

PHOTORESSENSIBILISIERTE DIMERISIERUNG VERBRÜCKTER CYCLOALIPHATISCHER OLEFINE ZU KOHLENWASSERSTOFFEN DER NONACYCLO-TETRA- UND- HEXACOSANREIHE

PRÄPARATIVE PHOTOCHEMISCHE SYNTHESEN—VIII¹

H.-D. SCHARF*

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
Schloss Birlighoven-Siegkreis

(Received in Germany 11 November 1966, accepted for publication 25 November 1966)

Zusammenfassung—Tetracyclische, durch Diels-Alder-Synthese zugängliche Olefine cyclodimerisieren unter der sensibilisierenden Wirkung photoangeregten Acetons zu Kohlenwasserstoffen der Nonacyclotetra- und -hexacosanreihe. Daneben bilden sich gespannte Pentacyclododecane durch Valenzisomerisierung der Olefine über nicht klassische Homoallyl-Radikale. Struktur und Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe werden beschrieben und einige Beiprodukte aufgeklärt. Die Doppelbindung im Bicyclo[2.2.2]octen ist der acetonsensibilisierten Cyclodimerisierung nur zugänglich, wenn sie durch Einspannen in ein tetracyclisches Ringsystem aktiviert wird.

Abstract—Tetracyclic homologues of norbornene, available by Diels-Alder-synthesis, dimerize under the sensitized action of photoexcited acetone to hydrocarbons of the nonacyclotetra- and -hexacosane series. Apart from these, strained penta- and hexacyclododecane, formed by valence isomerization of the olefins via non-classical homoallyl radicals, can be isolated. Structure and properties of these hydrocarbons are described.

The double bond in bicyclo[2.2.2]octene-2 reacts in the sensitized cyclodimerization only, if it is enclosed in a strained tetracyclic bridged ring system.

EINLEITUNG

NACHDEM eine Reihe von Autoren² gezeigt haben, dass Bicyclo-[2.2.1]heptadiene-2,5 organometallkatalytisch zu isomeren Pentacyclo-[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]decadienen dimerisiert, sind eine Anzahl isomerer Kohlenwasserstoffe dieser Pentacyclododecan-Reihe zugänglich. Eine weitere Dimerisierung zu noch höher anellierten Systemen dieses Kohlenwasserstoff-Typs über die verbleibenden Doppelbindungen war deshalb von Interesse, jedoch nach dieser Methode nicht möglich. Es hatte sich aber gezeigt,³ dass gerade die isolierte Doppelbindung im Bicyclo[2.2.1]hepten-2 der acetonsensibilisierten Cyclodimerisierung zugänglich ist und so haben wir auf diese Weise folgende Kohlenwasserstoffe zu höher anellierten Ringsystemen dieses Typs dimerisiert und deren Eigenschaften studiert.

* Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Bonn.

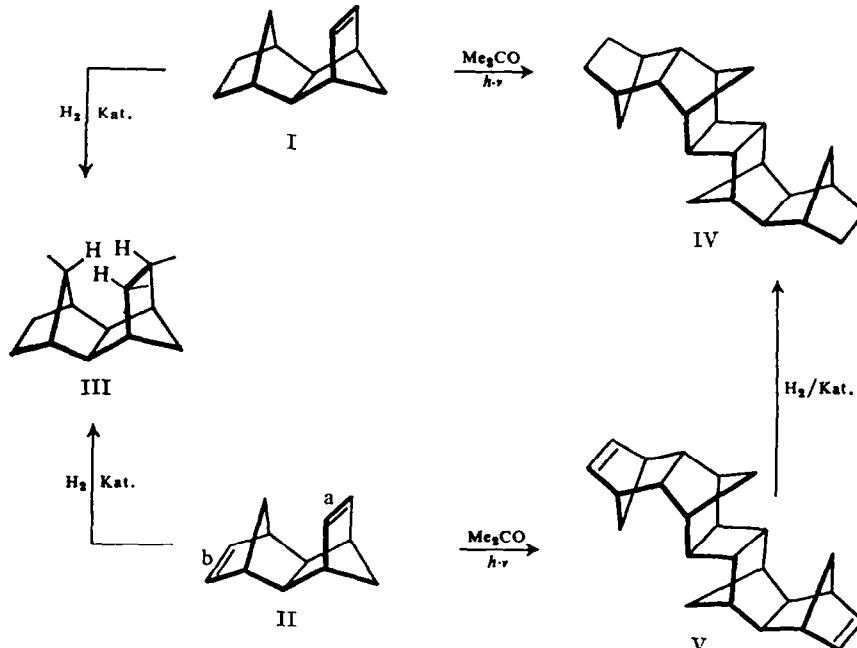
¹ VII. Mitteilung: H.-D. Scharf, *Chem. Ber.* im Druck.

² R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1266 (1959); C. W. Bird, R. C. Cookson und J. Hudec, *Chem. & Ind.* **20** (1960); C. W. Bird, D. L. Colinese, R. C. Cookson, J. Hudec und R. O. Williams, *Tetrahedron Letters* **373** (1961); G. N. Schrauzer und S. Eichler, *Chem. Ber.* **95**, 2764 (1962); D. R. Arnold, D. J. Trecker und E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2596 (1965).

