

## 64. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

109. Mitteilung<sup>1)</sup>.

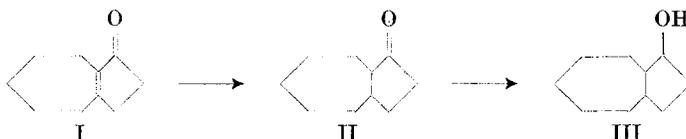
### Über stereoisomere Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ole und deren Wasserabspaltungsprodukte

von E. Kováts<sup>2)</sup>, A. Fürst<sup>3)</sup> und Hs. H. Günthard.

(25. I. 54.)

Vor einiger Zeit haben wir über Dehydrierungsversuche von Hydro-azulenen mit Palladiumkohle-Katalysator berichtet<sup>4)</sup>. Die Dehydrierungen wurden in einem Kontaktofen unter gut kontrollierbaren Bedingungen durchgeführt. Dabei konnte die Ausbeute an Azulen im Vergleich zu den früheren Resultaten merklich gesteigert werden. Zur Weiterführung der aussichtsreichen Dehydrierungsversuche<sup>5)</sup> war die Herstellung grösserer Mengen Ausgangsmaterialien notwendig. Dabei ergab sich die Gelegenheit, einige hydrierte Azulenderivate etwas genauer zu untersuchen.

Die Hydrierung der Doppelbindung im  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (I)<sup>6)</sup> führt zum gesättigten Keton II, die anschliessende Reduktion der Ketogruppe zum Alkohol III. Entsprechend der Anzahl der Asymmetriezentren sind theoretisch zwei verschiedene Ketone der Konstitution II und vier Alkohole III möglich. Diese unterscheiden sich in der Konfiguration am Kohlenstoffatom 8 des Bicyclo-[0,3,5]-decan-Gerüsts.



Wird die Hydrierung des ungesättigten Ketons I mit Platin-Katalysator in Eisessig nach dem Verbrauch von einem Mol Wasserstoff abgebrochen, so lässt sich aus dem Hydrierungsprodukt zur Hauptsache ein gesättigtes Keton II isolieren. Die Aufnahme des zweiten Mols Wasserstoff bei Zimmertemperatur erfolgt langsam, und das

<sup>1)</sup> 108. Mitt., Helv. **37**, 271 (1954).

<sup>2)</sup> Diese Publikation ist ein Auszug aus der Dissertation von E. K. an der ETH., Zürich 1953.

<sup>3)</sup> Gegenwärtige Adresse: F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.

<sup>4)</sup> Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner, Helv. **34**, 959 (1951).

<sup>5)</sup> Vgl. die folgende Mitteilung.

<sup>6)</sup> Pl. A. Plattner & G. Büchi, Helv. **29**, 1608 (1946).

dabei entstehende Präparat ist uneinheitlich. Aus dem Hydrierungsgemisch konnten durch Destillation unter vermindertem Druck neben einem Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) nur ein Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) und zwei Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ole (Smp. 41° (IIIa) und Smp. 29° (IIIb)) isoliert werden.

Um Hinweise auf die sterischen Verhältnisse in diesen Verbindungen zu erhalten, haben wir ihre Molekularrefraktionen bestimmt, in der Annahme, dass die Abweichungen von den berechneten Werten parallel verlaufen würden, wie bei den Derivaten der cis- und trans-Hydrindane bzw. Dekaline<sup>1)</sup>.

Tabelle 1.

