

Reinhard W. Hoffmann*), Rüdiger Hirsch, Ronald Fleming**) und
Manfred T. Reetz

Thermisches Verhalten von Allyloxy-carbenen

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universität Heidelberg, der Technischen Hochschule Darmstadt und der Universität Marburg

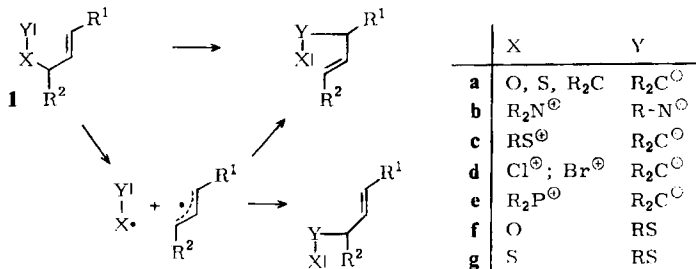
(Eingegangen am 28. Juli 1972)

Das Diallyloxy-carben (**2e**) zerfällt bei 250° in der Gasphase in Kohlendioxid und Allyl-Radikale. Das Methoxy-allyloxy-carben (**2d**) erleidet neben einem gleichartigen Zerfall eine Umlagerung sowohl unter Methyl- als auch Allyl-Verschiebung. Zumindest die Allyl-Verschiebung verläuft über freie Radikale, wie Markierungsversuche wahrscheinlich machen.

Thermal Behaviour of Allyloxycarbenes

Diallyloxycarbenes (**2e**) decomposes into allyl radicals and carbon dioxide at 250° in the vapor phase. Methoxy(allyloxy)carbenes (**2d**) suffers a similar decomposition but in addition rearranges by a methyl- as well as an allyl-shift. At least the latter rearrangement involves free radicals as labelling experiments suggest.

In neuerer Zeit wurde eine Vielzahl [2.3]-sigmatroper Umlagerungen an Anionen¹⁾ (**1a**) und an Stickstoff-²⁾ (**1b**), Schwefel-³⁾ (**1c**), Halonium-⁴⁾ (**1d**) und Phosphonium-Yliden⁵⁾ (**1e**) bekannt. Allerdings treten diese sigmatrope Umlagerungen unter zwangsläufiger Allyl-



*) Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge.

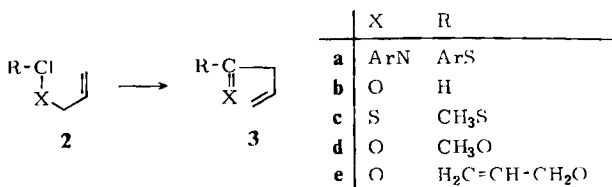
**) National Science Foundation, Predoctoral Trainee 1968–1972, als Gast vom Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403, USA.

- 1) J. E. Baldwin und J. E. Patrick, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3556 (1971); V. Rautenstrauch, Helv. chim. Acta **54**, 739 (1971); J. F. Biellmann und C. Ducep, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 33; U. Schöllkopf, Angew. Chem. **82**, 795 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 763 (1970), dort jeweils weitere Literatur.
- 2) J. E. Baldwin, J. E. Brown und G. Höfle, J. Amer. chem. Soc. **93**, 788 (1971); J. E. Baldwin, J. E. Brown und R. W. Cordell, Chem. Commun. **1970**, 31; K. H. König und B. Zeeh, Chem. Ber. **103**, 2052 (1970), dort jeweils weitere Literatur.
- 3) K. Kondo und I. Ojima, Chem. Commun. **1972**, 62; J. E. Baldwin und R. E. Hackler, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3646 (1969), dort weitere Literatur.
- 4) W. Ando, S. Kondo und T. Migata, J. Amer. chem. Soc. **91**, 6516 (1969), dort weitere Literatur.
- 5) J. E. Baldwin und M. C. H. Armstrong, Chem. Commun. **1970**, 631.

umkehr nur bei tiefer Temperatur ein, während bei höheren Temperaturen Entropie-Gründe eine Dissoziation zu einem Radikalpaar und dessen regionspezifische Rekombination begünstigen.

Auch ladungsfreie Verbindungen, wie Sulfensäure-allylester **1f** und Allyldisulfide **1g** lagern sich leicht nach diesem Reaktionsschema um, wobei bisher nur ein regiospezifischer Ablauf über einen [2.3]-sigmatropen Prozess beobachtet wurde^{6,7)}. Die Funktion Y in **1** könnte auch eine Carben-Struktur sein. Die entsprechenden Carbene **2** sollten sich besonders leicht umlagern, da sich dabei eine reaktive Zwischenstufe in ein stabiles Produkt umwandelt. Zur Untersuchung eignen sich allerdings nur solche Carbene, die nicht zur intra- oder intermolekularen Cycloaddition an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Allylrestes befähigt sind. Dies trifft z. B. auf nucleophile, heterosubstituierte Carbene zu. Weiterhin sollte sich das zu untersuchende Carben nicht anderweitig intramolekular stabilisieren können. Wegen der leichten Wasserstoffverschiebung an Alkyl-alkoxy-carbenen⁸⁾ darf deswegen in **2** der Rest R kein Alkylrest sein.

