

Rudolf Criegee, Wiprecht Eberius und Hans-Albert Brune

„Dimere des 1.2-Dimethyl-cyclobutadiens“

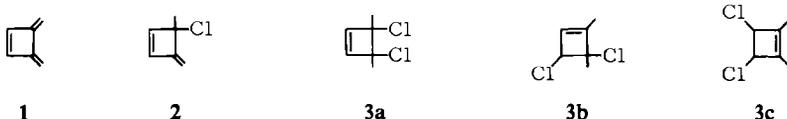
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 3. Juli 1967)

Dimethylen-cyclobuten (**1**) addiert Chlorwasserstoff zu drei isomeren Dichlor-dimethyl-cyclobutenen (**3a–c**). Diese geben bei der Enthalogenerierung drei isomere Tetramethyl-tricyclo-[4.2.0.0^{2:5}]octadiene-(3,7) (**6a–c**), die thermisch in isomere Tetramethyl-cyclooctatetraene (**7a–c**) verwandelt werden.

Um nähere Einblicke in die Wirkung von Methylgruppen auf die Eigenschaften von ungesättigten Alicyclen zu gewinnen, sollten Zwischenglieder zwischen den vor allem von *Nenitzescu*¹⁾ und von *Pettit*²⁾ untersuchten unsubstituierten und den von *Criegee* und Mitarbb.¹⁾ bearbeiteten vollmethylierten Cyclobutadien-Derivaten hergestellt werden. Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit der Synthese von Abkömmlingen des 1.2-Dimethyl-cyclobutadiens.

Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen diente Dimethylen-cyclobuten (**1**), das nach *Huntsman*³⁾ durch thermische Isomerisierung von Hexadiin-(1,5) bereitet wurde. Die Reaktion mit Chlorwasserstoff bei -78° führte zu einem Gemisch der drei isomeren Dichloride **3a**, **3b** und **3c**, deren Mengenverhältnis laut Gaschromatogramm von der Versuchsdauer, der Versuchstemperatur und vielleicht dem Vorhandensein unbekannter Katalysatoren abhängt. Bei Verwendung eines Unterschusses an HCl läßt sich das Monochlorid **2** abfangen.



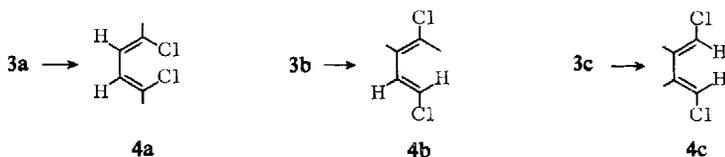
Die Konstitution der drei Dichloride folgt u. a. aus der Zahl der in den NMR-Spektren sichtbaren Vinylprotonensignale sowie aus deren Multiplizität. Für die Konfigurationszuordnung diente das *Woodward-Hoffmann*-Theorem⁴⁾. Die Pyrolyse von **3a–c** bei 160° führt nämlich unter Öffnung der Ringe zu den Butadienderivaten **4a–c**.

1) Übersicht: *R. Criegee*, Bull. Soc. chim. France **1965**, 1.

2) *G. F. Emerson*, *L. Watts* und *R. Pettit*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 131 (1965); *L. Watts*, *J. D. Fitzpatrick* und *R. Pettit*, ebenda **87**, 3253 (1965); *J. D. Fitzpatrick*, *L. Watts*, *G. F. Emerson* und *R. Pettit*, ebenda **87**, 3254 (1965); *L. Watts*, *J. D. Fitzpatrick* und *R. Pettit*, ebenda **88**, 623 (1966).

3) *W. D. Huntsman* und *H. J. Wristler*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3308 (1963).

4) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).



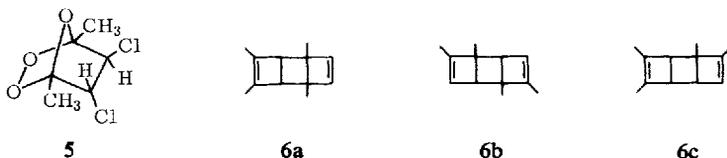
Bei diesen läßt sich durch das Fehlen einer Kopplung (**4a**) bzw. die Größe der Kopplungskonstanten (**4b** und **4c**) der Vinyl- und Methylprotonen eine Entscheidung über die Konfiguration an den Doppelbindungen treffen. Entstehen aber **4a**—**c** aus **3a**—**c** durch Konrotation⁴⁾, dann müssen in den Cyclobutenderivaten die Chloratome jeweils zueinander *trans*-ständig vorhanden sein.

