
A	2a 79	1	60	 (40)	 (7)	 (42)
	2b 21					 (11)
B	3a 84,5	4	65	 (19,5)	 (9,5)	 (60)
	3b 15,5					 (11)
C	6a 89	5	57	 (29)	—	 (63)
	6b 11					 (8)
	7 100	8	70	 (14)	—	 (86)

Addition an die Doppelbindung bei den *endo*-Alkenylcarbenen zum Tetracyclo-octan **19**<sup>10)</sup> bzw. Tetracyclononan **20** erfolgte nicht.



<sup>10)</sup> P. K. Freeman, V. N. M. Rao und G. E. Bigam, Chem. Commun. 1965, 511.

Tab. 2.  $\tau$ -Werte der NMR-Absorptionen<sup>14)</sup>

	—CH=CH—	Brückenkopf-H	Brücken-H	—CHO	weitere Positionen	Lit.
<b>2a<sup>a)</sup></b>	3.95 o	6.84 m; 7.13 m	8.70 m	0.58 d	2-H x: 7.13 m 3-H x: 8.15 m	4, 15)
<b>2b<sup>a)</sup></b>	3.87 t	6.97 m; 7.12 m	8.75 m	0.21 d	3-H n: 8.70 m 2-H n: 7.80 m 3-H x: 8.17 m 3-H n: 8.75 m 2-H x: 7.5 m	4)
<b>6a</b>	3.85 du $\rightarrow$ sx,d	7.05 m; 7.43 m	8.50 m	0.75 d		
<b>6b</b>	3.75	—	—	0.45 d		
				=CH <sub>2</sub>		
<b>9</b>	4.00 b,s	6.92 b,s; 7.08 b,s	8.51 m <sup>b)</sup>	5.10 b,s; 5.37 b,s	6-H x: 7.80 <sup>b)</sup> ;	16)
<b>15</b>	3.82 se	7.01 m; 7.40 m	8.56 m	5.33 b,q; 5.53 q	3-H x: 7.80 q <sup>b)</sup> ;	
<b>12a)</b>	—	7.34 b,s; 7.66 b,s	8.65 m	5.15 b,s; 5.41 b,q	3-H n: 8.0 m	17)
<b>17</b>	—	7.88 b,s; 8.30 b,s	8.43 m	5.34 b,q; 5.46 q	3-H: 7.74 b,q	
				2-H(3-H		
<b>10</b>	3.93 q; 4.45 q	7.4 m	7.5–8.4 m	4.13 bt; 4.94 bd		18, 19)
<b>13a)</b>	—	7.75 m (3H)	8.0–8.70 m (7H)	4.15 bt; 4.70 bd		18, 20, 21)
				2-H(4-H		
	—CH=CH—				3-H <sub>a</sub>	
<b>11a</b>	4.32 t	7.24 m	8.24 m	8.68 m	9.41 m	9.62 m
<b>11b</b>	3.72 t	7.32 m	8.55 q (1H); 8.84–9.35 m (5H)			
<b>14a</b>	—	7.82 m	8.14 d,qi (1H)	9.00 m	9.14 qi = d,t	9.32 q = d,t
			8.68 m (5H)			
<b>14b</b>	—	7.83 m	8.72 m (4H)	9.38 m	9.75 qi = d,t	10.15 q = d,t
			9.12 d,qi (1H)			
			9.47 m (1H)			
<b>16a</b>	4.30 q	7.35 m	8.66 m	9.23 m		10.1 m (2H)
<b>16b</b>	3.57 q	7.38 m	8.48 m (4H)	9.20 m		9.45 m
<b>18</b>	—	8.20 m	8.75 m (4H)	9.20 m	9.55 qi = d,t	9.80 q = d,t

a) Bei 60 MHz. b) AB-Typ. b: breit, d: Dublett, m: Multiplett, o: Oktett, q: Quartett, qi: Quintett, s: Singulett, se: Septett, d,qi: Dublett von Quintetts, d,t: Dublett von Triplets, du: Duodezett, sx,d: Sextett von Dubletts, x: *exo*, n: *endo*.

Die Kohlenwasserstoffe **16a** und **b** sind bisher in der Literatur nicht beschrieben<sup>11)</sup>. Versuche, **16a** analog der Darstellung von **11a**<sup>12)</sup> durch Diels-Alder-Addition von Cyclohexadien-(1.3) an Cyclopropen zu erhalten, blieben erfolglos.

