

RUDOLF CRIGEE, JOHANNES DEKKER und HANS ALBERT BRUNE

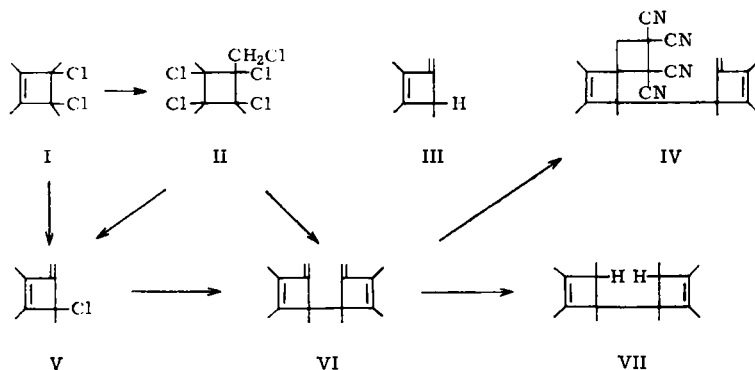
Über Derivate des *syn*- und *anti*-Tricyclo[5.2.0.0^{2.5}]nonans*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 10. April 1963)

Ein Chlordien der Cyclobutanreihe läßt sich leicht in ein bicyclisches Tetraen (VI) verwandeln, das mit nucleophilen Reagenzien Ringschluß zu Tricyclononan-derivaten erleidet. Die hierbei erhaltenen *syn*-Verbindungen lassen sich zum Teil in die stabileren *anti*-Verbindungen umlagern.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde die aus dem „SMIRNOW-SAMKOW-Dichlorid“ (I) leicht zugängliche Pentachlorverbindung C₈H₁₁Cl₅ (II) beschrieben. Behandelt man diese mit überschüssigem Lithiumamalgam in Äther, so entsteht unter völliger Enthalo-genierung ein Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₂²⁾. Bei dieser Reaktion ist das Chlordien V Zwischenprodukt, denn es entsteht aus II unter ähnlichen Bedingungen¹⁾ und läßt sich mit Lithiumamalgam in guter Ausbeute in den neuen Kohlenwasserstoff überführen, offenbar in einer Art Wurtzscher Reaktion. Die hiermit in Einklang stehende Konstitution VI wird durch physikalische und chemische Argumente erhärtet.



Der Kohlenwasserstoff VI besitzt zwei gleiche asymmetrische C-Atome und muß daher in einer *meso*- und einer *racem*-Form existieren. Die zunächst erhaltene Substanz schmilzt bei 8–10° und muß ein Gemisch beider Formen sein. Die reine, hochschmelzende (wahrscheinlich *meso*-) Form (Schmp. 34°) kann leicht erhalten werden. Im IR-Spektrum zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zum Rohprodukt, so daß die zweite (in geringerer Konzen-

*) XI. Mitteil. über Cyclobutene; X. Mitteil.: siehe l.c.¹⁾

¹⁾ R. CRIGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. 96, 2362 [1963], vorstehend.

²⁾ Der Kohlenwasserstoff wurde bereits vor mehreren Jahren von A. MOSCHEL entdeckt (Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1958), aber noch nicht in seiner Konstitution erkannt.

tration vorliegende) Komponente sicher strukturgleich, wenn auch sterisch verschieden ist. Die weiteren Umsetzungen wurden meist mit dem Rohprodukt durchgeführt.

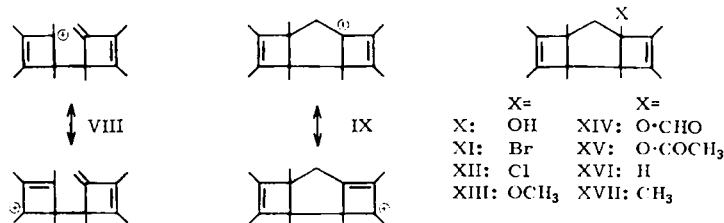
Bei VI sind im relativ linienarmen IR-Spektrum Banden für die disubstituierte Doppelbindung im Vierring³⁾ bei 1690/cm sowie für die C=CH₂-Gruppen (850 und 3100/cm) vorhanden. Daß cyclische und semicyclische Doppelbindungen zueinander konjugiert liegen, folgt aus dem Absorptionsmaximum bei 233 m μ ($\log \epsilon$ 4.40). Das monocyclische Dien III (sozusagen ein halbiertes Kohlenwasserstoff VI) zeigt λ_{\max} 232 m μ ($\log \epsilon$ 4.10)¹⁾.