Für die *trans*-Stellung der Chloratome in **3c** sprechen zwei weitere Argumente. Die Vermessung der ¹³C—¹H-Seitenbanden im NMR-Spektrum ergab eine nur schwache Kopplung ($J \leq 2.5$ Hz) zwischen den beiden Protonen in 3- und 4-Stellung, was auf Grund der Karplus-Gleichung⁵⁾ für eine *trans*-Anordnung der koppelnden Protonen (und damit auch der Chloratome) spricht.

Außerdem ergibt **3c** ein einheitliches Ozonid (**5**), das zwei NMR-Signale für die Methylprotonen zeigt. In den beiden möglichen Ozoniden eines *cis*-Dichlorides **3c** wäre auf Grund der Äquivalenz der Methylgruppen nur je ein Signal zu erwarten.

Das Dichlorid **3a** mit zwei tertiären Cl-Atomen isomerisiert sich unter dem Einfluß von Zinkchlorid bei 20° in einer Stde. zu 90%, bei 70° innerhalb zwei Min. quantitativ zum Dichlorid **3c** mit 2 sekund. Cl-Atomen. Vermutlich verläuft die Isomerisierung über **3b**, das sich allerdings in den NMR-Spektren nicht nachweisen ließ. Thermodynamisch ist also unter den isomeren Dichloriden sehr wahrscheinlich **3c** am stabilsten.

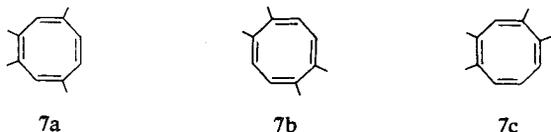
Das Ergebnis einer Enthalignierung mit Lithium- oder Natriumamalgam ist dasselbe, gleichgültig, ob man von den einzelnen reinen Isomeren **3a**, **3b** oder **3c** oder dem bei der Synthese anfallenden Gemisch dieser Verbindungen ausgeht: stets entsteht eine gleich zusammengesetzte Mischung der dimeren Kohlenwasserstoffe **6a**, **6b** und **6c** im Verhältnis 1:1.4:5.4



Gaschromatographisch ließ sich die Hauptkomponente **6c** abtrennen, während **6a** und **6b** an den verwendeten Säulen nicht getrennt werden konnten. Da sie in ungleichen Mengen vorlagen, konnten wir aber im NMR-Spektrum die einzelnen Banden zuordnen und so die beiden Substanzen quantitativ nebeneinander bestimmen und ebenso wie **6c** in ihrer Konstitution aufklären.

⁵⁾ H. Suhr, Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 53, Springer, Berlin 1965.

Die Konstitutionen von **6a–c** ließen sich sichern durch Untersuchung der drei bei der Pyrolyse entstehenden Tetramethyl-cyclooctatetraene **7a–c**, deren vollständige gaschromatographische Trennung möglich war.

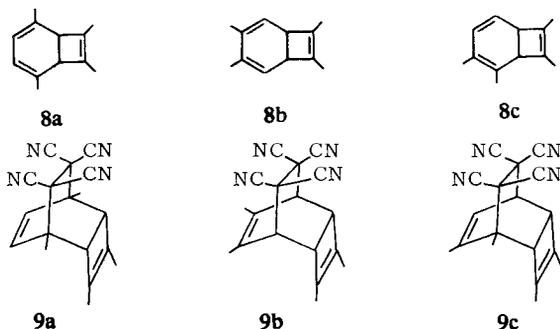


Jede der Verbindungen zeigt im NMR-Spektrum Signale für 4 Vinyl- und 12 Methylprotonen, letztere mit τ -Werten unter 8.40 ppm. Das beweist, daß alle Methylgruppen an doppelt gebundenen C-Atomen haften. Damit scheidet die Konstitution von Bicyclo[4.2.0]octatrienen (z. B. **8a–c**) aus, weil in diesen 2 Methylgruppen oder 2 Protonen (oder je eines davon) an den gesättigten Brückenkopf-C-Atomen stehen müßten.

