

GÜNTHER MAIER

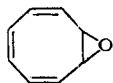
Über Oxyde der valenzisomeren Kohlenwasserstoffe  $C_{16}H_{24}$  \*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

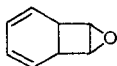
(Eingegangen am 28. März 1963)

Oxyde des permethylierten Cyclooctatetraens und seiner bi- und tricyclischen Valenzisomeren werden beschrieben. Das Epoxyd der bicyclischen Form gibt mit Säure überraschend leicht einen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{22}$ , für den Struktur XIX vorgeschlagen wird.

Nach W. REPPE<sup>1)</sup> reagiert Cyclooctatetraen mit Perbenzoesäure unter Ausbildung eines Monoepoxyds, dem Struktur I zugeordnet wurde. Andere Autoren<sup>2)</sup> bevorzugten dagegen die valenzisomere Struktur II. Die dritte valenzisomere Konstitution III war ausgeschlossen, da die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung eindeutig für das Vorliegen einer konjugierten Doppelbindung sprachen. Dasselbe gilt auch für Formel V, während die dazu valenzisomere Struktur IV ebenfalls vorgeschlagen worden war<sup>3)</sup>. A. C. COPE<sup>4)</sup> konnte aber kürzlich die Formeln II und IV ausschließen und damit die von REPPE angenommene Struktur I sicherstellen.



I



II



III



IV



V

Wie die Untersuchungen von R. CRIEGEE und Mitarbeitern<sup>5)</sup> zeigen, vermögen Methylgruppen die Existenz valenzisomerer Verbindungen zu begünstigen. Während beim unsubstituierten Cyclooctatetraenoxyd von den fünf Verbindungen I bis V nur das Isomere I bekannt ist, sollte es in der Reihe der permethylierten Verbindungen möglich sein, Oxyde mit bi- und tricyclischem Kohlenstoffringsystem darzustellen. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Der von R. CRIEGEE und G. LOUIS<sup>6)</sup> dargestellte „Louissche Kohlenwasserstoff“ VI reagiert mit Perbenzoesäure und gibt dabei eine Verbindung der Zusammensetzung eines Monoepoxyds, die sich merkwürdigerweise mit Säure nicht zum erwarteten  $\alpha$ -Glykol hydrolysieren ließ<sup>6)</sup>. Daß der Verbindung trotzdem Struktur VII zugeordnet werden muß, wurde durch deren Überführung in das Tetraketale VIII bewiesen<sup>7)</sup>.

\*) IX. Mitteil. über Cyclobutene; VIII. Mitteil.: Zitat<sup>5a)</sup>.

1) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPPEL, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 [1948].

2) S. L. FRIESS und V. BOEKELHEIDE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 4145 [1949].

3) O. H. WHEELER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4858 [1953].

4) A. C. COPE, P. T. MOORE und W. R. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5505 [1958].

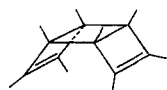
5) a) R. CRIEGEE, W. D. WIRTH, W. ENGEL und H. A. BRUNE, Chem. Ber. **96**, 2230 [1963], vorstehend; b) R. CRIEGEE, Angew. Chem. **74**, 703 [1962].

6) Chem. Ber. **90**, 417 [1957].

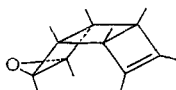
7) a) R. CRIEGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 1553 [1960];

b) G. MAIER, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1959.

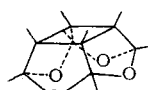
Dieser Übergang ist nämlich nur möglich, wenn bei der Bildung des Epoxyds der mittlere Vierring erhalten geblieben ist und die beiden äußeren Vierringe nach derselben Seite stehen. Die spektralen Daten der Verbindung sind eine zusätzliche Stütze für



VI \*)



VII \*\*)

