

Hans Klusacek und Hans Musso

Asterane, V¹⁾

Studien in der Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-Reihe

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg²⁾

(Eingegangen am 29. Mai 1970)



Ausgehend von Cyclohexen-(3)-yl-essigsäure oder von Bicyclo[3.3.1]nonanderivaten werden durch die Zersetzung von Diazo-Zwischenprodukten Ringschlüsse zum Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-System erreicht. Die thermische Isomerisierung von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonen-(3) (3) zum Bicyclo[3.1.1]nonadien-(2.7) (4) benötigt eine Aktivierungsenergie von 32.6 kcal/Mol und wird als 1.5-Wasserstoffverschiebung formuliert. Dadurch wird die Struktur der Nebenprodukte bei der Wolff-Kisbner-Reduktion des Triasteranonns **1** zum Triasteran **2** bewiesen und ihr Bildungsweg geklärt.

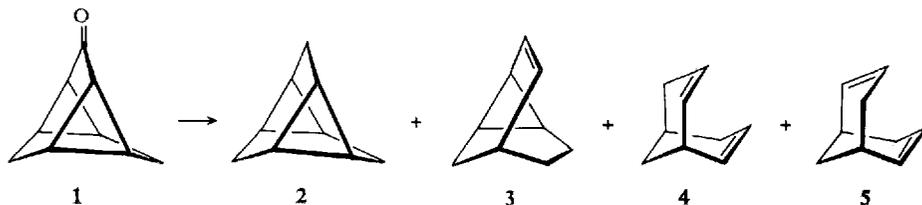
Asteranes, V¹⁾

Synthesis of Tricyclo[3,3,1,0^{2,8}]nonane Derivatives

Starting from either cyclohex-3-enylacetic acid or various bicyclo[3,3,1]nonane derivatives, ring closure to the tricyclo[3,3,1,0^{2,8}]nonane system can be achieved by decomposition of the corresponding diazo precursors. The thermal isomerisation of tricyclo[3,3,1,0^{2,8}]non-3-ene (3) yields bicyclo[3,1,1]nona-2,7-diene (4). This 1,5-hydrogen migration, which requires an activation energy of 32.6 kcal/mole, explains the structure and formation of the diolefinic side products encountered in the Wolff-Kishner-reduction of triasteranone **1** to triasterane **2**.



Bei der ersten Synthese des Triasterans **2** lieferte die Wolff-Kishner-Reduktion des Triasteranonns **1** drei Olefine als Nebenprodukte, die auf Grund der Spektren und Hydrierungsprodukte als Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonen-(3) (3), Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7) (4) und -nonadien-(2.6) (5) erkannt wurden³⁾. Es erschien angebracht, die Struktur des Tricyclus **3** und dessen partiellen Hydrierungsproduktes **11** durch eindeutige Synthesen zu beweisen und die Entstehung aller Nebenprodukte zu deuten.



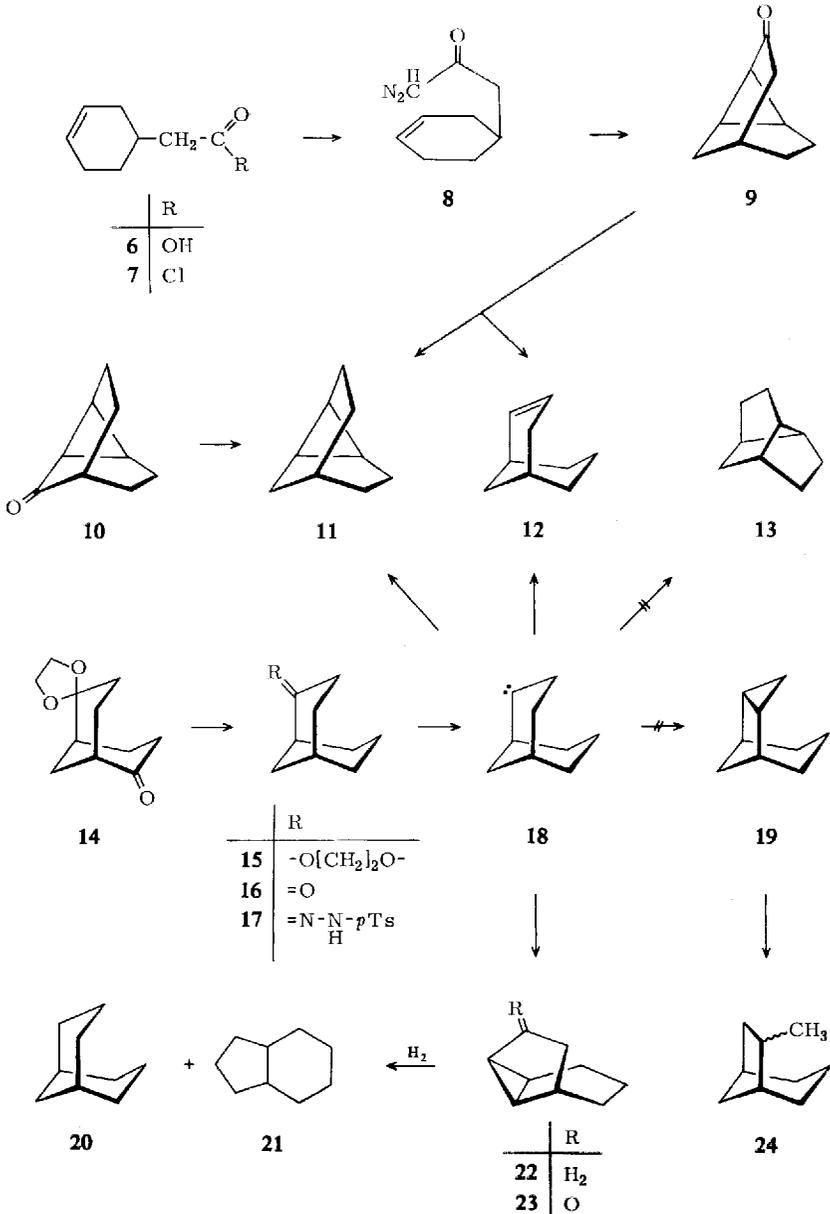
¹⁾ IV. Mittel.: H. Musso, K. Naumann und K. Grychtol, Chem. Ber. 100, 3614 (1967).