Die Verteilung der 4 Methylgruppen ließ sich in allen Fällen durch die Multiplizität der Signale ermitteln und durch die NMR-Spektren der Tetracyanäthylen(TCNE)-Addukte bestätigen.

Die Diels-Alder-Reaktion der Tetramethyl-cyclooctatetraene geht wie die der unsubstituierten Stammverbindung sicher von den valenztautomeren Bicyclo[4.2.0]octatrienen aus. Die Reaktionen mit TCNE erfolgen durchweg bei 20°, während Cyclooctatetraen erst bei erheblich höherer Temperatur mit vergleichbarer Geschwindigkeit reagiert. Anscheinend ist das valenztautomere Gleichgewicht infolge der 4 Methylgruppen mehr nach der bicyclischen Seite hin verschoben⁶⁾.

Jedes der drei Isomeren **7a–c** kann sich theoretisch zu verschiedenen Bicyclooctatrienen isomerisieren, doch ließ sich in jedem Experiment nur je eines der möglichen Addukte isolieren. Sie entsprechen den Formeln **9a–c**, die sich von den Tetramethyl-bicyclo[4.2.0]octatrienen **8a–c** ableiten.



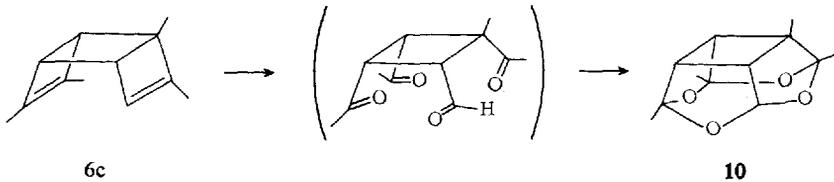
Am eindeutigsten liegen die Verhältnisse bei **9b**, dessen NMR-Spektrum keine Vinylprotonensignale aufweist. **9c** gibt ein Dublett für 1 Vinylproton; die Kopplungskonstante von 6.5 Hz spricht für ein benachbartes tertiäres H-Atom am Brückenkopf. Das NMR-Spektrum des dritten Isomeren paßt am besten auf die Struktur **9a**.

⁶⁾ Octamethyl-cyclooctatetraen (R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel und H. A. Brune, Chem. Ber. **96**, 2230 (1963)) isomerisiert sich thermisch irreversibel zum permethylierten Bicyclus. Heptamethyl-cycloheptatrien (H. Knoche, Chem. Ber. **99**, 1097 (1966)) reagiert schon bei Raumtemperatur mit TCNE und mit Maleinsäureanhydrid.

Als Regel für die Valenzisomerisierungen der drei Tetramethyl-cyclooctatetraene **7a–c** ergibt sich also, daß in den (mit 43–51% Ausbeute isolierten) Addukten in keinem Fall eine Methylgruppe an den Kondensationsstellen der beiden Ringe auftritt und daß die 4-Ring-Doppelbindungen stets je 2 Methylgruppen tragen.

Während Octamethyl-bicyclo[4.2.0]octatrien mit Sauerstoff auch im Dunkeln ein transanulares Peroxid bildet⁷⁾, konnten ausgehend von den Tetramethyl-cyclooctatetraenen **7a–c** (über ihre Valenzisomeren **8a–c** hinweg) trotz ihrer großen Neigung zur Autoxydation keine derartigen Verbindungen isoliert werden.