Sowohl **11a** als auch **16a** ließen sich in absol. methanolischer Lösung mit aus Kalium-azodicarbonat freigesetztem Diimid<sup>13)</sup> zu **14a** bzw. **18** hydrieren.

Die NMR- und IR-Absorptionsbanden sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tab. 3. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> (cm<sup>-1</sup>)

		Lit.
<b>2a</b>	(2680), 1715, 1340, 1080, 1005, 930, 823	
<b>2b</b>	(2680), 1715, 1340, 1068, 1020, 985, 908, 885	
<b>1</b>	3300, 1332, 1160	
<b>4</b>	3300, 1332, 1160	
<b>5</b>	3350, 1350, 1165	
<b>8</b>	3330, 1350, 1165	
<b>9</b>	1661, 1434, 902, 878, 689	
<b>10</b>	1625, 1587, 899, 725, 676	18, 19)
<b>11a</b>	1455, 1053, 1047, 1020, 917, 903	12)
<b>11b</b>	1488, 1090, 1038, 1017, 963, 909	12, 24)
<b>12</b>	1661, 1447, 1429, 1299, 874, 838	17)
<b>13</b>	1640, 1440, 877, 870, 729, 682	18, 21)
<b>14a</b>	1122, 1039, 1006, 922, 897, 858	
<b>14b</b>	1285, 1035, 1002, 985, 875	24)
<b>15</b>	1649, 1430, 1368, 877, 854, 695	
<b>16a</b>	1380, 1315, 1040, 1002, 709	
<b>16b</b>	1350, 1030, 1017, 691	
<b>17</b>	1650, 1455, 1430, 912, 877	23)
<b>18</b>	1115, 1037, 1007, 945, 862	11)

a) **2a**, **b** ohne Lösungsmittel, **1**, **4**, **5** und **8** in KBr, alle anderen in CCl<sub>4</sub>.

11) Vor kurzem wurde über eine Synthese von **18** berichtet: *J. Daub* und *P. von R. Schleyer*, *Angew. Chem.* **80**, 446 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 468 (1968).

12) *K. B. Wiberg* und *W. J. Bartley*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6375 (1960).

13) *J. W. Hamersma* und *E. I. Snyder*, *J. org. Chemistry* **30**, 3985 (1965).

14) Die NMR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit JEOL JNM-C-60 H- bzw. JNM-4H-100-Spektrometern der Firma Japan Electron Optics Laboratory Co. Ltd. mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Wo Signale in der Nähe von  $\tau$  10 lagen, diente bei den 100 MHz-Spektren zugesetztes Chloroform als Locksignal.

15) *P. Laszlo* und *P. von R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2709 (1963).

16) *S. J. Cristol*, *T. W. Russell* und *D. I. Davies*, *J. org. Chemistry* **30**, 207 (1965).

17) *S. Bank*, *C. A. Rowe*, *A. Schriesheim* und *L. A. Naslund*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6897 (1967).

18) *W. R. Moore*, *W. R. Moser* und *J. E. La Prade*, *J. org. Chemistry* **28**, 2200 (1963).

19) *C. Cupas*, *W. E. Watts* und *P. von R. Schleyer*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2503.

20) *R. C. De Selms* und *C. M. Combs*, *J. org. Chemistry* **28**, 2206 (1963).

21) *P. K. Freeman*, *V. N. M. Rao*, *D. E. George* und *G. L. Fenwick*, *J. org. Chemistry* **32**, 3958 (1967).

22) *K. Tori* und *M. Ohtsuru*, *Chem. Commun.* **1966**, 886.

23) *W. Kraus* und *R. Dewald*, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 21 (1965).

24) *H. E. Simmons*, *E. P. Blanchard* und *H. D. Hartzler*, *J. org. Chemistry* **31**, 295 (1966).

## Beschreibung der Versuche<sup>25)</sup>

*endo*- (**2a**) und *exo*-2-Formyl-norbornen-(5) (**2b**) wurden mit einem Wilkens Aerograph A 700-Gaschromatographen an einer 9-m-Säule (8 mm  $\varnothing$ ) mit 25% Silicone Fluide (Nitrile) XF-1150 auf Chromosorb W bei 160° getrennt. Als Trägergas diente ein Gemisch aus 80% Stickstoff und 20% Helium.