Einiges aus der vorliegenden Arbeit wurde bereits kurz mitgeteilt: U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, Angew. Chem. 79, 152 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 176 (1967).

²⁾ Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 7500 Karlsruhe.

³⁾ H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan (**11**) erhält man auf folgenden Wegen: Cyclohexen-(3)-yl-essigsäure (**6**) wird über das Säurechlorid **7** mit Diazomethan in das Diazoketon **8** übergeführt und dieses mit Kupferpulver in siedendem Hexan zersetzt. Dabei liefert die intramolekulare Addition des intermediär gebildeten Carbens *Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan*-(3) (**9**) mit einer Ausbeute von 47%.



Den Cyclopropanring in **9** erkennt man im IR-Spektrum an den Banden bei 3036 und 3016/cm, da im NMR-Spektrum keine Olefinprotonen vorhanden sind. Die Wasserstoffatome am Dreiring erscheinen durch die Nachbarschaft der C=O-Gruppe bei relativ niedrigem Magnetfeld ($\delta = 1.77$ ppm). Die Konjugation der Carbonylgruppe zum Dreiring wird auch durch die langwellige C=O-Bande im IR-Spektrum (1681/cm) belegt. Die Bildung eines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons und die Hydridreduktion zum Alkohol **26** bestätigen ebenfalls die Struktur. Bei der Wolff-Kishner-Reduktion des Ketons **9** entsteht ein Gemisch, das 90% des gewünschten Tricyclus **11**, 4% Bicyclo[3.3.1]nonen-(2) (**12**) und mit insgesamt 6% drei weitere nicht aufgeklärte Komponenten enthält. Präparative Gaschromatographie liefert mit 63% Ausbeute reines **11**, das in jeder Beziehung mit dem früher erhaltenen Hydrierungsprodukt von **3** übereinstimmt. **11** kann man auch durch analoge Reduktion des bereits bekannten und zu **9** isomeren Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonanons-(9)⁴⁾ (**10**) mit 59% gewinnen.

Die Bildung von **11** erscheint auch aus dem Carben **18** möglich, obgleich mehrere C-H-Bindungen, nämlich an C-3, C-4, C-6, C-8 und C-9, um eine Einschubung in das Sextett am C-2 konkurrieren, wobei **12**, **19**, **13**, **11** und **22** entstehen könnten. Zersetzt man das Tosylhydrazon **17** des Bicyclo[3.3.1]nonanons-(2) (**16**) mit Natrium-methylat in Diäthylenglykoldimethyläther, so enthält das Reaktionsgemisch nach dem Gaschromatogramm neben 98% des Olefins **12** nur 2% **11**. Führt man die Reaktion mit Natriumglykolat in Glykol aus, so entsteht ein Gemisch aus drei der fünf denkbaren Produkte: 81% **12**, 7.5% **11** und 11% eines weiteren Kohlenwasserstoffs C₉H₁₄ vom Schmp. 56–57°, der mit 4% Ausbeute gaschromatographisch rein abgetrennt werden konnte. Die Verbindung besitzt einen Cyclopropanring (IR: 3027/cm, NMR: $\delta = 0.50$ – 0.98 ppm), keine Olefinprotonen und läßt sich mit Platin in Eisessig zu einem Gemisch aus Bicyclo[3.3.1]nonan (**20**) und Bicyclo[4.3.0]nonan (**21**) hydrieren. Damit scheiden Tricyclo[4.3.0.0^{3.7}]nonan (**13**) und Tricyclo[3.3.1.0^{2.4}]nonan (**19**) aus, denn **13** besitzt keinen Dreiring und **19** sollte bei der Hydrierung nur 6-Methylbicyclo[3.2.1]octan (**24**) liefern³⁾. Somit muß es sich bei dem dritten Einschubungsprodukt von **18** um Tricyclo[4.3.0.0^{2.9}]nonan (**22**)⁶⁾ handeln, denn nur dieses kann bei der Hydrierung **20** und **21** liefern. **22** erhält man auch bei der Wolff-Kishner-Reduktion von Tricyclo[4.3.0.0^{2.9}]nonanon-(8) (**23**)⁴⁾, wodurch die Konstitution auf unabhängigen Wege bewiesen wird. Somit ist die Zersetzung von **17** für die Darstellung von **11** nicht geeignet. Es ist aber interessant, daß hier erstmals eine 2-9-C-H-Einschiebung am Bicyclo[3.3.1]nonan-System gefunden wird.