³ H.-D. Scharf und F. Korte, *Tetrahedron Letters* **821** (1963).

exo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecen 4 (I) und *exo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecadien*-4,9 (II)

Der Kohlenwassersstoff I ist durch Diels-Alder-Synthese aus Norbornen und Cyclopentadien leicht zugänglich und hat nach Soloway⁴ die angegebene Struktur.



Der Kohlenwassersstoff II ist das Hauptisomere des durch Diels-Alder-Reaktion von Bicyclo[2.2.1]heptadien-2,5 und Cyclopentadien zugänglichen Dimethanonaphthalens^{5,21} und kann daraus durch Destillation isoliert werden.

Hydrierung von I bzw. II ergibt in beiden Fällen den gesättigten Kohlenwasserstoff III,⁵ der überraschenderweise im IR bei 3030 cm^{-1} eine scharfe Bande zeigt, wo sonst die C—H-Valenzschwingung ungesättigter Kohlenstoffatome liegt. Diese Absorption wurde von De Vries und Rayson⁶ an strukturanalogen Alkoholen als sterische Wechselwirkung der H-Atome an den Brücken gedeutet und an Hand einiger Beispiele als strukturspezifisch erkannt.

Bei der Bestrahlung der Acetonlösung von I mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 290\text{ m}\mu$ bei Raumtemperatur fällt nach einiger Zeit ein farbloser kristalliner Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$ aus, der aus Tetrahydrofuran umkristallisiert werden kann und einen überraschend hohen Schmelzpunkt hat (320°). Er entfärbt bei Raumtemperatur kein Brom und ist unter Normalbedingungen nicht hydrierbar.

Das IR-Spektrum zeigt die gleiche scharfe Bande bei 3030 cm^{-1} wie III, was auf unveränderte sterische Anordnung der Ringteile hinweist. Das massenspektrometrisch⁷ ermittelte Molekulargewicht hat exakt den doppelten Wert von I, so dass

⁴ S. B. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1027 (1962).

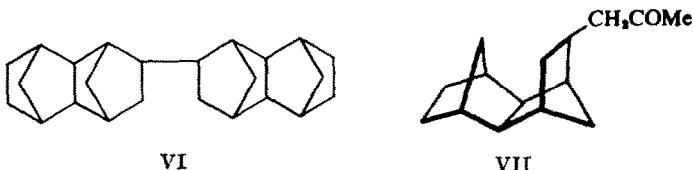
⁵ J. K. Stille und D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4273 (1959).

⁶ L. De Vries und P. R. Rayson, *J. Org. Chem.* **26**, 621 (1961).

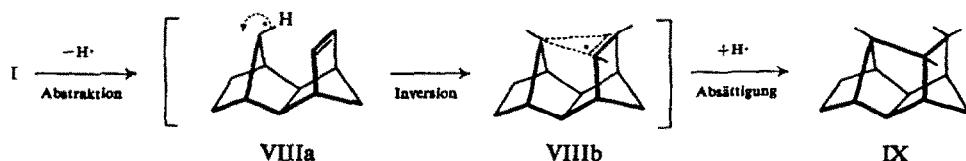
⁷ Alle massenspektrometrischen Messungen wurden mit einem doppelfokussierenden Gerät vom Typ CEC-21-110 mit Direktteinlass ausgeführt (siehe die folgende Arbeit).

eine Dimerisierung unter Cyclobutanringbildung angenommen werden muss. Massenspektrometrisch lassen sich keine Verunreinigungen nachweisen. Da Radikalreaktionen am Bicycloheptensystem erfahrungsgemäss von exo erfolgen,⁸ in I der *endo*-Angriff zusätzlich durch das H-Atom der benachbarten Brücke erschwert wird, ist reine *exo*-Verknüpfung am Cyclobutanring zu erwarten. Damit sinkt die Zahl der möglichen Isomeren von sechs auf zwei: nämlich *exo-cis-exo* und *exo-trans-exo* der Ringteile bezüglich des Cyclobutanringes.

Wir haben der Struktur IV den Vorzug gegeben, weil, nach dem Modell, in der *cis*-Form die Wassersoffatome an den Brücken stark überlappen. Der Kohlenwasserstoff IV ist somit ein Noncyclo(12.6.1.1^{4,11,16,9,116,19,02,13,03,12,05,10,015,20)tetracosan. Aus}



der Bestrahlungslösung lassen sich noch kleine Mengen eines anderen gesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{24}H_{34}$ Bis-4,4-tetracyclo-[6.2.1.1^{3,6,02,7}]dodecan isolieren, dessen Struktur wir in der planaren Projektion VI angeben möchten. Das Auftreten dieses Kohlenwasserstoffs weist darauf hin, dass die beiden Bindungen des Cyclobutanringes nacheinander geschlossen werden. Offenbar ist die dabei auftretende Zeitdifferenz gross genug, so dass sich das intermediäre Biradikal durch Substratdehydrierung zu VI absättigen kann. Verbindung VI ist leichter löslich in Aceton als IV und zeigt erfahrungsgemäss im Massenspektrum eine Molmasse, die um zwei Masse-Einheiten grösser ist als die von IV.⁷ Wir konnten weiterhin feststellen, dass die zurückgewonnene



Kohlenwasserstofffraktion nur noch zu einem geringen Teil aus I bestand. Neben kleinen Mengen an III besteht sie zu 80–90% aus einem zu I isomeren gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$, dem wir, auf Grund der folgenden Eigenschaften, die Struktur IX zuschreiben.