*Darstellung der Tosylhydrazone*: Zu einer Suspension von *p*-Toluolsulfonylhydrazin in Methanol oder einem Methanol-Wasser-Gemisch gibt man unter Rühren eine methanol. Lösung des entsprechenden *Aldehyds*. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Mischung farblose Kristalle ab. Nach 12stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wird abgesaugt und aus verd. Methanol umkristallisiert.

*2-Formyl-norbornen-(5)-p-toluolsulfonylhydrazon (1)*: Aus 50 g *Tosylhydrazin* in 150 ccm Methanol und 30 g Aldehyd-Gemisch A [*endo*- und *exo*-2-Formyl-norbornen-(5) (**2a, b**)] in 60 ccm Methanol. Nach Umkristallisieren aus 85proz. Methanol 38.7 g (54%) farblose Kristalle vom Schmp. 134.5° (Zers.).

$C_{15}H_{18}N_2O_2S$  (290.5) Ber. C 62.01 H 6.25 S 11.04 Gef. C 61.91 H 6.20 S 11.19

*2-Formyl-norbornan-p-toluolsulfonylhydrazon (4)*: Aus 20.5 g *Tosylhydrazin* in 70 ccm Methanol und 12.5 g Aldehyd-Gemisch B [*endo*- und *exo*-2-Formyl-norbornan (**3a, b**)]. Nach Umkristallisieren aus 75proz. Methanol 20 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp. 116° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_2O_2S$  (292.4) Ber. C 61.61 H 6.85 N 9.58 Gef. C 61.56 H 6.73 N 9.43

*2-Formyl-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-p-toluolsulfonylhydrazon (5)*: Aus 16.5 g *Tosylhydrazin* in 198 ccm Methanol, 60 ccm Wasser und 11 g Aldehyd-Gemisch C [*endo*- und *exo*-2-Formyl-bicyclo[2.2.2]octen-(5) (**6a, b**)], wobei 1 ccm *Eisessig* zugesetzt wurde. Nach Umkristallisieren aus 60proz. Methanol 19.4 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 102–103° (Zers.).

$C_{16}H_{20}N_2O_2S$  (304.4) Ber. C 63.13 H 6.62 S 10.53 Gef. C 62.83 H 6.76 S 10.28

*2-Formyl-bicyclo[2.2.2]octan-p-toluolsulfonylhydrazon (8)*: Aus 18 g *Tosylhydrazin* in 40 ccm Methanol und 12 g *2-Formyl-bicyclo[2.2.2]octan (7)*. Nach Umkristallisieren aus 85proz. Methanol 18.6 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 107–108° (Zers.).

$C_{16}H_{22}N_2O_2S$  (306.4) Ber. C 62.71 H 7.24 N 9.14 Gef. C 62.71 H 7.04 N 9.21

### Zersetzung der Tosylhydrazone

In einen 500-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter gibt man 0.1–0.2 Mol *Natriummethylat* und 200 ccm absol. Tetraäthylenglykol-dimethyläther (Tetraglyme). Der Kolben wird mit zwei hintereinandergeschalteten, mit kurzen Zuführungen versehenen Kühlfällen verbunden. Die letzte trägt ein Quecksilberventil, das an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Nach vorsichtigem Evakuieren und Erhitzen auf 130–140° wird die Wasserstrahlpumpe belüftet und unter Magnetrührung portionsweise eine Suspension von 0.05 Mol *Tosylhydrazon* in 100 ccm absol. Tetraglyme zugegeben. Wenn durch die Stickstoffentwicklung der Druck angestiegen ist, werden die Kühlfälle langsam mit flüss. Stickstoff so gekühlt, daß bei weiterer Zugabe von *Tosylhydrazon* leichtes Vakuum herrscht. Zwischendurch kann evtl., ohne *Tosylhydrazon* zuzugeben, mit der Wasserstrahlpumpe Stickstoff abgesaugt werden. Nach beendeter Zugabe wird bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt und an den Zuleitungen haftende Reste der Zersetzungsprodukte mit fächelnder Flamme vorsichtig übergetrieben.

<sup>25)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Der aus Methanol und Zersetzungsprodukten bestehende, vorwiegend in der ersten Kühlfalle kondensierte Inhalt wird mit wenig Eiswasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und gewogen (sie kann u. U. von teilweise unzersetztem Diazoalkan gelblich gefärbt sein, das sich beim Stehenlassen am Tageslicht zersetzt). Da viele der entstandenen Kohlenwasserstoffe sehr flüchtig sind, empfiehlt es sich, sie in gut schließenden Gefäßen aufzubewahren.