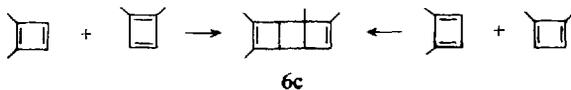
Die tricyclischen Kohlenwasserstoffe **6a–c** könnten in einer *syn*- oder einer *anti*-Konfiguration vorliegen. Im Falle von **6c** konnte die *syn*-Verknüpfung der Ringe wahrscheinlich gemacht werden. Ozonisiert man nämlich **6c** in Essigester bei Gegenwart von TCNE nach der Methode von *Criegee* und *Günther*⁸⁾, so erhält man wie im Falle des *syn*-Octamethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadiens⁹⁾ ein Reaktionsprodukt, das im IR-Spektrum keine Carbonylbanden zeigt und dessen NMR-Daten mit der Konstitution eines cyclischen Tetraacetals **10** übereinstimmen. Die Voraussetzung für eine Cycloaddition der eigentlich zu erwartenden 4 Carbonylgruppen ist aber ihre Lage in *cis*-Stellung zum gesättigten (mittleren) Vierring.



Die Bildung der tricyclischen Kohlenwasserstoffe **6a–c** läßt sich als Diels-Alder-Synthese aus zwei Molekülen 1,2-Dimethyl-cyclobutadien deuten. Für dieses kommen, wenn Cyclobutadien nach den Vorstellungen von *Pettit*²⁾ und von *Dewar*¹⁰⁾ ein Molekül im Singulett-Zustand ist, die zwei Formen **11a** und **11b** in Frage, zwischen



denen nicht Mesomerie sondern Tautomerie (mit allerdings unbekannter Umwandlungsgeschwindigkeit) herrschen sollte. Das Hauptprodukt der Dimerisierung (**6c**) muß dadurch entstehen, daß entweder 2 Moleküle **11a** oder 2 Moleküle **11b** miteinander reagieren:



6a und **6b** bedürfen dagegen zu ihrer Bildung je eines Moleküls **11a** und **11b**. Daß von den sieben möglichen strukturisomeren Tetramethyl-tricyclooctadienen nur drei Isomere entstehen, hat zum Teil sicher sterische Gründe. Drei Isomere würden nämlich

⁷⁾ R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel und H. A. Brune, siehe I. c.⁶⁾

⁸⁾ R. Criegee und P. Günther, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963).

⁹⁾ R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H. G. Fischer, Chem. Ber. **93**, 1553 (1960).

¹⁰⁾ M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3255 (1965).

an den Brückenköpfen zwei benachbarte Methylgruppen tragen, die sich vor allem bei *syn*-Verknüpfung der Ringe sterisch behindern würden. Zwar ist im Octamethyl-derivat¹¹⁾ eine Verbindung mit sogar vier derartigen Methylgruppen bekannt, doch ist plausibel, daß im vorliegenden Fall von den zur Auswahl stehenden Wegen die sterisch günstigsten beschränkt werden.

Über einen NiCl₂- und Fe(CO)₃-Komplex des Dimethylbutadiens sowie über Derivate des Trimethylcyclobutadiens soll später berichtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für wertvolle Unterstützung sowie Herrn Dipl.-Chem. D. Schönleber für die Durchführung gaschromatographischer Trennungen.

Beschreibung der Versuche

Für die analytische Gaschromatographie wurde ein Fraktometer F 6 der Firma Perkin-Elmer, für die präparative der Aerograph, Autoprep Modell A-700 der Firma Honeywell sowie ein nichtautomatischer Gaschromatograph der Firma Rubarth & Co verwendet. Zur Säulenfüllung diente Silicongummi (Se 30), Carbowax (Carbo), Hexacyanäthoxyhexan (HCH), Polyäthylenglykol (PG) oder Polypropylenglykol (PPG).

Schmelz- und Siedepunktangaben sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden mit dem Leitz-IR-Spektrographen, Modell III, UV-Spektren mit dem Spektralphotometer DK 2 der Firma Beckman, NMR-Spektren mit dem Varian A-60-Gerät aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan (soweit nicht anders angegeben: als inneren Standard) bezogen und in ppm (τ -Skala) angegeben.