Die in der Literatur bereits formulierten Carbene **2a**⁹⁾ und **e**¹⁰⁾ sollen sich lediglich in intermolekularen Reaktionen stabilisieren, ohne eine [2.3]-sigmatrope Umlagerung zu erleiden. Andererseits wurden kürzlich¹¹⁾ sigmatrope Umlagerungen von **2b** und **c** bei 0 bzw. 65° beobachtet. Wir berichten hier über unsere Untersuchungen¹²⁾ an den Allyloxy-carbenen **2d** und **e**.



Synthese der Ausgangsmaterialien

Um im wesentlichen nur die intramolekulare Umlagerung der Carbene **2d** und **e** zu beobachten, sollten sie in hoher Verdünnung in der Gasphase freigesetzt werden, wozu sich eine Cycloelimierung aus entsprechend 7.7-disubstituierten Norbornadienen eignet¹³⁾.

Die Darstellung der 7-Allyloxy-norbornadiene **6** und **7** ging von **4** aus, dessen Isomerisierung zu **5**¹⁴⁾ mit Palladiumchlorid als Katalysator zu 97% gelang.

Die Umacetalisierung von **5** mit Allylalkohol führte in Ausbeuten zwischen 50 und 70% je nach Reaktionsdauer zu einem Gemisch von **5** und **6**, aus dem sich reines **6**

6) R. Tang und K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2100 (1970), dort weitere Literatur.

7) G. Höfle und J. E. Baldwin, J. Amer. chem. Soc. **93**, 6307 (1971).

8) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. organomet. Chem. **16**, P 29 (1969); R. M. McDonald und R. A. Krueger, J. org. Chemistry **31**, 488 (1966); E. O. Fischer und A. Maasböl, J. organomet. Chem. **12**, P 15 (1968).

9) H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, I. Lasch, H. U. Fuldner und H. Steinmaus, Liebigs Ann. Chem. **708**, 155 (1967).

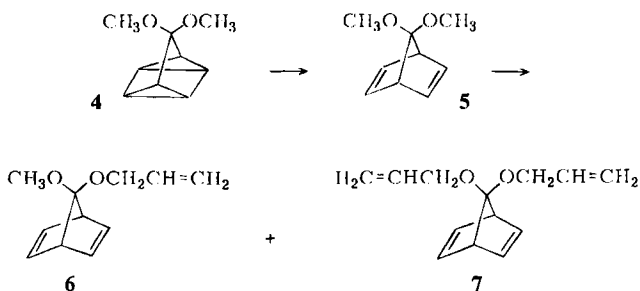
10) R. A. Braun, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5516 (1965).

11) J. E. Baldwin und J. A. Walker, Chem. Commun. **1972**, 354, und persönliche Mitteilung, Mai 1971.

12) R. Hirsch, Dissertation Univ. Heidelberg 1970.

13) R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **83**, 595 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 529 (1971).

14) P. G. Gassman und D. S. Patton, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7276 (1968).

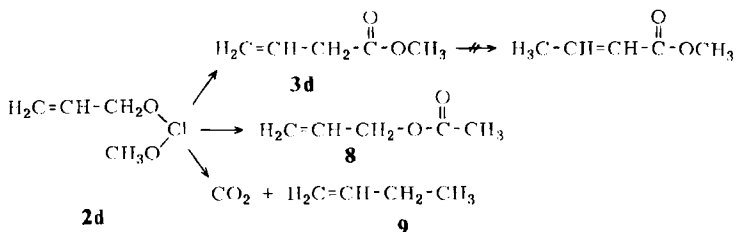


gewinnen ließ, oder zu einem Gemisch aus **6** und **7**. Letzteres fiel auch, allerdings in geringerer Ausbeute, an, wenn man **4** unmittelbar der Umacetalisierung unterwarf. Ausgehend von **5** wurde ebenso unter Verwendung von Allylalkohol- α - α - d_2 ¹⁵⁾ spezifisch deuteriertes **6** gewonnen. In gleicher Weise ließ sich **5** durch Umsetzung mit Propargylalkohol in ein Gemisch der **6** und **7** entsprechenden Propargyl-Derivate überführen¹²⁾.