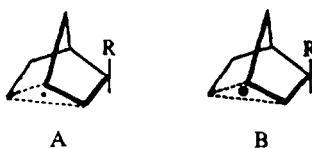
Pentacyclo(6.4.0.0^{2,10,03,7,05,9})dodecan (IX) lässt sich nach Entfernen des ungesättigten Ausgangskohlenwasserstoffes I mit Mercaptobornsteinsäure nach Hendrickson und Hatch,⁹ präparativ gewinnen. Verbindung IX entfärbt kein Brom, ist katalytisch nicht hydrierbar und nimmt selbst unter energischen Bedingungen bei 150°, 150 atm. und Raney-Ni als Katalysator kein Wasserstoff auf. Ausserdem zeigt IX erfahrungsgemäss die oben erwähnte Bande im IR-Spektrum bei 3030 cm^{-1} nicht mehr. Dieser verbrückte Kohlenwasserstoff IX ist eigentliches Hauptprodukt der Reaktion und scheint aus folgenden Gründen bemerkenswert. Bei der Bildung von

⁸ S. J. Criston und R. P. Arganbright, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6039 (1957); J. Weinstock, Abstracts 128th National Meeting of the American Chem. Soc. S. 19 "O". Minneapolis, Minnesota, September (1955).

⁹ J. G. Hendrickson und L. F. Hatch, *J. Org. Chem.* **25**, 1751 (1960).

IX handelt es sich formal um eine intramolekulare Valenzisomerisierung des Ausgangs-olefins I, dabei wirkt photoangeregtes Aceton nicht als Energieüberträger wie im Falle der Bildung von IV, sondern als Dehydrierungsgagens unter Bildung von VIII und entspricht somit der bei der Cyclopentendimerisierung¹⁰ beobachteten Nebenwirkung. VIIIa bildet dann durch Inversion des verbleibenden Wasserstoffs das energetisch begünstigte, nicht klassische Octahydrodimethanonaphthyl-Homoallyl-radikal VIIIb, welches sich durch Absättigung mit Wasserstoff zu IX stabilisiert. Es handelt sich sehr wahrscheinlich bei VIIIb um das radikalische Analogon zu dem von Winstein *et al.*¹¹ beschriebenen, nicht klassischen, Octahydrodimethanonaphthyl-Homocyclopropenyl-Kation.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass Tobler *et al.*¹² die Existenz des radikalischen Analogons A zu dem nicht klassischen Carboniumion B bestritten haben. Danach scheint also durchaus nicht für alle nicht klassischen Carboniumionen



ein korrespondierendes Radikal zu existieren. Ob die Absättigung von VIIIb durch Radikaldisproportionierung oder durch Substratdehydrierung geschieht, kann bisher nicht mit Sicherheit entschieden werden. Immerhin deuten kleine Mengen von III im Bestrahlungsprodukt auf eine, in geringem Masse stattfindende Disproportionierung. Neben den Kohlenwasserstoffprodukten lässt sich eine Fraktion bestehend aus acht bis elf Produkten isolieren, die Sauerstoff als OH- oder Carbonylfunktion enthalten und als Gemisch der Summenformel $C_{15}H_{22}O$ entsprechen, was einer Zusammensetzung aus 1 Mol Aceton und 1 Mol I entspricht.

Das Gemisch entfärbt Brom und nimmt, bezogen auf die obige Summenformel, etwa 60 % katalytisch angeregten Wasserstoff auf. Mit Phenylhydrazin, bzw. Semicarbazid lassen sich die entsprechenden Derivate des Ketons VII isolieren. Die anderen Produkte wurden noch nicht weiter untersucht.

Bei der Bestrahlung von II in Aceton unter analogen Bedingungen kristallisiert ein Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{28}$ aus, der bei 316–318° schmilzt, bei der katalytischen Hydrierung zwei Mol Wasserstoff aufnimmt und dann mit IV identisch ist. Damit ist seine Struktur als die eines Nonacyclo(12.6.1.1^{4,11}, 1^{6,9}.11^{16,19}.0^{2,13}.0^{3,12}.0^{5,10}.0^{15,20})-tetracosa-9,19-diens (V) festgelegt. Daraus geht hervor, dass von den beiden Doppelbindungen *a* und *b* in II, bevorzugt *a* reagiert hat, da sonst ein Produkt anderer Stereochemie zu erwarten wäre. Unterschiedliche Reaktivitäten dieser beiden Doppelbindungen bei Epoxydierungs- und Hydrierungsreaktionen beobachteten auch Stille und Witherell.¹³ In Übereinstimmung damit deutet die Frequenzerhöhung der nichtebenen Deformationsschwingung der Vinylprotonen an der Bindung *a* (713 cm^{-1})

¹⁰ H.-D. Scharf und F. Korte, *Chem. Ber.* **97**, 2425 (1964).