Addition von Chlorwasserstoff an Dimethylen-cyclobuten (1): 55.0 g Hexadiin-(1.5) wurden nach *Huntsman*³⁾ pyrolysiert. In das bei -78° aufgefangene Pyrolysat leitete man nach dem Verdünnen mit 500 ccm absol. Äther bei der gleichen Temperatur *Chlorwasserstoff* ein, wobei sich die Lösung sofort tief blauschwarz färbte. Man ließ über Nacht reagieren und kochte unter weiterem Einleiten von HCl noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abziehen von überschüss. Chlorwasserstoff und Äther trennte man die flüchtigen Reaktionsprodukte durch Destillation bei 30 Torr über eine 12-cm-Füllkörperkolonne bei $40-50^\circ$ von einem polymeren Rückstand ab. Ca. 70% des vorhandenen **3a** ließen sich aus den ersten Fraktionen durch Abkühlen auf -15° und Kristallisieren aus Pentan rein isolieren. Die übrigen Fraktionen wurden zusammen mit der Mutterlauge von **3a** gaschromatographisch (Carbo, 80°) getrennt und auf diese Weise auch **3b** und **3c** rein gewonnen. Gesamtausb. 65.2 g (61%). Das durch analytische Gaschromatographie bestimmte Verhältnis der 3 isomeren Dichloride hängt von Versuchsdauer und -temperatur ab:

Versuchsbedingungen	Verhältnis der Dichloride in %		
	3a	3b	3c
15 Stdn. -78°	58	20	22
15 Stdn. -78° , 1 Stde. $+30^\circ$	52	35	13
15 Stdn. -78° , 3 Stdn. $+30^\circ$	34	5	61

trans-3,4-Dichlor-3,4-dimethyl-cyclobuten-(1) (3a): Schmp. $21-21.5^\circ$, Sdp.₄₁ $54-55^\circ$, n_D^{23} 1.4690.

C₆H₈Cl₂ (151.0) Ber. C 47.71 H 5.34 Cl 46.95 Gef. C 48.00 H 5.47 Cl 46.65

IR (Subst.): $\nu_{C=C}$ 1698/cm.

NMR (CCl₄): 4.03 (s), 8.25 (s) i. Verh. 1 : 3.

Die Substanz ist im Kühlschrank monatelang haltbar und reagiert mit äthanol. AgNO₃ sofort.

¹¹⁾ R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).

trans-3.4-Dichlor-2.3-dimethyl-cyclobuten-(1) (**3b**): Sdp.₄₂ 66–67°, n_D^{20} 1.4767.

$C_6H_8Cl_2$ (151.0) Ber. C 47.71 H 5.34 Cl 46.95 Gef. C 48.02 H 5.38 Cl 46.99

IR (Subst.): $\nu_{C=C}$ 1640/cm.

NMR (CCl_4): Vinylproton 4.43 (m), Proton an C-4 5.28 (m), Methyl an C-2 8.30 (d, $J = 1.2$ Hz), Methyl an C-3 8.37 (s) i. Verh. 1 : 1 : 3 : 3.

3b gibt mit Äthanol. $AgNO_3$ sofort eine Trübung.

trans-3.4-Dichlor-1.2-dimethyl-cyclobuten-(1) (**3c**): Schmp. -9° bis -6° , Sdp.₄₀ 77–78°, n_D^{20} 1.4832.

$C_6H_8Cl_2$ (151.0) Ber. C 47.71 H 5.34 Cl 46.95 Gef. C 47.71 H 5.36 Cl 46.58

IR (Subst.): $\nu_{C=C}$ 1685/cm.

NMR (CCl_4): Protonen an C-3 und C-4 5.63 (verbreitertes Singulett), Methylprotonen 8.37 (s) i. Verh. 1 : 3.

Auf Zugabe von Silbernitrat beginnt eine Trübung erst nach einigen Sekunden.

3-Chlor-3-methyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (**2**): Bei unvollständiger Anlagerung von *HCl* an **1** kann mit wechselnder Ausb. (10–20%) **2** durch präparative Gaschromatographie (Carbo, 80°) gewonnen werden. Sdp.₁₀₅ 78–79°, n_D^{20} 1.4851.

C_6H_7Cl (114.5) Ber. C 62.87 H 6.15 Cl 30.95 Gef. C 61.21 H 6.22 Cl 31.48

IR (Subst.): $\nu_{C=C}$ 1670/cm; starke Banden bei 1065, 870, 820 und 782/cm.

UV (Äther): λ_{max} 224.5 nm ($\log \epsilon$ 4.12).