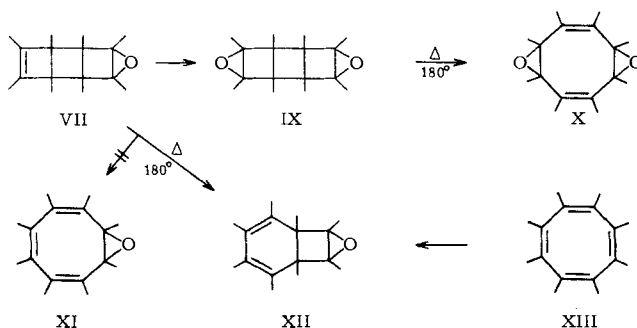


VIII

Formel VII. Das IR-Spektrum zeigt eine Doppelbandsbande bei 1675/cm, das NMR-Spektrum besitzt vier Signale gleicher Intensität bei 8.38 (Methylgruppen an der Doppelbindung), 8.79 (Methylgruppen am Epoxydring), 9.11 und 9.21  $\tau$  (Methylgruppen am mittleren Vierring).

Die NMR-Spektren gestatten eine ziemlich sichere Unterscheidung zwischen Methylgruppen an gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffatomen. Bei allen im hiesigen Institut aufgenommenen Spektren permethylierter Verbindungen zeigen Methylgruppen, welche sich an einer C=C-Doppelbindung befinden,  $\tau$ -Werte zwischen 8.25 und 8.60, solche an gesättigten Kohlenstoffatomen zwischen 8.90 und 9.30. Bei Molekülen, welche stark polare Gruppen enthalten, werden diese Bereiche nur geringfügig verschoben.

Das Epoxyd VII reagiert, wenn auch sehr langsam, mit einem zweiten Mol. Perbenzoesäure. Es entsteht ein Diepoxyd, welches auch direkt aus dem Kohlenwasserstoff VI durch Umsetzung mit zwei Moll. Persäure erhalten werden kann. Das Diepoxyd hat keine Doppelbandsbande im IR-Spektrum, und das NMR-Spektrum zeigt nur zwei scharfe Signale gleicher Intensität bei 8.55 und 9.15  $\tau$ . Darstellung und Eigenschaften sprechen also eindeutig für die Konstitution IX.



Das Diepoxyd IX ist in Anbetracht der Tatsache, daß die Verbindung fünf ortho-kondensierte kleine Ringe (drei Kohlenstoff-Vierringe und zwei Epoxydringe) enthält, thermisch überraschend stabil. Erst bei etwa 180° geht es in exothermer Reaktion in ein isomeres Epoxyd über, dem nach dem NMR-Spektrum die Konstitution X zukommen muß. Es zeigt nämlich ebenfalls nur zwei Banden im Verhältnis 1:1. Die Bande, welche vorher bei 9.15  $\tau$  gelegen war, ist nun nach 8.44  $\tau$  verschoben, während die den Methylgruppen an den Epoxydringen zuzuordnende Bande nur geringfügig von 8.55 nach 8.63  $\tau$  verlagert ist. Eine solche Veränderung ist nur verständlich, wenn

\*) Hier und im folgenden bedeuten von Ringen ausgehende Striche Methylgruppen.

\*\*) Über die Stellung des Epoxydrings (*exo* oder *endo*) kann keine Aussage gemacht werden.

bei der thermischen Isomerisierung vier identische, an gesättigten C-Atomen stehende Methylgruppen in olefinische Methylgruppen übergehen, wie es bei der Umwandlung von IX zu X der Fall ist.

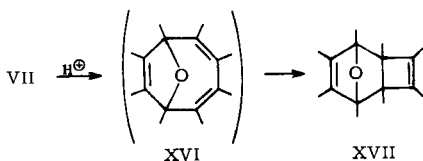
Analog dem Diepoxyd IX läßt sich auch das Monoepoxyd VII durch Erhitzen auf  $180^\circ$  isomerisieren. Entsprechend den Verhältnissen beim Diepoxyd sollte dabei das Epoxyd XI entstehen. Diese Annahme wird scheinbar zusätzlich dadurch gestützt, daß die gleiche Verbindung sich bei der Reaktion des Octamethyl-cyclooctatetraens (XIII)<sup>8)</sup> mit Perbenzoesäure bildet. Die spektralen Daten des thermisch isomerisierten Produkts zeigen aber, daß dieses nicht die erwartete Konstitution XI haben kann, sondern als das Epoxyd XII der bicyclischen Form (XIV) des Octamethyl-cyclooctatetraens aufgefaßt werden muß.



