

Reinhard W. Hoffmann, Karl R. Eicken, Hans-Jürgen Luthardt und
Brigitte Dittrich

Thermische Methoxyl-Verschiebungen am 7,7-Dimethoxy-cycloheptatrien

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt
(Eingegangen am 15. Dezember 1969)

Bereits bei 80–110° erleidet 7,7-Dimethoxy-cycloheptatrien (**1**) eine Methoxyl-Verschiebung zum 1,7-Dimethoxy-cycloheptatrien (**3a**). Bei 145–160° konkurrieren die 1,5-Wasserstoff-Verschiebungen in **3a** mit weiteren Methoxyl-Verschiebungen zu den isomeren Dimethoxy-cycloheptatrienen **4** und **5**. Durch UV-Licht wird **1** zum 4,4-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]heptadien **10** isomerisiert.

Thermal Methoxyl Shifts in 7,7-Dimethoxycycloheptatriene

The temperature of 80–110° suffices to cause a methoxyl shift in 7,7-dimethoxycycloheptatriene (**1**) generating 1,7-dimethoxycycloheptatriene (**3a**). At 145–160° 1,5-hydrogen shifts in **3a** compete with further methoxyl shifts resulting in the formation of the isomeric dimethoxycycloheptatrienes **4** and **5**. Irradiation with u. v. light isomerises **1** into 4,4-dimethoxybicyclo[3.2.0]heptadiene **10**.

Die thermischen sigmatropen Verschiebungen von Wasserstoff wurden vor allem an Cycloheptatrien-Derivaten eingehend untersucht¹⁾. Jedoch sind sigmatrope Umlagerungen nicht nur auf Wasserstoff als wandernde Gruppe beschränkt, da eine thermische Cyanid-Verschiebung am 7,7-Dicyan-norcaradien als sigmatroper Vorgang am Cycloheptatrien-Gerüst gedeutet wurde²⁾. Wir möchten hier über thermische Methoxyl-Verschiebungen am Cycloheptatrien-System berichten³⁾.

Ausgangspunkt der Untersuchung war die Beobachtung, daß das Massenspektrum des 7,7-Dimethoxy-cycloheptatriens (**1**) temperaturabhängig ist: Bei einer Temperatur von 90° des Einlaßsystems zeigte **1** einen geringen Molekülpeak, aber ein intensives M⁺–OCH₃-Signal. Im Massenspektrum (s. Abbild. 1) sind die Übergänge *m/e* 152 → 121, 121 → 91 durch metastabile peaks erkenntlich. Deutlich erscheint das auch bei anderen Dimethylketalen auftretende Signal^{4,8)} bei *m/e* 74, das zu *m/e* 59 fragmentiert. Dabei dürfte es sich um das vom Dimethoxycarben abgeleitete Ion

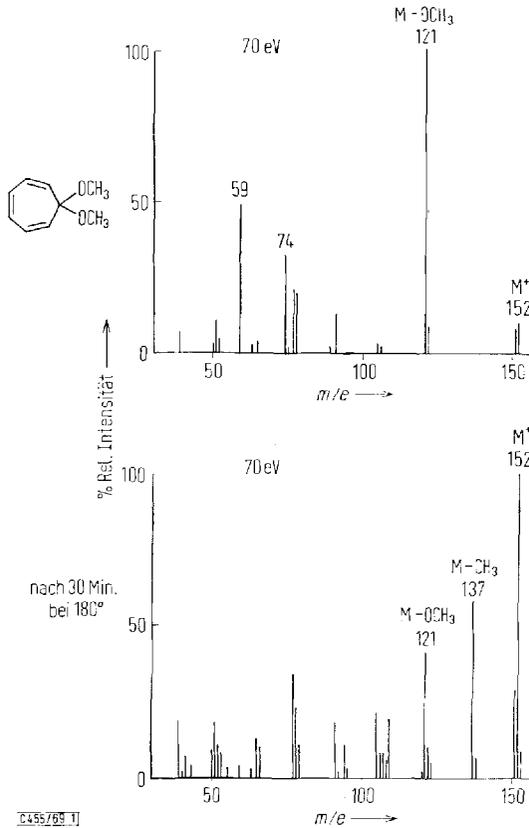
1) G. Büchi und E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3104 (1962); A. P. ter Borg, H. Kloosterziel und Y. L. Westphal, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **86**, 474 (1967); dort weitere Literatur.

2) E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1458 (1967).

3) Vgl. Kurzmittel.: R. W. Hoffmann, K. R. Eicken, H. J. Luthardt und B. Dittrich, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3789.

4) C. Wünsche und R. W. Hoffmann, unveröffentlichte Beobachtungen.

handeln, denn das dazu isomere Ion des Methylacetats fragmentiert hauptsächlich zum Acetylkation⁵⁾.



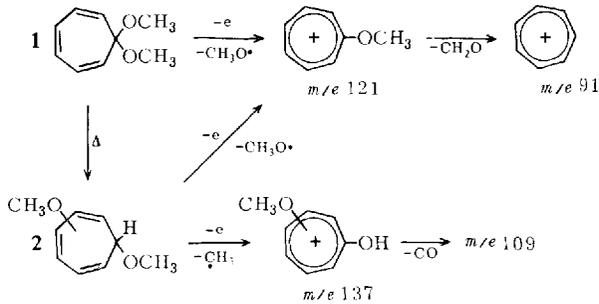
Abbild. 1. Massenspektrum von **1** und des daraus durch Pyrolyse erhaltenen Produktgemisches

Steigerte man die Temperatur der Ionenquelle auf $150\text{--}200^\circ$, so spiegelten die Änderungen im Massenspektrum nicht etwa die Thermolyse von **1** in Benzol und Dimethoxycarben⁶⁾ wider, sondern die Bildung einer zu **1** isomeren Verbindung **2**. Deren Massenspektrum zeigte im Gegensatz zu dem von **1** ein intensives M^+ - und $M^+ - CH_3$ -Signal (vgl. Abbild. 1). Dabei sind die Übergänge m/e $152 \rightarrow 137$, $152 \rightarrow 121$ und $137 \rightarrow 109$ durch metastabile peaks gesichert. Die Abwesenheit der Signale bei m/e 74 und 59 zeigt, daß die $(CH_3O)_2C$ -Gruppe verschwunden ist. Die leichte Abspaltung von CH_3 aus dem Molekül-Ion deutet auf eine $H-C-OCH_3$ -Gruppierung hin, so daß für **2** die Struktur eines 7.x-Dimethoxy-cycloheptatriens in Frage kommt.