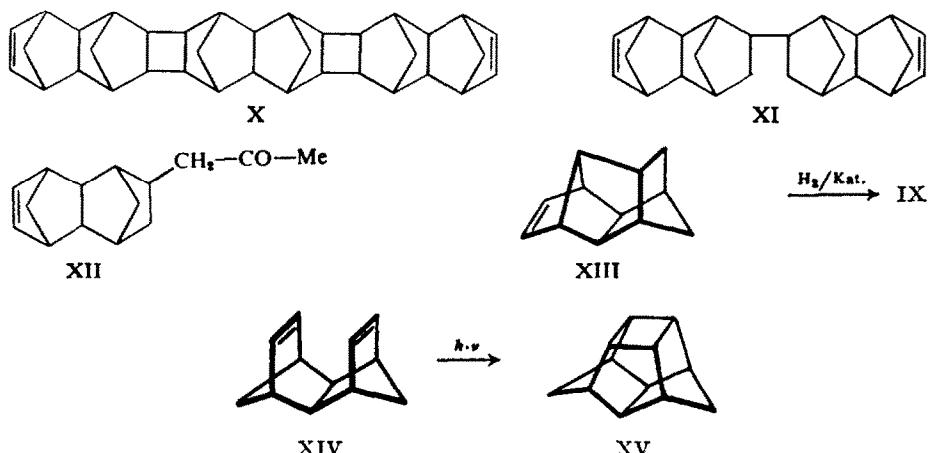
¹¹ S. Winstein und R. L. Hansen, *Tetrahedron Letters* No. 25, 4 (1960); L. De Vries und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5363 (1960).

¹² E. Tobler, D. E. Battin und D. J. Forster, *J. Org. Chem.* **29**, 2834 (dort 2837) (1964).

¹³ J. K. Stille und D. R. Witherell, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2188 (1964).

gegenüber denen an der Bindung b (679 cm^{-1}) in II im IR auf eine sterische Beeinflus-
sung von a zumindest im Grundzustand, hin.¹⁴ Inwieweit andere molekulare
Parameter beeinflusst werden, die sich direkt zu der unterschiedlichen Photoreaktivität
korrelieren lassen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Massenspektrometrisch⁷ lässt sich neben dieser Hauptkomponente V vom Molgewicht 316 noch Spuren einer Substanz mit dem Molgewicht 474 mit der wahrscheinlichen Struktur X nachweisen, die durch Trimerisierung von II entstanden ist. Aus



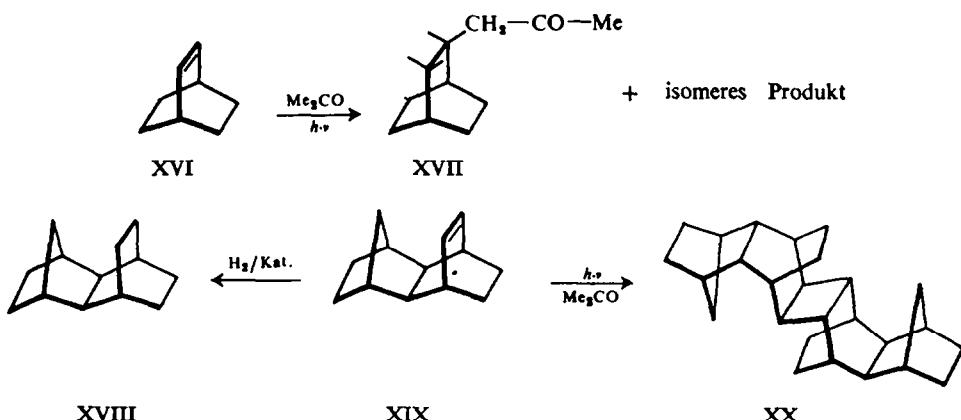
der Reaktionslösung lassen sich in analoger Weise der Kohlenwasserstoff XI (Isomerengemisch) und eine Fraktion sauerstoffhaltiger Produkte abtrennen, aus der das Keton XII in Form von Derivaten isoliert werden konnte. Auch hierbei bestand die aus der Bestrahlungslösung zurückgewonnene Kohlenwasserstoff-Fraktion zu etwa 80 % aus dem verbrückten Olefin XIII, das bei der Hydrierung in IX übergeht. Es ist wahrscheinlich, dass die Bildung von XIII über ein zu VIIIb analoges nicht klassisches Homoallylradikal verläuft, in Erweiterung zu der von De Vries und Winstein¹¹ beobachteten Bildung von IX und XIII über nicht klassische Kationen.

