

Zur Photochemie von 1,5-Cyclodecadienen und 1,2-Divinylcyclohexanen

Hans Gotthardt¹⁾* und George S. Hammond²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München¹⁾,
Karlstraße 23, D-8000 München 2, und
California Institute of Technology²⁾,
Pasadena, California 91109, USA

Eingegangen am 22. März 1976

Die benzol-sensibilisierte Bestrahlung (2537 Å) von *cis,trans*-1,5-Cyclodecadien (1) liefert eine Produktmischung aus 1, *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (2), *cis*-1,2-Divinylcyclohexan (3) und *cis,cis*-1,5-Cyclodecadien (4) sowie eine gesättigte Verbindung der Konstitution *cis*-5 als Ergebnis einer intramolekularen, gekreuzten Cycloaddition. Die gleichen Produkte, allerdings in anderen Verhältnissen, werden auch bei der Belichtung von 4 erzielt. Interessanterweise wird 3 bei der benzol-sensibilisierten Photoreaktion in *cis*-5 übergeführt; 2 ergibt dagegen 3, Spuren *cis*-5 und eine Verbindung unbekannter Konstitution.

On the Photochemistry of 1,5-Cyclodecadienes and 1,2-Divinylcyclohexanes

Benzene sensitized irradiation (2537 Å) of *cis,trans*-1,5-cyclodecadiene (1) yields a mixture of products consisting of 1, *trans*-1,2-divinylcyclohexane (2), *cis*-1,2-divinylcyclohexane (3), and *cis,cis*-1,5-cyclodecadiene (4) together with a saturated compound of structure *cis*-5 as a result of a crossed cycloaddition. The same products but in other product ratios are obtained from irradiation of 4. Interestingly, the benzene sensitized photochemical reaction of 3 affords *cis*-5; 2 yield 3, traces of *cis*-5, and a compound of unknown structure.

Unter den zahlreichen beschriebenen Photoreaktionen von Olefinen, die zwei oder mehrere formal isolierte Doppelbindungen^{3–6)} enthalten, findet man nur wenige Studien über Verbindungen dieses Typs im Bereich der mittleren Ringe. So beobachtete man in mittleren und größeren Ringen *cis/trans*-Isomerisierungen^{7–12)} und Positionswechsel¹³⁾

¹⁾ Versuche 1965/66, ausgeführt in den Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology.

²⁾ Neue Anschrift: University of California, Santa Cruz, California 95064, USA.

³⁾ W. L. Dilling, Chem. Rev. 66, 373 (1966).

⁴⁾ R. Steinmetz, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 445 (1966/67).

⁵⁾ R. Srinivasan und K. H. Carlough, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4932 (1967).

⁶⁾ R. S. H. Liu und G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4936 (1967).

⁷⁾ H. Nozaki, Y. Nisikawa, M. Kawanisi und R. Noyori, Tetrahedron 23, 2173 (1967).

⁸⁾ J. K. Crandall und C. F. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4374 (1967).

⁹⁾ J. G. Traynham und H. H. Hsieh, Tetrahedron Lett. 1969, 3905.

¹⁰⁾ J. Dale und C. Moussebois, J. Chem. Soc. C 1966, 264.

¹¹⁾ A. Shani, Tetrahedron Lett. 1968, 5175.

¹²⁾ J. R. Scheffer und M. L. L. Lungle, Tetrahedron Lett. 1969, 845.

¹³⁾ P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 604 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 595 (1966).