Für die Darstellung des auf verschiedenen Wegen zugänglichen Bicyclo[3.3.1]nonanons-(2)^{5,7)} (**16**) wird hier das Monoketal **14** des 2,6-Diketons⁵⁾ nach Wolff-Kishner reduziert und das Produkt **15** zu **16** hydrolysiert.

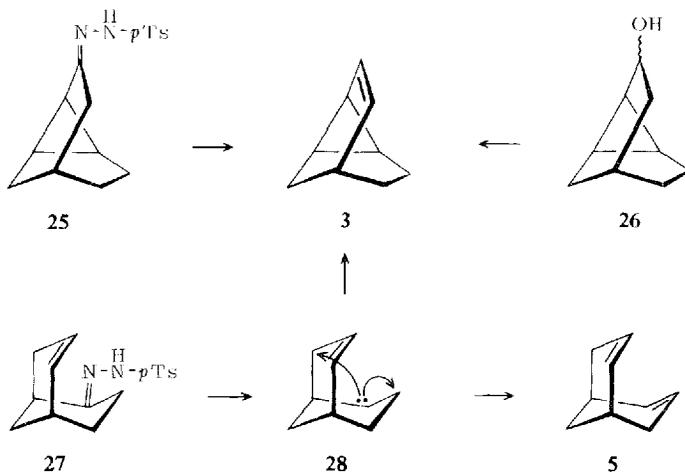
⁴⁾ W. v. E. Doering, E. T. Fossel und R. L. Kaye, Tetrahedron [London] **21**, 25 (1965).

⁵⁾ H. Meerwein, F. Kiel, G. Klösigen und E. Schoch, J. prakt. Chem. [2] **104**, 161 (1922).

⁶⁾ Tricyclo[4.3.0.0^{2.9}]nonan (**22**) wurde bereits auf anderen Wegen, jedoch mit dem Schmp. 43–46° erhalten: C. G. Cardenas, B. A. Shoulders und P. D. Gardner, J. org. Chemistry **32**, 1220 (1967); H. R. Ward und E. Karafiath, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2193 (1968). W. Grimme, Habilitationsschrift Univ. Köln 1968, isolierte **22** durch Diimin-Reduktion aus dem 3,7-Diolefin und gab den Schmp. mit 58° an.

⁷⁾ E. N. Marvell, D. Sturmer und C. Rowell, Tetrahedron [London] **22**, 861 (1966); M. Hartmann, Z. Chem. **6**, 182 (1966); J. P. Ferris und N. C. Miller, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1325 (1963); A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Schneider und G. Wood, ebenda **87**, 3250 (1965).

Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonen-(3) (**3**) kann man durch Bamford-Stevens-Reaktion aus dem Keton **9** gewinnen. Zersetzt man das Tosylhydrazon **25** mit Natriumglykolat in Äthylenglykol, so wird bereits bei 110–130° Stickstoff eliminiert, und das Rohprodukt besteht laut Gaschromatogramm zu 85% aus **3** und zu 15% aus einem Gemisch, das sechs nicht näher untersuchte Komponenten enthält. Das präparativ mit 6–7% Ausbeute abgetrennte Hauptprodukt erwies sich im Schmelzpunkt, allen Spektren und im gaschromatographischen Verhalten identisch mit dem Nebenprodukt **3** aus der Wolff-Kishner-Reduktion von **1**.