NMR (CCl_4)¹²⁾: Proton an C-1 3.54 (dopp. Dubl.), an C-2 3.80 (dopp. Dubl.), *exo*-Methylenprotonen 5.42 (m) und 5.48 (m), Methylprotonen 8.29 (s) i. Verh. 1 : 1 : 1 : 1 : 3.

Pyrolyse der Dichloride **3a–c**

Beim Eintropfen von **3a–c** in auf 160° erhitzte Reagenzgläser unter Stickstoff waren die Isomerisierungen nach 10 Min. beendet. Von den durch Kurzwegdestillation gereinigten Produkten wurden nur die IR- und NMR-Spektren aufgenommen.

2.5-Dichlor-*trans.trans*-hexadien-(2.4) (**4a**): Erhalten aus **3a**.

IR (Subst.): Charakt. Banden bei 1610, 1440, 1390, 1080, 865/cm.

NMR (CCl_4): 3.97 (s) und 7.92 (s) i. Verh. 1 : 3.

2.5-Dichlor-3-methyl-*cis*-pentadien-(2.4) (**4b**): Erhalten aus **3b**. Die H-Atome an der Δ^4 -Doppelbindung stehen in *trans*.

IR (Subst.): Charakt. Banden bei 3100, 1620, 1570, 1450, 1380, 1270, 1080, 925 und 845/cm.

NMR (CCl_4): Vinylproton an C-5 4.36 (d, $J = 13$ Hz), an C-4 3.94 (d, $J = 13$ Hz), Protonen an C-1 7.82 (q, $J = 1.3$ Hz) und Methyl an C-3 8.11 (q, $J = 1.3$ Hz) i. Verh. 1 : 1 : 3 : 3.

1.4-Dichlor-2.3-dimethyl-butadien-(1.3) (**4c**): Erhalten aus **3c**, an beiden Doppelbindungen H und CH_3 *trans*-ständig.

IR (Subst.): Charakt. Banden bei 3100, 1580, 1440, 1290, 990, 955, 790, 780 und 710/cm.

NMR (CCl_4): Vinylprotonen 3.92 (q, $J = 1.3$ Hz), Methylprotonen 8.10 (d, $J = 1.3$ Hz) i. Verh. 1 : 3.

Ozonid von **3c** (**5**)¹³⁾: Ozonisierung von 2.5 g **3c** in 80 ccm Pentan bei -78° bis zur Blaufärbung lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels 3.1 g eines öligen Ozonids, das aus 10 ccm Äther/Pentan (1 : 4) bei -25° 2.2 g farblose Kristalle ergab. Schmp. nach nochmaligem Umkristallisieren 23–24°.

$C_6H_8Cl_2O_3$ (199.0) Ber. C 36.20 H 4.05 Cl 35.63 Gef. C 36.07 H 4.10 Cl 35.38

¹²⁾ Über eine vollständige Analyse der Kopplungswerte der Dichlordimethylcyclobutene wird später berichtet.

¹³⁾ Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Korber für die Durchführung dieses Versuches.

IR (CCl₄): keine Carbonylbande.

NMR (CCl₄): Methylprotonen 8.33 (s) und 8.29 (s), Einzelprotonen 5.95 (d, $J = 2.7$ Hz) und 5.84 (d, $J = 2.7$ Hz) im Verh. 3 : 1.

Katalytische Isomerisierung von 3a: Zu einer Mischung von **3a** mit der gleichen Gewichtsmenge Tetrahydrofuran wurden 1% wasserfreies Zinkchlorid gegeben. Die Isomerisierung wurde an Hand des NMR-Spektrums (Abnahme des Vinylprotonensignals bei 4.03 und Zunahme des **3c** zugehörigen Signals bei 5.63) verfolgt. Bei 20° waren in 1 Stde. 90% von **3a** in **3c** übergegangen, bei 70° war nach 2 Min. nur noch **3c** vorhanden. **3b** ließ sich bei beiden Temperaturen nicht nachweisen.

Enthalogenierung der Dichloride **3a–c**

Das Ergebnis der Enthalogenierung war dieselbe, gleich zusammengesetzte Mischung der Tricyclen **6a–c**, unabhängig davon, ob von einem der reinen Isomeren oder von deren Gemisch ausgegangen und ob Lithium- oder Natriumamalgam verwendet wurde.