Auch in der flüssigen Phase gelang diese Isomerisierung, z. B. durch 1.5stdg. Erhitzen von **1** auf 180° , wie das Massenspektrum dieser Probe zeigte (s. Abbild. 1). Gleichzeitig verschob sich das UV-Maximum (Methanol) von 255 nach 285 nm, eine

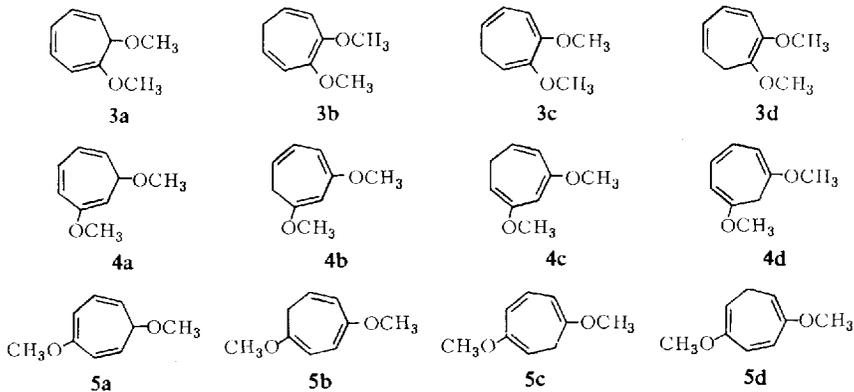
⁵⁾ R. W. Hoffmann und C. Wünsche, Chem. Ber. **100**, 943 (1967).

⁶⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4347.



Lage, die für Cycloheptatriene mit einer vinylständigen Methoxylgruppe typisch ist⁷⁾. Damit steht das UV-Spektrum ebenfalls mit der Struktur **2** für das Umlagerungsprodukt im Einklang. Andererseits schließen sowohl das UV-Spektrum als auch das Massenspektrum eine Isomerisierung von **1** in 7,7-Dimethoxy-norbornadien⁸⁾ aus, das sich darüber hinaus bei diesen Temperaturen bereits weiter zersetzt⁹⁾. Ebenso wenig kann das Umlagerungsprodukt Benzaldehyd-dimethylacetal sein, wie ein Vergleich der Massenspektren zeigte.

Durch Umlagerung von **1** können zunächst drei Dimethoxycycloheptatriene **3a**, **4a** und **5a** entstehen, die sich jedoch bei den angewandten Temperaturen von 150° durch 1,5-Wasserstoff-Verschiebung jeweils mit drei weiteren Isomeren ins Gleichgewicht setzen sollten¹⁾. Somit kommen alle zwölf Dimethoxycycloheptatriene als Umlagerungsprodukte in Betracht.



NMR-Daten der Dimethoxy-cycloheptatriene

Da eine Abtrennung der Umlagerungsprodukte von **1** gaschromatographisch nicht gelang, wurde eine Zuordnung anhand der NMR-Spektren versucht. Zum Vergleich benötigte man daher die NMR-Spektren der aus **3**, **4** und **5** bei 150° resultierenden Gleichgewichtsgemische der **a**, **b**, **c**, **d**-Isomeren.

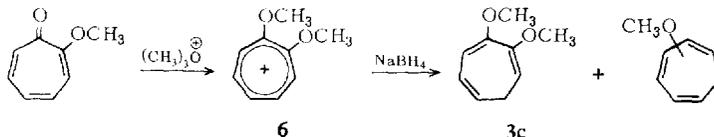
⁷⁾ 7a) O. L. Chapman und P. Fitton, J. Amer. chem. Soc. **85**, 41 (1963); 7b) G. W. Borden, O. L. Chapman, R. Swindell und T. Tezuka, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2979 (1967).

⁸⁾ Diese Substanz zeigt im Massenspektrum wieder die für Dimethylketale typischen Fragmente bei m/e 74 und m/e 59 (parent).

⁹⁾ D. M. Lemal, R. A. Lovald und R. W. Harrington, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2779.

1.2-Dimethoxy-cycloheptatrien (3)

Tropolon-methyläther¹⁰⁾ wurde mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zum Dimethoxy-tropylium-Salz **6** methyliert. Die anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid¹¹⁾ zu **3** verlief nur mit geringer Ausbeute. Daneben erhielt man laut NMR-Spektrum ein Gemisch der 1-, 2- und 3-Methoxy-cycloheptatriene¹²⁾ im Verhältnis 2,5 : 2,5 : 1. Deren Bildung könnte möglicherweise auf eine ionische Methoxygruppen-Übertragung zwischen **3** und **6** während der Reduktion zurückzuführen sein¹³⁾.



Das gewonnene **3** liegt vollständig in der Form **3c** vor (CH_3O bei $\tau = 6.42$ und 6.53 ¹⁴⁾, CH_2 dd 7.87 , $J = 7.5$ und 6.5 Hz, $=\text{CH}$ t 5.32 , $J = 7.5$ Hz). Die Frage, warum die Reduktion gerade dieses Isomere lieferte, ist angesichts der geringen Ausbeute müßig, jedoch sei erwähnt, daß bei der Hydrid-Reduktion des Methyltropylium-Ions das **3c** entsprechende 2-Methyl-cycloheptatrien als Produkt der kinetisch gelenkten Reaktion gebildet wird^{11b)}.

Bei 10stdg. Erhitzen auf 150° wandelte sich **3c** weitgehend in **3d** um (CH_3O bei $\tau = 6.47$, CH_2 d 7.52 , $J = 7$ Hz). Dabei erschienen im Bereich um $\tau = 7.8$ neben den Signalen von **3c** weitere schwache Signale, so daß möglicherweise etwas **3b** entstanden war.