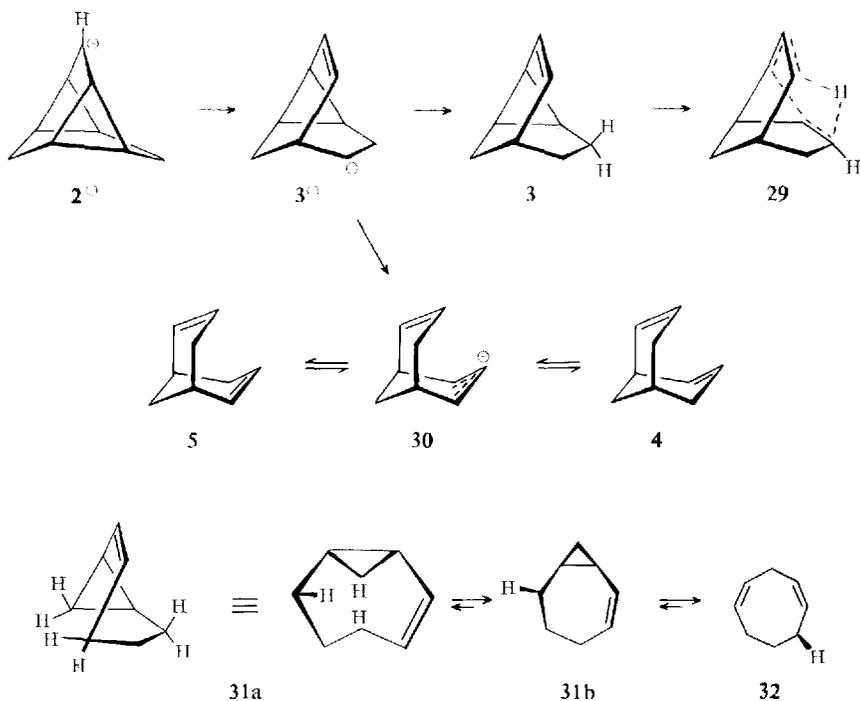
Die Dehydratisierung des aus dem Keton **9** mit Natriumborantat erhältlichen Alkohols **26** liefert unter verschiedenen Bedingungen Gemische, in denen **3** maximal zu 10% enthalten ist. Auch die Zersetzung des Tosylhydrazons **27** vom Bicyclo[3.3.1]nonen-(6-on-(2))⁵⁾ ergab nur 15% **3** neben 59% des Diolefins **5**^{3,8)} und drei weiteren, nicht aufgeklärten Verbindungen. Im carbenoiden Zwischenprodukt **28** überwiegt somit ebenfalls die Tendenz zum Olefin die Cyclopropanbildung.

Die Entstehung des ungesättigten Tricyclus **3** bei der Wolff-Kishner-Reduktion von **1** wurde mit einer Homoallylumlagerung des Anions **2[⊖]** zum Anion **3[⊖]** vor der Protonierung zu **2** bzw. **3** erklärt³⁾. Die Bildung des Diolefins **4** kann folgendermaßen formuliert werden. In **3** steht ein Wasserstoffatom gerade günstig für eine 1,5-Wasserstoffverschiebung, wie sie am analogen Bicyclo[5.1.0]octen-(2) (**31**) zu Cyclooctadien-(1,4) (**32**) von *Grimme*⁹⁾ mit einer Aktivierungsenergie von 38,6 kcal/Mol gefunden wurde.

Erhitzt man **3** auf 200°, so wird nur eine neue Verbindung gebildet, die isomer zum Diolefin **5** ist und sich wie dieses glatt zu Bicyclo[3.3.1]nonan (**20**) hydrieren läßt. Da das NMR-Spektrum wie das von **5** vier Olefinprotonen anzeigt, kann es sich nur um Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,7) (**4**) handeln. Die Aktivierungsenergie wurde bei

⁸⁾ Inzwischen wurde auch eine ergiebige Synthese für Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) (**5**) bekannt, *H. Stetter* und *E. F. Schwartz*, *Chem. Ber.* **101**, 2464 (1968).

⁹⁾ *W. Grimme*, *Chem. Ber.* **98**, 756 (1965).



Temperaturen um 200° zu 32.6 kcal/Mol bestimmt. Für diese zum analogen Fall **31** \rightarrow **32** um 6 kcal/Mol niedrigere Aktivierungsschwelle kann folgende Erklärung gegeben werden. In **3** werden die π -Orbitale der Doppelbindung und das σ -Orbital der C—H-Bindung durch die [1]-Brücke recht günstig für eine maximale Überlappung mit den Orbitalen der sich öffnenden Cyclopropanbindung orientiert. Bei **31** ist das nur in der Konformation **31a** der Fall, und diese ist wegen der H—H-Abstoßung zwischen C-4 und C-9 viel energiereicher als die andere **31b**, bei der die Orbitale der Doppelbindung und C—H-Bindung annähernd senkrecht zu denen des Dreirings angeordnet sind. Als ein Beispiel, in dem sich die zur H-Verschiebung günstigste Konformation leicht einstellen kann, sei noch das von Roth¹⁰⁾ untersuchte *cis*-Methylvinylcyclopropan erwähnt, bei dem die Aktivierungsenergie mit 31.1 kcal/Mol gut zu der bei **3** gefundenen paßt.

Wie entsteht aber das isomere Diolefin **5**, das bei der Umwandlung von **3** in **4** in der Gasphase nicht gebildet wird? Unterwirft man jedoch **3** und **4** den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion, so erhält man aus **3** ein Gemisch aus 2% **3**, 97% **4** und ca. 1% **5**, und auch **4** lagert sich zu etwa 1% in **5** um. Es muß aber noch einen anderen Weg zu **5** bei der Wolff-Kishner-Reduktion des Ketons **1** geben, denn dabei entstehen **3**, **4** und **5** mit 4, 8 und 10%, die beiden Diolefine **4** und **5** also in etwa gleicher Menge. Eine Möglichkeit wäre eine analoge 1.5-Wasserstoffverschiebung im Anion **3**[⊖], bevor es zu **3** protoniert wird. Dabei müßte das Allylanion **30** gebildet werden, das an beiden

¹⁰⁾ W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. **688**, 28 (1965).