Das NMR-Spektrum zeigt vier Signale gleicher Intensität bei 8.28, 8.43, 8.49 (Methylgruppen an Doppelbindungen und am Epoxydring) und 8.91  $\tau$  (Methylgruppen an gesättigten C-Atomen). Daß sich die Epoxydgruppe nicht im Sechsring befinden kann, folgt aus dem UV-Spektrum. Dieses besitzt zwar kein ausgeprägtes Maximum, sondern zeigt nur einen starken Anstieg der Absorption zum kurzwelligen Ende (bei 250  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 2.90$ ; bei 240  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3.45$ ). Die Verbindung gleicht darin dem Bicyclus XIV<sup>5)</sup>. Ein Vergleich der Extinktionen zeigt, daß die sterische Konjugationsbehinderung noch größer ist als bei XIV. Ähnlich wie XIV besitzt die Verbindung im IR-Spektrum ein Dublett bei 1640 und 1660/cm. Alle diese Eigenschaften sprechen dafür, daß das thermisch isomerisierte Epoxyd die Konstitution XII besitzt.

Hinzu kommt, daß XII entgegen dem Diepoxyd X sehr säurelabil ist, was vielleicht damit zusammenhängt, daß in XII der Epoxydtring durch den ankondensierten Vierling besonders aktiviert ist.

Das Epoxyd VII läßt sich nicht nur thermisch, sondern auch durch Einwirkung von Säure isomerisieren. Dabei entsteht eine Verbindung  $C_{16}H_{24}O$ , die wahrscheinlich nicht mehr zu der Gruppe der valenzisomeren Epoxyde gehört, sondern Struktur XVII mit einem furanoiden Ring besitzt. Dafür sprechen folgende Befunde: Die Verbindung muß wenigstens zwei Doppelbindungen enthalten, denn sie gibt mit  $OsO_4$  ein Addukt, welches sich zu einem Diol  $C_{16}H_{26}O_3$  hydrolysieren läßt, das seinerseits wiederum ein  $OsO_4$ -Addukt liefert. Der Weg ihrer Darstellung und ihre relativ große Beständigkeit gegen Säure sprechen gegen das Vorliegen eines Epoxydtringes.



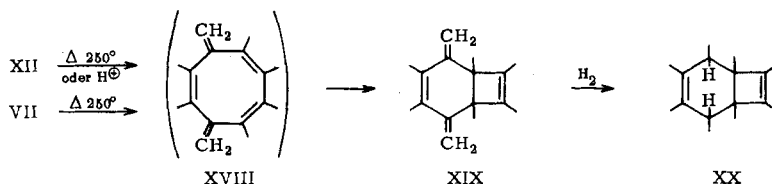
<sup>8)</sup> R. CRIGEE und G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 [1959].

Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei  $1695/\text{cm}$ , welche der disubstituierten Doppelbindung im Vierring zugeordnet werden kann. Sehr charakteristisch ist das NMR-Spektrum der Verbindung. Während bei allen bisher erwähnten Verbindungen die Methylgruppen sehr scharfe Signale geben, sind bei XVII die beiden den Methylgruppen an den zwei Doppelbindungen zuzuordnenden Banden ( $8.46$  und  $8.54 \tau$ ) in Quartette (Kopplungskonstante  $1 \text{ Hz}$ ) aufgespalten, während die zwei anderen Signale ( $8.93$  und  $8.98 \tau$ ) scharf sind. Ähnliche Besonderheiten zeigen aber auch das Endoperoxid XV und das Dienaddukt von Tetracyanäthylen an den Kohlenwasserstoff XIV<sup>5a,9)</sup>. Diese komplexe Aufspaltung ist offenbar durch die besondere Geometrie der Systeme mit einem 1.4-überbrückten Sechsring bedingt und kann deshalb als starke Stütze für Struktur XVII gelten.

Neben XVII entstehen bei der Säureisomerisierung noch ketonige Produkte. Bei der Säurebehandlung des Diepoxids IX wurde als einziges kristallines Produkt ein Keton vom Schmp.  $185^\circ$  gefunden, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Während das 1.4-Oxyd XVII nicht nur gegen Säure, sondern auch thermisch bis über  $250^\circ$  stabil ist, gilt dies für das Epoxyd XII nicht in gleichem Maße, obwohl beide Verbindungen dasselbe Kohlenstoffgerüst haben.

