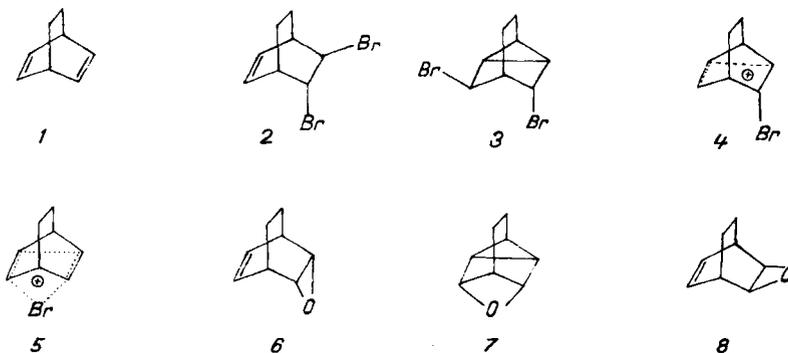


220. Elektrophile Additionen an Bicyclo[2,2,2]octadien-(2,5)

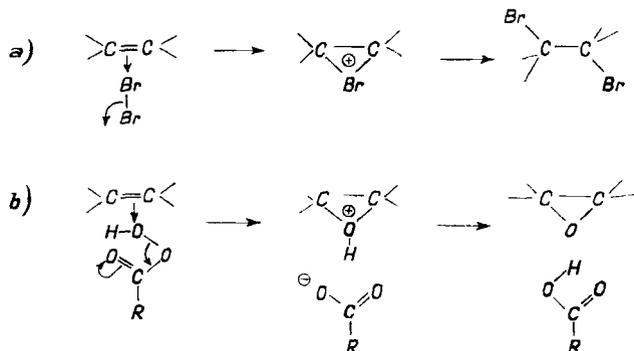
Bicyclo[2,2,2]octan-Reihe, 4. Mitteilung
 von **A. Gagneux**¹⁾ und **C. A. Grob**

(17. VIII. 59)

Wie in der vorangegangenen Mitteilung²⁾ gezeigt worden ist, entstehen bei der Bromierung von Bicyclooctadien (**1**) durch 1,2- bzw. 1,5-Addition die Dibromide **2** und **3**, was durch intermediäre Bildung des Homoallyl-Ions **4** oder dessen symmetrische Variante **5** erklärt wurde.



Um das Verhalten des im üblichen Sinne unkonjugierten Diens **1** gegenüber elektrophilen Reagenzien weiter abzuklären, wurden ausserdem die Epoxydierung, Ozonisierung und die Reaktionsweise dieser Verbindung mit Dinitrophenylsulfenylchlorid (**18**) untersucht. In jedem Fall war von Interesse, ob die in **1** enthaltenen Doppelbindungen sich isoliert verhalten oder ob sie, wie bei der Bromierung, homo-konjugative 1,5-Additionen erleiden würden.



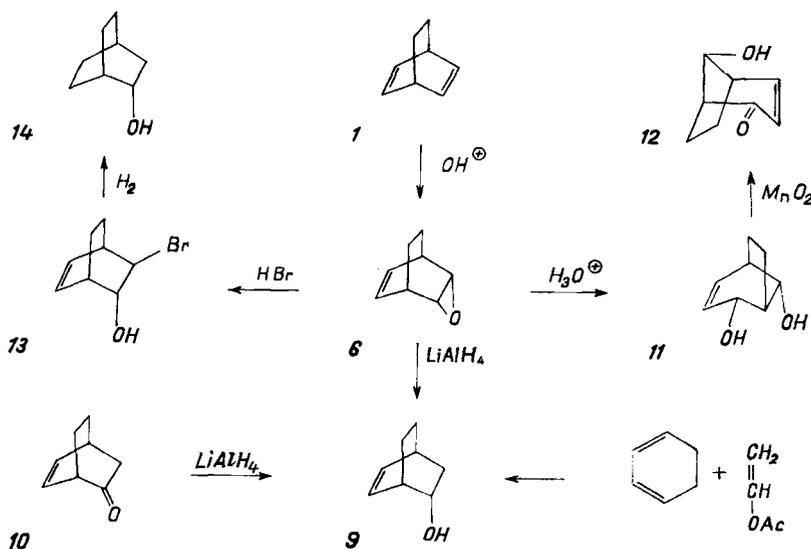
¹⁾ Vgl. Dissertation A. GAGNEUX, Basel, 1957.