Enden des Allylsystems ein Proton etwa gleich schnell anlagern sollte und auch als Zwischenprodukt bei der Äquilibrierung zwischen **4** und **5** auftreten dürfte. Diese Reaktion wurde aber nicht näher untersucht.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für die Unterstützung, Herrn Dr. U. I. Záhorsky für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Schmp. der schwerflüchtigen Verbindungen wurden unter dem Kofler-Heiztisch-Mikroskop, die der flüchtigen Kohlenwasserstoffe in zugeschmolzenen Kapillaren im Metallblock mit geeichten Thermometern bestimmt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; Massenspektren: Atlas CH 4; NMR-Spektren: Varian S-60 A mit TMS als innerem Standard.

Gaschromatographie, analytisch: Perkin-Elmer F 6/4 HF mit N₂ als Trägergas (1.1 ccm/Min.) und Flammenionisationsdetektor; Golay-Säulen I G 3 und I G 1 140°; Block 220°. Präparativ wurde mit dem Wilkens Autoprep A 700 und H₂ als Trägergas (200–250 ccm/Min.) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor gearbeitet, Säule: 6 m × 9.5 mm, 20% SE 30 auf Chromosorb P. Die quantitative Auswertung erfolgte nach der Dreiecksmethode. Relative Retentionszeiten siehe Tab. 2 in l. c.³⁾

Cyclohexen-(3)-yl-essigsäurechlorid (7): 42.0 g *Cyclohexen-(3)-yl-essigsäure (6)*¹¹⁾ wurden in 150 ccm siedendem Benzol tropfenweise mit 43.0 g *Thionylchlorid* versetzt und der Ansatz bis zum Abklingen der HCl-Entwicklung gekocht. Die Destillation ergab 43.4 g (90%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 91–93°, die ohne weitere Reinigung verarbeitet wurde.

Diazomethyl-cyclohexen-(3)-ylmethyl-ke-ton (8): Zu einer Lösung von 15.8 g **7** in 50 ccm Äther tropfte man bei 0° ätherische *Diazomethanlösung* (aus 40 g Nitrosomethylharnstoff) zu und zog den Äther am nächsten Morgen i. Vak. ab. Der gelbe ölige Rückstand wog 17.5 g und wurde sofort weiterverarbeitet.

IR (Film): 2101 (C=N=N), 1640/cm (C=O).

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3) (9): Eine Lösung von 45 g rohem *Diazoketon 8* in 100 ccm absol. n-Hexan tropfte man in 4 Std. zu einer siedenden und kräftig gerührten Aufschlämmung von 30 g trockenem *Kupferpulver* in 2.5 l absol. n-Hexan. Es wurde weitere 4 Std. unter Rühren und Rückfluß erhitzt, die Lösung filtriert und das Hexan i. Vak. abgezogen. Die Destillation des Rückstandes bei 0.05 Torr lieferte von 66–72° 19.8 g (52%) rohes *Keton 9*, das zweimal sublimiert wurde: 18.0 g (47%) farblose, weiche Kristalle vom Schmp. 92–94°.

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 79.43 H 8.82 Mol.-Gew. 136 (massenspektrometr.)

IR (CCl₄): 3036, 3016, 2930, 2865 (C–H), 1681/cm (C=O); (KBr): 1675/cm (C=O).

NMR (CCl₄): δ = 1.40–2.66 mit Spitzen bei 1.77, 2.04 und 2.20 ppm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 9: 136 mg **9** und 198 mg *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* ergaben in 20 ccm Eisessig/Äthanol mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure nach 10 Min. Kochen und Verdünnen mit Wasser 132 mg (42%) rote Kristalle vom Schmp. 155°.

C₁₅H₁₆N₄O₄ (316.3) Ber. C 56.96 H 5.10 N 17.71 Gef. C 57.06 H 5.05 N 17.94

Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonanon-(3)-p-toluolsulfonylhydrazon (25): 6.8 g **9** und 9.4 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* wurden in 15 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und das zurückbleibende zähe Öl mit Wasser ange-

¹¹⁾ W. R. Boehme, J. org. Chemistry **26**, 2107 (1961); C. W. Whitehead, J. J. Traverso und F. J. Marshall, J. org. Chemistry **26**, 2809 (1961).

rieben, wobei es kristallisierte. Aus Benzol/Hexan (4:1) erhielt man 13.2 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 205–207°/210° (Zers.).