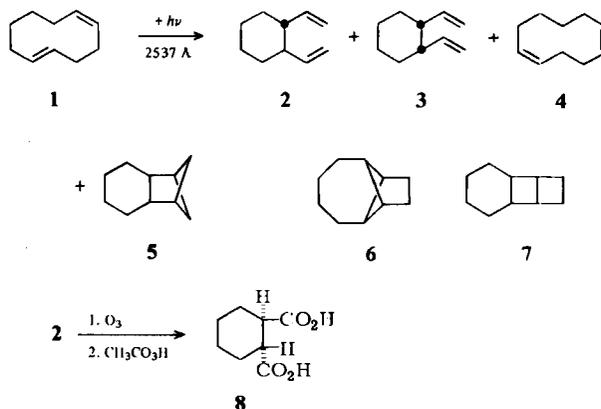
von Doppelbindungen. Einige Abkömmlinge des *cis,cis*-1,6-Cyclododeadiens zeigten auch intramolekulare Cyclobutan-Bildungen^{11,12)}, und im Falle der 1,5,9-Cyclododecatriene wurde neben *cis/trans*-Isomerisierungen noch ein Ringverengungsprodukt mit 2,6-Divinyl-*cis*-bicyclo[3.3.0]octan-Struktur⁸⁾ aufgefunden.

Cyclische 1,5-Diene, vor allem im mittleren Ringbereich, beinhalten somit verschiedene interessante photochemische Reaktionsmöglichkeiten. Es war daher von Interesse, das photochemische Verhalten des *cis,trans*-1,5-Cyclododeadiens (**1**) näher zu studieren. Über diese und weitere Untersuchungen¹⁾ wird im folgenden berichtet.

A. Benzol-sensibilisierte Belichtung von *cis,trans*-1,5-Cyclododecadien

Im Äthylen befindet sich der unterste spektroskopische Triplett-Zustand bei $E_{T_1} = 82$ kcal/mol. Zur sensibilisierten vertikalen Triplett-Anregung¹⁴⁾ einer isolierten olefinischen Doppelbindung benötigt man deshalb einen Sensibilisator mit einer Triplett-Energie $E_T > 82$ kcal/mol. Da 1,5-Cyclododecadien formal zwei isolierte Doppelbindungen enthält, erschien uns der Einsatz von Benzol als Sensibilisator besonders günstig, zumal Benzol bei relativ hoher Triplett-Energie ($E_{T_1} = 84$ kcal/mol)¹⁵⁾ eine ergiebige Intersystem-crossing-Rate von $\Phi_{ST} = 0.63 - 0.66$ ^{16,17)} aufweist.

Bestrahlt man eine entgaste benzolische Lösung von *cis,trans*-1,5-Cyclododecadien (**1**, ca. 3%) in einem Quarzgefäß mit der Quecksilber-Resonanzlinie ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$), so gelangt man zu einer komplexen Produktmischung, die laut Flächenverhältnis im Gaschromatogramm neben unverändertem **1** (49%) die Isomeren **2** (21.4%), **3** (10%) und **4** (16%) sowie einen Kohlenwasserstoff der möglichen Konstitutionen **5**–**7** (3.6%) enthält.



Durch PGC-Trennung wurden die Divinylcyclohexane **2** und **3** sowie **4** rein erhalten; der Kohlenwasserstoff **5/7** konnte dagegen nur bis zu 66% im Gemisch mit **3** angereichert werden. Allerdings war **5/7** in reiner Form auf einem in Abschnitt C beschriebenen Wege

¹⁴⁾ G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3197 (1964).

¹⁵⁾ S. P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, S. 159, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1969.

¹⁶⁾ R. B. Cundall, F. J. Fletcher und D. G. Milne, J. Chem. Phys. **39**, 3536 (1963).

¹⁷⁾ M. A. Golub, C. L. Stephens und J. L. Brash, J. Chem. Phys. **45**, 1503 (1966).

zugänglich. Die strukturellen Zuordnungen der ungesättigten Isomere erfolgten auf spektroskopischem und zum Teil auf chemischem Wege.