Wird XII oder aber das Monoepoxyd VII selbst auf  $250^\circ$  erhitzt, so wird Wasser abgespalten und es entsteht ein Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{22}$ . Sehr überraschend ist, daß der gleiche Kohlenwasserstoff auch bei der Einwirkung von verd. Säure schon in der Kälte entsteht. Die abgespaltenen Wasserstoffatome können nur aus zwei Methylgruppen stammen. Tatsächlich enthält der Kohlenwasserstoff nach dem IR- und NMR-Spektrum zwei semicyclische Methylengruppen. Diese können leicht katalytisch hydriert werden, wobei u. a. eine Tetrahydroverbindung vom Schmp.  $54^\circ$  gebildet wird<sup>10)</sup>.



Die beiden Methylengruppen können nicht unmittelbar miteinander konjugiert sein, da der Kohlenwasserstoff mit Dienophilen keine Diensynthese eingeht. Nach dem UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} = 226 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.33$  und  $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4.29$ ) enthält die Verbindung aber konjugierte Doppelbindungen. Zwischen den nach Darstellung und Eigenschaften in Frage kommenden Strukturen XVIII und XIX entscheidet das NMR-Spektrum zugunsten der letzteren. Dieses zeigt nämlich außer einem den Vinylprotonen zukommenden Dublett bei  $5.25$  und  $5.37 \tau$  und zwei den Methylgruppen an Doppelbindungen zuzuordnenden Banden bei  $8.31$  und  $8.36$  ein Signal bei  $8.90 \tau$ , das seiner Lage und Intensität nach zwei Methylgruppen an gesättigten C-Atomen zukommen muß. Eine Verbindung der Struktur XIX sollte im UV-

9) W. ENGEL, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1962.

10) Daneben entstehen bei der Hydrierung noch andere Isomere. Vergleiche dazu<sup>5b)</sup> und<sup>9)</sup>.

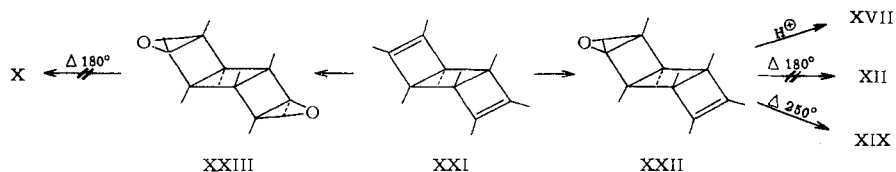
Spektrum eine Absorption bei 275–280  $m\mu$  zeigen. Die hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Bande nach 255  $m\mu$  muß, ähnlich wie beim Epoxyd XII, durch sterische Konjugationsbehinderung verursacht werden. Trotzdem muß der durch die Konjugation der beiden semicyclischen Doppelbindungen mit der endocyclischen Doppelbindung verbundene Energiegewinn so groß sein, daß er den Übergang von XII nach XIX sehr stark zu begünstigen vermag.

Die in der voranstehenden Veröffentlichung<sup>5a)</sup> beschriebene Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs XIV zu der gleichen Dimethylenverbindung spricht ebenfalls für Struktur XIX.

Unter Zugrundelegen dieser Konstitution ist es naheliegend, der Tetrahydroverbindung Formel XX zu geben. Diese stimmt auch mit den spektroskopischen Daten der Verbindung überein. Aus dem IR- und UV-Spektrum läßt sich eindeutig erkennen, daß bei der Hydrierung die beiden Methylengruppen abgesättigt wurden. Das NMR-Spektrum hat das erwartete Aussehen. (Olefinische Methylgruppen bei 8.43, H-Atome am Sechsring als Quartett bei 8.02, Methylgruppen an der Kondensationsstelle bei 9.07 und die beiden restlichen Methylgruppen als Dublett bei 9.21  $\tau$ .)