Thermisches Verhalten der Allyloxy-carbene

Die Substrate wurden in einem Stickstoffstrom von 10^{-2} – 10^{-3} Torr verdampft und bei ca. 250° in einem mit V2A-Wendeln gepackten Rohr thermisch gespalten. Die gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung des Pyrolysats variierte von Versuch zu Versuch, wie die Tabelle zeigt. Dabei waren vor allem die Ausbeuten an Benzoessäureestern praktisch nicht reproduzierbar, teilweise lagen sie höher als in den angeführten Versuchen, teilweise fielen sie unter die Nachweisgrenze ab¹⁶⁾. Aus diesem Grund möchten wir vorläufige Aussagen^{13,17)}, soweit sie sich auf die quantitativen Aspekte der Esterbildung beziehen, bis auf weiteres zurücknehmen. Auf jeden Fall zeigt die Bildung von Benzol als Hauptprodukt, daß die gewünschte Cycloelimierung der Carbene eingetreten war.

Als Stabilisierungsprodukte des Methoxy-allyloxy-carbens (**2d**) wurde Vynlessigsäure-methylester (**3d**) erwartet, der, wie der dazu isomere Crotonsäure-methylester, unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Unter den Pyrolyseprodukten fand man zwar ca. 2% **3d**, aber auch $\approx 1\%$ des unter den Reaktionsbedingungen stabilen Essigsäure-allylesters (**8**). Dies zeigt, daß sich **2d** nicht nur durch Allyl-Verschiebung, sondern auch durch Methyl-Verschiebung stabilisiert.



¹⁵⁾ W. T. Hendrix, F. G. Cowherd und J. L. von Rosenberg, Chem. Commun. **1968**, 97.

¹⁶⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß Säurespuren die Bildung der Benzoessäureester auslösen und damit die mangelnde Reproduzierbarkeit der Ausbeuten verursachen.

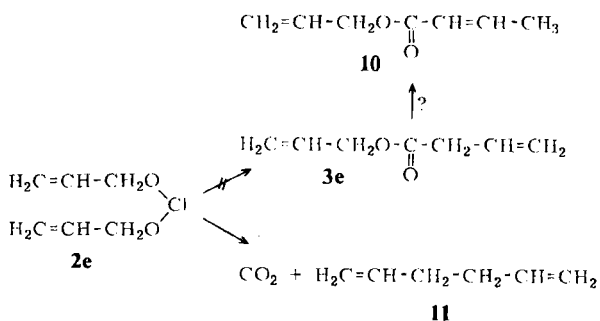
¹⁷⁾ R. W. Hoffmann und R. Hirsch, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 4819.

Produktverteilung einiger Pyrolysen von 6 und 7 in der Gasphase

	mMol	%	mMol	%	mMol	%
eingesetzt 5					9	
6	4.15		1.65		34 (6-d₂)	
7			1.24			
Temperatur	290–300°		250°		250°	
Benzol	2.9 ± 0.3	70	1.15	41	41 ± 6	97
Hexadien-(1.5)	0.74 ± 0.1	36	0.36	17	4.0 ± 0.6	25
8	0.01 ± 0.002	0.3	0.014	1	3.8 ± 0.6	11
3d	0.08 ± 0.01	1.9	0.037	2	1.0 ± 0.2	3
Benzoessäure-methylester	Spuren	—	0.015	1	nicht bestimmt	
Benzoessäure-allylester	—	—	0.01	1	nicht bestimmt	

Im wesentlichen zerfiel aber **2d** in kleinere Bruchstücke, da neben Kohlendioxid auch Buten-(1) unter den kondensierten Gasen massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Schließlich ist auch das erhaltene Biallyl auf einen Zerfall von **2d** zurückzuführen.

Als Folgeprodukt des Carbens **2e** wurde **3e** erwartet, das, ebenso wie sein konjugiertes Isomeres **10**, unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.



Doch ließen sich weder **3e** noch **10** unter den Produkten nachweisen. Vielmehr erhielt man erhebliche Mengen an Biallyl (**11**) und Kohlendioxid, deren Entstehung wir auf einen Zerfall von **2e** zurückführen.