Schon die Ähnlichkeiten der Infrarot- bzw. Kernresonanzspektren von **2** und **3** ließen geometrische Isomere vermuten. **2** bot beispielsweise im IR-Spektrum neben der olefinischen CH-Streckschwingung bei 3060 eine CC-Doppelbindung bei 1638 sowie die für geminale, olefinische Wasserstoffe charakteristische intensive *out-of-plane*-Deformationsschwingung bei 913 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) erschienen zehn aliphatische Protonen als Multipllett bei $\delta = 1.1\text{--}1.9\text{ ppm}$ und sechs olefinische Wasserstoffe in einer für Vinylgruppen typischen Multipllett-Aufspaltung bei $\delta = 4.7\text{--}6.0\text{ ppm}$. Um eine exakte Aussage über die sterische Anordnung der beiden Vinylgruppen am Cyclohexan-Ring machen zu können, unterwarf man **2** der Ozonolyse bei -50°C . Die oxidative Aufarbeitung des Ozonolyseansatzes erbrachte die Dicarbonsäure **8**, identisch mit unabhängig bereiteter *trans*-Hexahydrophthalsäure¹⁸⁾. **2** entsteht auch durch thermische *Cope*-Umlagerung oberhalb 70°C aus *trans,trans*-1,5-Cyclodecadien^{19,20)}. Ob möglicherweise im Belichtungsansatz auch *trans,trans*-1,5-Cyclodecadien anwesend war, das sich im Zuge der GC-Analyse durch Umlagerung in **2** dem Nachweis entzogen haben könnte, kann allerdings nicht ganz ausgeschlossen werden.

Das 1,2-Divinylcyclohexan **3** identifizierte man als das *cis*-Isomere durch Vergleich der spektroskopischen und gaschromatographischen Daten mit denen eines durch thermische *Cope*-Umlagerung von **1**²¹⁾ erhaltenen Präparats.

Auch die beiden Isomeren **1** und **4** waren in ihren Spektren sehr ähnlich. Die infrarote C=C-Valenzschwingung bei 1652 in Verbindung mit der *cis-out-of-plane*-Deformationsschwingung bei 708 sowie das Fehlen der *trans-out-of-plane*-Deformationsschwingung bei 970 cm^{-1} sprachen für das Vorliegen von *cis*-Doppelbindungen in **4**. Das Kernresonanzspektrum zeigte in Übereinstimmung mit Formel **4** vier flächengleiche Multiplets bei $\delta = 1.40\text{--}1.65$, $1.94\text{--}2.21$, $2.28\text{--}2.36$ und $5.05\text{--}5.65\text{ ppm}$. Diese spektroskopischen Daten befinden sich mit Literaturangaben im Einklang⁹⁾.

Nach Abschluß unserer Versuche berichteten Traynham und Hsieh⁹⁾ in einer vorläufigen Mitteilung über die mit Xylol bzw. Kupfer(I)-chlorid sensibilisierte Photoisomerisierung von **1**. Die Autoren fanden allerdings nur die Bildung einer 1:4-Mischung aus **1** und **4**. Dagegen wurden die Isomeren **2** und **3** sowie Beweise für den Ablauf einer intramolekularen Cycloaddition nicht gefunden.

B. Zur Struktur des gesättigten Photoprodukts

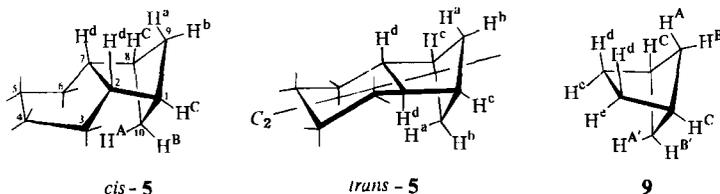
Schon die Abwesenheit olefinischer CH-Valenz- und Waggingschwingungen im Infrarotspektrum sowie fehlende olefinische Wasserstoffe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5/7** belegten das Vorliegen eines gesättigten Kohlenwasserstoffs. Obwohl die Massenspektren von **2**, **4** und **5/7** übereinstimmende Peakpositionen aufweisen, und **2** und **4** auch ähnliche Intensitäten zeigen, weichen die Intensitäten von **5/7** stark davon ab. Daß es sich bei **5/7** um ein Monomeres handelt, bestätigt das Molekül-Ion bei $m/e = 136$ (10%); der Basispeak liegt bei 95 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$). Mit diesen Anhaltspunkten stünden die Formeln der tricyclischen Kohlenwasserstoffe **5**, **6** und **7** im Einklang.