Auch das NMR-Spektrum bestätigt die Formel VI. Es zeigt ein Signal bei 8.84 (paraffinische Methylgruppen), zwei gleich große bei 8.43 und 8.28 (je 2 Methylgruppen an den Doppelbindungen) sowie zwei gleiche Signale bei 5.77 und 5.67 τ (für die 4 Protonen der beiden Methylengruppen). Die Intensitäten entsprechen dem Verhältnis 6 : 6 : 6 : 4.

VI nimmt bei der katalytischen Hydrierung unter Absättigung der Methylen-doppelbindungen 2 Moll. Wasserstoff auf. In der entstandenen Tetrahydroverbindung VII liegen die verbliebenen, schwer hydrierbaren Doppelbindungen nach dem IR-Spektrum in den Vierringen. VII ist wegen des Vorliegens zweier tertiärer Allyl-wasserstoffatome im Gegensatz zu VI leicht autoxydabel. Tetracyanäthylen greift bei VI (wie bei III¹⁾) die semicyclischen Doppelbindungen unter 1.2—1.2-Addition an. Mit einem Mol. entsteht das kristallisierte Addukt IV, mit zwei Moll. ein amorphes Di-Addukt, in dessen IR-Spektrum keine Methylenbande sichtbar ist.

Das hervorstechendste Merkmal von VI ist aber seine große Reaktionsbereitschaft zur Addition nucleophiler Agentien. Unter erstaunlich milden Bedingungen lassen sich Wasser, Methanol, Ameisensäure, Essigsäure und die Halogenwasserstoffsäuren anlagern. Gibt man z. B. VI zu einer $m/1000$ methanol. H₂SO₄, so erfolgt bei Raumtemperatur Addition, deren Halbwertszeit mit etwa 15 Min. noch geringer ist als bei der entsprechenden Reaktion mit dem Dien III¹⁾.

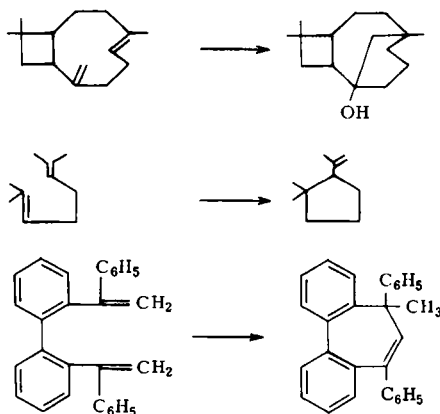
Bei diesen Reaktionen wird jeweils *ein* Mol. des nucleophilen Partners addiert; trotzdem verschwinden *beide* semicyclischen Doppelbindungen. Es muß daher ein Ringschluß erfolgt sein. Vermutlich addiert sich zunächst ein Proton an eine semicyclische Doppelbindung von VI unter Bildung des mesomeriestabilisierten Carboniumions VIII. Durch Anlagerung des elektrophilen C-Atoms in VIII an die zweite semicyclische Doppelbindung entsteht das tricyclische Carboniumion IX, das schließlich durch Aufnahme des nucleophilen Reagenzes die Reaktionsprodukte X—XV liefert.



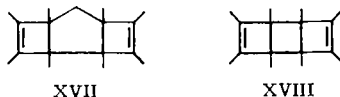
³⁾ R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957].

Die Carboniumionen VIII und IX müssen mindestens die gleiche Bildungstendenz haben, wie das in der vorangehenden Mitteilung beschriebene monocyclische Carboniumion¹⁾.

Ähnliche Ringschlüsse von 1.5-, 1.6- oder 1.7-Dienen sind natürlich zahlreich bekannt, treten aber durchweg erst unter schärferen Bedingungen ein. Es sei nur auf die Hydratisierung von α -Caryophyllen⁴⁾, auf die Bildung eines Cyclopentanderivats aus 2.7-Dimethyloctadien-(2.6)⁵⁾ oder auf den Ringschluß beim *o,o'*-Distyryl-biphenyl⁶⁾ hingewiesen.