Die leichte Wasserabspaltung ist auf das Monoepoxyd XII beschränkt. Das Diepoxyd X ist unter den für die Umsetzung von XII mit Säure angegebenen Bedingungen stabil, während Erhitzen von X oder von IX auf 250° ein öliges Produkt liefert, das nach dem IR-Spektrum keine exocyclischen Methylengruppen, sondern Carbonylfunktionen enthält.

Die dem Monoepoxyd VII und dem Diepoxyd IX entsprechenden Epoxyde XXII und XXIII der *anti*-Reihe<sup>7a)</sup> sind durch Umsetzung des Kohlenwasserstoffs XXI mit Monoperphthalsäure ebenfalls leicht darzustellen<sup>11)</sup>. Diese sind aber bei 180° völlig stabil. Für die thermische Isomerisierung von VII und IX ist demnach die zusätzliche Spannung verantwortlich, welche durch die *cis*-Stellung der beiden äußeren Vierringe hervorgerufen wird. Beim Erhitzen auf 250° und bei der Isomerisierung mit Säure gibt das Epoxyd XXII der *anti*-Reihe dieselben Produkte wie das Epoxyd VII<sup>11)</sup>.



Das bedeutet aber, daß bei der Isomerisierung der Monoepoxyde VII und XXII zum 1.4-Oxyd XVII bzw. bei der Wasserabspaltung zur Dimethylenverbindung XIX zunächst die offenen Achtring-Derivate XVI und XVIII entstehen müssen, die dann sekundär in die Bicyclen XVII und XIX übergehen.

Der Einfluß der Methylgruppen in den hier behandelten permethylierten Systemen ist deutlich zu erkennen. Während beim Epoxyd des unsubstituierten Cyclooctatetraens der Kohlenstoffachtring beibehalten wird, ist das beim permethylierten Cyclooctatetraen nur im Diepoxyd X der Fall, bei welchem ein Übergang in das

<sup>11)</sup> Die Versuche in der *anti*-Reihe wurden von H. G. FISCHER (Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1962) durchgeführt und auf Wunsch von Herrn Prof. Dr. R. CRIEGEE in dieser Arbeit veröffentlicht.

Sechs-Vierring-System nicht möglich ist. Wenn diese Möglichkeit besteht, wird immer das bicyclische Ringsystem bevorzugt, wie z. B. in den Verbindungen XII, XVII und XIX. Daneben sind die Epoxyde VII und IX, welche das tricyclische Ringsystem enthalten, überraschend stabil und gehen erst bei 180° oder in der Kälte unter dem Einfluß von Säure in die weniger gespannten Isomeren über. Die tricyclischen Epoxyde XXII und XXIII sind thermisch noch stabiler als VII und IX und verändern sich erst oberhalb 200°.

Herrn Prof. Dr. R. CRIGEE bin ich für sein Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H.-A. BRUNE danke ich vielmals für die Aufnahme der NMR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Epoxyd des Octamethyl-syn-tricyclo-[4.2.0.0<sup>2.5</sup>]-octadiens-(3.7) (VII)*: Zur Darstellung des l. c. 6,7a) beschriebenen Epoxyds wurden 5.0 g *Kohlenwasserstoff VI* mit einer benzolischen Lösung der berechneten Menge *Perbenzoesäure* bei 0° versetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Lösung mehrmals mit verd. Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand war praktisch reines *Epoxyd*. Rohausb. 5.3 g (quant.). Farblose Blättchen oder derbe Nadeln (aus Pentan). Schmp. 180°.

*Diepoxyd des Octamethyl-syn-tricyclo-[4.2.0.0<sup>2.5</sup>]-octadiens-(3.7) (IX)*: 2.3 g *Kohlenwasserstoff VI* wurden nach derselben Vorschrift mit 2.2 Moll. *Perbenzoesäure* umgesetzt. Die Reaktion war bei Raumtemperatur erst nach drei Wochen beendet. Ausb. 2.2 g (94% d. Th.). Farblose Nadeln (aus Pentan). Schmp. 182°.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 O 12.89 Gef. C 77.21 H 9.88 O 13.1

Das Diepoxyd konnte in der gleichen Ausbeute durch Umsetzung des Monoepoxyds VII mit einem zweiten Mol. Persäure unter den angegebenen Bedingungen erhalten werden. Das Diepoxyd IX reagiert nicht mit Tetranitromethan, während das Monoepoxyd VII damit eine gelbe Färbung gibt.