¹⁸⁾ C. C. Price und M. Schwarcz, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2891 (1940).

¹⁹⁾ C. A. Grob, H. Link und P. W. Schiess, Helv. Chim. Acta **46**, 483 (1963).

²⁰⁾ D. W. Johnson, Diss. Abstr. Int. B **31**, 1825 (1970).

²¹⁾ P. Heimbach, Angew. Chem. **76**, 859 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 702 (1964).



Eine genaue Differenzierung zwischen diesen möglichen Strukturen gestattet allerdings erst die Kernresonanzspektroskopie. So weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gesättigten Isomeren bei 220 MHz (Abb.) als besonderes Indiz eine Signalgruppe bei $\delta = 0.86 - 0.94$ ppm auf, deren Integration nur einem Wasserstoff entspricht. Dieser Befund erlaubt, Strukturformeln, die bezüglich ihrer chemischen Verschiebung nur paarweise verschiedene Protonen enthalten, auszuschließen. Wie Modellbetrachtungen lehren, fallen unter diesen Ausschluß die Formeln *trans*-5 und *cis*-7. Unter der Voraussetzung, daß die verschiedenen Konformationen der größten Brücke in 6 unter den Meßbedingungen leicht ineinander überführbar sind, entfällt auch Struktur 6.

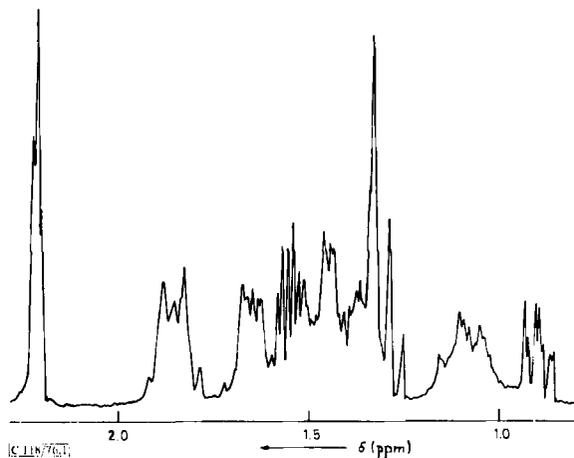


Abb.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *cis*-Tricyclo[6.1.1.0^{2,7}]decans (*cis*-5) bei 220 MHz in CCl_4 mit TMS als internem Standard

Von den noch zur Diskussion stehenden Tricyclen ist Konstitution *cis*-5 am besten mit den folgenden $^1\text{H-NMR}$ -Daten vereinbar. In Analogie zu den berichteten NMR-Daten des Bicyclo-[2.1.1]hexans (9)²²⁾ findet man im Protonenresonanzspektrum von *cis*-5 bei tiefem Feld ($\delta = 2.21$ ppm) ein Pseudotriplett, das sicherlich den beiden äquivalenten Brückenwasserstoffen H^c in 1- und 8-Stellung zuzuordnen ist. Obwohl Doppelresonanzversuche keine vollständige Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erlaubten — 55 und 110 Hz von der eingestrahnten Entkopplungsfrequenz entfernt war infolge Störung der Resonanzfrequenzen keine reale Feinstruktur mehr erkennbar —, sprechen folgende Experimentalbefunde für *cis*-5. Bei Einstrahlung in das Tieffeldtriplett bei $\delta = 2.21$ ppm erfolgt Zusammenbruch des Quintupletts bei $\delta = 1.56$ ppm in ein Dublett mit $J_{\text{AB}(\text{ab})} = 6.0$ Hz. Umgekehrt beobachtet man bei Bestrahlung des Quintuplettzentrum statt des Triplettts jetzt ein breites Singulett bei $\delta = 2.21$ ppm sowie Änderungen in der Hochfeldsignalgruppe. Weiterhin überführt die Bestrahlung der Signalgruppe bei $\delta = 1.38$ ppm (vermut-