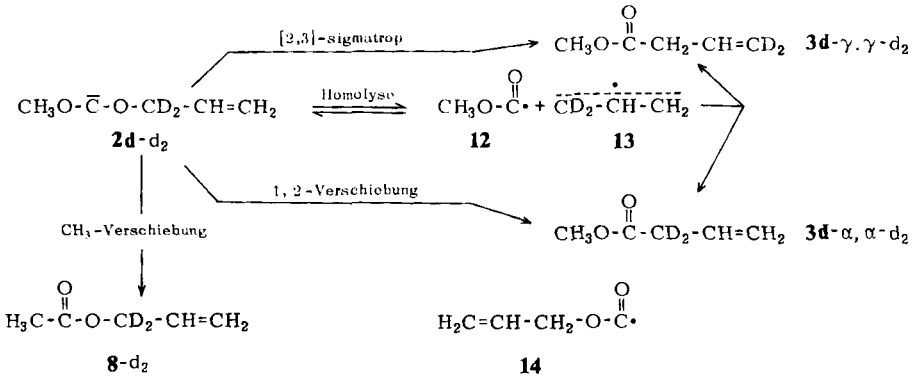
Wie sind nun die umgelagerten Produkte **3d** und **8** entstanden? Formal sind sie beide Produkte einer 1.2-Verschiebung eines Restes vom Heteroatom zum Carben-Kohlenstoff. Eine ähnliche Reaktion zeigt das Dimethoxycarben, das in der Gasphase neben einer konkurrierenden Spaltung in Kohlendioxid und Äthan zu 25% in Methylacetat umlagert¹⁸⁾. Weitere Beobachtungen über analoge Alkyl-¹⁹⁾, Benzyl-²⁰⁾, ja

¹⁸⁾ D. M. Lemal, R. A. Lovald und R. W. Harrington, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2779; R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron [London] **21**, 891 (1965); D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor, J. Amer. chem. Soc. **88**, 582 (1966); R. W. Hoffmann und C. Wünsche, Chem. Ber. **100**, 943 (1967).

¹⁹⁾ A. M. Foster und W. C. Agosta, J. Amer. chem. Soc. **94**, 5777 (1972).

²⁰⁾ J. A. Landgrebe, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 105; C. W. Martin und J. A. Landgrebe, Chem. Commun. **1971**, 15; F. A. Carey und L. J. Hayes, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7613 (1970); R. Partch, B. Stokes, D. Bergman und M. Budnik, Chem. Commun. **1971**, 1504.

selbst Phenyl-Verschiebungen²¹⁾ an heterosubstituierten Carbenen und Nitrenen zeigen, daß derartige Prozesse leicht eintreten. Diese 1,2-Verschiebungen könnten zum einen synchrone Prozesse sein. Aber auch eine Homolyse²²⁾ zu einem Alkyl- und einem Alkoxy-carbonyl-Radikal (z. B. **12**, **13**) ist denkbar, die dann zu den Umlagerungsprodukten rekombinieren. Damit bieten sich für die Allyl-Verschiebung in **2d** unter Einschluß der [2,3]-sigmatropen Umlagerung die nachstehenden drei Möglichkeiten, die sich anhand eines Deuterium-markierten Substrats unterscheiden lassen.



Zu diesem Zweck wurde **6**, dessen Allyl-Rest spezifisch in der α-Stellung deuteriert war, in analoger Weise pyrolysiert (s. Tabelle auf S. 3535) und die Ester **3d** und **8** gaschromatographisch abgetrennt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß das erhaltene **8** zu >90% in der α-Stellung deuteriert war. Damit ist sichergestellt, daß in **2d** die gewünschte spezifische Deuterierung vorlag und diese nicht durch eine reversible Homolyse $2d \rightleftharpoons 12 + 13$ während der Reaktion umverteilt wurde.

Dagegen war im erhaltenen **3d** die Deuterium-Markierung laut NMR zu $50 \pm 10\%$ auf die α- und γ-Position verteilt. Da die Deuterium-Markierung in α,α-dideuteriertem **3d** (Darstellung siehe Anhang) unter den Reaktionsbedingungen Positions-stabil ist, muß die Deuterium-Verteilung im erhaltenen **3d** eine direkte Folge der Umlagerung von **2d** in **3d** sein. Schließt man den unwahrscheinlichen Fall aus, daß unter den angewandten Bedingungen eine 1,2-Verschiebung und ein [2,3]-sigmatroper Prozess gerade gleich schnell ablaufen, so darf man annehmen, daß die Umlagerung zweistufig über die Radikale **12** und **13** abläuft. Diese Homolyse erklärt zwanglos die Entstehung von Biallyl und möglicherweise auch die Bildung des Butens-(1) (**9**); sofern **12** weiter in Kohlendioxid und ein Methyl-Radikal zerfällt, könnte letzteres mit **13** zum Buten-(1) kombinieren. Nimmt man für das Diallyloxy-carben **2e** primär eine gleichartige Homolyse an, so dürfte das resultierende Radikal **14** so labil sein, daß es ausschließlich zu Kohlendioxid und **13** zerfällt, weswegen keine Umlagerungspro-

²¹⁾ D. Seebach, A. K. Beck und H. B. Stegmann, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1933

²²⁾ Diese Homolyse muß reversibel sein, da aus entsprechenden Radikalpaaren Alkoxy-carbene resultieren; D. R. Morton, E. Lee-Ruff, R. M. Southam und N. J. Turro, J. Amer. chem. Soc. 92, 4349 (1970); dort weitere Literatur.