Substanz	M <sub>C</sub>		M <sub>D</sub>		M <sub>F</sub>		$\overline{EM}^2)$
	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	
Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV)	43,80	43,79	43,98	44,01	44,45	44,47	+0,01
Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) . . . . .	43,80	43,78	43,99	43,99	44,47	44,47	-0,01
Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ol-trans-acetat (IIIa) . .	54,52	54,32	54,75	54,56	55,33	55,14	-0,19
Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-ol-cis-acetat (IIIb) . . . .	54,52	54,36	54,75	54,79	55,33	55,19	-0,15

In der Tab. 1 sind die berechneten und gefundenen Molekularrefraktionen zusammengestellt; beim Bicyclo-[0,3,5]-decan treten praktisch keine Abweichungen vom berechneten Wert auf, die Acetate der beiden Alkohole<sup>3)</sup> zeigen eine kleine negative Exaltation<sup>4)</sup> ( $\overline{EM}$ ). Es handelt sich demnach bei diesen Verbindungen wahrscheinlich um Derivate des cis-Bicyclo-[0,3,5]-decans (IV). Wir möchten jedoch betonen, dass für die cis-Verknüpfung der Ringe gegenwärtig noch kein zwingender Beweis vorliegt<sup>5)</sup>.

Ein Anhaltspunkt zur Beurteilung der relativen Lage der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 8 zur Ringverknüpfung am Kohlenstoffatom 7 ergab sich aus dem Verlauf der vergleichenden Verseifung der Acetate<sup>6)</sup>. Das Acetat des höherschmelzenden Alkohols (Smp. 41°) liess sich deutlich langsamer verseifen als das entsprechende Derivat des Isomeren (Smp. 29°). Nach den Modellbetrachtungen könnte für

<sup>1)</sup> W. Hüchel, M. Sachs, J. Yantschulewitsch & F. Nardel, A. 518, 155 (1935); W. Hüchel, R. Schlüter, W. Doll & F. Reimer, A. 530, 166 (1937); W. Hüchel, A. 441, 1 (1925); R. P. Linstead, Ann. Repts. 32, 310 (1935).

<sup>2)</sup>  $n_C$  und  $n_F$  wurden bei der Wasserstoff-C- bzw. -F-Linie gemessen.  $\overline{EM}$  ist die mittlere Exaltation.

<sup>3)</sup> Die beiden Alkohole sind bei Zimmertemperatur fest.

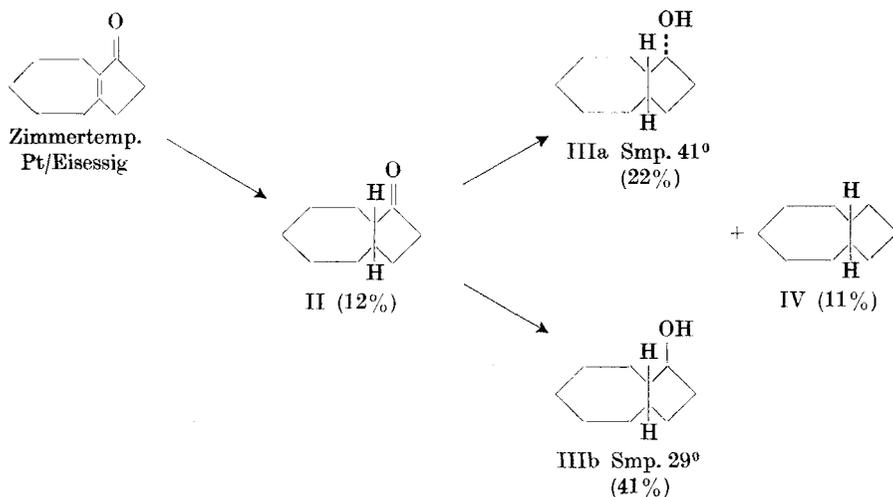
<sup>4)</sup> Die trans-Verknüpfung der beiden Ringe in der Hydrindan- und Dekalin-Reihe ruft eine positive Exaltation hervor.

<sup>5)</sup> Vgl. Pl. A. Plattner, A. Fürst & K. Jirasek, Helv. 29, 730 (1946).

<sup>6)</sup> Vgl. den experimentellen Teil.

den höherschmelzenden Alkohol die Formel IIIa und für den tiefer-schmelzenden die Formel IIIb zur Diskussion gestellt werden.