Das aus VI und Bromwasserstoff entstehende tricyclische Bromid XI konnte mit Lithiumalanat in den Kohlenwasserstoff XVI übergeführt werden, der wiederum wegen des tertiären, allylständigen H-Atoms zur Autoxydation neigt. Mit Methylmagnesiumjodid entsteht aus XI die Octamethylverbindung $C_{17}H_{26}$ (XVII). Diese ist von besonderem Interesse, weil sie ringhomolog zu dem sogen. „Louis’schen Kohlenwasserstoff“³⁾ (XVIII) ist. Tatsächlich besteht auch in den IR- und NMR-Spektren große Ähnlichkeit.



Es wurde früher gezeigt⁷⁾, daß das System XVIII in einer *syn*- und einer *anti*-Form auftritt. Dasselbe sollte für die Verbindungen X–XVII zutreffen. Tatsächlich war es möglich, zu diesen eine Reihe stereoisomerer Verbindungen herzustellen. So läßt sich der Alkohol X durch Behandlung mit Phosphorsäure, das Chlorid XII mit Quecksilberchlorid in Nitromethan isomerisieren. Der isomere Alkohol Xb⁸⁾ gibt mit HBr das isomere Bromid XIb und aus dem Chlorid XIIb entsteht die isomere Octamethylverbindung XVIIb.

4) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **271**, 288 [1892].

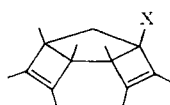
5) P. G. STEVENS und S. C. SPALDING, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1687 [1949].

6) G. WITTIG und W. STILZ, Liebigs Ann. Chem. **598**, 93 [1956].

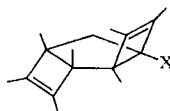
7) R. CRIGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 1553 [1960].

8) Die Indices a und b drücken hier und im folgenden die Zugehörigkeit zur *syn*- bzw. *anti*-Reihe aus.

Die Vertreter der Reihe b sind denen der Reihe a sehr ähnlich. Sie schmelzen zwar erheblich tiefer, haben aber sehr ähnliche IR- und NMR-Spektren. Die Unterschiede sind nicht wesentlich größer als bei den *syn*- und *anti*-Kohlenwasserstoffen XVIII, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß auch hier eine *syn-anti*-Isomerie entsprechend folgenden Formeln vorliegt:



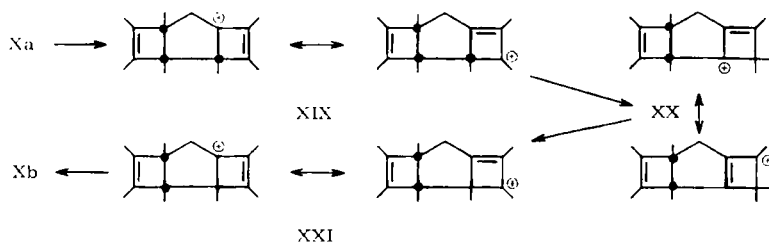
Reihe a



Reihe b

Mehrere Gründe sprechen für die Zuteilung der *syn*-Konfiguration zu der zuerst besprochenen Reihe Xa—XVIIa. So ist erstens die Darstellung von Xa oder XIa aus der *meso*-Form von VI nur zu verstehen, wenn beide *syn*-konfiguriert sind. Zweitens ist die Umlagerung von Xa und XIIa in Xb und XIIb nicht umkehrbar; die Verbindungen der b-Reihe müssen also thermodynamisch stabiler sein. Daß die *anti*-Verbindungen stabiler sein sollten als die *syn*-Verbindungen, darf man aus der größeren Zentrosymmetrie postulieren, die die erstere besitzen; außerdem wird die stärkere sterische Behinderung der in den Zeichnungen vorderen Methylgruppen in den *syn*-Isomeren die entsprechenden *anti*-Verbindungen begünstigen. Schließlich zeigt das NMR-Spektrum, daß der Kohlenwasserstoff XVIIa in der Methylengruppe zwei stark verschiedene Protonen besitzt (siehe Versuchsteil). Das ist aber nur mit der *syn*-Konfiguration zu vereinbaren, bei der ein Proton räumlich den beiden Doppelbindungen nahe steht, das andere nur die gesättigten Methylgruppen als Nachbarn hat.