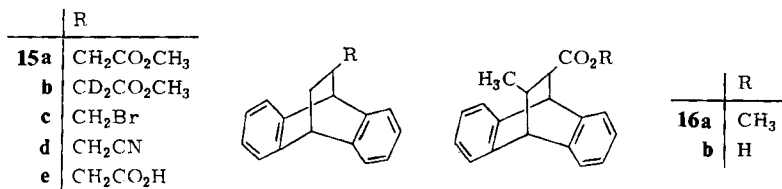
dukte von **2e** nachweisbar waren. Im erhaltenen Biallyl war schließlich das Deuterium statistisch über die Positionen 1, 3, 4 und 6 verteilt. Dies ist wegen der leicht eintretenden *Cope*-Umlagerung dieses Produktes²³⁾ trivial.

Homolysen sind bei der hohen Temperatur von 250° schon aus Entropie-Gründen gegenüber einem [2.3]-sigmatropen Prozeß begünstigt. Sinnvolle Chancen zur Beobachtung einer sigmatropen Umlagerung bieten sich damit nur bei tieferen Temperaturen¹¹⁾, wozu andere Erzeugungsmethoden für Allyloxy-carbene gesucht werden müssen²⁴⁾.

Es ist naheliegend, aber nicht erwiesen, daß auch die Methyl-Verschiebung **2** → **8** ein radikalischer Zweistufenprozeß ist. Dann ist jedoch die Tatsache, daß bei der Umlagerung von **2d** Methyl- und Allyl-Wanderung in vergleichbarem Ausmaß eintreten, zunächst insoweit überraschend²⁵⁾, als der produktbestimmende Schritt in einer Homolyse einer Methyl-Sauerstoff- bzw. Allyl-Sauerstoff-Bindung besteht. Da jedoch **2d** eine energiereiche, reaktive Zwischenstufe ist, erscheint es durchaus möglich, daß die Homolyse von **2d** im Gegensatz zu der stabiler Moleküle exotherm ist. Dies bedingt²⁶⁾, daß der Radikalcharakter der Fragmente im Übergangszustand noch wenig ausgeprägt ist, weswegen die Abspaltung des Allyl-Restes kaum vor der des Methyl-Restes bevorzugt sein sollte.

Anhang

Zur Darstellung des deuterierten Vinyllessigsäure-methylesters **3d- α,α -d₂** sollte **15a** einem H/D-Austausch zu **15b** unterworfen werden, um daraus in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion das gewünschte Produkt freizusetzen. Als einfacher Zugang zu **15a** bot sich eine Diels-Alder-Addition von Vinyllessigsäure-methylester an Anthracen an. Jedoch führte die Reaktion zu einem Addukt vom Schmp. 175–176°, bei dem es sich laut NMR-Spektrum nicht um **15a**, sondern um **16a** handelte. Offensichtlich war bei 200° eine Isomerisierung des Vinyllessigsäure-methylesters zum Crotonsäure-methylester eingetreten, der als aktiviertes Dienophil vom Anthracen zu **16a** abgefangen wurde.



²³⁾ K. Humski, R. Malojčić, S. Borčić und D. E. Sunko, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6534 (1970); dort weitere Literatur. W. v. E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Beasley, Tetrahedron [London] **27**, 5299 (1971).

²⁴⁾ P. S. Skell und J. Harvel (persönl. Mitteil.) untersuchten die Desoxydierung von Allylcarbonat mit atomarem Kohlenstoff, ohne daß sich von **2e** abgeleitete Produkte nachweisen ließen; vgl. J. H. Plonka und P. S. Skell, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 4557.

²⁵⁾ E. S. Huyser und D. T. Wang, J. org. Chemistry **29**, 2720 (1964).

²⁶⁾ G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **77**, 334 (1955).

Als weiteres Ausgangsmaterial für **15a** bot sich die Carbonsäure **15e** an, deren Darstellung mehrfach in der Literatur beschrieben ist, wobei allerdings einmal ein Produkt vom Schmp. 167° ²⁷⁾ und zweimal eine Substanz vom Schmp. $189-190^{\circ}$ ²⁸⁾ erhalten wurde. Lediglich zur Synthese der niedrigschmelzenden Säure war ein unzweideutiger Weg benutzt worden, während die höher schmelzende Säure aus Vinyllessigsäure und Anthracen in einer Diels-Alder-Reaktion bei 200° gewonnen wurde. Obige Erfahrungen legen nahe, daß auch hierbei eine Isomerisierung zur Crotonsäure²⁹⁾ eingetreten ist, so daß das Addukt vom Schmp. $189-190^{\circ}$ in Wirklichkeit die Struktur **16b** besitzen dürfte. Ein Vergleich mit dem für authentisches **16b** angegebenen Schmp. (191° ³⁰⁾) gibt dieser Vermutung Gewicht.