$C_{16}H_{20}N_2O_2S$ (304.3) Ber. C 63.14 H 6.62 N 9.21 Gef. C 62.99 H 6.70 N 9.14

Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonan (11)

a) Zur Lösung von 1.36 g **9** in 15 ccm Diäthylenglykol gab man 3.0 g gepulvertes KOH und 15 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat* und erhitzte 2 Stdn. auf 130°, wobei Wasser und überschüssiges Reagens abdestillierten. Anschließend erhitzte man im N₂-Strom 5 Stdn. auf 210–230°, wobei austretendes N₂ eine mit n-Pentan beschickte Vorlage passierte. Das Produkt wurde in n-Pentan aufgenommen und aus der Apparatur gespült, die Pentanlösung mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vorsichtig eingeeengt. Das Gaschromatogramm zeigte 90% **11**, 4% **12** und insgesamt mit 6% drei nicht identifizierte Substanzen an (rel. Retentionszeiten: 0.96, 0.84, 0.91, 0.76, 0.74; **2** = 1.00).

Präparative Gaschromatographie lieferte 768 mg (63%) farbl. wachsartige Kristalle vom Schmp. 128–129°, gaschromatographisch einheitlich und übereinstimmend mit dem früher beschriebenen³⁾, aber nicht rein isolierten Produkt der partiellen Hydrierung von **3**.

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

Gef. C 88.37 H 11.40 Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)

IR (Gas 60°): 3024, 3007, 2926, 2865, 1456, 744/cm.

NMR (CCl₄): $m \delta = 0.57-1.00$ (Spitze bei 0.81 ppm), m 1.16–2.41 ppm (Spitzen bei 1.52 und 1.70 ppm).

b) 0.50 g *Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonanon-(9) (10)*⁴⁾ vom Schmp. 113–116° wurden mit 1.0 g KOH in 10 ccm *Hydrazinhydrat* wie bei a) umgesetzt und aufgearbeitet. Das analytische Gaschromatogramm zeigte 59% **11** und mit zusammen 41% vier weitere Komponenten an (0.89, 0.79, 0.74, 0.71). Präparative Gaschromatographie ergab 173 mg (38%) vom Schmp. 127–129°, die in allen Daten mit dem obigen Präparat übereinstimmten.

Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonanol-(3) (26): 5.44 g **9** wurden in 100 ccm Wasser mit 1.52 g *Natriumborarat* 24 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und das z. T. ausgefallene Produkt ausgäthert. Aus der Ätherphase isolierte man nach Trocknen (Na₂SO₄), Abdampfen und Sublimation des Rückstandes bei 13 Torr und 70° 4.28 g (78%) weiche farblose Flocken vom Schmp. 124°, die beim Aufbewahren zerfließen.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.41 H 10.18

IR (CCl₄): 3617 (OH), 3012 (Cyclopropan-C—H), 2930, 2856, 1540, 1453, 1367, 1238, 1088, 1065, 1022, 1004, 966, 932, 818, 721/cm.

Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)-monoäthylenacetal (14): 45.6 g *Bicyclo[3.3.1]nonandion-(2.6)*⁵⁾, 18.6 g absol. *Äthylenglykol* und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 200 ccm absol. Benzol 6 Stdn. gekocht, bis die Mischung homogen geworden war und sich 6 ccm Wasser im Abscheider gesammelt hatten. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser wurde die Lösung getrocknet (Na₂SO₄) und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte bei der Fraktionierung bei 1 Torr 41.4 g (70%) farbloses Öl vom Sdp.₁ 120–123°, n_D^{20} 1.5079; IR (Film): 1705/cm (C=O).

$C_{11}H_{16}O_3$ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.03 H 8.26

p-Toluolsulfonylhydrazon: 9.8 g **14** wurden in 50 ccm Äthanol unter Erwärmen mit 9.3 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin und danach mit 10 ccm Eisessig versetzt und noch 10 Min. auf 80° erhitzt. Dann tropfte man unter Rühren Wasser bis zur Trübung zu und erhielt beim Abkühlen 17.6 g (95%) schwach gelbliche Kristalle, die mit wenig Äther gewaschen wurden, Schmp.

145–150° (Zers.). Zur Analyse kristallisierte man aus Äthanol um und trocknete bei 80° i. Hochvak., Schmp. 154–155° (Zers.).

$C_{18}H_{24}N_2O_4S$ (364.5) Ber. C 59.32 H 6.64 N 7.69 Gef. C 59.10 H 6.79 N 7.74

Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)-äthylenacetal (15): 41.0 g **14** wurden in 150 ccm Diäthylenglykol mit 30 g gepulvertem KOH und 50 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat* 2 Stdn. auf 130° und dann 5 Stdn. auf 210–230° erhitzt. Die mit 0.5 l Wasser verdünnte Reaktionslösung schüttelte man viermal mit je 100 ccm Petroläther (40–60°) aus, und isolierte aus dem Abdampfrückstand der mit 2n H_2SO_4 und Wasser gewaschenen organischen Phase nach dem Trocknen durch fraktionierte Destillation 32.3 g (85%) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₃ 121–123°, n_D^{20} 1.4958; IR (Film): keine C=O-Bande.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.49 H 9.96 Gef. C 72.55 H 10.00

Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2) (16): 32.3 g **15** wurden in 200 ccm 2n H_2SO_4 unter Rühren 4 Stdn. auf 50–60° erwärmt, wobei ein Teil des Ketons in den Kühler sublimierte. Ausäthern und Sublimation lieferten 24.0 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 134–135° (Lit.: 135–137°⁷); 150°⁵).