*Diepoxyd des Octamethyl-cyclooctatetraens (X)*: 296 mg IX wurden in eine Ampulle eingeschmolzen und erhitzt. Bei 180° siedete die Substanz plötzlich auf. Die erhaltene Schmelze verfestigte sich beim Abkühlen zu einer Substanz, die sich deutlich vom eingesetzten Epoxyd IX unterschied. Farblose Kristalle (aus Pentan). Schmp. 146°. Ausb. 272 mg (92% d. Th.).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 O 12.89 Gef. C 77.04 H 9.78 O 13.0

Tetranitromethan gibt eine goldgelbe Farbe.

*Epoxyd des Octamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octatriens-(2.4.7) (XII)*

a) *Aus dem Epoxyd VII*: 2.9 g *Epoxyd VII* wurden analog zum Diepoxyd IX, durch Erhitzen auf 180° isomerisiert. Farblose Nadeln (aus Pentan). Schmp. 133°. Ausb. 2.6 g (91% d. Th.).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 O 6.89 Gef. C 82.67 H 10.45 O 6.8

b) *Aus Octamethyl-cyclooctatetraen*: 116 mg XIII<sup>8)</sup> in 20 ccm Benzol wurden mit der berechneten Menge benzolischer *Perbenzoesäure* versetzt. Nach einem Tag wurde in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet. Farblose Kristalle. Schmp. 133°. Ausb. 120 mg (96% d. Th.). Mit Tetranitromethan rotbraune Färbung. Die Identifizierung mit dem nach a) gewonnenen Produkt erfolgte durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

*2.5-Endoxyd des Octamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octatriens-(2.4.7) (XVII)*: 6.8 g *Epoxyd VII* wurden in 200 ccm Aceton gelöst. Dann wurden 10 ccm 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt. Nach 10 Stdn. wurde die Lösung mit 1 l Wasser verdünnt. Anschließend wurde mehrere Male mit Pentan

ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanextrakte wurden mit Hydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen, getrocknet und dann i. Vak. auf 30 ccm eingengt. Beim Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  fiel ein großer Teil des Isomerisierungsprodukts aus. Aus dem Filtrat konnte weitere Substanz gewonnen werden. Farblose Kristalle (aus Pentan oder Methanol). Schmp.  $72^{\circ}$ . Ausb. 3.4 g (50% d. Th.).

$C_{16}H_{24}O$  (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 O 6.89 Gef. C 82.63 H 10.66 O 6.8

Für die Darstellung des  $OsO_4$ -2 Pyridin-Addukts von XVII wurden 345 mg XVII in absol. Äther mit einer äther. Lösung der berechneten Mengen  $OsO_4$  und Pyridin versetzt. Nach einem Tag war das Addukt als brauner Niederschlag ausgefallen. Ausb. 960 mg (quant.).

Das Addukt wurde in 20 ccm Methylenchlorid gelöst und zwei Tage mit einer Lösung von 1 g Mannit und 0.3 g Kaliumhydroxyd geschüttelt. Anschließend wurde mit Methylenchlorid kontinuierlich extrahiert. Nach Trocknen und Eindampfen der hellbraunen Methylenchloridlösung verblieb ein dunkelgelber Rückstand. Dieser wurde sublimiert ( $100^{\circ}$ , 0.5 Torr) und der am Kühlfinger abgeschiedene Belag aus Pentan umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp.  $128^{\circ}$ . Ausb. 325 mg (85% d. Th.).

$C_{16}H_{26}O_3$  (266.4) Ber. C 72.14 H 9.84 O 18.02 Gef. C 72.16 H 9.76 O 18.3

Das IR-Spektrum zeigte eine starke OH-Bande.

104 mg dieser Verbindung wurden nochmals mit  $OsO_4$  und Pyridin umgesetzt. Nach vier Wochen hatten sich 305 mg (85% d. Th.) Addukt als dunkelgrauer Niederschlag abgeschieden.