Deswegen setzten wir **15c**³¹⁾ mit Natriumcyanid in Dimethylformamid zu **15d** um, das zu **15e** hydrolysiert²⁷⁾ wurde. Nach der Veresterung mit Methanol/Salzsäure wurde **15a** einem Methylat-katalysierten H/D-Austausch in Methanol-OD unterworfen. Darauf wurde das gewonnene **15b** im Stickstoffstrom wie **6** bzw. **7** bei 330° pyrolysiert. Da das so gewonnene **3d** ausschließlich in der α -Stellung deuteriert war, ist eine Positions-Stabilität der Deuterium-Markierung in **3d** unter den für die Pyrolyse von **6-d₂** angewandten Bedingungen, ja selbst für die kurzzeitige Einwirkung von Temperaturen bis 330° , sichergestellt.

Diese Untersuchung wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* in dankenswerter Weise unterstützt. Weiterhin möchten wir der *Deutschen-Shell-Chemie GmbH* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* unseren Dank für Chemikalienspenden aussprechen. R. F. dankt der *National Science Foundation* und der *University of Oregon* für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

1. *7,7-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)* (**5**): 10.0 g (66 mMol) 3,3-Dimethoxy-tetracyclo[3.2.0.0.2.7.0^{4,6}]heptan (**4**) wurden in 50 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff mit 10 mg (0.06 mMol) Palladiumchlorid 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden bei $65^{\circ}/12$ Torr (Lit.¹⁴⁾: $50^{\circ}/7$ Torr) 9.7 g (97%) **5** erhalten, das noch mit 3% **4** verunreinigt war.

IR (CCl₄): 6047 (Lit.¹⁴): 6050), (Film) 1530, 1090, 725/cm.

NMR (CDCl₃) τ : t 3.34 ($J = 2.4$ Hz), p (Pentuplett) 4.38 ($J = 2.4$ Hz), s 6.91 wie 2 : 1 : 3.

2. *7-Methoxy-7-allyloxy-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)* (**6**): Eine Lösung von 8.0 g (53 mMol) **5** in 40 ccm Allylalkohol wurde bei -18° unter Stickstoff mit 0.5 ccm Bortrifluorid-ätherat 5 Stdn. bei -10 bis -20° gerührt. Durch Zugabe von 2 m methanolischer Natriummethylatlösung wurde die Lösung auf pH 9 gebracht und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Nach Versetzen mit 100 ccm Wasser wurde dreimal mit je 80 ccm Äther extrahiert, die Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung erneut vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des Rückstandes über eine Spaltrohrkolonne lieferte bei $18-34^{\circ}/3$ Torr

27) J. R. Geigy AG, Holl. Pat. 6412205 vom 22. 5. 1965, C. A. **63**, 14788f (1965).

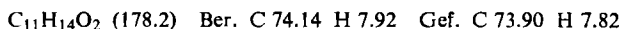
28) Société Industrielle pour la Fabrication des Antibiotiques, Holl. Pat. 6609200 vom 2. 1. 1967, C. A. **67**, 64107f (1967); J. R. Boissier, R. Ratouis, C. Dumont, L. Taliani und J. Forest, J. med. Chem. **10**, 86 (1967).

29) M. B. Hocking, Canad. J. Chem. **49**, 3807 (1971).

30) O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 (1931).

31) B. A. Arbuzov und E. K. Iskhakova, Obshcheuniv Sbornik, **116**, 113 (1956), C. A. **52** 339f (1958).

zunächst **5**, dann erhielt man bei 35°/0.2 Torr **6**, das laut Gaschromatogramm und Spektren einheitlich war.



NMR (CDCl₃) τ : t 3.36 ($J = 2.2$ Hz) (4H), m 3.8–5.1 (3H), d ($J = 5$ Hz) von t ($J = 3$ Hz) 6.15, p 6.36 ($J = 2.2$ Hz) (zusammen 4 H) und s 6.88 (3 H).

In gleicher Weise wurde, ausgehend von Allylalkohol- α,α -d₂ ein Gemisch der Verbindungen **5** und **6**-d₂ erhalten, das zu > 95% (NMR) in der α -Stellung des Allylrestes dideutert war.