Die nach den Solventien und Katalysatoren zweifellos ionisch verlaufenden Umlagerungen bereiten einer Erklärung insofern Schwierigkeiten, als das Umklappen eines Ringes eine Konfigurationsumkehr auch an dem scheinbar nicht berührten quartären C-Atom erfordert. Folgende Deutung bietet eine plausible Möglichkeit⁹⁾:



Danach unterliegt das *syn*-Ion XIX einer NAMETKINSchen Umlagerung zum Ion XX, in dem die beiden in den Formeln rechten Ringe in einer Ebene liegen. Durch erneute Methylwanderung wird das System von XIX wieder hergestellt, aber nunmehr in der stabileren *anti*-Konfiguration XXI.

Eine Valenzisomerisierung zu einem 4-Ring-7-Ring-System müßte, falls sie reversibel wäre, ebenfalls zum Umklappen des „rechten“ Vierrings führen; doch erscheint

⁹⁾ Sie entstammt einer Diskussion mit Herrn Prof. W. VON E. DOERING.

eine solche Reversibilität aus Spannungsgründen wenig wahrscheinlich. Die Möglichkeit von Valenzisomerisierungen an dem tricyclischen Ringsystem wird gegenwärtig untersucht.

Wir danken der ALEXANDER-VON-HUMBOLDT-STIFTUNG, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der SÜDAFRIKANISCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (W.N.N.R.) für die Gewährung von Stipendien an den einen von uns (J. D.). Das verwendete NMR-Gerät wurde dankenswerterweise von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zur Verfügung gestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-[2.3.4-trimethyl-1-methylen-cyclobuten-(2)-yl-(4)] (VI)

1. Aus dem Pentachlorid II: 10.00 g II in 250 ccm absol. Äther wurden 6 Stdn. mit 400 g 0.75-proz. Lithiumamalgam geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde der Äther entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp._{0.01–0.02} 32–36°. Ausb. 2.10 g (55% d. Th.); n_D^{20} 1.5088, Schmp. 8–10°. Durch sorgfältige Fraktionierung i. Hochvak. kann man eine Fraktion vom Schmp. 12–18° gewinnen, die beim Umkristallisieren aus Äther unter Abkühlen auf –70° und anschließendem Sublimieren die reine, bei 34° schmelzende *meso*-Form ergibt. Im IR-Spektrum (Hauptbanden bei 850, 1380, 1445, 1630, 1690 und 3100/cm) stimmen rohes und gereinigtes Produkt völlig überein.

C₁₆H₂₂ (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 89.62 H 10.43

2. Aus dem Chlordien V: 2.00 g V in 75 ccm absol. Äther wurden 96 Stdn. mit 15 g 0.75-proz. Lithiumamalgam geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 1.33 g eines farblosen Öls, das bei der Vakuumdestillation neben einem Vorlauf (wiedergewonnenes V) und einer Zwischenfraktion 0.57 g VI lieferte, nach Schmp., IR-Spektrum und Reaktionsverlauf mit HBr (s. u.) identisch mit dem nach 1. hergestellten Produkt.

Bis-[1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(2)-yl-(1)] (VII): Aus 2.00 g VI wurden bei der Hydrierung in Essigester bei Gegenwart von 1.0 g 5-proz. Palladium auf Tierkohle unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff 1.75 g (86%) VII vom Sdp._{0.5} 62° gewonnen.

C₁₆H₂₆ (218.4) Ber. C 88.00 H 12.00 Gef. C 87.73 H 12.15

Im IR-Spektrum sind die für die =CH₂-Gruppe charakteristischen Banden bei 850, 1630 und 3100/cm verschwunden, während die Bande der disubstituierten Cyclobutendoppelbindung bei 1690/cm noch vorliegt. VII oxydiert sich an der Luft sehr leicht, ist aber unter Stickstoff unbegrenzt haltbar.

Tetracyanäthylen-Addukt IV: 0.428 g (2 mMol) VI in 5 ccm Benzol wurden mit 0.128 g (1 mMol) Tetracyanäthylen in 10 ccm Benzol vermischt. Nach 2stdg. Reaktion bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. beseitigt und das im Rückstand befindliche überschüss. VI mit Pentan entfernt. Fast farblose Nadeln (aus Eisessig/Wasser oder Äther/Hexan). Zers.-P. um 105°.