²⁾ A. GAGNEUX & C. A. GROB, *Helv.* im Druck, ferner C. A. GROB, H. KNY & A. GAGNEUX, *Helv.* **40**, 130 (1957).

Der erste Schritt der Epoxydierung einer olefinischen Doppelbindung mit Persäure kann, analog dem einleitenden Schritt bei der Bromierung a)³⁾, gemäss b) formuliert werden⁴⁾:

Während sich aber im Falle a) die Entladung des cyclischen Bromonium-Iones unter Ringöffnung mit Bromid-Ion vollzieht, findet im Falle der Epoxydierung b) die Entladung des Oxonium-Iones im Ionenpaar durch Protonübertragung auf das Benzoat-Anion statt, so dass der Dreiring intakt bleibt.

Bei der Reaktion des Diens **1** mit Persäure sind, wiederum in Analogie zur Bromierung, mehrere Reaktionswege denkbar: Angriff der Persäure von der elektronenreicheren und weniger gehinderten *endo*-Seite⁵⁾ aus könnte zum *endo*-Epoxyd **6** oder zum 1,3-Oxyd **7** führen. Im Falle einer bevorzugten *exo*-Anlagerung wäre das *exo*-Epoxyd **8** zu erwarten.



Bei der Behandlung des Diens **1** mit einem Überschuss an Perbenzoesäure in Chloroform bei 0° wurde nur ein Äquivalent der Persäure verbraucht⁶⁾. Das IR.-Spektrum des wachsartigen Reaktionsproduktes $C_8H_{10}O$ wies die Banden eines symmetrisch disubstituierten *cis*-Olefins bei 1640 und 709 cm^{-1} sowie eine Epoxydbande bei 850 cm^{-1} auf. Reduktion dieses ungesättigten Epoxyds mit Lithiumaluminiumhydrid führte zum Bicyclo[2,2,2]5-octen-2-ol (**9**), welches ebenfalls durch Reduktion von Bicyclo [2,2,2]5-octen-2-on (**10**) mit $LiAlH_4$ erhältlich ist⁷⁾. Dieser Alkohol entsteht zudem durch Verseifung des Adduktes von Vinylacetat und Cyclo-

³⁾ I. ROBERTS & G. E. KIMBALL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 947 (1937).

⁴⁾ D. SWERN, Organic Reactions, Bd. 7, 385, New York 1953.

⁵⁾ Also von unten in Formel 1.

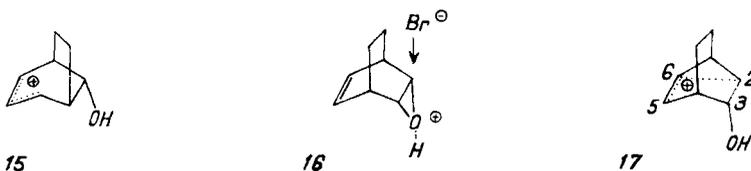
⁶⁾ Nach 30-stündiger Reaktionszeit wurde weniger als 1% mehr als 1 Äquivalent Persäure verbraucht.

⁷⁾ W. C. WILDMAN & D. R. SAUNDERS, J. org. Chemistry **19**, 381 (1954).

⁸⁾ K. ALDER & H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. **543**, 1 (1940).

hexadien-(1,3)⁷⁾⁸⁾, so dass ihm auf Grund der ALDER-Regel⁹⁾ die *endo*-Konfiguration **9** zugeschrieben werden kann. Da bei der Reduktion von Epoxyden mit LiAlH_4 eine C-O-Bindung intakt bleibt¹⁰⁾, wird das Reaktionsprodukt von **1** mit Perbenzoesäure als *endo*-2,3-Epoxy-bicyclo[2,2,2]5-octen (**6**) formuliert.