²²⁾ K. B. Wiberg, B. R. Lowry und B. J. Nist, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1594 (1962).

liche Lage des Protons H^b) unter anderem das Pseudotriplett in ein Dublett mit $J_{BC} = 2.4$ Hz. Da am Modell der Torsionswinkel zwischen H^C und H^A bzw. H^a bei $80-90^\circ$ liegt, dürfte $J_{AC} = J_{ac} \approx 0$ Hz betragen und somit die Aufspaltung der H^C -Protonen zum Pseudotriplett erklären. Die beiden Hochfeldsignalgruppen ($\delta = 0.86-0.94, 1.03-1.16$ ppm) ordnen wir den Wasserstoffen H^a und H^A zu. Auch erscheint es vernünftig, wenn man den Brückenkopfprotonen H^d die Signale bei $\delta = 1.79-1.93$ ppm zuschreibt. In guter Übereinstimmung mit unseren Befunden am *cis-5* wurden vergleichsweise für **9** folgende Daten berichtet²³⁾: H^A, H^A' ($\delta = 0.87$ ppm); H^B, H^B', H^d, H^e (1.57); H^C (2.49); $J_{AA'} = 6.7$ Hz, $J_{BB'} = J_{AC/A'C} = 0$ Hz, $J_{AB} = J_{A'B'} = 5.4$ Hz, $J_{Cd/Ce} \approx 0.5-1.0$ Hz, $J_{BC/B'C} = 2.6-3.3$ Hz.

Wohl die beste Begründung für Konstitution *cis-5* bietet das ^{13}C -NMR-Spektrum. Wie Symmetriebetrachtungen lehren, weist *trans-5* aufgrund seiner zweizähligen Drehachse fünf Paare von äquivalenten Kohlenstoffen auf, während *cis-5*, das eine Symmetrieebene beinhaltet, nur vier Kohlenstoffpaare besitzt. Für *trans-5* wären daher im vollständig protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Signale mit gleichen Intensitäten zu erwarten. Dagegen sollte *cis-5* bei maximaler Wirkung des Kern-Overhauser-Effekts²³⁾ sechs Linien im Intensitätsverhältnis 2:2:2:2:1:1 aufweisen, und das wird experimentell gefunden. Damit scheiden auch die Formeln **6** und **7** aus.

Die beiden ^{13}C -Resonanzlinien mit der relativen Intensität von eins entsprechen natürlich den Kohlenstoffen C-9 und C-10. Da beispielsweise die Methylgruppen in *cis-1,2*-Dimethylcyclohexan um 4.5 ppm bei höherem Feld absorbieren als im *trans*-Fall²⁴⁾, dürfte dem relativ zum Cyclohexanring *cis*-angeordneten C-10 die höhere chemische Verschiebung von $\delta = 161.0$ ppm zuzuordnen sein. C-9 absorbiert demnach bei $\delta = 152.8$ ppm. Die restlichen vier ^{13}C -Resonanzlinien mit den relativen Intensitäten von zwei sind durch *off-resonance*-Entkopplungsexperimente^{24, 25)} als Methylenkohlenstoffatome bei $\delta = 169.6$ und 172.7 ppm sowie als Methinkohlenstoffe bei $\delta = 148.2$ und 154.7 ppm charakterisiert worden. Obwohl eine Unterscheidung innerhalb dieser Kohlenstoffpaare ohne spezifische Markierung spekulativen Charakter trägt, sollte wenigstens die relative Reihenfolge der Cyclohexan Kohlenstoffpaare C-3, -6 und C-4, -5 im *cis-5* die gleiche sein wie die von C-3, -6 ($\delta_{\text{Benzol}} = 96.99$ ppm) und C-4, -5 (104.83) im *cis-1,2*-Dimethylcyclohexan²⁴⁾. Eine Zuordnung der Methinkohlenstoffpaare C-2, -7 und C-1, -8 gelingt durch *off-resonance*-Entkopplung der H^C -Protonen. Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz für das Pseudotriplett der H^C -Wasserstoffe erscheint nur das ^{13}C -Signal bei $\delta = 148.2$ ppm scharf. Diese ^{13}C -Absorption gehört somit zu den Brückenkopf Kohlenstoffatomen mit den H^C -Wasserstoffen, also C-1, -8. Damit ergibt sich schließlich folgende Zuordnung:

