

exo- und *endo*-Pentamethylhomofulven: II. Thermische Umlagerung¹⁾

Rudolf Criegee*, Dieter Schönleber, Rolf Huber, Christa Schweickhardt,
Rochus Wolf und Roberto Ramirez

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

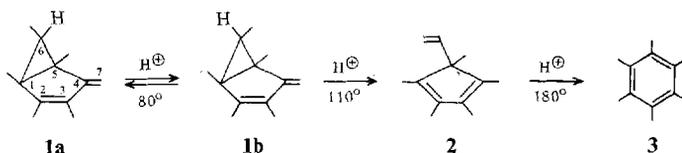
Eingegangen am 23. Oktober 1972

Als Hauptprodukte der thermischen Umlagerung der Titelsubstanzen bilden sich die drei isomeren Äthyl(tetramethyl)benzole **4o**, **4m**, **4p** im annähernden Verhältnis 2:2:1. Es handelt sich um eine durch Peroxide induzierte Kettenreaktion, bei der ein Methylradikal von C-6 auf die *exo*-Methylengruppe übertragen wird. In dem intermediären Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal **II** führt die Wanderung des Dreirings um den Fünfring zu einer statistischen Verteilung von dessen Substituenten. Tetramethylhomofulven pyrolysiert nur zu Pentamethylbenzol, Hexamethylhomofulven nur zu Isopropenyl(pentamethyl)cyclopentadien.

exo- and *endo*-Pentamethylhomofulvene: II. Thermal Rearrangement¹⁾

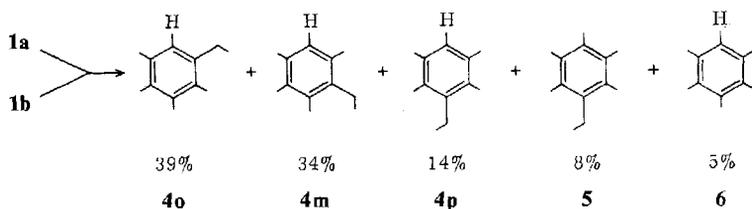
Main products of the thermal rearrangement of the title compounds are the three isomeric ethyl(tetramethyl)benzenes **4o**, **4m**, **4p** in the approximate ratio 2:2:1. The isomerization is a radical chain reaction induced by peroxides in which a methyl radical moves from the C-6 position to the *exo*-methylene group. In the intermediate bicyclo[3.1.0]hexenyl radical, a rotation of the three membered ring around the five membered ring leads to a statistical distribution of five substituents. Tetramethylhomofulvene pyrolyzes exclusively to form pentamethylbenzene while hexamethylfulvene gives only isopropenyl(tetramethyl)cyclopentadiene.

Wie vor kurzem gezeigt¹⁾, verwandeln sich die beiden *exo*-*endo*-isomeren Pentamethylhomofulvene (**1a** und **1b**) beim Erhitzen ihrer Lösungen in Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure nach einer gegenseitigen Äquilibrierung über Pentamethyl(vinyl)cyclopentadien (**2**) schließlich quantitativ zu Hexamethylbenzol (**3**):



¹⁾ I. Mitteil.: R. Criegee, H. Grüner, D. Schönleber und R. Huber, Chem. Ber. 103, 3696 (1970).

Auch die thermische Behandlung von **1a** und **1b**²⁾ in *Abwesenheit* von Säure führt irreversibel zur Aromatisierung. Erhitzen von **1a** oder **1b** mit oder ohne Lösungsmittel auf 180° liefert neben 34% Polymeren ein Gemisch flüchtiger Benzolderivate, das sich laut Gaschromatogramm folgendermaßen zusammensetzt:

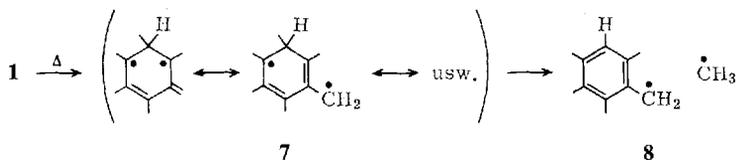


Außerdem bilden sich Spuren (<1%) Hexamethylbenzol (**3**). Hauptprodukte sind demnach die drei isomeren Äthyl(tetramethyl)benzole **4o**, **4m**, **4p**, deren Zusammensetzung nicht sehr weit von einer statistischen Verteilung (35%, 35% und 17.5%) abweicht.

Unter vergleichbaren Bedingungen reagiert **1a** 6–7mal schneller als **1b**. Für eine der Aromatisierung vorausgehende Isomerisierung $1a \rightleftharpoons 1b$ ergaben sich keine Anzeichen. Die Produktzusammensetzung war beidemale gleich. Im folgenden wird daher der Einfachheit halber nur von **1** die Rede sein, worunter jedesmal jedes der Isomeren verstanden sein kann.