Für die *endo*-Konfiguration (**6**) des Epoxyds spricht ausserdem das Resultat der Hydrolyse mit 0,1-n. Perchlorsäure. Das gebildete Diol $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ergab bei der selektiven Oxydation mit Mangandioxyd einen α,β -ungesättigten Ketoalkohol (λ_{max} 229 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 3,83$), bei welchem es sich um eine umgelagerte Struktur handeln muss und welcher deshalb als Bicyclo[3,2,1]2-octen-8-ol-4-on (**12**) formuliert wird¹¹⁾. Dem umgelagerten Diol kommt damit die Struktur **11** zu. Die Öffnung des Epoxydringes in **6** erfolgt also unter Wanderung der *trans*-ständigen Äthanobrücke und Bildung des mesomeren Allylcarbonium-Iones **15**, in Analogie zum Verhalten anderer Bicyclo[2,2,2]5-octen-Derivate mit *endo*-ständigen Abgangsgruppen²⁾¹²⁾. Im Falle des *exo*-Epoxyds **8** hätte aus stereoelektronischen Gründen bei der analogen Ringöffnung mit einer Homoallylumlagerung unter Beteiligung der $\Delta^{5,6}$ -Doppelbindung gerechnet werden müssen¹³⁾.



Anders verlief die Öffnung des Epoxydringes in **9** mit trockenem Bromwasserstoff in Chloroform bei 25°. Das gebildete, ölige Bromhydrin wies im IR.-Spektrum die Banden eines symmetrisch disubstituierten *cis*-Olefins bei 1635 und 712 cm^{-1} auf und ging bei der Hydrierung in Gegenwart einer Base in Bicyclo[2,2,2]octan-2-ol (**14**) über. Die Ringöffnung erfolgt somit in diesem Fall ohne Umlagerung und führt zum *trans*-3-Bromo-bicyclo[2,2,2]5-octen-2-ol (**13**), welches, dem bekannten Öffnungsmodus von Epoxyden⁴⁾ entsprechend, mit *endo*-ständiger Hydroxylgruppe bzw. *exo*-ständigem Bromatom formuliert wird. Es verdient festgehalten zu werden, dass im schlecht ionisierenden Lösungsmittel Chloroform der Angriff des stark nukleophilen Bromid-Ions¹⁴⁾ auf die protonierte Form des Epoxyds **16** schneller erfolgt als die Wanderung der Brücke und durch die gleichzeitige Entladung zweier Ionen im Übergangszustand gefördert wird. Im gut ionisierenden, aber weniger nukleophilen¹⁴⁾ Medium Wasser dominiert hingegen die Umlagerung zum Ion **15**.

Wie diese Versuche zeigen, wird das Dien **1** durch die elektrophile Perbenzoesäure von der *endo*-Seite aus angegriffen. Die erwähnte Reduktion des Bicyclooctenons **10**

⁹⁾ K. ALDER & G. STEIN, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).

¹⁰⁾ N. G. GAYLORD, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 87.

¹¹⁾ Das analog gebaute Bicyclo[3,2,1]2-octen-4-on (**12**, H statt OH) absorbiert bei λ_{max} 227 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 3,90$. Vgl. ¹²⁾.

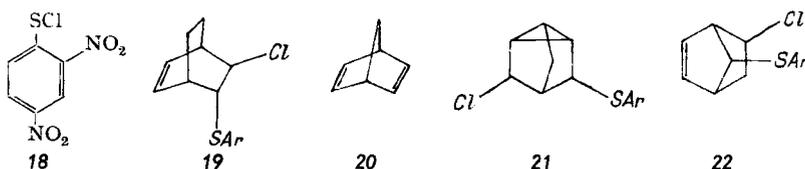
¹²⁾ W. C. WILDMAN & D. R. SAUNDERS, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 946 (1954).

¹³⁾ Vgl. A. STREITWIESER, *Chem. Reviews* **56**, 728 (1956).

¹⁴⁾ C. G. SWAIN & C. B. SCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 141 (1953); J. O. EDWARDS, *ibid.* **78**, 1819 (1956).

zum *endo*-Alkohol **9** lässt hingegen vermuten, dass die Übertragung des nukleophilen Hydrid-Ions aus LiAlH_4 von der elektronenärmeren *exo*-Seite aus erfolgt. Mittels des vorliegenden Versuchsmaterials lässt sich aber die Frage nicht entscheiden, ob das *endo*-Epoxyd **6** direkt aus dem Dien und der Persäure gemäss Schema b) oder aus dem Homoallyl-Ion **17** durch nachträglichen Ringschluss nach C-2 gebildet wird. Dieses Ion besitzt ebenfalls die Möglichkeit zum Ringschluss nach C-5, doch spricht das Fehlen des entsprechenden Produktes **7** nicht gegen seine Existenz, weil der Übergang zum 1,3-Oxyd **7** sehr gespannt erscheint und sich Viererlinge ohnehin wesentlich langsamer bilden als Dreieringe¹⁵). Modellbetrachtungen zeigen übrigens, dass sich Sauerstoff infolge seines kleineren Bindungsradius weniger zur Verbrückung der 3,5-Stellung des Homotricyclens eignet als Brom, für welches die Möglichkeit zur Bildung des verbrückten Homoallylbromonium-Ions **5** in Erwägung gezogen worden ist²).