3. 7.7-Diallyloxy-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) (7)

a) *Ausgehend von 3.3-Dimethoxy-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (4)*: Zu 2.4 g (16 mMol) **4** in 20 ccm Allylalkohol wurden unter Stickstoff bei -17° 2 ccm Bortrifluorid-ätherat in 10 ccm Methylenchlorid getropft. Nach 3 stdg. Nachrühren bei dieser Temp. wurde mit einer Lösung von 2.0 g (36 mMol) Kaliumhydroxid in 15 ccm Wasser versetzt und anschließend fünfmal mit je 20 ccm Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl (2.6 g) wurde mit Tetrachlorkohlenstoff über 200 g Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktion eluierte man 1.1 g (32%) **7**, das noch geringfügig verunreinigt war und sich infolgedessen nach kurzer Zeit zu zersetzen begann.

IR (Film): 3075, 1645, 1546, 1080, 990, 920, 722/cm.

NMR (CDCl₃) τ : t 3.36 ($J = 2.3$ Hz), m 3.9 bis 5.05, d ($J = 5$ Hz) von t ($J = 1.5$ Hz) 6.13, p 6.37 ($J = 2.3$ Hz) wie 2 : 3 : 2 : 1.

b) *Ausgehend von 7.7-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) (5)*: 3.9 g **5** ließ man in 20 ccm Allylalkohol in Gegenwart von 0.5 ccm 50proz. äther. HBF₄ 6 Stdn. bei -10° reagieren. Anschließend wurde wie unter 2. beschrieben aufgearbeitet. Durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen erhielt man bei $36-41^\circ/10^{-4}$ Torr 2.2 g (45%) eines 3 : 2-Gemisches aus **6** und **7**, deren Verhältnis NMR-spektroskopisch anhand des Methoxyl-Signals von **6** bestimmt wurde.

4. *Pyrolyse der Allyloxy-norbornadiene*: Auf einem Zweihalskolben war ein 30 cm langes, mit einer Heizwicklung versehenes Rohr, Durchmesser 2.8 cm, aufgesetzt, das mit V2A-Wendeln gefüllt war. Das obere Ende des Rohres war über einen Krümmer unmittelbar mit einer in flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle verbunden.

a) 1.9 g einer Mischung aus 20% **6** und 80% **7** wurden während 10 Stdn. in einem Stickstoffstrom von 10^{-1} Torr durch die auf 210° erhitzte Pyrolyse-Apparatur verdampft. Das Kondensat war laut Dünnschichtchromatogramm und IR-Spektrum mit dem Ausgangsmaterial identisch.

b) 4.6 g einer Mischung aus 51% **6** und 49% **7** wurden während 14 Stdn. wie oben durch die auf 250° erhitzte Pyrolyse-Apparatur verdampft. Beim Auftauen des Kondensats entwickelte sich ein Gas. Im Pyrolysat konnte dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden, bei der präparativen gaschromatographischen Auftrennung (6-m-Säule mit Silicongummi SE 30, 90° , 200 ccm He/Min.) wurden Hexadien-(1.5) (**11**) und Benzol erhalten und anhand der NMR- bzw. IR-Spektren identifiziert.

c) 540 mg einer Mischung aus 55% **6** und 45% **7** wurden in 3 Stdn. in einem Stickstoffstrom bei 10^{-2} Torr verdampft und bei 250° pyrolysiert. Zum bei -196° kondensierten Pyrolysat wurden nach Auftauen 100 μ l Toluol gegeben und das Pyrolysat nach Aufnehmen in Äther gaschromatographisch untersucht (2-m-Säule mit Propylenglykol auf Kieselgur, 100° , 50 ccm He/Min.). Durch Vergleich der Retentionszeiten wurden Hexadien-(1.5) (**11**), Benzol, Essigsäure-allylester (**8**) und Vinyllessigsäure-methylester (**3d**) identifiziert. Danach wurden

zwei weitere Substanzen längerer Retentionszeit eluiert, die nach Gaschromatographie des Pyrolysats an einer 2-m-OV17-Glas-Säule, Temperaturprogramm bis 175°, durch unmittelbare massenspektrometrische Analyse als Benzoessäure-methylester und Benzoessäure-allylester identifiziert wurden.

d) 740 mg (4.15 mMol) **6** wurden im Laufe von 3 Stdn. wie oben bei 290–300° pyrolysiert. Das bei –196° kondensierte Pyrolysat wurde in Äther aufgenommen, mit 150 μ l Toluol als innerem Standard versetzt und gaschromatographisch (150-m-Kapillarsäule mit Carbowax, 85°, 3 at He) untersucht, s. Tabelle.