Danach würde die Hydrierung von I folgendermassen verlaufen<sup>1)</sup>:



Bei der Dehydratisierung des Gemisches der Bicyclo-[0,3,5]-decanole IIIa und IIIb<sup>2)</sup> mit Phosphorperoxyd in Benzol entstand ein komplexes Gemisch, in welchem nach der Destillation in einer hochleistungsfähigen *Podbielniak*-Kolonnen durch Bestimmung der IR.-Spektren der Fraktionen fünf verschiedene ungesättigte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnten.

Drei dieser Präparate lieferten bei der katalytischen Hydrierung (Pt-Eisessig) das bereits erwähnte cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV). Sie besitzen danach noch das unveränderte Kohlenstoffgerüst der Ausgangsstoffe. Die IR.-Spektren dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Fig. 2) liefern Hinweise auf ihre Konstitution V, VI und VII (Fraktionen 5—8<sup>3)</sup>, 9—12 und 13—29<sup>4)</sup>), welche letztere allerdings noch durch weitere Versuche überprüft werden müsste.

Die höchst siedenden Anteile der Wasserabspaltungsprodukte bestehen zum grössten Teil aus einem Gemisch aus viel  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin und

<sup>1)</sup> Die angegebenen Ausbeuten wurden bei einer durchschnittlichen Hydrierungsdauer von 40 Std. bei Zimmertemperatur erzielt.

<sup>2)</sup> Das verwendete Präparat, das noch etwas gesättigtes Keton II enthielt, entspricht den Fraktionen 20—59 (vgl. den experimentellen Teil).

<sup>3)</sup> Das IR.-Spektrum der Fraktionen 5—8 zeigt die Anwesenheit von ketonischen Anteilen an (ca. 5%).

<sup>4)</sup> Beim Versuch, durch Hydrierung der Fraktionen 13—19 (Konstitution VII?) mit stark alkalischem *Raney*-Nickel zum stereoisomeren Perhydro-azulen zu gelangen, konnte ebenfalls nur der bereits erwähnte, gesättigte Kohlenwasserstoff IV isoliert werden. Es scheint demnach, dass bei der Hydrierung eine der beiden möglichen Ringverknüpfungen bevorzugt wird.

wenig von dem  $\Delta^{1,9}$ -Isomeren, wie dies aus dem IR.-Spektrum hervorgeht. Die Hydrierung dieser Fraktionen mit Platinkatalysator in Eisessig führte zu einem Gemisch (ca. 1:1) von cis- und trans-Dekalin (IR.-Spektrum).

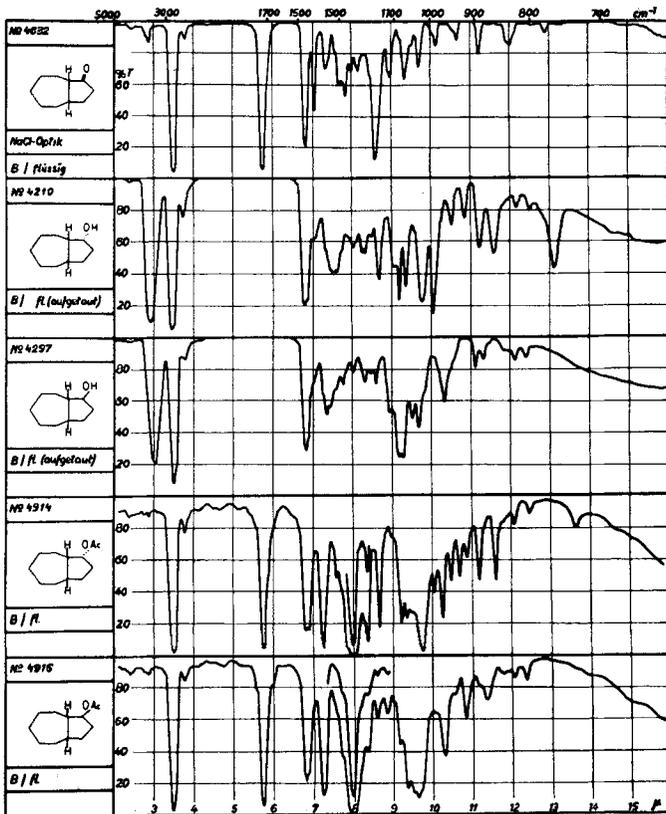
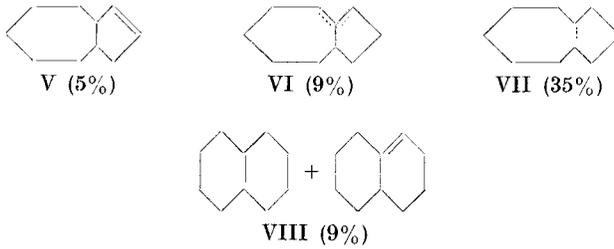