Zum Nachweis des sehr flüchtigen Diens **1** hat sich die früher beschriebene Additionsverbindung mit Dinitrophenylsulfenylchlorid (**18**), welche sich in 93-proz. Ausbeute isolieren lässt, bewährt²). Diese Verbindung enthält auf Grund des IR.-Spektrums eine *cis*-olefinische Doppelbindung und geht bei der Hydrierung über Nickel in Bicyclo[2,2,2]octan (**14**, H statt OH) über. Sie ist somit durch Addition von einem Äquivalent des elektrophilen Reagenten **18** entstanden¹⁶) und wird in Analogie zur Bromierung und Epoxydierung als *endo*-Addukt **19** formuliert.



Die zum Vergleich durchgeführte Addition von Dinitrophenylsulfenylchlorid (**18**) an Bicyclo[2,2,1]heptadien-(2,5) (**20**) ergab zwei kristallisierte Produkte $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ -Cl₂, welche im IR.-Spektrum eine Bande bei 814 cm^{-1} (Nortricyclen)¹⁷) bzw. 1635 und 710 cm^{-1} (*cis*-Olefin) aufwiesen. Sie werden deshalb in Analogie zu den Bromierungsprodukten von **20**¹⁸) als Nortricyclenderivat **21** bzw. umgelagertes Bicycloheptenderivat **22** formuliert¹⁹). Wie bei der Bromierung²), zeigt also das Bicyclooctadien **1** weniger Neigung zu homokonjugativer Addition in 2,6-Stellung, als das Bicycloheptadien **20**.

Die Ozonisierung des Diens **1** und anschliessende oxydative Spaltung mit Silberoxyd verlief insofern unerwartet, als ein weitgehender Abbau des Kohlenstoffgerüsts

¹⁵) G. M. BENNETT, Trans. Faraday Soc. **37**, 794 (1941). Betr. cyclische Oxyde vgl. W. P. EVANS, Z. physikal. Chem. **7**, 337 (1891).

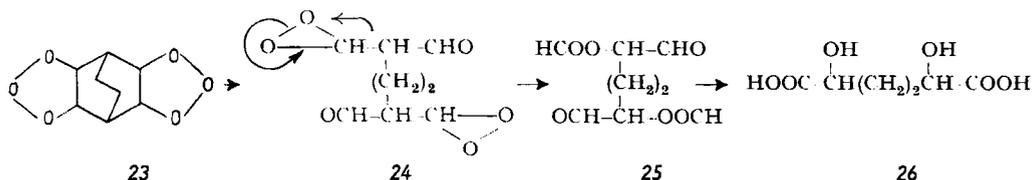
¹⁶) Betr. Mechanismus vgl. N. KHARASCH, J. chem. Educ. **33**, 585 (1956).

¹⁷) E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2001 (1951).

¹⁸) S. WINSTEIN & M. SHATAVSKY, Chemistry & Ind. **1956**, 56.

¹⁹) S. J. CRISTOL *et al.*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6035 (1957), erhielten bei der Anlagerung von *p*-Toluolsulfenylchlorid an Bicycloheptadien **20** nur ein 1,2-Additionsprodukt. Wie aber H. KWART, R. K. MILLER & J. L. NYCE, *ibid.* **80**, 887 (1958), kürzlich gezeigt haben, üben elektronaffine Substituenten im Arylsulfenylchlorid einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Umagerung aus.

eintrat. Als Fragmente konnten nur Kohlendioxyd sowie Bernsteinsäure in 44-proz. Ausbeute eindeutig nachgewiesen werden. Dieses Resultat lässt sich nur unter Annahme der Bildung des primären Diozonids **23** mittels zweier Molekeln Ozon verstehen. Von den Reaktionsmöglichkeiten des obligatorischen Folgeproduktes **24** kommt nach den grundlegenden Arbeiten CRIEGEE's²⁰⁾²¹⁾ nur die Umlagerung²²⁾ in Betracht, welche im vorliegenden Fall zum Diformiat des α,α' -Dihydroxyadipinaldehyds (**25**) führen muss. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Silberoxyd und Natriumhydroxyd ist Oxydation und Verseifung letzterer Verbindung zu α,α' -Dihydroxyadipinsäure (**26**) zu erwarten. Endlich ist der Abbau von α -Hydroxysäuren durch Silberoxyd zur nächst niedrigeren Säure, welche im Falle von **26** Bernsteinsäure ergibt, durch die Literatur belegt²³⁾.



Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Bei leicht sublimierbaren Substanzen wurden die Smp. in einer verschlossenen Kapillare (verschl. Kap.), sonst auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze $\pm 1^\circ$.

endo-2,3-Epoxy-bicyclo[2,2,2]octen-(5) (**6**). 850 mg (8 Millimol) Dien **1** wurden in 50 ml titrierter 0,36-n. Perbenzoesäure (18 Millimol) in Chloroform bei 0° gelöst und die einsetzende Reaktion jodometrisch verfolgt. Dazu wurden jeweils 2 ml Reaktionslösung mit 1 ml gesättigter Kaliumjodid-Lösung, 1 ml Eisessig und 10 ml Isopropanol versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Thiosulfatlösung titriert. Nach Verbrauch von einem Äquivalent Persäure innert 1 Std. kam die Reaktion zum Stillstand.

Bei einem analogen Ansatz wurde die Chloroformlösung nach 1 Std. viermal mit je 25 ml 2-n. NaOH geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an einer 20-cm-RASCHIG-Kolonnie eingedampft. Sublimation des breiigen Rückstandes bei 80° und 12 Torr ergab 910 mg (95%) wachsartiges Epoxyd **6**, Smp. 120–123° (verschl. Kap.).



Das Epoxyd entfärbt eine Lösung von Brom in CCl_4 nicht, wohl aber KMnO_4 in Aceton.

Bicyclo[2,2,2]5-octen-2-ol (**9**). – a) Aus **6**, 2,44 g (20 Millimol) Epoxyd **6** wurden in 20ml abs. Äther gelöst und unter Rühren zu 380 mg (10 Millimol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml abs. Äther getropft. Nach 20-stündigem Rühren unter Rückfluss wurde mit feuchtem Äther versetzt und anschliessend mit 4-n. Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht wurde die wässrige Phase noch dreimal mit je 30 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit wenig Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der wachsartige Rückstand, 2,60 g (92%), schmolz nach Sublimation und Kristallisa-

²⁰⁾ Vgl. die Übersicht von R. CRIEGEE, Record of Chemical Progress **18**, 111 (1957); Chimia **11**, 104 (1957).

²¹⁾ CRIEGEE formuliert das Folgeprodukt des Primärozonids als Zwitterion $\text{O}^{\ominus}-\text{CH}^{\oplus}-\text{R}$. Die Formulierung mit kovalentem Dreiring gemäss **24** wird hier vorgezogen, weil die Umlagerung besser verständlich wird.

²²⁾ R. CRIEGEE, P. DE BRUYN & G. LOHAUS, Liebigs Ann. Chem. **583**, 19 (1953).

²³⁾ R. BEHREND & K. DREYER, *ibid.* **416**, 203 (1918).

tion aus Pentan bei 165–167° (verschl. Kap.), Misch-Smp. mit dem unter b) beschriebenen Alkohol ebenso. Ferner gab das Paranitrobenzoat: weisse glänzende Plättchen aus Äthanol, Smp. 108–110°, mit dem unten erwähnten Derivat keine Smp.-Depression.

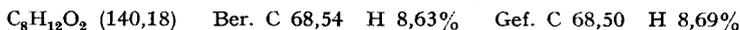
b) Aus Bicyclo[2,2,2]octen-2-on (10). Reduktion von 1,83 g (15 Millimol) dieses Ketons nach der unter a) beschriebenen Methode lieferte 1,76 g (95%) des Alkohols 9, Smp. 165–167° (verschl. Kap.) (Lit. Smp. 166–167°²⁴), Paranitrobenzoat aus Äthanol, Smp. 108–110° (Lit. Smp. 108,5–109,5°²⁵).

3-Brom-bicyclo[2,2,2]5-octen-2-ol (13). Eine Lösung von 610 mg (5 Millimol) Epoxyd 6 in 5 ml Chloroform wurde mit 0,62 ml 66-proz. wässriger HBr (5 Millimol) 2 Std. bei 22° geschüttelt. Verteilung des Reaktionsgemisches zwischen 30 ml Äther und 20 ml Wasser, Neutralwaschen der Ätherphase mit eisgekühlter 10-proz. Hydrogencarbonatlösung und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen ergaben 800 mg (78%) hellbraunes Öl, Sdp. 70°/0,01 Torr (Zers.), $n_D^{22} = 1,5420$.