*2,5-Dimethylen-1,3,4,6,7,8-hexamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(3,7) (XIX)*

a) Durch thermische Wasserabspaltung aus XII oder VII: 6.7 g Epoxyd XII wurden in einem Bombenrohr 2 Stdn. auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Es wurden ein gelbes Öl und eine damit nicht mischbare farblose Flüssigkeit gebildet. Diese erwies sich als Wasser. Das Gemisch wurde mit Pentan versetzt, die Pentanlösung vom Wasser abgetrennt, das Pentan i. Vak. abgezogen und das zurückgebliebene gelbe Öl in Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen fiel die Dimethylenverbindung kristallin aus. Farblose, eisblumenartige Muster bildende Kristalle (aus Methanol). Schmp.  $55^{\circ}$ . Ausb. 2.6 g (42% d. Th.).

$C_{16}H_{22}$  (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 89.34 H 10.36

XIX entstand in derselben Ausbeute, wenn anstatt XII direkt das tricyclische Epoxyd VII in der gleichen Weise auf  $250^{\circ}$  erhitzt wurde.

b) Durch säurekatalysierte Wasserabspaltung aus XII: 5.2 g XII wurden in 200 ccm Aceton mit 10 ccm 2n  $H_2SO_4$  versetzt. Nach 10 Stdn. wurde in 2 l Wasser gegossen, worauf sich nach einiger Zeit der größte Teil der Dimethylenverbindung als Kristallkruste auf der Wasseroberfläche abschied. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Ausschütteln des Filtrats mit Pentan lieferte wenig zusätzliche Substanz. Schmp.  $55^{\circ}$ . Ausb. 4.2 g (87% d. Th.). Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität der nach a) oder b) dargestellten Verbindung.

Die Hydrierung von XIX zu der Tetrahydroverbindung XX vom Schmp.  $54^{\circ}$  ist in der voranstehenden Veröffentlichung schon beschrieben.

Epoxyd des Octamethyl-anti-tricyclo-[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]-octadiens-(3,7) (XXII): 5.0 g Kohlenwasserstoff XXI<sup>7a</sup>) wurden in Äther gelöst und mit einem geringen Unterschuß an Monoperphthalsäure bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion verlief in wenigen Minuten unter leichter Erwärmung. Nach dem Erkalten und Abscheiden der Phthalsäure wurde die äther. Lösung mit Hydrogencarbonatlösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers i. Vak. blieb nahezu reines Epoxyd XXII zurück. Farblose, derbe Kristalle (aus Pentan). Schmp.  $103^{\circ}$ . Ausb. 4.8 g (98%, bez. auf Persäure).

$C_{16}H_{24}O$  (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 O 6.89 Gef. C 82.33 H 10.59 O 7.2

*Diepoxyd des anti-Octamethyl-tricyclo-[4.2.0.0<sup>2.5</sup>]-octadiens-(2.6) (XXIII):* 5.0 g *XXI* wurden nach der gleichen Methode wie bei der Darstellung von *XXII* mit etwas mehr als zwei Moll. *Monoperphthalsäure* behandelt. Farblose Nadeln (aus Pentan). Schmp. 146°. Ausb. 5.5 g (97% d. Th.).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 O 12.89 Gef. C 77.21 H 9.88 O 13.1

Trotz des gleichen Schmelzpunkts ist *XXIII* auf Grund des ganz anderen IR-Spektrums von *X* verschieden.

*2.5-Endoxyd des Octamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octatriens-(2.4.7) (XVII):* Aus dem *Monoepoxyd XXII*: 1.0 g *XXII* wurden in 50 ccm Aceton gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte nach der bei der Säureisomerisierung von *VII* angegebenen Vorschrift. Schmp. 72°. Ausb. 490 mg (49% d. Th.).

Die Verbindung war nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem aus *VII* erhaltenen Produkt.

*2.5-Dimethylen-1.3.4.6.7.8-hexamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(3.7) (XIX):* Aus dem *Epoxyd XXII*: 500 mg *XII* wurden, analog zu *VII* und *XII*, auf 250° erhitzt. Es wurden 490 mg (49% d. Th.) der *Dimethylenverbindung XIX* isoliert. Schmp. 55°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität mit der aus *VII* oder *XII* dargestellten Verbindung.