Fig. 1.  
Infrarot-Spektren<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Spektren wurden von Hrn. A. Hübscher auf einem Baird-Double-beam-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Dehydratisierung ist demnach mit einer transanularen<sup>1)</sup> Umlagerung des Bicyclo-[0,3,5]-Gerüsts in das Bicyclo-[0,4,4]-System verbunden<sup>2)</sup>. Für diese Umlagerung lassen sich gemäss der Stereochemie der Alkohole IIIa und IIIb verschiedene Mechanismen in Betracht ziehen. Im Falle von IIIb (Hydroxylgruppe in cis-Stellung) könnte sie durch eine 1,3-Wasserstoffwanderung<sup>3)</sup> eingeleitet werden, während im Falle von IIIa die sterische Lage eine zweimalige 1,2-Wasserstoffwanderung wahrscheinlich macht. Die Abklärung dieser Möglichkeiten bedarf weiterer Versuche.

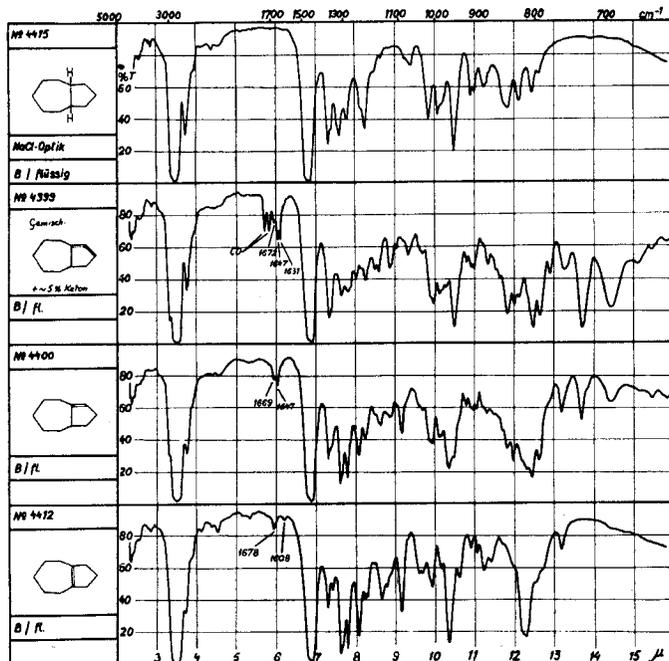


Fig. 2.

Infrarot-Spektren der Kohlenwasserstoffe.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. Pl. A. Plattner für sein Interesse und für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir für Mittel aus dem *Arbeitsbeschaffungsprojekt* No. 35, die zur Durchführung der Untersuchung verwendet werden konnten.

<sup>1)</sup> Über transanuläre Reaktionen vgl. die Arbeiten von V. Prelog und Mitarb., z. B. V. Prelog & K. Schenker, *Helv.* **36**, 1181 (1953).