Das Ergebnis der Umlagerung ist in zweifacher Weise bemerkenswert. Während bei der säurekatalysierten Reaktion formal ein H-Atom wandert, muß bei der thermischen Reaktion eine Methylgruppe verschoben werden. Zusätzlich ist es aber zu einer (annähernd) statistischen Verteilung der fünf Substituenten am Benzolring gekommen. Diese hat sicher nicht bei den fertigen Aromaten stattgefunden, da dieselben erwartungsgemäß unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Es galt also, zur Erklärung nach einer reaktionsfähigen Zwischenstufe zu suchen.

Folgender Weg von **1** nach **4o**, **m**, **p** erschien möglich:

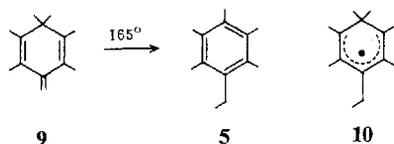


Durch Aufspaltung der 1,5-Bindung in **1** entstünde das mesomeriestabilisierte Diradikal **7**, das in das Radikalpaar **8** zerfallen könnte. Kollaps von **8** ergäbe dann das „*meta*“-Isomere **4m**. Zur Erklärung für das Mitenstehen von **4o** und **4p** könnte man in **8** eine intramolekulare H-Verschiebung aus den räumlich dicht benachbarten CH_3 -Gruppen an das radikalische Zentrum annehmen, wodurch die isomeren Benzylradikale und daraus die isomeren Äthyl(tetramethyl)benzole entstehen könnten.

²⁾ R. Criegee, D. Schönleber, R. Huber, C. Schweickhardt und T. P. Carter, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Vol. I, 301 (1971), Butterworths London.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde das 2,3,5,6-Tetramethylbenzylradikal auf unabhängigen Wege, nämlich durch Zersetzung eines Peresters erzeugt³⁾. Die erhaltenen Produkte zeigten, daß in diesem Fall keine isomeren Benzylradikale gebildet wurden, daß also die diskutierte H-Verschiebung nicht stattgefunden hatte. Mit einem kleinen Vorbehalt wegen der etwas verschiedenen Bedingungen bei der Radikal-erzeugung möchten wir daraus schließen, daß Benzylradikale bei unserer Umlagerung keine Rolle spielen.

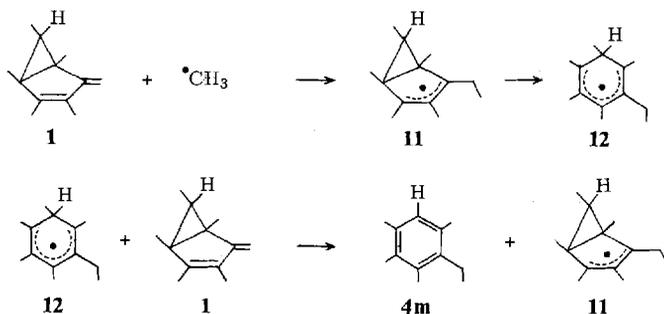
Die Umlagerung der Pentamethylhomofulvene (**1**) erinnert an die Pyrolyse von Hexamethyl-3-methylen-1,4-cyclohexadien (**9**) zu Äthyl(pentamethyl)benzol (**5**), die *Hart* und *DeVrieze*⁴⁾ vor einigen Jahren eingehend studiert haben.



Auch hier wird die Aromatisierung durch Wanderung einer Methylgruppe an eine *exo*-Methylengruppe erreicht. Die Autoren konnten zeigen, daß es sich dabei um eine Radikalkettenreaktion handelt, in deren Verlauf ein Radikal **10** eine Methylgruppe auf **9** überträgt, wobei **5** und ein neues Radikal **10** entstehen.

Tatsächlich muß auch die Pyrolyse von **1** eine Radikalkettenreaktion sein. Durch Zusatz von 2–3 Mol-% Di-*tert*-butylperoxid wird die Reaktion stark beschleunigt, durch Anwesenheit von Anilin als Inhibitor stark verlangsamt. In der Gasphase bilden sich nur wenige Prozent Äthyl(tetramethyl)benzole, statt dessen findet man eine Isomerisierung der *exo*- zur *endo*-Verbindung sowie zu Pentamethyl(vinyl)cyclopentadien (**2**) und schließlich zu Hexamethylbenzol.

Die in flüssiger Phase beim Erhitzen auftretende Kettenreaktion läßt sich in unserem Fall folgendermaßen formulieren:



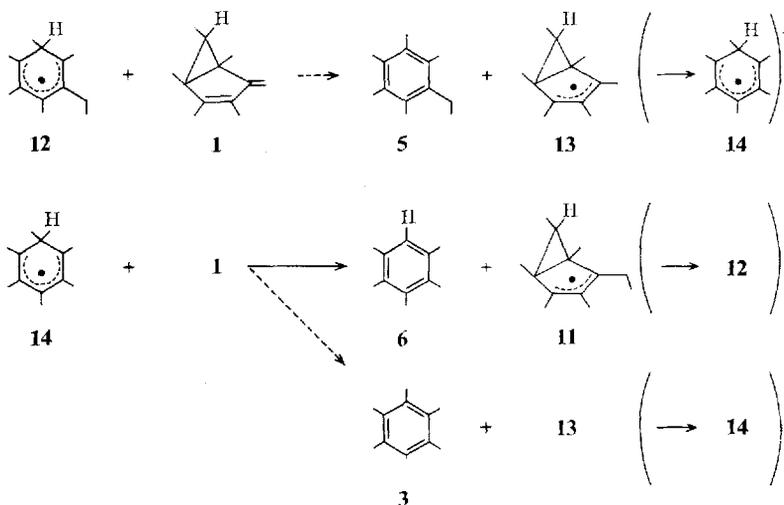
³⁾ *R. Criegee* und *R. Huber*, Chem. Ber. **105**, 1972 (1972).