Semicarbazon: Schmp. 179–180° (Lit.: 180–181°⁵); 174–176°⁷).

Bicyclo[3.3.1]nonanon-(2)-p-toluolsulfonylhydrazon (17): 6.90 g **16** und 9.40 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* wurden wie bei **25** in 15 ccm Eisessig umgesetzt und aufgearbeitet. 11.2 g (73%) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 147–148° (Zers.) (Benzol/n-Hexan 4:1).

$C_{16}H_{22}N_2O_2S$ (306.4) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.14 Gef. C 62.75 H 7.05 N 9.22

Zersetzung von 17

a) Zu einer siedenden Suspension von 5.4 g *Natriummethylat* in 50 ccm absol. Diäthylenglykoldimethyläther tropfte man eine Lösung von 6.13 g **17** in 30 ccm absol. Diäthylenglykoldimethyläther innerhalb von 3 Stdn. unter Durchleiten von N_2 zu. Nachdem insgesamt 5 Stdn. erhitzt worden war, nahm man das Produkt aus der Lösung und der Apparatur in Pentan auf, wusch die mit dem Pentan aus der Vorlage vereinigten Auszüge mit Wasser, trocknete (Na_2SO_4) und engte vorsichtig ein. Das analytische Gaschromatogramm zeigte an: 98% **12** und 2% **11**.

b) Zur Lösung von 0.5 g *Natrium* in 50 ccm absol. Äthylenglykol gab man 6.13 g **17** und erhitzte unter Durchleiten von N_2 . Bei 120–150° setzte N_2 -Entwicklung ein, und es wurde bis zu einer Badtemperatur von 210° 10 ccm Äthylenglykol abdestilliert. Das Produkt wurde wie unter a) in Pentan aufgenommen und aufgearbeitet; analytisches Gaschromatogramm: 81% **12**; 7.5% **11**; 11.5% **22**.

Bicyclo[3.3.1]nonen-(2) (12): Die präparative gaschromatographische Trennung der eingengten Reaktionslösung aus der Zersetzung a) ergab 728 mg (29%) farblose, flüchtige weiche Kristalle vom Schmp. 96–98° (Lit.¹²): 95.5–96.5°), identisch mit einem nach l. c.¹² erhaltenen Vergleichspräparat.

Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan (22)

a) Die präparative gaschromatographische Trennung von zwei gleichen Zersetzungen von **17** nach b) lieferte: 1.41 g (29%) **12**, 132 mg (3%) **11** und 194 mg (4%) **22** als farblose flüchtige Kristalle vom Schmp. 56–57° (Lit.⁶): 43–45°).

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

Gef. C 88.48 H 11.70 Mol.-Gew. 122 (massenspektrometr.)

IR (Gas 60°): 3036, 3026, 2942, 2885, 2868, 1477, 1458, 888, 747, 730/cm.

NMR (CCl_4): m δ = 0.42–1.00; m 1.06–2.70 ppm (Spitzen bei 1.28, 1.80 und 2.36 ppm).

¹² M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhrer, W. Kaiser und G. Wentrup, Liebigs Ann. Chem. **703**, 44 (1967).

b) 5.0 g *Tricyclo[4.3.0.0^{2.9}]nonanon-(8)* (**23**)⁴⁾ ergaben bei der Wolff-Kishner-Reduktion wie bei **11** 4.0 g Rohprodukt, das nach dem analytischen Gaschromatogramm zu 87 % aus **22** und zu 13 % aus einer nicht identifizierten Verbindung bestand. Präparative Gaschromatographie lieferte 2.7 g (59 %) farblose Kristalle vom Schmp. 56–57°, die in allen Eigenschaften mit dem Präparat nach a) übereinstimmen.

Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonen-(3) (**3**): Zu einer Lösung von 0.46 g Natrium in 50 ccm Äthylenglykol gab man 5.30 g **25** und verfuhr wie bei der Zersetzung von **17** nach b). Das analytische Gaschromatogramm zeigte an: 85 % **3** und 15 % sechs nicht näher untersuchte Substanzen. Die präparative Trennung ergab 132 mg (6 %) vom Schmp. 68–69° (Lit.³⁾: 77–78°).

C₉H₁₂ (120.2) Mol.-Gew. 120 (massenspektrometr.), gaschromatographisch und in den Spektren mit dem früheren Präparat³⁾ übereinstimmend. Der um 9° zu niedrige Schmp. muß auf gaschromatographisch nicht erkennbaren Verunreinigungen beruhen. Eine weitere Synthese lieferte jedoch **3** wieder mit dem hohen Schmp. 78–79°¹³⁾.

