

Marianne Kunz und Wolfgang Lüttke

## Notiz zur Konstitution des HCl-Adduktes von Hexamethyl-Dewar-Benzol

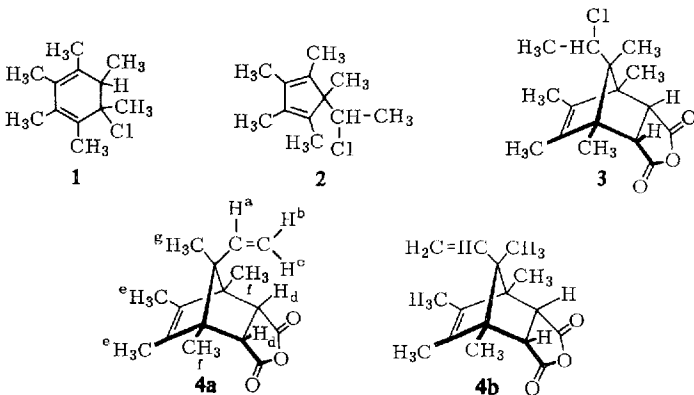
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 18. Juli 1969)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung bestimmter spektroskopischer Modellverbindungen schien das höher siedende (A) der beiden HCl-Additionsprodukte des Hexamethyl-Dewar-Benzols gut geeignet, dem ursprünglich die Struktur des 1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-5-chlor-cyclohexadiens-(1.3) (**1**) zugeschrieben worden war<sup>1)</sup>. Schon aus den spektroskopischen Daten ergaben sich Zweifel an der vorgeschlagenen Struktur; sie wurden durch eine Untersuchung von *Paquette* und *Krow*<sup>2)</sup> bestärkt, die A an Hand der Spektren als 1-[ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-1.2.3.4.5-pentamethyl-cyclopentadien-(2.4) (**2**) ansprechen.

Da wir im NMR-Spektrum des HCl-Additionsproduktes A zwar die gleiche Linienzahl, aber etwas andere Linienlagen beobachteten und zudem die Möglichkeit weiterer Strukturen ausschließen wollten, schien es uns sinnvoll, die Konstitution von A auf einem unabhängigen Wege zu beweisen. Wir haben hierzu an A Maleinsäureanhydrid angelagert und glatt das Addukt **3** erhalten. Spaltet man aus **3** mit Dimethylanilin HCl ab, so zeigen sich im IR-Spektrum des Dehydrohalogenierungsproduktes **4** Banden, die das Vorhandensein einer Vinylgruppe erweisen. Im IR-Spektrum des Ausgangsproduktes **3** beobachtet man für die  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Schwingung eine sehr intensive Bande bei 682/cm; sie fehlt im Spektrum von **4**, in dem man neu die Banden  $\nu\text{CH}(\text{Olefin})$  bei 3086 und  $\nu(\text{C}=\text{C})$  bei 1630/cm erkennt. Von den sonst für die Vinylgruppe typischen beiden  $\gamma\text{CH}$ -Banden zeigt sich die eine, üblicherweise intensitätsschwächere, in ihrer normalen Lage bei 992/cm; die andere (ca. 910/cm) ist von einer äußerst intensiven Bande unklarer Zuordnung bei 920/cm überlagert.

Im Massenspektrometer erleidet **3** einen Retro-Dien-Zerfall. Das dabei gebildete Ion der Masse 198 zerfällt einerseits weiter unter Abspaltung von  $\bullet\text{Cl}$ , andererseits von  $\bullet\text{CHCl}-\text{CH}_3$ . Auch dies kann als Hinweis, wenn auch nicht als Beweis, für die Strukturformel **3** gewertet werden.



<sup>1)</sup> W. Schäfer und H. Hellmann, *Angew. Chem.* 79, 566 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 518 (1967).

<sup>2)</sup> L. A. Paquette und G. R. Krow, *Tetrahedron Letters* [London] 17, 2139 (1968).

Ähnlich ist auch im Falle von **4** der Dien-Zerfall Hauptabbauweg. Als wichtigstes Schlüsselbruchstück tritt das Dienspaltprodukt der Masse 162 auf, das unter Verlust eines Methylradikals und von Äthylen weiter spaltbar ist. Daneben wird ein zweiter Abbauweg für das Molekül-Ion beobachtet: Durch Eliminierung von CO und CO<sub>2</sub> entsteht zunächst ein Ion der Masse 188, das nach Verlust eines Methylradikals das Fragment der Masse 173 liefert.

Im NMR-Spektrum von **4** findet sich im Gebiet der Olefin-Protonen zwischen  $\tau = 4.0$  und 5.0 ein Multipllett, das nach Linienzahl, Kopplungsaufspaltung und Intensität (3 Protonen) einer Vinylgruppe entspricht.

Das Auftreten der Vinyl-Gruppe in den Spektren von **4** ist nur mit der Konstitution **2**, nicht mit **1**, für das HCl-Additionsprodukt des Hexamethyl-Dewar-Benzols zu vereinbaren. Das steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Hellmann*<sup>3)</sup> und *Criegee*<sup>4)</sup>.