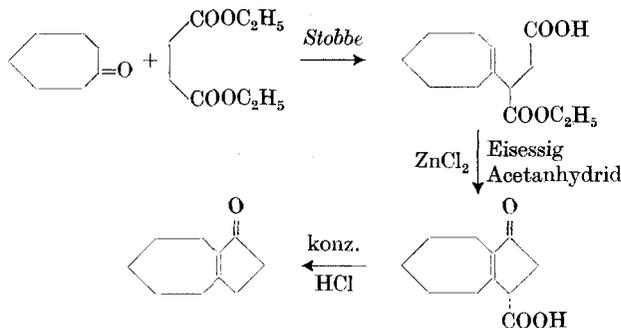
<sup>2)</sup> Auch der umgekehrte Weg, die Umlagerung des Bicyclo-[0,4,4]-Systems in das Hydroazulen-Gerüst, ist bekannt. Vgl. A. Eschenmoser, *Diss. ETH.*, 1952.

<sup>3)</sup> Das  $\Delta^{8,10}$ -Octalin kann aus dem  $\Delta^{1,9}$ -Isomeren unter Einwirkung von Säuren entstehen.

<sup>4)</sup> S. Beckmann & R. Bamberger, *A.* **580**, 198 (1953).

Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Herstellung von *A*<sup>1,7</sup>-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on<sup>2)</sup>. Die von *Plattner & Büchi* zur Herstellung des Ketons angegebenen Bedingungen wurden modifiziert, wodurch eine bessere Ausbeute erzielt werden konnte.



Kondensation von Cycloheptanon mit Bernsteinsäure-diäthylester nach *Stobbe*. Unter Kühlen und Rühren wurden portionenweise 82 g Kalium in 1800 cm<sup>3</sup> tert. Butyl-Alkohol eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 60° stieg. Nachher wurde das Reaktionsgemisch 20 Min. erwärmt, um alles Kalium in Lösung zu bringen.

Nun wurde, unter Einleitung von Stickstoff, während 2 Std. ein Gemisch von 224 g Suberon (2 Mol) und 522 g Bernsteinsäure-diäthylester zur Lösung getropft, anschliessend 2 Std. am Rückfluss gekocht und über Nacht bei 0° stengelassen. Das dunkle Reaktionsgemisch wurde mit 2-n. Schwefelsäure angesäuert (Farbumschlag nach Orange), die Butanolschicht abgetrennt, die wässrige Phase mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Äther-Butanol-Lösungen wurden mit 2-n. Sodälösung extrahiert, bis der Auszug nach Ansäuern mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr gab. Die vereinigten Sodauszüge wurden mit 40-proz. Schwefelsäure angesäuert und der ausgeschiedene Halbester in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus wenig Petroläther umkristallisiert. 240 g Halbester, Smp. 63°.

*Ringschluss*: 1500 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden mit 1000 g Essigsäureanhydrid 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurden 1000 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid, 100 g Zinkchlorid und 500 g des Halbesters eingetragen und unter Stickstoff am Rückfluss gekocht. Nun wurde das Gemisch am Wasserstrahlvakuum bis zur Hälfte eingengt, dann das Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt. Zur Decarboxylierung wurde die Lösung mit 1000 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis kein CO<sub>2</sub> mehr entwich (3–4 Std.). Das Reaktionsgemisch wurde mit wasserfreiem Soda neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des getrockneten Äthers verblieben 267,2 g dunkles Öl.

Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II). 2 g *A*<sup>1,7</sup>-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on wurden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 100 mg Platinoyd-Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 45 Min. (Aufnahme 300 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>) wurde die Hydrierung abgebrochen, die Lösung vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Durch fraktionierte Destillation erhielt man 1,06 g Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on. Die Verbindung gab mit Tetranitromethan keine Färbung. Sdp.<sub>12</sub> 112°; n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4913.