1.3-Dimethoxy-cycloheptatrien (4)

Da **4** bei der Darstellung nach Chapman^{7a)} Temperaturen von 120° durchläuft, resultierte ein Gemisch aus **4b** (CH_3O $\tau = 6.43$ und 6.50 ; CH_2 d 7.49 , $J = 7$ Hz) und **4d** (CH_3O $\tau = 6.50$; CH_2 s 7.40 ¹⁴⁾) im Verhältnis 1,5–2,0 : 1, das sich beim Erhitzen auf 150° nicht mehr wesentlich veränderte. Die nur vorläufige Zuordnung der Methoxyl-Signale anhand der relativen Intensität schließt die Alternative **4b** (CH_3O $\tau = 6.50$) bzw. **4d** (CH_3O $\tau = 6.43$) nicht ganz aus; jedoch ist diese Unklarheit für die spätere Diskussion irrelevant.

1.4-Dimethoxy-cycloheptatrien (5)

Beim Behandeln von Hydrochinon-dimethyläther mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid¹⁵⁾ erhielt man in 85 proz. Ausbeute (bezogen auf Diazomethan)

10) T. Nozoe, S. Seto, T. Ikemi und T. Arai, Proc. Japan. Acad. **27**, 102 (1951), C. A. **46**, 4521 (1952).

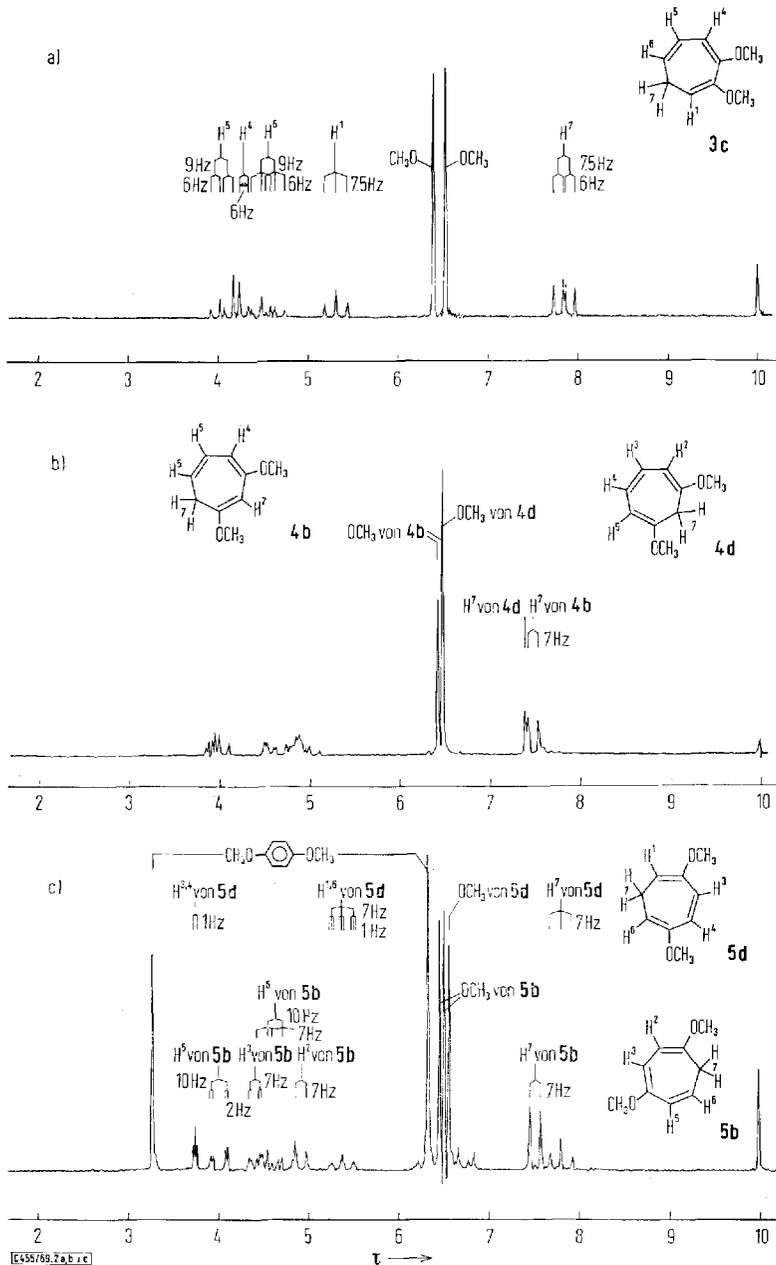
11) 11a) Z. N. Parnes, M. E. Volpin und D. N. Kursanov, Tetrahedron Letters [London] **1960**, Nr. 21, 20; 11b) K. Conrow, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2343 (1961).

12) T. Nozoe und K. Takahashi, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 665 (1965).

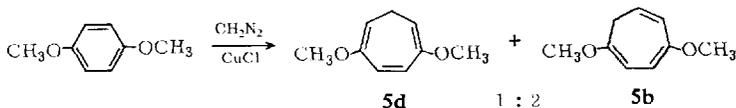
13) Auf diese Weise wäre auch eine Methoxyl-Umverteilung möglich, so daß die Reduktion von **6** nicht nur zu **3**, sondern auch zu **4** oder **5** führen könnte. Das erhaltene Material besitzt jedoch die Struktur **3**, da dessen NMR-Spektrum und das der aus **3** durch 1,5-Wasserstoff-Verschiebung resultierenden Isomeren sich von den NMR-Spektren der 4- oder 5-Isomeren unterscheiden.

14) Alle NMR-Spektren in Hexachlorbutadien.

15) E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedisch, Liebigs Ann. Chem. **675**, 63 (1964).



5 im Gemisch mit Hydrochinon-dimethyläther. **5d** ist im Produkt NMR-spektroskopisch leicht zu erkennen (CH_2 t $\tau = 7.83$, $J = 7.5$ Hz¹⁴⁾). Die zweite Kompo-

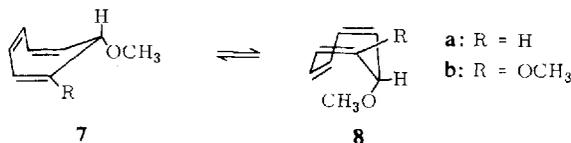


nente (CH_2 d $\tau = 7.52$, $J = 7$ Hz) könnte entweder **5b** oder **5c** sein. Bei der Ringerweiterung des Hydrochinon-dimethyläthers ist primär aber nur **5b** zu erwarten; in der Tat fallen **5d** und **5b** im statistischen Verhältnis 1 : 2 an. Bei der vorläufigen Zuordnung der Methoxyl-Signale ($\tau = 6.47_5$, 6.53 und 6.58) stützen wir uns auf die Spektren der Umlagerungsprodukte von **1**, unter denen **5b** wahrscheinlich anwesend, **5d** aber eindeutig abwesend ist (s. S. 1553). Dort erscheint auch kein Signal bei $\tau = 6.58$, das dann mit Vorbehalt **5d** zuzuordnen wäre.