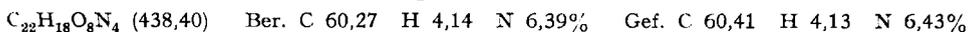
Bicyclo[2,2,2]octan-2-ol (14). – a) Aus dem Bromhydrin 13. 406 mg (2 Millimol) des obigen Bromhydrins wurden in Anwesenheit von Natriumäthylat aus 46 mg (2 Milliäquivalente) Natrium und von 100 mg RANEY-Nickel in abs. Äthanol bei Normaldruck hydriert, wobei innerhalb 4 Std. 96% der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit 2-n. HCl, 10-proz. Hydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat, Eindampfen und Kristallisieren des Rückstandes aus Pentan lieferte 183 mg (73%) weisses Wachs, Smp. 214–216° (verschl. Kap.), Misch-Smp. mit dem unter b) beschriebenen gesättigten Alkohol ebenso. Das Phenylurethan und das Paranitrobenzoat hatten die unter b) angegebenen Smp. und gaben mit jenen Derivaten keine Depression. Ferner waren die IR.-Spektren der Alkohole 14 aus a) und b) identisch.

b) Aus Bicyclo[2,2,2]octenol 9. 190 mg (1,53 Millimol) des Alkohols 9 wurden in 20 ml Feinsprit mit 50 mg vorhydriertem 10-proz. Palladium auf Tierkohle bei Normaldruck hydriert und wie oben aufgearbeitet, wodurch 178 mg (92%) Bicyclo[2,2,2]octanol 14, Smp. 215–217° (verschl. Kap.) erhalten wurden (Lit. Smp. 217–218°²⁴). Phenylurethan aus n-Hexan, Smp. 138–140° (Lit. Smp. 138–139°²⁵), Paranitrobenzoat aus Äthanol, Smp. 98–99° (Lit. Smp. 97–98°²⁶).

Bicyclo[3,2,1]octen-4,8-diol (11). 610 mg (5 Millimol) Epoxyd 6 wurden bei 25° mit 20 ml 0,1-n. wässriger Perchlorsäure gerührt, bis sie in Lösung gegangen waren (3 Std.). Das Reaktionsgemisch wurde darauf mit Pottasche gesättigt und dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Äther und Pentan sowie Sublimation bei 10⁻² Torr. bei 80° ergab 580 mg (83%) weisses Wachs, Smp. 182–184° (verschl. Kap.).



Diparanitrobenzoat aus Äthanol, Smp. 147–148°.



280 mg (2 Millimol) des obigen Diols 11 wurden in 23 ml abs. Pentan und 2 ml abs. Aceton gelöst und mit 3 g feinpulverisiertem Mangandioxyd unter Stickstoff 16 Std. bei 22° geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Manganoxydes wurde mit 50 ml abs. Äther nachgewaschen, das Filtrat eingedampft und der wachsartige Rückstand im Kugelrohr destilliert. Die Mittelfraktion, 210 mg (75%), zeigt im UV. folgende Maxima (Äthanol): $\lambda_{\text{max}} 229 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,82$; $\lambda_{\text{max}} 322 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,80$.

Additionsprodukt des Diens 1 mit 2,4-Dinitrophenylsulphenylchlorid (18). Wie früher beschrieben² hergestellt. Aus Aceton hellgelbe Prismen, Smp. 200–202°. IR.-Spektrum: Disubstituierte cis-Olefinbande bei 707 cm⁻¹.

2,05 g (6 Millimol) des Additionsproduktes aus obiger Reaktion wurden in 30 ml abs. Äthanol mit 20 g RANEY-Nickel 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Nickels wurde die Lösung mit 30 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Waschen

²⁴) K. ALDER, H. KRIEGER & H. WEISS, Chem. Ber. **88**, 153 (1955).

²⁵) G. KOMPPA, Chem. Ber. **68**, 1267 (1935).