e) Zur Pyrolyse von **6-d₂** wurden 7.6 g einer 34 : 9-Mischung von **6-d₂** und **5** während 8 Stdn. wie oben bei 250° pyrolysiert. Beim Auftauen des Kondensats entwickelten sich 1.4 l Gas, von dem die ersten Anteile laut Massenspektrum im wesentlichen nur Kohlendioxid enthielten, während die höher siedenden Anteile Buten-(1) (**9**) und möglicherweise etwas Propen enthielten. Das Pyrolysat wurde in Äther aufgenommen und an einer 6-m-Säule mit Silicon-gummi SE 30 (75°, 200 ccm He/Min.) präparativ aufgetrennt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab die Deuterium-Verteilung zu $\pm 10\%$: 1. Fraktion: Hexadien-(1.5) (**11**), NMR (CCl₄) τ bei $\tau = 3.8-4.5, 4.8-5.2$ und $7.7-8.0$, Intensitäten wie 0.9 : 1.0 : 1.1; 2. Fraktion: Benzol und Essigsäure-allylester (**8**); 3. Fraktion: Vinylessigsäure-methylester (**3d**), NMR (CCl₄) τ bei $\tau = 3.7-4.5, 4.6-5.2, s. 6.4, m. 6.9-7.1$ wie 1.0 : 1.1 : 3.0 : 1.1.

5. *11-Cyanmethyl-9.10-dihydro-9.10-äthano-anthracen (15d)*: 1.00 g (20.4 mMol) Natriumcyanid und 1.00 g (3.34 mMol) **15c**³¹⁾ wurden in 20 ccm Dimethylformamid 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ccm Äther wurde dreimal mit 100 ccm Wasser gewaschen und die Ätherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Hexan kristallisiert: 0.60 g (73%) vom Schmp. 121° (Lit.²⁷⁾: 123–124°).

IR (CCl₄): 2240, 1465, 750/cm.

NMR (CDCl₃): $m \tau = 2.7-3.2$, breites t 5.85, $m 7.7-8.6, m 8.8-9.2$ wie 8 : 2 : 4 : 1.

6. *9.10-Dihydro-9.10-äthano-anthracen-essigsäure-(11) (15e)*: Eine Mischung von 4.6 g Natriumhydroxid, 460 mg (1.88 mMol) **15d**, 5 ccm Wasser und 5 ccm Isoamylalkohol wurde 56 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wurde zweimal mit 50 ccm Äther extrahiert, die wäbr. Phase mit verd. Salzsäure angesäuert und erneut zweimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die zweiten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und ergaben nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 310 mg (62%) **15e** vom Schmp. 167–168° (Lit.²⁷⁾: 167°).

IR (KBr): 1690, 1235, 755/cm.

NMR (CDCl₃): $m \tau = 2.6-3.0, m 5.8, m 7.6-8.3, m 8.7-9.1$ wie 8 : 2 : 4 : 1.

7. *9.10-Dihydro-9.10-äthano-anthracen-essigsäure-(11)-methylester (15a)*: Eine Lösung von 610 mg (2.3 mMol) **15e** in 25 ccm wasserfreiem Methanol wurde mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt und einen Tag bei Raumtemp. belassen. Durch Destillation an einen Kühlfinger (0.05 Torr, Badtemp. 100°) gewann man 475 mg (74%) **15a**.

C₁₉H₁₈O₂ (278.3) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.81 H 6.59

IR (Film): 1730, 1460, 1285, 760/cm.

NMR (CDCl₃): $m \tau = 2.65-3.20, m 5.70-5.95, s 6.40, m 7.7-8.3, m 8.7-9.1$ wie 8 : 2 : 3 : 4 : 1.

8. *11-Methoxycarbonyldideuteriomethyl-9.10-dihydro-9.10-äthano-anthracen (15b)*: 17 mg Natrium wurden in 3.5 ccm Methanol-OD (93% D) gelöst und mit 360 mg (1.3 mMol) **15a** versetzt. Die Mischung wurde im geschlossenen Rohr 40 Stdn. auf 152° erhitzt. Nach Auf-

nehmen in 35 ccm Chloroform wurde zweimal mit je 30 ccm Wasser und einmal mit 30 ccm gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. an einen Kühlfinger destilliert: 125 mg (34%) **15b**, das laut NMR-Spektrum zu $92 \pm 5\%$ in der α -Stellung des Essigsäure-Restes dideuteriert war.

9. *Vinyllessigsäure-methylester- α - d_2* (**3d- α - d_2**): 87 mg (0.31 mMol) **15b** wurden in der unter 4. beschriebenen Pyrolyse-Apparatur bei $330^\circ/0.1$ Torr pyrolysiert. Von den Wänden des Verdampfungsgefäßes konnte man 18 mg (30%) *Anthracen* gewinnen. Das NMR-Spektrum des Kühlfalleninhalts stimmte im Habitus mit dem von authent. **3d** überein. Dabei besaßen die Signale der Wasserstoffe in der α -Stellung nur 15% der Intensität der Signale für die Wasserstoffe in der γ -Stellung.

[86/72]