Bei 7stdg. Erhitzen der Mischung von **5b** und **5d** auf 150° entstand teilweise etwas **5c** (CH_2 d $\tau = 7.55$, $J = 7.5$ Hz).

Umlagerung des 7.7-Dimethoxy-cycloheptatriens (1)

Erwärmte man **1** in Hexachlorbutadien, so erschienen bereits bei 80° in einer Stde. neue NMR-Singulets bei $\tau = 6.45$ und $6.67^{16,17)}$, wovon letzteres der Lage nach einer Methoxylgruppe am sp^3 -Kohlenstoff zukommt. Es entsteht also zunächst ein Isomeres der **a**-Gruppe. Bei 110° wurden diese Signale ausgeprägter; gleichzeitig erkennt man ein dd bei $\tau = 5.84$ ($J = 7$ und 1.5 Hz). Diese Daten interpretieren wir mit der Bildung von **3a**.



Denn erstens sollte nur **3a** ein Dublett für den Wasserstoff an C-7 zeigen, **4a** und **5a** dagegen bestenfalls ein Triplett. Weiterhin liegt das Signal des tertiären Wasserstoffs um 1 ppm bei tieferem Feld als das des tertiären Wasserstoffs im 7-Methoxy-cycloheptatrien¹²⁾. Das 7-Methoxy-cycloheptatrien liegt überwiegend in der Konformation **7a** mit einem axialen Wasserstoff vor¹⁸⁾, dessen NMR-Signal dann dank der Abschirmung durch die Δ^3 -Doppelbindung bei hohem Feld ($\tau = 6.8$) erscheint. Die gleiche Konformation sollte auch bei **4a** und **5a** bevorzugt sein. Dagegen wird charakteristischerweise nur bei **3a** das Konformere **7b** durch $A^{(1,2)}$ -Strain¹⁹⁾ destabilisiert, so daß das Konformere **8b** wesentlich stärker am Gleichgewicht beteiligt wird. Das hat zur Folge, daß das NMR-Signal des 7-ständigen Wasserstoffs in **3a** gegenüber **7a** um 1 ppm bei tieferem Feld ($\tau = 5.84$) erscheint, denn die Differenz der chemischen Verschiebung von axialem und äquatorialem Wasserstoff in der 7-Stellung

¹⁶⁾ Dr. T. J. Pratt, Boeing Scientific Research Lab. Seattle Wash., persönl. Mitteil., machte die gleiche Beobachtung.

¹⁷⁾ Das Signal bei $\tau = 6.45$ ist breiter und bis zu 50% intensiver als das bei 6.67, was auf die Anwesenheit mindestens eines weiteren Produkts schließen läßt. Beim Erwärmen von **1** auf 100° tauchten neben den genannten Signalen mit etwa zehnfach geringerer Intensität Singulets bei $\tau = 6.53$ und 6.72 auf, die von **4a** oder **5a** herrühren könnten.

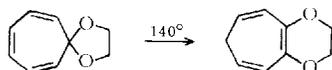
¹⁸⁾ H. Günther, M. Görlitz und H. H. Hinrichs, Tetrahedron [London] **24**, 5665 (1968).

¹⁹⁾ F. Johnson, Chem. Reviews **68**, 375 (1968).

des Cycloheptatriens beträgt 0.6–1.4 ppm^{18,20}). Ein ähnlicher Konformationseffekt zeichnet sich, wenn auch schwächer, bei den methylsubstituierten Cycloheptatrienen ab: 7-Methyl-cycloheptatrien 7-H $\tau = 8.42$ ¹⁸), 1.5.7- oder 1.3.7-Trimethyl-cycloheptatrien 7-H $\tau = 8.22$ ¹).

Diese thermische 1.7-Methoxyl-Verschiebung wäre als säurekatalysierte Isomerisierung über das Methoxy-tropylium-Ion leicht zu verstehen. Addiert doch das Methyl-tropylium-Ion Methylolithium bevorzugt zum 1.2-Dimethyl-tropiliden²²). Jedoch wurde die Umlagerung von **1** in **3a** durch ätherische Salzsäure nicht nennenswert beschleunigt. Um sicher zu gehen, wiederholten wir die Isomerisierung von **1** (ca. 45 Torr) bei 110° in der Gasphase in einem vorher mit Alkali gewaschenen Glaskolben. Dabei erhielten wir dieselben Resultate wie in kondensierter Phase, unabhängig davon, ob wir **1** in einem mit Glaswolle gepackten Gefäß oder im leeren Gefäß erhitzen. Darüber hinaus verlief die Isomerisierung in beiden Phasen mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Dies deutet auf einen unkatalysierten thermischen Ablauf der Isomerisierung von **1** hin.

Eine ähnliche thermische 1.7-Alkoxy-Verschiebung, deren Spezifität aber u. a. eine Folge der angeketteten Alkoxy-Gruppe sein kann, wurde am Tropon-äthylenketal beobachtet²³).



Erhitze man **1** in Hexachlorbutadien auf höhere Temperaturen, so bildete sich laut NMR-Spektrum bei 145° zunächst eine annähernd stationäre Konzentration an **3a** aus, während das Methoxyl-Signal von **1** nach erster Ordnung mit $k = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ verschwand. Daneben erschienen, anfänglich mit vergleichbarer Geschwindigkeit, weitere Methylen- und Methoxyl-Signale. Das NMR-Spektrum einer Probe **1**, die in Substanz 15 Stdn.²⁴) auf 150° erhitzt worden war (vgl. Abbild. 3), zeigte nach der Destillation nicht nur die Signale von **3c** und **3d**, sondern deutlich auch die von **4b**. Darüber hinaus ist die Anwesenheit von **4d** und von **5c** wahrscheinlich. Die Bildung von **5b**, dessen Signale mit denen von **3d** überlappen, ist nicht gesichert. **5d** ist eindeutig abwesend.