Die erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische werden mit wenig n-Pentan versetzt und gaschromatographisch getrennt (Wilkens Aerograph A 700).

#### Trennung der Kohlenwasserstoffgemische

a) Die Zersetzungsprodukte von **1** werden an einer 6-m-Säule (20% Squalan und 5% Trikresylphosphat auf Chromosorb W) bei 110° mit Helium als Trägergas getrennt und in der angegebenen Reihenfolge eluiert:

1. 2-Methylen-norbornen-(5) (**9**).
2. Bicyclo[3.2.1]octadien-(2.6) (**10**).
3. *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2.4</sup>]octen-(6) (**11b**), identisch mit einer nach l. c.<sup>24)</sup> dargestellten Probe.
4. *endo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2.4</sup>]octen-(6) (**11a**), Schmp. 32° (Lit.<sup>12)</sup>: 30–32°.  
C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (106.2) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.44 H 9.62

b) Die Zersetzungsprodukte von **4** werden, wie unter a) beschrieben, getrennt:

1. 2-Methylen-norbornan (**12**), identisch mit einer nach l. c.<sup>26)</sup> dargestellten Probe.
2. Bicyclo[3.2.1]octen-(2) (**13**), Schmp. 40° (Lit.<sup>20)</sup>: 37.5–38°; Lit.<sup>27)</sup>: 43–45°). Hydrierung von **13** liefert Bicyclo[3.2.1]octan vom Schmp. 135–136° (Lit.<sup>18)</sup>: 133–135°; Lit.<sup>27)</sup>: 136–137.5°).
3. *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2.4</sup>]octan (**14b**), identisch mit einer nach l. c.<sup>28)</sup> dargestellten Probe.
4. *endo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2.4</sup>]octan<sup>29)</sup> (**14a**), Schmp. 72–73°, identisch mit dem durch Hydrieren mit Diimid von **11a** erhaltenen Produkt.



c) Die Zersetzungsprodukte von **5** werden an einer 6-m-Säule (20% Carbowax 20 M) bei 147° mit Helium als Trägergas getrennt:

1. 2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octen-(5) (**15**), Sdp.<sub>760</sub> 147°.  
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06  
Gef. C 90.22 H 10.36 Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.)
2. *exo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2.4</sup>]nonen-(6) (**16b**), Schmp. 74–74.5°.  
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06  
Gef. C 90.04 H 10.36 Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.)
3. *endo*-Tricyclo[3.2.2.0<sup>2.4</sup>]nonen-(6) (**16a**), Schmp. 60°.  
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06  
Gef. C 89.74 H 10.11 Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.)

<sup>26)</sup> O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **470**, 62 (1929).

<sup>27)</sup> A. F. Bickel, J. Knotnerus, E. C. Kooyman und G. C. Vegter, Tetrahedron [London] **9**, 230 (1960).

<sup>28)</sup> H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 (1959).

<sup>29)</sup> S. C. Clarke und B. L. Johnson, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 617; ohne nähere Angaben.

d) Die Zersetzungsprodukte von **8** werden wie unter c) beschrieben, jedoch bei 162°, getrennt.

1. *2-Methylen-bicyclo[2.2.2]octan (17)*.

$C_9H_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55

Gef. C 88.26 H 11.68 Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)

2. *Tricyclo[3.2.2.0<sup>2.4</sup>]nonan (18)*, Schmp. 126°, identisch mit dem durch Hydrieren mit Diimid von **16a** erhaltenen Produkt.

$C_9H_{14}$  (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55

Gef. C 88.36 H 11.87 Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)

*Diimid-Reduktion*<sup>13)</sup> von **11a** und **16a**: 100 mg **11a** bzw. **16a** und 400 mg frisch dargestelltes, 1 Tag i. Vak. getrocknetes *Kalium-azodicarbonat* werden in 1 ccm absol. Methanol verrührt. Unter Stickstoff läßt man bei gutem Rühren während 10 Min. eine Lösung von 0.25 ccm *Eisessig* in 1 ccm absol. Methanol zutropfen. Wenn das Gemisch farblos geworden ist, gibt man 1–2 ccm trockenes Aceton zu, saugt vom ausgeschiedenen Kaliumacetat ab und wäscht mit wenig n-Pentan nach. Das Filtrat wird in etwa 1-ccm-Portionen direkt in den Gaschromatographen eingespritzt und der *Kohlenwasserstoff* aufgefangen.

[453/69]