4,204 mg Subst. gaben 11,179 mg CO<sub>2</sub> und 3,920 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 78,89 H 10,60% Gef. C 79,06 H 10,43%

Hydrierung von *A*<sup>1,7</sup>-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (I). 842,5 g redestilliertes Keton wurden in 7 Ansätzen insgesamt in 7 l Eisessig mit 7 g Platinoyd-Katalysator bei Zimmertemperatur während durchschnittlich 40 Std. hydriert; Wasserstoffaufnahme: 270 l.

<sup>1)</sup> Die Smp. sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Helv. 29, 1608 (1946).

Der Eisessig wurde unter Kühlen mit 40-proz. Natriumhydroxyd neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers blieben 850 g Rohprodukt zurück, das nach Vordestillation in einem *Vigreux*-Kolben in einer *Podbielniak*-Kolonnen in 59 Fraktionen aufgetrennt wurde (Druck: 9 Torr; Rücklaufverhältnis: 1:200; theoretische Bodenzahl: 150). Die Fraktionen enthielten die folgenden Produkte<sup>1)</sup>:

*Fraktionen 1—11*: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV). (95 cm<sup>3</sup>). Der Kohlenwasserstoff wurde durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure von den ungesättigten Verbindungen befreit und hierauf über Natrium destilliert.

$$Kp_{11} 64^{\circ}; d_{20} = 0,8822; n_D^{20} = 1,4709, n_D^{20} = 1,4736, n_D^{20} = 1,4795^2)$$

3,79 mg Subst. gaben 12,074 mg CO<sub>2</sub> und 4,426 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 86,94 H 13,09% Gef. C 86,87 H 13,13%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

*Fraktionen 11—17*: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) (100 cm<sup>3</sup>). Das Keton wurde in der *Podbielniak*-Kolonnen nochmals destilliert.

$$Kp_{10} 108^{\circ}; d_{20} = 0,9949; n_D^{20} = 1,4839, n_D^{20} = 1,4864, n_D^{20} = 1,4928$$

4,052 mg Subst. gaben 11,692 mg CO<sub>2</sub> und 3,764 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,74 H 10,74%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1. UV.-Spektrum: Absorptionsmaximum bei 286 mμ; log ε = 1,42.

*Fraktionen 20—34*: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa) (196 cm<sup>3</sup>). Die vereinigten Fraktionen wurden fünfmal aus Petroläther bei -70° kristallisiert. Die ursprünglich viskose Flüssigkeit kristallisierte in farblosen Blättern mit Kampfergeruch<sup>3)</sup>.

Kp<sub>10</sub> 112°, Smp. 41°

3,494 mg Subst. gaben 9,956 mg CO<sub>2</sub> und 3,673 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,76 H 11,76%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1.

*Fraktionen 35—59*: cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb) (360 cm<sup>3</sup>). Die viskosen, öligen Fraktionen wurden achtmal aus Petroläther, nachträglich viermal aus Äther und schliesslich zweimal aus Aceton bei -70° umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der verbleibenden 30 g Kristalle stieg auf 29°. Farblose Nadeln mit Kampfergeruch<sup>3)</sup>.

Kp<sub>10</sub> 120°, Smp. 29°

3,371 mg Subst. gaben 9,626 mg CO<sub>2</sub> und 3,566 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,93 H 11,84%

Die Destillation ist in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2.

Substanz	cm <sup>3</sup>	% d. Th.	Smp.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) . . . . .	95	10,8		1,4736
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) . . .	100	11,7		1,4864
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa)	196	22,2	41	
cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb) .	360	41,0	29	

<sup>1)</sup> Die Destillation wurde durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften verfolgt (Brechungsindex, Dichte, Siedepunkt, IR.-Spektren). Ferner wurden aus den Ketonfraktionen Dinitrophenylhydrazon und aus den Alkoholfraktionen Dinitrobenzozate hergestellt.

<sup>2)</sup> Die Brechungsindizes gegen Luft wurden bei den folgenden Wellenlängen bestimmt: Natrium D-Linie: 589 mμ; Wasserstoff F-Linie: 486 mμ; und C-Linie 656 mμ.