Nach längerem Erhitzen von **1** (43 Stdn. 160°) gewann man durch Destillation neben 13–20% Benzol⁶) 68% eines Isomerengemisches, das im NMR-Spektrum ein einfacheres Bild zeigte, da **3c** zugunsten von **3d** verschwunden ist. Dieses und **4b** dominieren unter den Produkten, während die Anwesenheit von **4d**, **5b** und **5c** wahrscheinlich ist. **3c** und **5d** sind eindeutig abwesend. Eine Probe des Gemisches wurde nach Literaturangaben^{7a}) hydrolysiert, wobei eine geringe Menge an 3-Hydroxy-tropon resultierte.

²⁰) F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. **86**, 458 (1964); C. H. Bushweller, M. Sharpe und S. J. Weininger, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 453.

²¹) L. B. Jones und V. K. Jones, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1880 (1967).

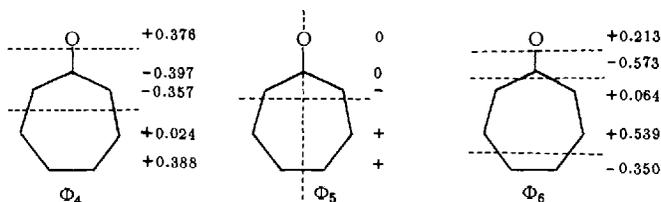
²²) C. A. Cupas und W. E. Heyd, Abstr. ORGN 116, 158. Meeting, Amer. chem. Soc. 1969.

²³) T. Fukunaga, E. I. Du Pont de Nemours and Co, Wilmington, Del., persönliche Mitteilung. Wir danken Herrn Dr. Fukunaga für den anregenden Gedankenaustausch.

²⁴) Die Reaktionsdauer war in l. c.³) versehentlich mit 2 Stdn. angegeben worden.

Versucht man andererseits, die leichte thermische 1.7-Methoxyl-Verschiebung im Licht der Theorie sigmatroper Umlagerungen zu betrachten²⁷⁾, so stößt man zunächst auf den Widerspruch, daß die sigmatrope Wasserstoff-Verschiebung im 7-Methoxy-cycloheptatrien^{12,28,29)} und ebenso im 7-Dimethylamino- oder 7-Methylthio-cycloheptatrien²⁹⁾, wie gefordert, suprafacial spezifisch „1.5“ verläuft, während am selben Molekülrumpf eine Methoxyl-Wanderung „1.7“ abläuft. Die zurückbleibende Methoxyl-Gruppe kann also nicht prinzipiell die Ursache des abweichenden Verhaltens sein.

Allerdings steht die Methoxyl-Gruppe mit dem Cycloheptatrien-System in Konjugation, so daß die sigmatrope Umlagerung damit streng genommen nicht am Cycloheptatrien-, sondern am (Meth)Oxy-cycloheptatrien-System abläuft, das in der Orbital-Anordnung dem Tropon näher steht als dem Heptafulven³⁰⁾. Im Tropon-Radikalanion wie im Heptafulven-Radikalanion liegt im obersten besetzten Orbital Φ_5 die C-O-Bindung gerade in einer Knotenebene³¹⁾, so daß von diesem Orbital keine steuernde Wirkung zu erwarten ist. Damit bleibt offen, ob dann Φ_4 oder Φ_6 , wenn überhaupt, maßgeblich werden.

Orbitalanordnung im Tropon³²⁾

Möglicherweise liegt im Tropon-System Φ_6 energetisch unterhalb von Φ_5 ³⁰⁾, woraus sich eine suprafaciale 1.5-Verschiebung deuten läßt, während — weniger wahrscheinlich — eine Reaktionssteuerung durch Φ_4 eine 1.7-Verschiebung erlaubt.

Da so aufgrund der Orbitalsymmetrie des Molekülrumpfs das unterschiedliche Verhalten der Methoxyl- bzw. Wasserstoff-Verschiebung am Methoxy-cycloheptatrienyl-System nicht direkt zu deuten ist, könnten vielleicht die Eigenschaften der wandernden Gruppe ausschlaggebend sein. Z. B. kann der Methoxyl-Rest, nicht aber Wasserstoff, unter „Inversion“ der wandernden Gruppe verschoben werden, vgl. 9²⁷⁾, wodurch eine suprafaciale 1.7-Methoxyl-Verschiebung auch bei Steuerung durch Φ_6 erlaubt wird.

27) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).

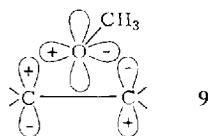
28) E. Weth und A. S. Dreiding, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 59.

29) A. P. ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1230 (1965).

30) R. Hoffmann, Cornell University, Ithaca, N. Y., persönliche Mitteilung. Wir danken Herrn Professor Hoffmann herzlich für den anregenden Gedankenaustausch.

31) C. A. Coulson und A. Streitwieser, Dictionary of π -Electron Calculations, Pergamon Press, Oxford 1965. S. 168.

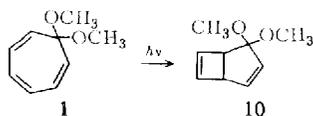
32) Die Koeffizienten wurden nach der extended Hückel Methode berechnet³⁰⁾.



Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, daß der wandernde Sauerstoff zur Neuverankerung ein anderes Orbital (z. B. p_y oder p_z) verwendet, als das zur Bindung im Ausgangsmaterial benutzte. Auch dadurch fallen die Einschränkungen²⁷⁾ weg, die für sigmatrope Wasserstoff-Verschiebungen gelten.

Photoumlagerung des 7.7-Dimethoxy-cycloheptatriens

Die bekannte Umkehrung der Auswahlregel sigmatroper Umlagerungen²⁷⁾ beim Wechsel von thermischer zu photochemischer Reaktionsführung lud ein, das photochemische Verhalten von **1** zu prüfen. Nach $2\frac{1}{2}$ stdg. Bestrahlen von **1** mit einem Hg-Hochdruckbrenner war die UV-Absorption bei 255 nm weitgehend verschwunden. Da sich, auch intermediär, kein neues Maximum bei 285 nm ausgebildet hatte, wird durch Belichten keine Methoxyl-Verschiebung in **1** ausgelöst. Vielmehr trat eine Isomerisierung zu **10** ein, das in 63proz. Ausbeute gewonnen wurde.