	C-1, -8	C-9	C-2, -7	C-10	C-3, -6	C-4, -5
$\delta =$	148.2	152.8	154.7	161.0	169.6	172.7 ppm

C. Sensibilisierte Belichtung der ungesättigten Photoprodukte

Wie die GC-Daten der Tabelle lehren, werden bei der mit Benzol sensibilisierten Belichtung von **1** oder **4** mit 2537 \AA -Strahlung die gleichen Photoprodukte **1-4**, *cis-5* gebildet. Allerdings kommt es dabei nicht zur Einstellung eines photostationären Zustands, sondern die prozentualen Produktverteilungen sind verschieden. Interessanterweise liefert die Bestrahlung von **3** in Benzol nur das gesättigte Isomere *cis-5*. Auf diesem Wege gelang es auch, *cis-5* in reiner Form präparativ zu gewinnen. Dagegen führt die Belichtung von **2** zu den Isomeren **3** und *cis-5* (Spuren) sowie einer Verbindung unbekannter

²³⁾ K. F. Kuhlmann und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7355 (1968).

²⁴⁾ D. K. Dalling und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6612 (1967).

²⁵⁾ D. M. Grant und E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2984 (1964).

Konstitution, die aus Substanzmangel nicht isoliert wurde. Im Gaschromatogramm erscheint der Peak dieser unbekanntes Verbindung zwischen den Signalen von 3 und *cis*-5. Da *cis*-5 das einzige Photoprodukt des *cis*-1,2-Divinylcyclohexans (3) ist, und das unbekanntes Photoprodukt im Zuge der Belichtung von *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (2) entsteht, könnte es sich bei der unbekanntes Verbindung möglicherweise um das gesättigte Isomere *trans*-5 handeln.

Tab.: Bestrahlungsdauer und prozentuale Produktverteilung bei der Belichtung (2537 Å) von 1–4 in Benzol

Zeit [h]	prozentuale Produktverteilung					<i>cis</i> -5	unbekannte Verbindung
	1	2	3	4			
0	100	—	—	—	—	—	—
12	84.2	6.6	3.3	5.3	0.6	—	—
24	64.5	11.2	7.0	14.6	2.7	—	—
48	60.2	12.0	8.1	16.3	3.4	—	—
0	—	100	—	—	—	—	—
12	—	98.1	1.2	—	—	0.7	—
24	—	97.0	1.0	—	0.2	1.8	—
48	—	95.8	1.2	—	0.2	2.8	—
0	—	—	100	—	—	—	—
12	—	—	99.1	—	0.9	—	—
24	—	—	98.8	—	1.2	—	—
63	—	—	96.4	—	3.6	—	—
163	—	—	90.4	—	9.6	—	—
0	—	—	—	100	—	—	—
12	20.7	12.2	3.0	61.7	2.4	—	—
24	21.2	13.5	5.0	55.9	4.4	—	—
48	21.4	14.0	5.2	54.4	4.9	—	—

Ob bei den beschriebenen Photoisomerisierungen tatsächlich eine Triplett-Triplett-Energieübertragung vom Benzol auf das olefinische Substrat erfolgt und/oder möglicherweise eine Löschung des elektronisch angeregten Singulett-Benzols durch das Olefin stattfindet, können erst weiterführende Untersuchungen klären. Daß Olefine in der Lage sind, angeregte Singulett-Zustände einiger Aromaten zu löschen, ist in der Literatur dokumentiert^{26–29)}.