C₂₂H₂₂N₄ (342.4) Ber. C 77.16 H 6.48 N 16.36 Gef. C 77.43 H 6.61 N 16.19

Das IR-Spektrum enthält die charakteristischen Banden bei 860, 1630 und 3100/cm (=CH₂-Gruppe) bzw. 1690/cm.

Bei der Behandlung mit einem zweiten Mol. Tetracyanäthylen entstand eine amorphe Verbindung, die nicht gereinigt werden konnte, aber im IR-Spektrum keine Methylenbanden mehr zeigte.

1.2.3.4.7.8.9-Heptamethyl-syn-tricyclo[5.2.0.0^{2,5}]nonadien-(3.8)-ol-(5) (Xa)¹⁰⁾

1. Unter kräftigem Rühren wurden 2.00 g *VI* bei -5° mit 2 ccm 85-proz. *Phosphorsäure* vermischt und innerhalb von 15 Min. auf 20° erwärmt. Über der rot gewordenen Säure erstarrte die obere Schicht. Man gab sofort Wasser hinzu, saugte ab und wusch mit Wasser gut nach. Nach dem Trocknen wurden die 1.90 g Rohprodukt (87% d. Th.) viermal aus Ligroin ($100-120^{\circ}$) umkristallisiert und einmal i. Vak. sublimiert. Dicke Nadeln, Schmp. 125° .

$C_{16}H_{24}O$ (232.4) Ber. C 82.72 H 10.42 O 6.88

Gef. C 82.53 H 10.59 O 6.9 Mol.-Gew. 226 (RAST)

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 1008, 1050, 1375, 1445, 1465, 1690, 3450 und 3590/cm. Die in *VI* vorhandenen Methylenbanden sind vollständig verschwunden.

NMR-Spektrum (in ca. 10-proz. CCl_4 -Lösung): Signale bei 9.06 (paraffinische Methylgruppen- + Methylenprotonen) 8.55 und 8.60 (Methylgruppen an den Doppelbindungen) und 8.77 τ (OH) im Verhältnis 10.3 : 12.8 : 0.9; ber. 11 : 12 : 1.

2. Ebenso gaben 2.00 g *VI* bei Behandlung mit 5 ccm 40-proz. *Schwefelsäure* 1.88 g rohes *Xa*. Der Schmp. lag hier schon nach einmaligem Umkristallisieren und Sublimieren bei 125° .

3. Zu 2.22 g *VI* in 30 ccm siedendem Aceton ließ man in 30 Min. 3 ccm *Wasser* zutropfen und kochte eine weitere Stde. Die Aufarbeitung ergab 2.30 g (96%) Nadeln vom Rohschmp. $90-100^{\circ}$. Das IR-Spektrum war mit denen der auf den beiden ersten Wegen hergestellten Verbindungen identisch.

Bromid XIa

1. 0.50 g *VI* wurden bei -5° mit 5 ccm *HBr* in Eisessig (d 1.35) zusammengegeben, wobei die Temperatur auf $+20^{\circ}$ stieg. Nach 15 Min. wurde die obere Schicht fest. Nach dem Absaugen wurde in Petroläther aufgenommen, mit Wasser geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Man erhielt 0.61 g (88%) feine Nadeln vom Schmp. $127-128^{\circ}$ (aus Ligroin, dann Sublimation bei 15 Torr und 90° Badtemperatur). Beim Schmelzen erfolgt geringe Zersetzung.

$C_{16}H_{23}Br$ (295.3) Ber. C 65.09 H 7.86 Br 27.05 Gef. C 65.06 H 7.80 Br 27.20

Das Bromid reagiert momentan mit einer äthanol. $AgNO_3$ -Lösung.

2. Zu 1.00 g *VI* in 3 ccm Eisessig ließ man bei Raumtemperatur 0.7 ccm 48-proz. wäbr. *Bromwasserstoffsäure* zutropfen. Aus der roten Lösung, die sich auf 45° erwärmte, schieden sich 1.15 g *XIa* farblos ab. Identisch mit dem nach 1. dargestellten Produkt.