Wenn das eingesetzte Dimethanonaphthalen (II)²¹ geringe Mengen des endo-endo-Isomeren XIV enthält, so kann dieser quantitativ als "bird cage" Kohlenwasserstoff XV isoliert werden. Dieses Hexacyclo(7.2.1.0^{2,8}.0^{3,7}.0^{4,11}.0^{6,10})dodecan XV ist bereits über nicht klassische Carboniumionen dargestellt.^{11,14} Die physikalischen Eigenschaften unseres Produktes stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

Bicyclo[2.2.2]octen-2 (XVI) und exo-Tetracyclo[6.2.2^{3,6}.1.0^{2,7}]tridecen-4 (XIX)

Bei der Bestrahlung von Bicyclo[2.2.2]octen (XVI) in Aceton entsteht kein dimerer Kohlenwasserstoff, sondern das Reaktionsprodukt besteht zu etwa zwei Dritteln aus dem Keton XVII und zu einem Drittel aus einem isomeren Produkt $C_{11}H_{18}O$, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Um zu prüfen, inwieweit die Reaktivität der Doppelbindung im Bicyclooctensystem für die Photodimerisierung durch sterische Effekte im oben geschilderten Sinne zu beeinflussen ist, haben wir den Kohlenwasserstoff XIX synthetisiert, der aus Norbornen und Cyclohexadien-1,3 durch Diels-Alder-Synthese leicht zugänglich ist. Verbindung

¹⁴ J. K. Stille, P. R. Kasper und D. R. Witherell, *J. Org. Chem.* **28**, 682 (dort 684) (1963).



XIX geht bei der Hydrierung in den kristallisierten Kohlenwasserstoff XVIII über, der in analoger Weise wie III eine Verschiebung der C—H-Streckfrequenz an den Brücken C-Atomen im IR nach höheren (3030 cm^{-1}) Frequenzen zeigt. Die angegebene Lage der Doppelbindung in XIX ist durch die Verschiebung der nicht ebenen Deformationsschwingungen der Vinylprotonen von 685 cm^{-1} bei Bicyclo-[2.2.2]octen-2 XVI auf 710 cm^{-1} bei XIX in Übereinstimmung mit den korrespondierenden Verbindungen Norbornen und I gerechtfertigt.

Bestrahlung der Acetonlösung von XIX ergab nun tatsächlich einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{36}$, dessen Eigenschaften in enger Beziehung zu den homologen Kohlenwasserstoffen IV und V stehen. Auf Grund seines IR- und Massenspektrums ist ihm die Struktur XX eines Nonacyclo[12.6.2.2^{4,11}.16^{9,116,19}.02,18.03,12,05,10,01^{5,20}]-hexacosans zuzuschreiben. Auch bei dieser Reaktion entstehen Produkte, die Sauerstoff-Funktionen enthalten, die wir noch nicht weiter untersucht haben. Das unterschiedliche Verhalten der cyclischen Olefine XVI und XIX gegenüber photoangeregtem Aceton unter analogen Bedingungen lässt den Schluss zu, dass die Doppelbindung des Bicyclooctens durch Einspannen in das tetracyclische Ringsystem XIX in einer Form aktiviert wird, die das Molekül einer Energieübertragung vom angeregten Aceton zugänglich macht. In weiteren Untersuchungen soll die Art der Energieübertragung und ihre Beziehung zu den Strukturen von Akzeptorolefin und Donatorketon untersucht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

(Unter Mitarbeit von R. Dittmar und H. Seidler)

Als Strahlungsquellen wurden die Quecksilberhochdruckbrenner HPK 125¹⁵ und Q 700¹⁶ verwendet. Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Gefäß mit zentralem, wassergekühltem Tauchschatz aus Pyrex-glas für die Lichtquelle. Die Reaktionsmischung wurde unter Stickstoff mit einem Magnetrührer umgewälzt.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 421 IR-Spektrographen aufgenommen. Gaschromatographische Messungen wurden mit einem F + M 720 Gaschromatographen, die Elementaranalysen mit einem CHN-Automaten¹⁷ ausgeführt.

¹⁵ Philips, Eindhoven, Holland.

¹⁶ Quarzlampengesellschaft, Hanau, Germany.

¹⁷ H. Weitkamp, F. Korte, *Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 429 (1963).

A. Ausgangskohlenwasserstoffe

exo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{2,6}.0^{3,7}]dodecen-4 (I) wurde nach⁴ dargestellt. Die verwendete Substanz hatte einen $K_{p,10}$ 92° (Lit.⁴ $K_{p,1}$, 90–93°) und einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5253$ (Lit.⁴ $n_D^{20} = 1.5197$). IR-Absorption (kapillar): C(Vinyl)-H-Streckfrequenz bei 3055 cm⁻¹, nicht ebene Deformationsschwingung bei 715 cm⁻¹. Gaschromatographische Analyse: I hat auf einer 12 ft. SE 30 Silicongummi-Säule mit He als Trägergas 60 ml/Min., Temp. 200°, eine Rückhaltezeit von 11 Min.

exo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{2,6}.0^{3,7}]dodecadien-4,9 (II) hergestellt nach⁶ hat einen $K_{p,10}$ 84° (Lit.⁵ $K_{p,1}$, 108°), $K_{p,12}$, 214°¹⁸ und einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5320$. IR-Absorption (kapillar): nicht ebene Deformationsschwingung der Vinylprotonen für Doppelbindung a in II: 710 cm⁻¹, für Doppelbindung b in II: 675 cm⁻¹. Gaschromatographische Analyse: 12 ft. SE 30 Silicongummi, He 60 ml/Min., Temp. 200°, Rückhaltezeit: 8.5 Min. Katalytische Hydrierung von I bzw. II ergeben denselben Kohlenwasserstoff:

*exo-endo-Tetracyclo[6.2.1.1^{2,6}.0^{3,7}]dodecan*⁶ (III). Fp. 38° (gaschromatographisch gereinigt) (Lit.⁶ Fp. 35.5–36.5°), IR-Absorption (in CCl_4): C-H-Streckschwingung (gehindert) 3035 cm⁻¹. Gaschromatogramm: 12 ft. SE 30 Silicongummi, 200°, He-Trägergas, 50 ml/Min., Rückhaltezeit: 13 Min.