Wasserabspaltung aus Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonanol-(3) (**26**): Erhitzen in DMSO oder als Xanthogenat gaben Reaktionsgemische, in denen neben vielen anderen Produkten nur sehr wenig **3** gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Mit Phosphoroxychlorid in Pyridin bei 50° entstand ein Gemisch aus sieben Verbindungen, das 10 % **3** enthielt.

Bicyclo[3.3.1]nonen-(6)-on-(2)-p-toluolsulfonylhydrazon (**27**): 6.8 g *Bicyclo[3.3.1]nonen-(6)-on-(2)*⁵⁾ und 3.4 g *p-Toluolsulfonylhydrazin* wurden wie bei **25** umgesetzt. Aus Benzol/Hexan (4 : 1) erhielt man 10.7 g (69 %) farblose Kristalle vom Schmp. 131–132° (Zers.).

C₁₆H₂₀N₂O₂S (304.3) Ber. C 63.14 H 6.62 N 9.21 Gef. C 63.29 H 6.44 N 9.25

Zersetzung von 27: 6.08 g **27** wurden mit einer Lösung von 0.46 g Natrium in 50 ccm Glykol wie bei **17** nach b) umgesetzt. Das analytische Gaschromatogramm zeigte: 59 % **5**, 15 % **3** und insgesamt 26 % drei nicht identifizierte Substanzen an (rel. Retentionszeiten: 0.91, 0.90 und 0.82).

Die präparative gaschromatographische Trennung ergab 317 mg (13 %) *Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6)* (**5**) und 52 mg (2 %) *Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonen-(3)* (**3**) vom Schmp. 64–66°, die gaschromatographisch und spektroskopisch mit früheren Präparaten³⁾ übereinstimmen.

Isomerisierung von 3 zu Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7) (**4**): 63 mg **3** wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle eine Stde. auf 200° erhitzt und der Inhalt in n-Hexan aufgenommen. Nach dem Gaschromatogramm: 98 % **4** und 2 % **3**. Die präparative Trennung ergab 32 mg (51 %) farblose Flüssigkeit mit starkem Geruch.

C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.83 H 10.14

IR (Gas 50°): 3035, 2915, 2838, 1441, 904, 762, 718, 656/cm.

NMR (CCl₄): m δ = 1.50–2.85 (Spitzen bei 1.68, 1.71, 2.01, 2.35 und 2.59, zusammen 8 H); m 5.30–5.73 und m 5.73–6.13 ppm (je 2 Olefin-H).

Kinetische Messungen: Je 2–5 mg **3** wurden in 4 × 0.6-cm-Ampullen abgeschmolzen, bei 169, 179, 184, 191.5, 200 und 213° auf ± 0.3° im Ölbad verschieden lange erhitzt und der Inhalt in n-Hexan aufgenommen. Die Gaschromatogramme wurden nach der Dreiecksmethode ausgewertet, die Reproduzierbarkeit lag innerhalb ± 0.5 %.

Unter den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion wurden 20 mg **3** und **4** je in 0.5 ccm einer Lösung von 0.10 g KOH und 0.20 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat* in 1 ccm Diäthylenglykol abgeschmolzen und 2 Stdn. auf 191° erhitzt. Ausschütteln mit Hexan und Gaschromatographie ergab: **3** lieferte 2 % **3**, 97 % **4** und 1 % **5**; **4** ergab 99 % **4** und 1 % **5**.

¹³⁾ H. Musso und H. Klusacek, Chem. Ber. **103**, 3076 (1970), nachstehend.

Hydrierungen

Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (**5**): 130 mg **5** wurden in 5 ccm Eisessig über 100 mg PtO₂ 2 Stdn. bei 25° hydriert, wobei 62.3 ccm H₂ (ber. 52.4 ccm) aufgenommen wurden. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Pentan lieferte die präparative Gaschromatographie nur ein Produkt: 82 mg (62%) *Bicyclo[3.3.1]nonan* (**20**) vom Schmp. 145–146° (Lit.⁵⁾: 145–146°), das in allen Eigenschaften mit einer authent. Probe übereinstimmte. *Bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.7)* (**4**) gab das gleiche Produkt.

Tricyclo[4.3.0.0^{2.9}]nonan (**22**): 22 mg **22** wurden in 5 ccm Eisessig mit 30 mg PtO₂ 2 Stdn. bei 25° hydriert. Nach Aufnahme von 9.1 ccm H₂ und Aufarbeitung wie oben zeigte das analytische Gaschromatogramm 82% **20** und 18% *Bicyclo[4.3.0]nonan* (**21**) an, dessen Retentionszeit mit einer authent. Probe übereinstimmte.

Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonan (**11**) lieferte analog 89% *Bicyclo[3.2.2]nonan* und 11% *Bicyclo[3.3.1]nonan* (**20**), *Tricyclo[3.3.1.0^{2.8}]nonen-(3)* (**3**) die gleichen Produkte im Verhältnis 65 : 22 und noch zwei unbekannte Verbindungen mit zusammen 11%.

[196/70]