3. 0.40 g des *Alkohols Xa* in 10 ccm Petroläther wurden 10 Min. mit 10 ccm 48-proz. wäbr. *Bromwasserstoffsäure* geschüttelt. Die Petrolätherschicht ergab bei der Aufarbeitung 0.48 g (94%) *XIa*, identifiziert durch das IR-Spektrum.

Reaktion von XIa mit Pyridin: 0.52 g *XIa* wurden in 2 ccm Pyridin gelöst. Nach wenigen Sekunden kristallisierte das Pyridiniumsalz aus (0.46 g = 70% d. Th.). Man erhält aus Wasser schöne Rhomben; dabei darf die Temperatur 60° nicht übersteigen.

$C_{21}H_{28}N]Br$ (374.3) Ber. N 3.74 Gef. N 3.57

Bei etwa 70° hydrolysiert das Salz rasch unter Bildung des Alkohols *Xa* vom Schmp. $126-127^{\circ}$ in 88-proz. Ausb.

Chlorid XIIa: 0.275 g *Xa* in 15 ccm Pentan wurden 10 Min. mit konz. *Salzsäure* geschüttelt. Die Aufarbeitung ergab 0.294 g (90%) rohes *XIIa*. Mehrfaches Umkristallisieren aus Ligroin und Sublimieren (15 Torr, Bad 80°) gab feine, verzweigte Nadeln vom Schmp. 126° .

$C_{16}H_{23}Cl$ (250.8) Ber. C 76.62 H 9.24 Cl 14.14 Gef. C 76.4 H 9.5 Cl 13.7

¹⁰⁾ Nomenklatur und Bezifferung: The Ring Index, 2. Aufl., S. 276, Nr. 2128, J. Amer. chem. Soc. 1960.

Das Chlorid ist im Gegensatz zum Bromid XIa beim Aufbewahren an der Laboratoriumsluft lange Zeit haltbar.

Methyläther XIIIa

1. Aus dem Kohlenwasserstoff VI: 0.50 g VI wurden mit 1 ccm absol. Methanol vermischt und mit einer Spur konz. Salzsäure versetzt. Unter Gelbfärbung setzte eine exotherme Reaktion ein, die nach 10 Min. beendet war. Die nach dem Entfernen des Solvens verbleibende wachsartige Masse (0.56 g) wurde sublimiert (15 Torr, Bad 55°) und das Sublimat aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 71°.

$C_{17}H_{26}O$ (246.4) Ber. C 82.89 H 10.63 O 6.49 Gef. C 82.35 H 10.89 O 6.7

Im IR-Spektrum ist eine starke Ätherbande bei 1070/cm vorhanden.

2. Aus dem Alkohol Xa: 0.156 g Xa in 10 ccm Methanol mit 0.2 ccm konz. Schwefelsäure gekocht, ergaben 0.162 g (98%) XIIIa, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum.

3. Aus dem Bromid XIa: Beim kurzen Aufkochen von XIa mit der äquiv. Menge Natrium-methylat in Methanol entstand fast quantitativ XIIIa, das nach einmaliger Sublimation das IR-Spektrum des reinen Methyläthers zeigte.

XIIIa ist an der Laboratoriumsluft nicht sehr beständig, sondern verwandelt sich in einigen Wochen in ein Gemisch des Alkohols Xa mit einem Peroxyd unbekannter Konstitution. Die Hydrolyse zum Alkohol Xa wird zweckmäßig durch Kochen in wäßr. Aceton in Anwesenheit einer Spur konz. Schwefelsäure durchgeführt. Dabei kann Xa in 94-proz. Ausb. gewonnen werden.

Formiat XIVa: Beim Verrühren von 0.22 g des Alkohols Xa bei 20° mit 0.5 ccm Ameisensäure bildet sich in 1 Min. ein Kristallbrei von XIVa. Rhombische Platten (aus Ligroin), Schmp. 91°. Ausb. 0.23 g (über 90%).

$C_{17}H_{24}O_2$ (260.4) Ber. C 78.42 H 9.29 O 12.29 Gef. C 77.93 H 9.49 O 12.4

Das IR-Spektrum enthält eine starke C=O-Schwingungsbande bei 1725/cm und eine starke, aufgespaltene C—O-Valenzschwingungsbande 1175 bzw. 1190/cm.