Damit erleidet **1** ebenfalls die bekannte³³⁾ photochemische Valenzisomerisierung zum Bicyclo[3.2.0]heptan-System. Daß hier Valenzisomerisierung vor einem sigmatropen Prozeß den Vorrang hat, dürfte der Anwesenheit der Methoxyl-Gruppen in **1** zuzuschreiben sein, da +M-Substituenten am Cycloheptatrien-Ring beim Belichten electrocyclische Reaktionen begünstigen³⁴⁾.

Herrn Dr. *N. Neuner-Jehle* möchten wir für die Messung und Diskussion der temperaturabhängigen Massenspektren danken. Ebenso gilt unser Dank Herrn Dr. *G. Schaden* für die Aufnahme von Massenspektren wie Herrn Dr. *D. Jung* für die hilfreiche Diskussion einiger NMR-Spektren. K. R. E. möchte dem *Fonds der Chemischen Industrie* seinen Dank für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums aussprechen. Im ganzen wurde diese Untersuchung von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt und durch Chemikalienspenden von der *Shell-Chemie GmbH* gefördert. Diesen Institutionen möchten wir auch hier nochmals unseren Dank aussprechen.

³³⁾ S. z. B. *O. L. Chapman*, *Adv. Org. Photochemistry* **1**, 392 (1963).

³⁴⁾ *A. P. ter Borg*, *E. Razenberg* und *H. Kloosterziel*, *Chem. Commun.* **1967**, 1210.

Beschreibung der Versuche³⁵⁾

1. 1,2-Dimethoxy-cycloheptatrien (3)

a) *Tropolon*: 6,5 g (21 mMol) *Kupfer-tropolonat*³⁶⁾ und ca. 250 g *Ionenaustauscher* (Dowex 50, saure Form) wurden mit Methanol bedeckt und gerührt, bis die grüne Farbe der Lösung verschwunden war. Dann wurde der Ionenaustauscher im Heißdampfextraktor solange mit Methanol extrahiert, bis die ablaufende Lösung kein *Tropolon* mehr enthielt (FeCl₃-Probe). Die methanol. Lösung wurde mit *Natriummethylat*-Lösung auf pH 8 gebracht und zur Trockne eingedampft. Das resultierende Natrium-tropolonat wurde mit überschüss. Kaliumhydrogensulfat und wenig Wasser verrieben. Aus dieser Mischung wurde alles *Tropolon* mit Äther im Perforator extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand aus dem Wasserbad bei 0,1 Torr sublimiert: 3,8 g (72%) noch blaßgelbes *Tropolon* vom Schmp. 50–51° (Lit.³⁶⁾: 50–51°).

b) *Tropolon-methyläther*: Das Halbhydrat wurde nach l. c.¹⁰⁾ (95%) gewonnen, im Exsiccator über P₂O₅ entwässert und i. Vak. destilliert: Sdp.₅ 128°.

c) 1,2-Dimethoxy-tropylium-tetrafluorborat (entspr. 6): Zu 4,8 g (3,3 mMol) *Trimethyl-oxonium-tetrafluorborat*³⁷⁾ in 50 ccm wasserfreiem Methylenchlorid tropfte man in 30 Min. unter Stickstoff 4,2 g (31 mMol) *Tropolon-methyläther*. Erst rührte man 1,5 Stdn. bei Raumtemp., dann 1,5 Stdn. bei 40°, worauf die warme Lösung durch eine Fritte gedrückt wurde. Durch langsame Zugabe von Methylenchlorid/Äther (1:1) und dann von reinem Äther sowie Abkühlen auf –70° wurde 6-Tetrafluorborat ausgefällt und unter Stickstoff auf einer Fritte gesammelt: 7,4 g (99%).

d) 1,2-Dimethoxy-cycloheptatrien (3): Zu 7,4 g (31 mMol) 6-Tetrafluorborat in 30 ccm wasserfreiem Acetonitril tropfte man unter trockenem Stickstoff während 25 Min. bei –10 bis –15° eine Suspension von 1,2 g (31 mMol) *Natriumborhydrid* in 50 ccm des gleichen Solvens. Unter Rühren wurde in 1 Stde. langsam auf 40° erwärmt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. bei 55° Badtemp. abdestilliert. Der Rückstand wurde bei –20° mit 50 ccm Äther versetzt und tropfenweise mit 0,1 n HCl bis pH 5 angesäuert. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßr. Schicht mit 2 × 50 ccm Äther extrahiert. Aus den bei –5° über Kaliumcarbonat getrockneten organischen Phasen wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert:

1. Fraktion: Sdp._{1,5} 29–31°, 110 mg (3%) *Methoxycycloheptatriene*. IR (Film): 1615, 1540, 1520/cm. NMR (Hexachlorbutadien): Olefin- : Methoxyl- : CH₂-Signale wie 5,2 : 3,0 : 1,8, und zwar 1-Methoxy-cycloheptatrien: d τ = 7,53 (*J* = 7 Hz), s 6,48; 2-Methoxy-cycloheptatrien: t τ = 7,83 (*J* = 7 Hz), s 6,58; 3-Methoxy-cycloheptatrien: t τ = 7,70 (*J* = 7 Hz), s 6,43; Isomeren-Verhältnis ca. 2,5 : 2,5 : 1.

2. Fraktion: Sdp._{1,5} 60–61°, 250 mg (5%) 3c. IR (Film): 1625, 1560/cm. NMR (Hexachlorbutadien): τ = 3,9–4,75, t 5,32 (*J* = 7,5 Hz), s 6,42 und 6,53, dd 7,87 (*J* = 7,5 und 6,5 Hz) wie 3 : 1 : 3 : 3 : 2.

100 mg 3c wurden unter Stickstoff bei 0,5 Torr eingeschmolzen und 10 Stdn. auf 150 bis 155° erhitzt. Die noch flüchtigen Anteile wurden i. Vak. im Kugelrohr destilliert. Das NMR-

³⁵⁾ Alle hier untersuchten Dimethoxy-cycloheptatriene sind stark tränenreizend!

³⁶⁾ H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain und E. J. Gaughan, J. Amer. chem. Soc. 87, 5257 (1965).

³⁷⁾ H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/3, S. 340, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Spektrum (Hexachlorbutadien) zeigte nur noch schwach die Signale von **3c**. Herausragend waren ein s bei $\tau = 6.47$ und ein d 7.52 ($J = 7$ Hz), die **3d** zugeordnet wurden.