Beispielsweise schüttelte man 56.0 g des bei der Herstellung anfallenden Gemisches von **3a–c** in 500 ccm absol. Äther, verteilt auf 5 1-l-Druckflaschen, 210 Stdn. mit insgesamt 6.9 kg 0.5 proz. Na-Amalgam. Die filtrierte Ätherlösung wurde am Rotationsverdampfer vom Solvens befreit, der Rückstand einmal bei 120–60 Torr (Sdp. 60–80°) destilliert und durch präparative Gaschromatographie (Carbo, 100°) getrennt. Unter großen Verlusten erhielt man 2 Fraktionen. Fraktion I: 2.2 g (7.5%), Fraktion II: 7.0 g (24%).

Fraktion I: Nicht trennbares Gemisch von 1.3.4.6-Tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0.2⁵]octadien-(3.7) (**6a**) und 2.3.6.7-Tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0.2⁵]octadien-(3.7) (**6b**) im Verhältnis 1 : 1.5.

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1660 und 1615/cm.

NMR (CCl₄, a. St.): Signale, zugeteilt **6a**: 4.10 (s), 7.67 (s), 8.49 (s) und 8.97 (s) i. Verh. 1:1:3:3. Signale, zugeteilt **6b**: 4.39 (m), 7.94 (m), 8.49 (d), 8.84 (s) i. Verh. 1:1:3:3.

Fraktion II: 1.3.4.8-Tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0.2⁵]octadien-(3.7) (**6c**): Sdp.₁₂₀ 58°, n_D^{20} 1.4766.

C₁₂H₁₆ (160.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.17 H 10.31

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1665, 1620/cm.

NMR (CCl₄, a. St.): Vinylproton 4.55 (m), tert. Protonen 7.30 (m), 7.54 (m) und 7.67 (m), Protonen der Methylgruppen an Doppelbindungen 8.50 (s) und Methyl an C-1 8.87 i. Verh. 1:1:1:1:9:3.

Pyrolyse der Tricyclen **6a–c**

6a–c erleiden schon bei 125° Pyrolyse in stark exothermer Reaktion. Zur präparativen Isomerisierung wurde das Gemisch **6a** und **6b** bzw. reines **6c** aus Pipetten in Reagenzgläser getropft, die im Ölbad auf 175° aufgeheizt waren und während der Pyrolyse mit Stickstoff gespült wurden. Die Produkte wurden durch Kurzwegdestillation in praktisch quantitativer Ausbeute gewonnen. Aus dem aus **6a + 6b** entstandenen Gemisch ließen sich **7a** und **7b** gaschromatographisch (Rubarth, PPG, 140°) rein gewinnen, obwohl die Peaks sich stark überschneiden. Alle drei Isomeren (**7a–c**) sind stark autoxydabel. Infolge des Gehalts an Peroxiden (Nachweis mit KJ in Eisessig) lagen die C-Werte der Elementaranalysen um ca. 2% zu niedrig. Wegen zu geringer Substanzmengen konnten nur die Tetracyanäthylen-Addukte rein gewonnen werden.

1.2.4.7-Tetramethyl-cyclooctatetraen (**7a**): Blaßgelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₉ 95–96°, n_D^{20} 1.5122.

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1655, 1640/cm.

UV (Cyclohexan): λ_{max} 273 nm (log ϵ 2.79), sonst nur Endabsorption.

NMR (CCl₄): 4.66 (m), 8.23 (d, $J = 1.4$ Hz), 8.33 (m) im Verh. 4 : 3 : 3 : 6.

1.2.5.6-Tetramethyl-cyclooctatetraen (7b): Sehr schwach gelbe Flüssigkeit. Schmp. —11 bis —7°, Sdp.₁₈ 94—95°, n_D^{20} 1.5162.

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1655, 1640/cm.

UV (Cyclohexan): Schulter bei λ 273 nm (log ϵ 2.65), sonst nur Endabsorption.

NMR (CCl₄): 4.60 (s), 8.28 (s) i. Verh. 1 : 3.

1.2.4.5-Tetramethyl-cyclooctatetraen (7c): Fast farblose Flüssigkeit. Sdp.₂₀ 99°, n_D^{20} 1.5175.