Diese Arbeit wurde von der *National Science Foundation* unterstützt. Herrn Professor G. Wilke, *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*, Mülheim, sowie den *Chemischen Werken Hüls*, Recklinghausen, danken wir für die Überlassung des *cis,trans*-1,5-Cyclodecadiens. Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Christl, *California Institute of Technology*, für die Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei 220 MHz sowie für die Diskussion der ¹³C-NMR-Spektren. Herrn H. Schulz sei für die Ausführung der Mikroanalysen gedankt.

²⁶⁾ L. M. Stephenson und G. S. Hammond, *Pure Appl. Chem.* **16**, 125 (1968).

²⁷⁾ L. M. Stephenson, D. G. Whitten, G. F. Vesley und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3665, 3893 (1966).

²⁸⁾ S. Murov und G. S. Hammond, *J. Phys. Chem.* **72**, 3797 (1968).

²⁹⁾ S. L. Murov, R. S. Cole und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2957 (1968).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman-Spektrograph IR-7; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60A, in CCl_4 mit Tetramethylsilan als internem Standard; Varian HR-220 für Entkopplungsversuche; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian HR-220; die chemischen Verschiebungen wurden von internem CHCl_3 aus gemessen und sind auf die Schwefelkohlenstoffskala mit der Beziehung $\delta_{\text{CS}_2} = \delta_{\text{CHCl}_3} + 115.4$ umgerechnet; Massenspektren: AEI MS 902-Gerät (70 eV).

Die Belichtungsansätze wurden in Quarzampullen nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.0005 Torr entgast und i. Hochvak. abgeschmolzen. Wenn nicht anders erwähnt, dienten als Strahlungsquelle vier 15 W General Electric Germicidal Lampen. Die GC-Analysen führte man mit dem Loenco Modell 15 B mit FID unter Verwendung einer 2-m-Säule, beschickt mit 10% Ucon polar auf Chromosorb G, bei 95°C durch.

Benzol-sensibilisierte Bestrahlung von cis,trans-1,5-Cyclodecadien (1): Fünf Quarzampullen mit je 3.00 ml 1 und 90–100 ml Benzol bestrahlte man 326 h, engte die vereinigten gelben Belichtungsansätze ein und destillierte den öligen Rückstand bei 20 Torr. Das analytische Gaschromatogramm des Destillats zeigte fünf Peaks mit folgenden relativen Retentionszeiten (relat. Fläche): 0.32 (21.4%) 2, 0.40 (10%) 3, 0.48 (3.6%) cis-5, 1.00 (49%) 1, 1.36 (16%) 4. Das Destillat trennte man durch PGC mit dem Megachrome Apparat (2-m-Säule, 35% 1,2,3-Tris(2-cyanäthoxy)propan/Ziegelmehl, 75°C) in vier Fraktionen.

Die erste Fraktion enthielt 99% reines Material der relat. Retentionszeit 0.32. Destillation bei 85°C (Bad)/20 Torr erbrachte 0.45 g farbloses Öl, das als trans-1,2-Divinylcyclohexan (2) identifiziert wurde.

Die zweite Fraktion bestand aus einer Mischung, die durch erneute PGC (65°C) in reines 3 und ein 34:66-Gemisch aus 3 und cis-5 zerlegt wurde. 3 war mit unabhängig vorbereitetem cis-1,2-Divinylcyclohexan²¹⁾ identisch (GC-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR-Vergleich).

Die dritte Fraktion enthielt reines 1 (GC-, $^1\text{H-NMR}$ -, IR-Vergleich).

Destillation der vierten Fraktion erbrachte bei 105–110°C (Bad)/20 Torr 0.143 g cis,cis-1,5-Cyclodecadien (4)⁹⁾, farbloses Öl.