Acetat XVa: Dieses wurde beim Behandeln des Alkohols Xa mit Acetanhydrid bei 80° nur als Flüssigkeit vom Sdp._{0.001} 47°, n_D^{20} 1.4838, gewonnen.

$C_{18}H_{26}O_2$ (274.4) Ber. C 78.79 H 9.55 O 11.66 Gef. C 78.55 H 9.57 O 11.2

XVa hydrolysiert an der feuchten Luft in einigen Tagen zu Kristallen von Xa. 48-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig verwandelt XVa in das Bromid XIa. Beide wurden durch ihr IR-Spektrum identifiziert.

1.2.3.4.7.8.9-Heptamethyl-syn-tricyclo[5.2.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8) (XVIa): 4.0 g des Bromids XIa wurden mit 2.0 g Lithiumalanat in 100 ccm Äther 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach vorsichtiger Zersetzung mit Wasser wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Der Äther hinterließ beim Verdampfen ein Öl, das allmählich zu einem Brei von Nadeln erstarrte. Schmp. (aus Methanol, dann Sublimation i. Vak.) 73–74°.

$C_{16}H_{24}$ (216.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.65 H 11.03

Das bandenarme IR-Spektrum zeigt noch die Cyclobutenbande bei 1690/cm. Der Kohlenwasserstoff ist wegen seiner großen Autoxydierbarkeit nur unter Stickstoff haltbar.

1.2.3.4.5.7.8.9-Octamethyl-syn-tricyclo[5.2.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8) (XVIIa)¹¹⁾: 3.0 g des Bromids XIa ließ man bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 5 g Methylmagnesiumjodid

¹¹⁾ Interne Laborbezeichnung: „R-Homo-Louis“.

in 100 ccm Äther reagieren. Nach 10 Min. wurde das überschüss. Reagenz mit Wasser zer-
setzt. Die gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinterließ 2.30 g (98%) farblose Kri-
stalle. Aus Methanol tannenbaumartige Kristalle vom Schmp. 120°, die bei 15 Torr und 50°
leicht zu einer campherartigen Masse sublimieren.

C₁₇H₂₆ (230.4) Ber. C 88.63 H 11.37 Gef. C 87.91 H 11.23

Das bandenarme IR-Spektrum ähnelt sehr dem des Kohlenwasserstoffs XVIa sowie dem
des niederen Homologen C₁₆H₂₄³⁾ (XVIIIa). Die Hauptbanden liegen bei 1080, 1380, 1450,
1690, 2850 und 2900/cm. Im NMR-Spektrum findet man die Signale für die paarweise
gleichen paraffinischen Methylgruppen bei 9.10 und 9.04 τ , das Signal für die vier an den
Doppelbindungen gelegenen Methylgruppen bei 8.58 τ . Die beiden untereinander verschie-
denen Protonen der CH₂-Gruppe bilden zwei Dubletts ($J = 14$ Hz) bei 9.46 bzw. 8.39 τ .
Der Wert für das eine Proton (9.46 τ) liegt unerwartet hoch. Es muß sich dabei wohl um das-
jenige Proton handeln, das in *cis*-Stellung zu den beiden ungesättigten Ringen liegt. Die
Intensitäten der Signale verhalten sich wie 12.3 : 12.0 : 1.02 : 1.02 (ber. 12 : 12 : 1 : 1).

1.2.3.4.7.8.9-Heptamethyl-anti-tricyclo[5.2.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8)-ol-(5) (Xb)

1. 5.0 g des Kohlenwasserstoffs VI wurden bei 0° mit 10 ccm 85-proz. Phosphorsäure ver-
rührt. Unter Temperaturanstieg trat Rotfärbung ein und die obere Schicht verfestigte sich
nach 15 Min. Nach weiteren 10 Min. wurde die feste Schicht wieder breiartig. Nach ins-
gesamt 45 Min. wurde mit Wasser verdünnt und die organische Substanz in Petroläther auf-
genommen. Nach dem Waschen, Trocknen und Verdampfen des Petroläthers wurde der
Rückstand einmal sublimiert (1 Torr, 50–60°) und viermal aus Ligroin umkristallisiert.
Schmp. 72–73°. Ausb. 2.1 g (38%).