C₁₂H₁₆ (160.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 88.85 H 10.13

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1645/cm.

UV (Cyclohexan): Schulter 273 nm (log ϵ 2.75), sonst nur Endabsorption.

NMR (CCl₄): 4.42 (m), 4.55 (m), 8.29 (m), 8.40 (s) im Verh. 1:1:3:3.

Tetracyanäthylen-Addukte: Proben der *Tetramethyl-cyclooctatetraene* **7a—c** wurden mit den äquivalenten Mengen *TCNE* in Benzol 40 Stdn. bei 20° gerührt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus CCl₄ wurde i. Hochvak. bei 130—140° Badtemperatur sublimiert.

1.3.4.6-Tetramethyl-9.9.10.10-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadien-(3.7) (9a): Aus **7a** in 43% Ausb. Schmp. 156—162° (Zers.).

C₁₈H₁₆N₄ (288.1) Ber. C 74.97 H 5.59 N 19.44 Gef. C 74.82 H 5.59 N 19.36

IR (CHCl₃): 2250, 1690, 1625/cm.

NMR (CDCl₃, a. St.): Vinylprotonen 3.88 (s), Brückenkopfprotonen 7.08 (q), Methylprotonen 8.28 (s) und 8.34 (d) i. Verh. 1 : 1 : 3 : 3.

3.4.7.8-Tetramethyl-9.9.10.10-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadien-(3.7) (9b): Aus **7b** in 47proz. Ausb. Schmp. 205—208° unter Wiedererstarren und nochmaligem Schmelzen bei 231—232° (Zers.).

C₁₈H₁₆N₄ (288.1) Ber. C 74.97 H 5.59 N 19.44 Gef. C 74.65 H 5.60 N 19.01

IR (CHCl₃): 2250, 1690, 1625/cm.

NMR (CDCl₃, a. St.): Brückenkopfprotonen 6.64 (d) und 6.86 (m), Methylprotonen 7.99 (s) und 8.39 (d) i. Verh. 1 : 1 : 3 : 3.

3.4.6.7-Tetramethyl-9.9.10.10-tetracyan-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decadien-(3.7) (9c): Aus **7c** in 51proz. Ausb. Schmp. 171—172°.

C₁₈H₁₆N₄ (288.1) Ber. C 74.97 H 5.59 N 19.44 Gef. C 74.86 H 5.62 N 19.62

IR (CHCl₃): 2260, 1690, 1650/cm.

NMR (CDCl₃, a. St.): Vinylproton 3.94 (d, $J = 6.5$ Hz), Brückenkopfprotonen 6.42 (dd, $J = 6.5$ Hz, $J = 3$ Hz), 6.84 (m), 7.10 (m), Methylproton an C-7 7.97 (d, $J = 1.7$ Hz), Methyl am Brückenkopf 8.29 (s), Methylgruppen am Vierring 8.34 (m), im Verh. 1 : 1 : 1 : 3 : 3 : 6.

1.3.5.6-Tetramethyl-2.7.11.12-tetraoxa-pentacyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{4,10}.0^{5,9}]dodecan (Tetraacetal 10): 1.0 g des *Tricyclus* **6c** und 1.5 g *TCNE* in 50 ccm Essigester wurden bei —70° bis zur Blaufärbung ozonisiert. Überschüss. Ozon wurde durch einen Stickstoffstrom, das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand löste man in Chloroform, wobei das meiste Tetracyanäthylenoxid (TCNEO) ungelöst blieb. Nach Abziehen des Chloroforms sublimierte man i. Vak., wobei aber das restliche TCNEO mitsublimierte. Für die Aufnahme des IR- und NMR-Spektrums störte aber diese Verunreinigung nicht.

IR (CHCl₃): keine Bande im Bereich der C=O-Schwingungen, starke Ätherbande bei 1110/cm.

NMR (CDCl₃, i. St. CHCl₃): Acetalproton 4.15 (m), Cyclobutanprotonen bei 7.30 (m) und 7.54 (m), Methylgruppenprotonen bei 8.49 (s), 8.52 (s), 8.64 (s) und 8.74 (s) im ungefähren Verh. 1 : 2 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3.