<sup>3)</sup> Die beiden Alkohole lassen sich bei -10° unverändert aufbewahren; nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur an der Luft zeigte das IR.-Spektrum beider Präparate eine Keto-Bande.

Die angegebenen Ausbeuten sind als Minimalwerte zu betrachten, da die Zwischenfraktionen nicht berücksichtigt wurden.

Acetylderivate der Alkohole IIIa und IIIb. a) 10 g cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa, Smp. 41°) wurden in 40 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 80 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch stand über Nacht, dann wurde auf übliche Weise aufgearbeitet und anschliessend in einer *Podbielniak*-Kolonnen destilliert (Druck: 39 Torr; Rücklauf-Verhältnis: 1:90)<sup>1)</sup>.

Kp<sub>30</sub> 145°; d<sub>20</sub> = 1,0099; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,4710, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4734, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1,4793  
3,544 mg Subst. gaben 9,542 mg CO<sub>2</sub> und 3,238 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,48 H 10,22%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1.

23,798 mg Subst. wurden 6 Std. mit 0,1-n. alkohol. KOH bei Zimmertemperatur verseift.

Theoret. Verbrauch 1,212 cm<sup>3</sup> KOH; verbraucht: 0,582 cm<sup>3</sup> KOH 0,1-n.

Verseift: 48%

b) 10 g cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb, Smp. 29°) wurden wie unter a) beschrieben acetyliert und aufgearbeitet<sup>1)</sup>.

Kp<sub>39</sub> 149°; d<sub>20</sub> = 1,0085; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,4706, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4730, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1,4790  
3,376 mg Subst. gaben 9,088 mg CO<sub>2</sub> und 3,078 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,42 H 10,27% Gef. C 73,46 H 10,20%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 1.

23,718 mg Subst. wurden 6 Std. mit 0,1-n. alkohol. KOH bei Zimmertemperatur verseift.

Theoret. Verbrauch 1,208 cm<sup>3</sup> KOH; verbraucht: 1,162 cm<sup>3</sup> KOH 0,1-n.

Verseift: 96,2%.

Wasserabspaltung aus cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-trans-ol (IIIa) und cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-cis-ol (IIIb). 598 g eines Gemisches beider Alkohole, das noch etwas Keton enthielt, wurden in 5 l abs. thiophenfreiem Benzol gelöst. Das Gemisch wurde an der Schüttelmaschine im Verlaufe von 24 Std. portionenweise mit total 900 g Phosphorpentoxid versetzt und anschliessend weitere 24 Std. geschüttelt. Die braun gefärbte Lösung wurde dekantiert und das Phosphorpentoxid mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Die vereinigten Benzol-Äther-Lösungen wurden eingedampft und das Rohprodukt in einem *Vigreux*-Kolben unter Wasserstrahlvakuum vordestilliert: 340 g farblose Flüssigkeit (63,2% d. Th.). Nun wurde das Produkt in einer *Podbielniak*-Kolonnen (Druck: 27–28 Torr; Rücklaufverhältnis: 1:200; theoretische Bodenzahl: 150) in 32 Fraktionen getrennt. Die Fraktionen liessen sich wie folgt identifizieren (die Lage der Doppelbindung liess sich mit Hilfe von IR.-Spektren bestimmen):

*Fractionen 2–4*: (28 cm<sup>3</sup>). Die Fraktionen zeigten im IR.-Spektrum eine Keto-Bande. Das Präparat wurde nicht weiter untersucht; Kp<sub>28</sub> 80°.

*Fractionen 5–8*: A<sup>8,9</sup>-Bicyclo-[0,3,5]-decen (V) (27 cm<sup>3</sup>). Das Präparat enthält geringe Mengen des obigen Ketons sowie etwas Kohlenwasserstoff VI.

Kp<sub>28</sub> 96°; d<sub>20</sub> = 0,9206; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,4821, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4848, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1,4916

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

*Fractionen 9–12*: A<sup>7,8</sup>-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VI) (50 cm<sup>3</sup>).