C₁₆H₂₄O (232.4) Ber. C 82.72 H 10.42 Gef. C 82.64 H 10.44

Das IR-Spektrum unterscheidet sich von demjenigen von Xa nur im Gebiet von 900 bis
1200/cm.

Im NMR-Spektrum finden sich Bandengruppen bei 9.09, 9.05 und 9.00 (paraffinische
CH₃-Gruppen), sowie bei 8.55, 8.50, 8.48, 8.47 und 8.41 τ (CH₃-Gruppen an den Doppel-
bindungen, CH₂-Gruppe und OH-Gruppe). Die Intensitäten verhalten sich wie 9 zu 15.

2. 0.45 g Xa wurden mit 2 ccm 85-proz. Phosphorsäure 15 Min. auf 45° erwärmt. Die Auf-
arbeitung lieferte 0.28 g (62%) Xb, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum.

Bromid XIb: 0.10 g des Alkohols Xb in 10 ccm Petroläther wurden 10 Min. mit 10 ccm
66-proz. wäßr. Bromwasserstoffsäure geschüttelt. Aus der organischen Schicht wurden
0.12 g (über 90%) blaßgelbe Kristalle gewonnen, die beim Umkristallisieren aus Ligroin
große rhombische Platten vom Schmp. 117–118° ergaben.

C₁₆H₂₃Br (295.3) Ber. C 65.09 H 7.86 Gef. C 65.16 H 7.75

Das IR-Spektrum deckt sich oberhalb von 1000/cm fast mit dem des *syn*-Isomeren (XIa).

Im Gegensatz zu diesem konnte kein Pyridiniumsalz gewonnen werden.

Chlorid XIIb: 0.44 g XIIa in 10 ccm Nitromethan wurden mit 0.15 g Quecksilber(II)-
chlorid versetzt und 10 Min. auf 50° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Pentan
ausgeschüttelt, die Pentanschicht mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und schließlich vom
Lösungsmittel befreit. Es hinterblieben 0.39 g (fast 90%) rhombische Platten. Schmp. (aus
Ligroin) 101°.

C₁₆H₂₃Cl (250.8) Ber. C 76.62 H 9.24 Gef. C 76.0 H 9.4

Das IR-Spektrum zeigt gegenüber dem von Bromid XIb nur ganz geringe Unterschiede.
Mit äthanol. AgNO₃-Lösung erfolgt sofort Ausfällung von Silberchlorid.

Hydrolyse von XIIb zu Xb: 0.84 g XIIb in 20 ccm Aceton wurden mit 1.0 g *Natriumhydrogencarbonat* unter Rückfluß gekocht und dabei im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. tropfenweise mit 6 ccm *Wasser* versetzt. Nach dem Abkühlen wurde mehr Wasser zugegeben und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt in quantitat. Ausb. ein schwach braunes kristallisiertes Rohprodukt, das nach Sublimieren und Kristallisieren aus Ligroin Xb vom Schmp. 73° lieferte.

1.2.3.4.5.7.8.9-Octamethyl-anti-tricyclo[5.2.0.0^{2.5}]nonadien-(3.8) (XVIIb): 0.50 g des *Chlorids XIIb* wurden mit 2.5 g *Methylmagnesiumjodid* (6–7facher Überschuß) in 50 ccm absol. Äther 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach vorsichtigem Zersetzen mit Wasser gab die Aufarbeitung 0.47 g (fast 100%) blaßgelbe Nadeln. Schmp. der durch Sublimieren und zweimaliges Kristallisieren aus Methanol farblos gewordenen Substanz 78°.

C₁₇H₂₆ (230.4) Ber. C 88.63 H 11.37 Gef. C 88.7 H 11.3

Das IR-Spektrum zeigt Ähnlichkeit mit dem des niederen *anti*-Homologen C₁₆H₂₄ (XVIIIb)⁷⁾. Im NMR-Spektrum finden sich die Signale für die paraffinischen CH₃-Gruppen bei 9.09 und 9.01, die für die restlichen Protonen bei 8.59 und 8.49 τ . Die Intensitäten verhalten sich annähernd wie 6 : 6 : 8 : 6.