Tetracyclo[6.2.2^{8,7}.1^{1,8}.0^{3,7}]tridecen-4 (XIX). Cyclohexadien-1,3 und Norbornen wurden im Gewichtsverhältnis 1:2 in Chargen zu je 600 g in einem Stahlautoklaven bei 180° während 24 Stdn. unter N_2 -Schutzgas erhitzt. 1300 g des auf diese Weise eingesetzten Produktes ergaben ca. 500 g einer Kohlenwasserstofffraktion: $K_{p,0.5}$ 50–60°, $n_D^{20} = 1.5229$. Die Fraktion besteht gaschromatographisch (4 m Silicongummi, 190°, He-Trägergas 0.5 kg/cm³) aus zwei Komponenten A und B. Rückhaltezeiten: A = 36 Min, B = 48 Min. Die Substanz A erwies sich unter anderen gaschromatographischen Bedingungen (Carbowax 12 ft., 160°, He als Trägergas) als nicht einheitlich. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist $C_{12}H_{18}$ und weicht somit um eine CH_3 -Gruppe von der erwarteten $C_{12}H_{18}$ ab. ($C_{12}H_{18}$ Ber.: 160.25, Gef.: 160¹⁹ Ber.: C, 89.9; H, 10.06. Gef: C, 90.6; H, 9.7%). Die Struktur der Substanz ist noch nicht untersucht. Substanz B ist auf verschiedenen Säulen gaschromatographisch einheitlich und hat die erwartete Zusammensetzung. ($C_{12}H_{18}$ Ber.: 174.27, Gef: 174²⁰; Ber.: C, 89.59; H, 10.41; Gef: C, 89.9; H, 10.7%).

Trennung der Substanzen A und B durch Destillation. In einer 2 m Destillationskolonne, ϕ 3 cm, mit V4A-Stahl gefüllt, durch eine Heizwicklung beheizbar, wurden 500 g des Gemisches von A und B bei 12 Torr destilliert. Kopftemperatur: 100–140°, Sumpftemperatur: 104–144°. Rücklaufverhältnis: 1:40. Automatische Produktabnahme durch einen Dampfsteiler, der von einem automatischen Normatrongerät²⁰ gesteuert wurde: Vorlauf (verworfen): ca. 100 g Substanz A: 110 g, $K_{p,1}$, 104°, $n_D^{20} = 1.5273$ Gemisch von A und B (Zwischenfraktion): 52 g, $K_{p,1}$, 105–113° Substanz B (XIX): 195 g, $K_{p,1}$, 114°, $n_D^{20} = 1.5306$.

Hydrierung von XIX zu Tetracyclo[6.2.2^{8,7}.1^{1,8}.0^{3,7}]tridecan (XVIII). 17.5 g XIX wurden mit Pd-Mohr in Essigester hydriert, theoretische H_2 -Aufnahme: 2.24 Liter, effektive Aufnahme: 2.88 Liter, Ausbeute: quantitativ, $K_{p,1}$, 117°, Fp. 43°. ($C_{12}H_{20}$ (176.29) Ber.: C, 88.56; H, 11.44; Gef: C, 89.2; H, 11.7%). IR-Absorption (in CCl_4): C-H-Streckschwingung an den Brückenkohlenstoffatomen: 3030 cm⁻¹. Gaschromatogramm: 4 m Silicongummisäule, 190°, He-Trägergas 0.5 kg/cm³, Rückhaltezeit: 62.8 Min.

B. Photoversuche

Darstellung von IV, VI und IX, 160 g I wurden in 1300 ml p.a. Aceton gelöst und bei Raumtemperatur 200 Stdn. mit einer Q 700 bestrahlt. Nach etwa 40 Stdn. fällt IV als farblose, kristalline Substanz aus, die durch Abfiltrieren gewonnen wird. Ausb: 7 g IV, Fp. 320° (aus THF), ($C_{12}H_{18}$ Ber.: 320.50, Gef: 320,²⁰ Ber.: C, 89.94; H, 10.06; Gef: C, 90.0; H, 10.1%). Nach Beendigung der Bestrahlung wurde das Aceton abgedampft und der Rückstand (160 g) zur Trennung in eine Kohlenwasserstofffraktion A und eine Fraktion B von Substanzen mit Sauerstofffunktion auf eine SiO_2 -Säule (Länge: 70 cm, ϕ 7 cm) gegeben. Eluierung mit: (A) Cyclohexan ergab 83 g Kohlenwasserstofffraktion, (B) Aceton: ergab 70 g eines zähflüssigen, schwach gelblichen Öls. Die Destillation der Cyclohexanfraktion ergab 50 g eines Destillats von Kohlenwasserstoffen, $K_{p,1}$, 92–95°, in welchem gaschromatographisch (21 ft. SE 30 Silicongummi, 180°, He-Trägergas) folgende Substanzen

¹⁸ Gemessen mit einem Schmelz- und Siedepunktgerät nach Tottoli der Firma Büchi, Schweiz.