Kp<sub>28</sub> 96°; d<sub>20</sub> = 0,9053; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,4882, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4911, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1,4984

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

*Fractionen 13–29*: A<sup>1,2</sup>-Bicyclo-[0,3,5]-decen (VII) (198 cm<sup>3</sup>).

Kp<sub>27</sub> 95°; d<sub>20</sub> = 0,9110; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,4905, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4935, n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1,5011  
3,480 mg Subst. gaben 11,204 mg CO<sub>2</sub> und 3,670 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,86 H 11,80%

IR.-Spektrum vgl. Fig. 2.

<sup>1)</sup> Die Acetylderivate sind bewegliche Flüssigkeiten mit Zederngeruch.

Fractionen 30—32:  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin, welches mit etwas des  $\Delta^{1,9}$ -Isomeren verunreinigt war.

K<sub>p28</sub> 100°.

Die Destillation ist in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3.

Substanz	cm <sup>3</sup>	%	K <sub>p28</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Ketonische Anteile . . . . .	28	—	80	
$\Delta^{8,9}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen (V) <sup>1)</sup> . . . . .	27	4,8	95	1,4848
$\Delta^{7,8}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen (VI) . . . . .	50	8,8	96	1,4911
$\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen (VII) . . . . .	198	34,9	95 <sup>2)</sup>	1,4935
Oktalin (VIII) . . . . .	52	9,2	100	—

*Eigenschaften von V, VI und VII:* Farblose bewegliche Flüssigkeiten. Nach Stehen an der Luft zeigt sich im IR.-Spektrum eine Alkohol-Bande. Die Produkte bleiben bei  $-10^{\circ}$  im Dunkeln während längerer Zeit unverändert.

Hydrierung der Bicyclo-[0,3,5]-decene mit Platin in Eisessig. Je 1,36 g (0,01 Mol) der ungesättigten Verbindungen V, VI, VII und VIII wurden in je 20 cm<sup>3</sup> Eisessig mit je 20 mg Platinoxyd-Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Die Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff erfolgte ziemlich rasch; die Hydrierung von VII verlief merklich langsamer. Die Substanzen V, VI und VII lieferten nach der Aufarbeitung cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan. Der Kohlenwasserstoff VIII gab ein Gemisch von cis- und trans-Dekalin. Die Produkte wurden durch IR.-Spektrum identifiziert.

Hydrierung von  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen (VII) mit alkalischem Raney-Nickel. 10 g Kohlenwasserstoff VII wurden in 160 cm<sup>3</sup> Feinsprit mit 10 g alkalischem Raney-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Die theoretische Menge Wasserstoff wurde innert einer Std. aufgenommen. Nach der Destillation liess sich das Produkt mittels IR.-Spektrum als cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) identifizieren.

### Zusammenfassung.

Durch Destillation der Produkte der katalytischen Hydrierung von  $\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0,3,5]-decen-8-on (I) konnten neben dem Kohlenwasserstoff cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan (IV) und dem cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-8-on (II) die beiden stereoisomeren Alkohole cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-trans-8-ol (IIIa) und cis-Bicyclo-[0,3,5]-decan-cis-8-ol (IIIb) in reiner Form isoliert werden. Auf Grund von physikalischen und chemischen Eigenschaften wird die Stereochemie dieser Verbindungen diskutiert.

Aus den Wasserabspaltungsprodukten des Gemisches von den Alkoholen IIIa und IIIb wurden einige Bicyclo-[0,3,5]-decene mit verschiedener Lage der Doppelbindung in mutmasslich reiner Form isoliert. Durch transanulare Umlagerung sind daneben noch die Oktaline mit Doppelbindung in 9,10- und 1,9-Lage entstanden.

Organ.-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Mit dem Keton und mit VI verunreinigt.

<sup>2)</sup> Bei 27 Torr.