Für **4** sind je nach Anordnung der Vinyl- und der am gleichen C-Atom befindlichen Methyl-Gruppe sowie nach *endo*- bzw. *exo*-Stellung der Anhydridgruppe vier verschiedene Konfigurationen möglich. Das NMR-Spektrum zeigt nun für die CH<sub>3</sub>-Gruppen e eine und für die CH<sub>3</sub>-Gruppen f und g jeweils zwei Banden im ungefähren Intensitätsverhältnis 1 : 1. Da bei der Diels-Alder Reaktion in der Regel das *endo*-Addukt überwiegt, ist zu schließen, daß die hier dargestellte Substanz **4** als ein praktisch äquimolares Gemisch der beiden Isomeren **4a** und **4b** vorliegt.

Herrn Prof. Dr. H. *Hellmann*, Chem. Werke Hüls, Marl-Hüls, sind wir für die Überlassung einer Substanzprobe von Hexamethyl-Dewar-Benzol zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. G. *Spiteller*, Göttingen, danken wir für Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

## Beschreibung der Versuche

*HCl*-Addukt von Hexamethyl-Dewar-Benzol, 1-[ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-1.2.3.4.5-pentamethyl-cyclopentadien-(2.4) (**2**): In eine Lösung von 10 g (0.06 Moläquivv.) Hexamethyl-Dewar-Benzol in 10 ccm Methylenchlorid wird ein trockener *HCl*-Strom geleitet. Bei verschiedenen Ansätzen wurde die Temp. zwischen  $-10$  und  $+30^\circ$  variiert. Die Destillation lieferte eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub> 102–104°, Ausb. 78%.

NMR (CCl<sub>4</sub>): d  $\tau$  8.98 (1CH<sub>3</sub>),  $J = 6.5$  Hz; s 8.92 (1CH<sub>3</sub>); s 8.32 (1CH<sub>3</sub>); s 8.25 (2CH<sub>3</sub>); s 8.13 (1CH<sub>3</sub>); q 5.95 (1H) ( $J = 6.5$  Hz).

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>Cl (198.7) Ber. C 72.5 H 9.6 Cl 17.8

Gef. C 71.9 H 9.6 Cl 17.6 Mol.-Gew. 198 (Massenspektrum)

*Maleinsäureanhydrid*-Addukt von **2** (**3**): In eine Lösung von 5.0 g (0.025 Moläquivv.) **2** in 30 ccm siedendem absol. Benzol werden 3.0 g (0.03 Moläquivv.) *Maleinsäureanhydrid* gegeben. Der Rückstand der Benzollösung wird aus Äthanol umkristallisiert, farblose Nadeln, Schmp. 199° (Zers.), Ausb. 80%.

NMR (CS<sub>2</sub>): q  $\tau$  5.78 (1H),  $J = 7$  Hz; s 6.97 (2H); s 8.40 (2CH<sub>3</sub>); s 8.60 (1CH<sub>3</sub>); d 8.63 ( $J = 7$ Hz, 1CH<sub>3</sub>); s 8.64 (1CH<sub>3</sub>); s 9.07 (1CH<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>3</sub> (296.8) Ber. C 64.7 H 7.1 Cl 11.9

Gef. C 64.5 H 7.1 Cl 11.8 Mol.-Gew. 296 (Massenspektrum)

<sup>3)</sup> H. *Hellmann*, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **22**, 50 (1968).

<sup>4)</sup> R. *Criegee*, *Angew. Chem.* **80**, 585 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 559 (1968),

*Dehydrohalogenierungsprodukt von 3 (4)*: 3.0 g (0.1 Moläquvv.) **3** werden in 10 ccm *Dimethylanilin* unter Rühren 3 Tage auf 130° erhitzt. Die Lösung wird anschließend mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand der getrockneten Ätherphasen wird sublimiert (90°/Hochvak.) und aus wenig Äthanol umkristallisiert; farblose Kristalle, Schmp. >100° (Zers.), Ausb. 30%.

NMR (CS<sub>2</sub>): τ 4.0 bis 5.0 (H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub>); 6.85 (2 H<sub>d</sub>); 8.46 (2CH<sub>3</sub><sup>e</sup>); 8.8 (2CH<sub>3</sub><sup>f</sup>) **4a** bzw. **4b**, 8.84 (2CH<sub>3</sub><sup>f</sup>) **4a** bzw. **4b**; 9.16 (1CH<sub>3</sub><sup>g</sup>) **4a** bzw. **4b**, 9.22 (1CH<sub>3</sub><sup>g</sup>) **4a** bzw. **4b**.

IR (KBr): ν = CH 3090; νC=C 1630/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (260.3) Ber. C 73.8 H 7.5

Gef. C 73.8 H 7.7 Mol.-Gew. 260 (Massenspektrum)

[273/69]