²⁶) H. M. WALBORSKY, Experientia **9**, 209 (1953).

der Pentanphase mit 2-n. HCl und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat, Eindampfen an einer 20-cm-RASCHIG-Kolonnen und Sublimation des Rückstandes lieferte 370 mg (56%) Bicyclo-[2,2,2]-octan (**5**), Smp. 171–173° (verschl. Kap.). Letzteres war mit einer authentischen Probe auf Grund des Misch-Smp. und des IR.-Spektrums identisch.

*Anlagerung von 2,4-Dinitrophenylsulfenylchlorid (18) an Bicycloheptadien (20)*²⁷. 705 mg (3 Millimol) **18** und 276 mg (3 Millimol) Dien **20** in 5 ml Eisessig gaben nach 18 Std. Stehen bei 20° 880 mg gelbe Kristalle, welche durch Umkristallisieren aus Benzol/Äther und Äthanol/Äther in zwei Fraktionen aufgetrennt wurden:

Bicycloheptenderivat **22**: zitronengelbe Nadeln aus Äthanol, Smp. 178–179°, IR.-Spektrum: *cis*-Olefin-Banden bei 1635 und 710 cm⁻¹, keine Banden im Bereich von 780 bis 830 cm⁻¹.

C₁₃H₁₁O₄N₂ClS (326,76) Ber. C 47,78 H 3,39% Gef. C 47,80 H 3,64%

Nortricyclenderivat **21**: hellgelbe glitzernde Plättchen aus Benzol/Äther, Smp. 142–143°, IR.-Spektrum: starke Bande bei 814 cm⁻¹, keine Olefinbanden.

C₁₃H₁₁O₄N₂ClS (326,76) Ber. C 47,78 H 3,39% Gef. C 47,85 H 3,52%

Ozonisierung von Bicyclooctadien (1). Durch eine Lösung von 850 mg (8 Millimol) Dien **1** in 20 ml Essigester²⁸ wurde bei -70° bis zum Auftreten einer Blaufärbung ein 3,5-proz. Ozonstrom geleitet (ca. 19 Millimol O₃). Die Reaktionslösung wurde auf dem Dampfbad erwärmt und unter Rühren allmählich mit einer heissen Suspension von Silberoxyd aus 16,7 g (0,1 Mol) Silbernitrat und 60 ml 2-n. NaOH versetzt. Dabei verdampfte ein Teil des Essigesters unter Bildung eines starken Silber spiegels. Nach 16-stündigem Rühren auf dem Dampfbad wurde filtriert (pH der Lösung ca. 7,5), mit 100 ml Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 10 ml eingengt. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl, wobei CO₂ entwich, wurde eingedampft und die letzten Reste Eisessig (von teilweise verseiftem Essigester herstammend) durch Abdampfen mit 50 ml Benzol entfernt. Die Extraktion des Rückstandes mit Äther während 48 Std. lieferte 415 mg Drusen (44%), Smp. 165–180°, Äquivalentgewicht 58 ± 1, welche auf Grund des IR.-Spektrums aus nahezu reiner Bernsteinsäure bestanden. Sublimation der Drusen bei 220° und Normaldruck ergab Bernsteinsäureanhydrid, Smp. 119–120°, welches durch Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

Die Mikroanalysen wurden teils in unserem Mikrolaboratorium (Leitung E. THOMMEN), teils im Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Dr. H. GYSEL), ausgeführt.

SUMMARY

The behaviour of bicyclo [2.2.2]octa-2,5-diene (**1**) towards perbenzoic acid, 2,4-dinitrophenylsulfenyl chloride and ozone has been studied. In no instance was the formation of a homotricyclene derivative by homoconjugative addition observed. However, the primary formation of homoallylic ions cannot be excluded.

Epoxidation of **1** yielded the *endo* epoxide **6** only, which underwent normal ring-opening with HBr in chloroform. In dilute aqueous acid, however, ring-opening was accompanied by rearrangement. The diene **1** likewise underwent 1,2-addition of 2,4-dinitrophenylsulfenyl chloride, in contrast to bicyclo [2.2.1]hepta-2,5-diene (**20**), which also affords a product of homoconjugative addition.

Ozonisation of **1** followed by oxidation with silver oxide furnished succinic acid besides CO₂. This extensive degradation can be rationalized on the basis of CRIEGEE'S rearrangement mechanism of ozonides.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

²⁷) Diese Verbindung wurde uns freundlicherweise von der SHELL CORP. zur Verfügung gestellt.

²⁸) Bei der Ozonisierung in Chloroform fiel ein Ozonid, Smp. 115–117° unter Zersetzung, aus.