2: IR (CCl_4): 3060 (CH), 1826 (=CH₂ Oberton), 1638 (C=C), 913 cm⁻¹ (CH₂ out-of-plane). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.1$ –1.9 ppm (m, 10 aliph. H), 4.7–6.0 (m, 6 Vinyl-H). – MS: $m/e = 136$ (65%, M⁺), 95 (79, M⁺ – C₃H₅), 94 (69), 93 (51), 79 (77), 67 (100, C₅H₇⁺), 54 (79), 41 (54, C₃H₅⁺).

4: IR (CCl_4): 1652 (C=C), 708 cm⁻¹ (cis-Wagging). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.40$ –1.65 ppm (m, 2 CH₂), 1.94–2.21 (m, 2 CH₂), 2.28–2.36 (m, 2 CH₂), 5.05–5.65 (m, 4 =CH). – MS: $m/e = 136$ (53%, M⁺), 95 (71), 94 (50), 93 (54), 79 (66, C₆H₇⁺), 67 (100, C₅H₇⁺), 54 (79), 41 (57).

cis-5: IR (CCl_4): 2950 (CH), 2870 cm⁻¹ (CH). – MS: $m/e = 136$ (10%, M⁺), 121 (43), 108 (20), 107 (35), 95 (100, M⁺ – C₃H₅), 94 (61), 93 (32), 82 (9), 81 (23), 80 (25), 79 (43), 68 (9), 67 (43), 55 (14), 54 (16), 53 (10), 41 (25, C₃H₅⁺), 39 (13).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84

2: Gef. C 88.12 H 11.77

4: Gef. C 88.01 H 11.35

cis-5: Gef. C 88.28 H 11.77

Ozonolyse von 2: 81.0 mg (0.60 mmol) 2 in 5.0 ml Essigester unterwarf man bei –50°C der Ozonolyse. Die hellblaue Lösung wurde mit 0.43 g 40proz. Peressigsäure und 2.0 ml Eisessig versetzt und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Man verdünnte mit 10 ml Wasser, alkalisierte mit verd. Natronlauge, schüttelte zweimal mit Äther aus, säuerte die wäßrige Phase mit konz. Salzsäure an und rührte 3 h mit einer kleinen Menge Pd/C (10proz.). Nach Filtration erhielt man über die Ätherphase 69.0 mg (67%) trans-Hexahydrophthalsäure (8), Schmp. 228 bis

230°C (Wasser) (Lit. 219–220°C¹⁸⁾; 227–229°C³⁰⁾, identisch mit unabhängig bereitetem Material¹⁸⁾ (Misch-Schmp. und IR-Vergleich).

Benzol-sensibilisierte Bestrahlung von 3: 19 Quarzampullen füllte man mit je 1.0 ml **3** (GC-gereinigt) und 90–100 ml Benzol und bestrahlte die entgasten und abgeschmolzenen Proben 7d mit einer 450 W Quecksilber-Resonanzlampe. Die vereinigten Belichtungsansätze konzentrierte man unter Normaldruck und destillierte den öligen Rückstand bei 100–150°C (Bad)/17 Torr. Das Gaschromatogramm des Destillats zeigte **3** und *cis-5* im 90:100-Verhältnis. Die Trennung mit Hilfe der PGC (Autoprep, 3-m-Säule, 20% Ucon polar an Chromosorb G, 70°C) erbrachte 1.10 g öliges *cis-Tricyclo[6.1.1.0^{2,7}]decan (cis-5)*.

Benzol-sensibilisierte Bestrahlung der Isomeren 1–4: Je 0.30 ml einer 2–4proz. benzolischen Lösung der C₁₀H₁₆-Cycloalkene wurden in Quarzröhrchen entgast, zugeschmolzen und bestrahlt. Nach unterschiedlichen Belichtungszeiten analysierte man die Proben durch GC. Die Analysendaten sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Bestrahlungsbedingungen der vier Versuchsreihen waren allerdings nicht identisch; die geometrische Anordnung der Proben differierte.

³⁰⁾ R. P. Linstead, S. B. Davis und R. R. Whetstone, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2009 (1942).