2. 1,4-Dimethoxy-cycloheptatrien (**5**)

Aus 5.0 g (47 mMol) *N-Nitroso-N-methyl-harnstoff*, 20 ccm einer 45proz. wäßrigen Kaliumhydroxid-Lösung und 25 ccm Benzol bereitete man eine benzol. Diazomethan-Lösung, die über Kaliumhydroxid getrocknet wurde. Diese Lösung tropfte man zu einer im 100°C-Bad gerührten Schmelze von 50 g (0.36 Mol) Hydrochinon-dimethyläther, der 1 g Kupfer(I)-chlorid zugesetzt war. Nach 20 Min. gab man ein weiteres Gramm Kupferchlorid zu. Nach 45 Min. war das Zutropfen beendet, worauf man auf 50° abkühlte, die Kupfersalze abfiltrierte und das Filtrat mit 100 ccm Petroläther (60–70°) versetzte. Durch Abkühlen wurde die Hauptmenge Hydrochinon-dimethyläther auskristallisiert und durch Einengen und erneutes Versetzen mit Petroläther entsprechend weitere Fraktionen gewonnen. Die Mutterlauge wurde i. Vak. fraktioniert, wobei man bei 56–58°/0.7 Torr 1.0 g eines blaßgelben, tränenreizenden Öls auffing, das laut NMR-Spektrum zu 40% aus Hydrochinon-dimethyläther und zu 60% aus einer 1 : 2-Mischung von **5d** und **5b** bestand (vgl. Abbild. 2c), S. 1551).

Eine Probe wurde bei 1.3 Torr unter Stickstoff in einem Röhrchen eingeschmolzen und auf 150° erhitzt. Nach 2 Stdn. wurde im Kugelrohr i. Vak. abdestilliert, worauf sich im NMR-Spektrum¹⁴⁾ zusätzlich bei $\tau = 7.55$ ein d ($J = 7.5$ Hz) von **5c** abzeichnete. Nach entspr. 7stdg. Erhitzen einer Probe waren diese Signale klar zu erkennen.

3. 7,7-Dimethoxy-cycloheptatrien³⁸⁾ (**1**)

Eine Lösung von 7.0 g (66 mMol) Tropon³⁹⁾ in 30 ccm wasserfreiem Methylenchlorid wurde mit 8.2 g (55 mMol) frisch hergestelltem Trimethyloxonium-tetrafluoroborat³⁷⁾ über Nacht bei 0° gerührt. Dabei ging das Oxonium-Salz in Lösung, während das Methoxytropylium-tetrafluoroborat teilweise ausfiel. Es wurde mit absol. Äther vollständig ausgefällt, unter Äther zerrieben und kurz im Exsiccator getrocknet: 10.4 g (91%).

Zu einer bei –78° gerührten Suspension von 9.0 g (43 mMol) frisch hergestelltem Methoxytropylium-tetrafluoroborat in 10 ccm wasserfreiem Methylenchlorid tropfte man in 20 Min. unter Stickstoff 80 ccm einer auf <–50° gekühlten 0.65 *m* methanol. Natriummethylatlösung. Man ließ über etwa 24 Stdn. auf 0° kommen und schüttelte dann mit 100 ccm Wasser und 100 ccm Petroläther (40–60°) durch. Die wäßr. Phase wurde mit 2 × 100 ccm Petroläther extrahiert. Nach Waschen mit 4 × 30 ccm einer Lösung von 2.5 g Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser und 10 ccm Methanol wurden die vereinigten organischen Phasen im Kühlschrank über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 60° Badtemp. destillierte man 4.0 g (61%) 7,7-Dimethoxy-cycloheptatrien (**1**) vom Sdp._{0.2} 38–40° (Lit.³⁸⁾: 32°/0.05 Torr).

Das so dargestellte **1** ist laut NMR-Spektrum häufig mit 5–30% Isomeren verunreinigt. Zur Reinigung kristallisierte man 16.6 g **1** zweimal bei –78° aus einer Mischung von 30 ccm wasserfreiem Petroläther (40–60°) und 15 ccm wasserfreiem Äther, wobei jeweils die Mutterlauge dekantiert wurde. Anschließend wurde zur Entfernung der Lösungsmittelreste bei 40–41°/0.2 Torr destilliert: 10.6 g isomerenfreies **1** vom Schmp. –19 bis –17°, n_D^{25} 1.5087 (Lit.³⁸⁾: n_D^{25} 1.5117).

NMR (CCl₄): m $\tau = 3.33$ –3.88 (4H), d ($J = 9.5$ Hz) weiter aufgespalten 4.46 (2H) und s 6.95 (6H); letzteres s erscheint in Hexachlorbutadien bei $\tau = 6.90$.

Die Substanz ist bei –15° mindestens einen Monat lang unverändert haltbar.

³⁸⁾ Vgl. T. J. Pratt, PhD Thesis, University of Washington 1964.

³⁹⁾ T. Ikemi, T. Nozoe und H. Sugiyama, Chem. and Ind. 1960, 932.

4. Umlagerung von 7.7-Dimethoxy-cycloheptatrien (I)

Alle Gefäße, in denen Umlagerungsversuche vorgenommen wurden, wurden zunächst mit wäßr. Natronlauge, dann mit dest. Wasser und schließlich mit Aceton gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

a) Bei 80–110°: Eine Lösung von **1** in Hexachlorbutadien wurde im NMR-Probenröhrchen erhitzt. Nach 30 Min. und 60 Min. bei 80°, dann weiteren 30 und 60 Min. bei 110° wurden NMR-Spektren aufgenommen. Dabei nahmen die Signale bei $\tau = 6.45$ und 6.67 bei konstanter relativer Intensität (1.25 : 1) zu. Ebenso erschien ein dd ($J = 7$ und 1.5 Hz) bei $\tau = 5.84$. Der Umsatz betrug ca. 30%.

b) Bei 145°: Das NMR-Spektrum einer 25proz. Lösung von **1** in Hexachlorbutadien wurde bei 145° über 8 Stdn. verfolgt. Während der Meßdauer (ca. 3 Halbwertszeiten) verschwand das Methoxyl-Signal von **1** nach erster Ordnung ($k = 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$), während die Intensität der Signale bei $\tau = 6.45$ und 6.67 über 5 Stdn. konstant blieb. Weitere Methoxyl-Signale, z. B. das bei $\tau = 6.50$, nahmen in der Intensität während der ersten 4 Stdn. mit einer dem Verschwinden von **1** vergleichbaren Geschwindigkeit, dann langsamer zu. Gleichzeitig erschienen neue Signale im Bereich um $\tau 7.5$.