¹⁹ Massenspektrometrisch gemessen, siehe.⁷

²⁰ Firma Normag/Hofheim, Germany.

nachzuweisen sind: etwa 15% I, 80% IX und 5% III. Der Rückstand der Destillation kristallisiert langsam. Durch fraktionierte Kristallisation (THF) lässt sich hieraus reines VI gewinnen, nachdem zuerst Mischfraktionen aus IV und VI ausfallen. Ausb. ca. 2 g VI, Fp. 223°. ($C_{24}H_{34}$ Ber: 322·51, Gef: 322,¹⁰ Ber: C, 89·37; H, 10·63; Gef: C, 89·4, H, 10·8%).

Zur Gewinnung von IX aus dem Destillat wird dieses zunächst zur Entfernung von I in methanolischer Lösung mit Mercaptobernsteinsäure⁸ unter Zusatz von Dibenzoylperoxyd geschüttelt. Nach Abdampfen des Methanols wird der Rückstand auf eine SiO_2 -Säule gegeben und mit Cyclohexan eluiert. Auf diese Weise lässt sich ein Präparat von IX gewinnen, das etwa 8–10% III enthält. Reines IX kann daraus gaschromatographisch oder durch Feindestillation gewonnen werden. Ausb: 45–50 g. IX ist eine farblose Flüssigkeit. $K_{p_{10}}$: 85°, $K_{p_{75}}$: 225°,¹¹ n_{D}^{20} = 1·5300, d_{40}^4 = 1·04. ($C_{18}H_{34}$ Ber: 160·25, Gef: 160,¹⁰ Ber: C, 89·94; H, 10·06; Gef: C, 98·8; H, 9·9%).

Die Acetonfraktion B ergibt nach der Destillation ca. 40 g eines Gemisches der Zusammensetzung. ($C_{18}H_{34}O$ (218·33) Ber: C, 82·51, H, 10·16; Gef: C, 82·5; H, 10·0%). n_{D}^{20} = 1·5238 aus dem mit Phenylhydrazin ein *Phenylhydrazon von VII* gefällt werden kann. Fp. 142°. ($C_{21}H_{26}N_4O_4$ (398·45) Ber: C, 63·3, H, 6·58; N, 14·06; Gef: C, 63·5; H, 6·6; N, 14·1%), und mit Semicarbazid ein *Semicarbazon von VII* isoliert werden kann: Fp. 185° (Äthanol). ($C_{16}H_{28}N_2O$ (275·38) Ber: C, 69·78, H, 9·15; N, 15·26; Gef: C, 69·8; H, 9·1; N, 15·1%).

Die übrigen Substanzen sind unbekannter Struktur.

Darstellung von V, XI und XIII. 150 g II in 1200 ml Aceton (p.a.) wurden mit einer Q 700 wie oben angegeben 300 Stdn. bei Raumtemperatur belichtet. Der dabei ausfallende Kohlenwasserstoff V (Gesamtmenge: 6 g) wurde von Zeit zu Zeit abgesaugt. Verbindung V wird mehrfach aus THF umkristallisiert und dann in einem Glasrohr bei 250° sublimiert. Fp. 316–318° im zugeschmolzenen Rohr. ($C_{24}H_{34}$ Ber: 316·46, Gef: 316,¹⁰ Ber: C, 91·08, H, 8·92; Gef: C, 91·3; H, 9·0%).

Das Filtrat wird vom Aceton befreit und der Rückstand (144 g) wie oben beschrieben auf eine SiO_2 -Säule gegeben und mit Cyclohexan und Aceton wieder in eine Kohlenwasserstofffraktion A (55 g) und eine Acetonfraktion B (74 g) getrennt. Aus A lassen sich etwa 16 g einer Fraktion, K_p 95–110° herausdestillieren, die gaschromatographisch (12 ft. SE 30, Silicongummi, 200°, He-Trägergas 60 ml/Min.) zu 78% aus XIII besteht. Durch Feindestillation lässt sich XIII nur anreichern. Die eigentliche Trennung erfolgte gaschromatographisch. XIII ist eine farblose Flüssigkeit, $K_{p_{75}}$ 218°,¹¹ n_{D}^{20} = 1·5395 Lit.¹¹: $K_{p_{10}}$ 87–88°, n_{D}^{20} = 1·5372. ($C_{18}H_{34}$ Ber: 158·23, Gef: 158,¹⁰ Ber: C, 91·08; H, 8·92; Gef: C, 91·0; H, 9·0%).

Nach der Hydrierung mit Pd-Mohr in Methanol ist XIII mit IX identisch. Aus dem Destillationsrückstand lässt sich durch fraktionierte Kristallisation der Kohlenwasserstoff XI (Isomerengemisch) gewinnen. Ausb.: 2–3 g XI, Fp. 305–310°. ($C_{24}H_{34}$ Ber: 318·48, Gef: 318,¹⁰ Ber: C, 90·50; H, 9·50; Gef: C, 90·2; H, 9·3%).

Ist in dem eingesetzten Dimethanonaphthalen das Isomere XIV^{12,11} vorhanden, so liegt es nach der Bestrahlung als "bird cage" Kohlenwasserstoff XV vor und kann wie folgt gewonnen werden: 50 ml (53·5 g) des Destillats der zurückgewonnenen Kohlenwasserstofffraktion (Cyclohexanfraktion) werden mit einer Lösung von 70 g Mercaptobernsteinsäure und 5 g Dibenzoylperoxyd in 105 ml Methanol vermischt. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird die Mischung 8 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt und danach etwa eine halbe Stde. in Eis gestellt. Das ausgefallene XV wird abgesaugt (3 g) und aus Äthanol umkristallisiert. Fp. 163° (Lit.¹⁴ Fp. 161–163°, Lit.¹¹ Fp. 165·5–167·5°). ($C_{14}H_{14}$ Ber: 158·23, Gef: 158,¹⁰ Ber: C, 91·08; H, 8·92; Gef: C, 91·0; H, 8·9%).

Die Destillation der Acetonfraktion (74 g) an einer Kurzwegdestillationsapparatur¹² bei 140° und 0·01 Torr ergab, neben einer grösseren Menge harzartiger Produkte, etwa 10 g einer flüssigen Fraktion, n_{D}^{20} = 1·5282 mit der Zusammensetzung ($C_{16}H_{34}O$ Ber: 216·31, Gef: 216,¹⁰ Ber: C, 83·28; H, 9·32; Gef: C, 83·1; H, 9·2%) aus der mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Derivat des Ketons XII isoliert werden kann, Fp. 104°, ($C_{21}H_{24}N_4O_4$ MG: 369·43, Ber: C, 63·62, H, 6·10; N, 14·13; Gef: C, 63·6; H, 6·1; N, 14·0%).

Hydrierung von V zu IV. Palladiumoxyd (2 g) wurden in einem Liter absol. THF bei Raumtemperatur vorhydriert. Anschliessend wurden 0·316 g V zugegeben. Wasserstoffaufnahme: 50 ml unter Normalbedingungen, das sind 2·06 Doppelbindungen. Nach Abfiltrieren des Katalysators

¹¹ [1,4a,5,8a]-Hexahydro-[1,4,5,8]endo-endo-dimethanonaphthalen: P. Bruck, D. Thompson, S. Winstein, *Chem. & Ind.* 405, (1960); S. B. Soloway, A. M. Damiona, J. W. Sims, H. Bluestone, R. E. Lidov, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5377 (1960).

¹² Firma A. F. Smith Inc., New York.

wurde das THF am Rotavapor verdampft und der kristalline Rückstand aus THF umkristallisiert. Die Substanz ergibt mit IV keine Schmelzpunktdepression und ist mit IV IR-identisch.

Darstellung von XVII aus Bicyclo[2.2.2]octen-2 (XVI). Eine Lösung von 20 g XVI in 100 ml p.a. Aceton wird bei Raumtemperatur mit einer HPK 125 während 100 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand (22 g) im Ölvakuum fraktioniert. Der Vorlauf (15 g) besteht aus unverändertem Bicycloocten. Der Hauptlauf (6 g) Kp_{10} 95–108°, n_D^{20} = 1.4851 besteht aus zwei Substanzen, die sich gaschromatographisch (6 ft. Apiezon, 160°, He-Trägergas 50 ml/Min.) in das Keton XVII (Rückhaltezeit: 14.5 Min.), 4 g und ein Isomeres (Rückhaltezeit: 10.5 Min.) 1.5 g noch unbekannter Struktur trennen lassen. Verbindung XVII ist eine wasserklare, ölige Flüssigkeit, Kp_{10} 100–102°, n_D^{20} = 1.4849. ($C_{11}H_{18}O$ Ber: 166.25, Gef: 166,¹⁰ Ber: C, 79.46; H, 10.92; Gef: C, 79.7; H, 10.9%). 2,4-Dinitrophenylhydrazone von XVII: Fp. 117–118°. ($C_{18}H_{22}N_4O_4$ (346.38), Ber: C, 58.94; H, 6.40; N, 16.18; Gef: C, 59.0; H, 6.2; N, 16.1%).

In dem Reaktionsprodukt lassen sich keine dimeren Produkte von XVI nachweisen.

Darstellung von XX durch Bestrahlung von XIX. 20 g XIX wurden in 70 ml Aceton (p.a.) gelöst und mit einem PKH 125 Quecksilberbrenner 100 Stdn. bestrahlt. Nach jeweils 24 Stdn. wurde das Präzipitat abgesaugt. Gesamtmenge: 1.2 g, die aus THF umkristallisiert wurden. Fp. 280°. ($C_{16}H_{32}$ Ber: 348.55, Gef: 348,¹⁰ Ber: C, 89.59; H, 10.41; Gef: C, 89.7; H, 10.6%).

Im IR (KBr-Pastille) zeigt 20 die intensive Absorption für die gehinderte C—H—Streckfrequenz der Brückenkohlenstoffatome bei 3030 cm^{-1} .