c) Bei 150°: 1.2 g **1** wurden unter Stickstoff bei 1.5 Torr in ein Röhrchen eingeschmolzen und 15 Stdn.²⁴⁾ auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch ergab bei der Destillation (50–61°/1.5 Torr) 1.0 g eines Öls, dessen NMR-Spektrum (Hexachlorbutadien) in Abbild. 3 schematisch dargestellt ist.

d) Bei 160°: 6.30 g (40 mMol) **1** wurden wie unter c) 43 Stdn. auf 160° erhitzt. Bei der Destillation fand man in der Kühlfalle 400 mg (13%) Benzol, das anhand des Sdp. von 80–81° und des UV-Spektrums identifiziert wurde.

Die bei 62–74°/0.2 Torr aufgefangene tränenreizende Fraktion (4.30 g (68%)) zeigte im UV-Spektrum (n-Hexan) ein Maximum bei 278 nm. Das NMR-Spektrum in Hexachlorbutadien zeigte bei $\tau = 7.49$ d ($J = 7$ Hz) und bei 6.43 und 6.50 dominierend die Signale von **4b**. Weiterhin erkennt man deutlich ein d bei $\tau = 7.52$ ($J = 7$ Hz) und ein s bei 6.47, die sowohl von **3d** wie von **5b** herühren können. Ein s bei 6.53 weist auf die Anwesenheit von **5b** hin. Weiterhin erkennt man deutlich bei 7.55 das d ($J = 7.5$ Hz) von **5c**. Schließlich könnte ein Signal bei 7.40 von **4d** herrühren.

Abbau^{7a)}: Zu 4.30 g (ca. 28 mMol) der obigen Fraktion in 30 ccm Chloroform tropfte man bei 0° unter Rühren 4.40 g (28 mMol) Brom in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 48 ccm 24proz. wäßr. Bromwasserstoff 3 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Abkühlen wurde filtriert, zunächst mit 10proz. Natronlauge auf pH 8, dann mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung auf pH 4 gebracht. Aus dem ausgefallenen Harz ließ sich durch Chromatographie an Kieselgel kein einheitliches Material gewinnen. Doch kristallisierten im Kühlschrank aus dem eingeeengten Filtrat neben anorganischen Salzen noch 380 mg Substanz vom Zers.-P. 160–170°, aus Wasser/Kohle 80 mg 3-Hydroxy-tropen vom Zers.-P. 175–179° (Lit.^{7a)}: 183°). Das Präparat wurde anhand eines Vergleichspräparates^{7a)} identifiziert und zeigte die in der Literatur^{7a,40)} angegebenen spektralen Daten; Pikrat vom Zers.-P. 162–163°⁴⁰⁾.

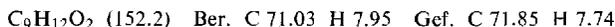
e) Bei 180°: 350 mg **1** wurden, wie unter c) beschrieben, 30 Min. auf 180° erhitzt und aufgearbeitet. Das Massenspektrum dieser Probe ist in Abbild. 1 wiedergegeben. In gleicher Weise wurde eine Probe **1** 1.5 Stdn. auf 180° erhitzt und wie unter c) beschrieben aufgearbeitet. Das Destillat zeigte im UV-Spektrum (Methanol) ein Maximum bei 285 nm, die Absorption von **1** bei 255 nm war verschwunden.

⁴⁰⁾ R. B. Johns, A. W. Johnson und M. Tisler, J. chem. Soc. [London] 1954, 4605.

f) *In der Gasphase bei 110°*: Ein 1-*l*-Rundkolben wurde i. Vak. ausgeflämmt und mit Stickstoff gefüllt. In diesen Kolben gab man 300 mg (2 mMol) **1**, kühlte den Kolben in flüssigem Stickstoff und schmolz i. Vak. (< 7 Torr) ab. Bei 2stdg. Erhitzen des Kolbens im Trockenschrank auf 110° befand sich die gesamte Substanz im Gasraum. Durch Abkühlen wurde sie wieder kondensiert und NMR-spektroskopisch (in CCl_4) untersucht: Neben den Signalen von **1** zeigten sich, entsprechend einem 30proz. Umsatz, zwei Methoxyl-Signale bei $\tau = 6.41$ und 6.66 und ein dd ($J = 7$ und 1.5 Hz) bei 5.86, wie 1.4 : 1 : 0.15. Bei der Wiederholung des Versuchs in einem 1-*l*-Kolben, der mit 12 g Glaswolle gepackt war, änderte sich das Ergebnis nicht. Im Massenspektrum einer in gleicher Weise 2 Std. auf 150° erhitzten Probe ließen sich keine Oligomeren von **1** nachweisen.

5. Photoisomerisierung von 7.7-Dimethoxy-cycloheptatrien (**1**)

2.00 g **1** wurden in 0.5 *l* wasserfreiem Äther unter trockenem Stickstoff bei -5 bis -2° mit einer Tauchlampe (Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125) bestrahlt. Nach 2.5stdg. Bestrahlen war die Absorption bei 255 nm weitgehend verschwunden. Nach dem Einengen i. Vak. wurde noch kurz über Kaliumcarbonat getrocknet und dann i. Vak. fraktioniert. Man gewann 1.27 g (63%) 4.4-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2.6) (**10**) vom Sdp.₁₄ 66–72°. Zur Analyse wurde die Fraktion vom Sdp.₁₄ 68–71° verwendet.



Die Substanz zersetzte sich selbst bei 0° rasch.

IR (Film): 3020, 2940, 2800, 1625, 1550, 1140, 1080, 1070, 1040, 960, 830, 765/cm.

NMR (CCl_4): 2 s bei $\tau = 6.82$ und 6.77 (2 OCH_3) und m bei 6.3 bis 6.8 (1-H und 5-H), dd ($J = 6$ und 1 Hz) bei 4.30 (3-H), m bei 3.91 (6-H und 2-H) und d ($J = 2.5$ Hz) bei 3.62 (7-H).

[455/69]