⁴⁾ *H. Hart* und *J. D. DeVrieze*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4257; vgl. auch das Verhalten der entsprechenden 6-Methyl-6-phenyl-Verbindung: *V. G. Shubin*, *R. N. Berezina* und *V. A. Koptug*, J. org. Chim. (russ.) **1970**, 2262 (engl. Übersetzung S. 2270).

Ein aus dem Initiator stammendes Radikal (z. B. ein Methylradikal) addiert sich an die *exo*-Methylengruppe von **1** unter Bildung des Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals **11**. Dieses isomerisiert sich unter Öffnung der 1,5-Bindung zum monocyclischen Radikal **12**. Die eigentliche Kettenreaktion ist die Übertragung eines Methylradikals aus **12** auf ein zweites Molekül **1**, das dabei in **11** und weiter in **12** übergeht, während aus **12** der Aromat **4m** entsteht. Kettenträger ist also das Radikal **12**.

Es läßt sich nicht ohne weiteres unterscheiden, ob die CH₃-Gruppe von **12** direkt oder über ein freies Methylradikal auf **1** übertragen wird. Die guten Ausbeuten an Aromaten auch bei der in Decalin durchgeführten Pyrolyse sprechen für die erste Möglichkeit. Freie Methylradikale sollten in diesem Solvens größtenteils zu Methan hydriert werden.

Neben der Methylgruppenübertragung muß in kleinem Umfang auch eine H-Übertragung stattfinden:

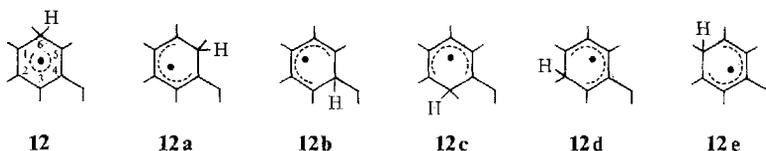


12 ergibt dadurch Äthyl(pentamethyl)benzol (**5**) und das bicyclische Radikal **13**, das sich zu **14** isomerisiert. **14** wird wiederum in der Hauptreaktion eine Methylgruppe [unter Bildung von Pentamethylbenzol (**6**)], in einer Nebenreaktion ein H-Atom übertragen, wodurch Hexamethylbenzol (**3**) entsteht. Die Bildung von **5**, **6** und Spuren von **3** kann so erklärt werden. Nach den erzielten Ausbeuten muß die Methylgruppenübertragung um rund eine Größenordnung schneller als der H-Transfer erfolgen.

Nach dem Reaktionsschema auf Seite 859 entsteht auch bei Annahme einer Kettenreaktion von den Äthyl(tetramethyl)benzolen nur die „*meta*“-Verbindung **4m**. Für die Bildung der Isomeren **4o** und **4p** kann man zwei Mechanismen diskutieren.

Mechanismus A

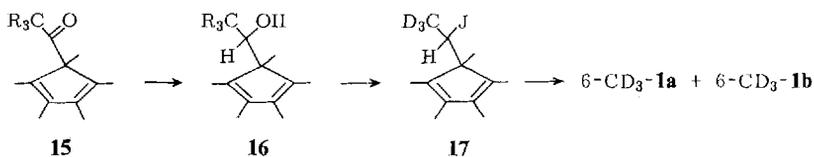
Das monocyclische Radikal **12** könnte eine schnelle intramolekulare 1,2-H-Verschiebung erleiden, derart, daß das kerngebundene H-Atom nacheinander alle Positionen am Sechsring einnimmt (**12**—**12 e**):



Bei der nun folgenden Methylgruppen-Übertragung würden die fünf Isomeren **12**, **12a**, **12c**, **12d** und **12e** die Aromaten **4o**, **4m** und **4p** im Verhältnis 2:2:1 liefern, während **12b** eine Äthylgruppe unter Bildung von Pentamethylbenzol (**6**) verlieren müßte. Das Äthylradikal würde sich wahrscheinlich zu Äthan und Äthylen disproportionieren.

Der Mechanismus A läßt sich experimentell prüfen. Bei der Annahme eines schnell einstellbaren Gleichgewichts zwischen **12** und seinen Isomeren würde nämlich im folgenden Schritt nicht nur die Methylgruppe an C-6, sondern würden auch diejenigen an den C-Atomen 5 (**12a**), 3 (**12c**), 2 (**12d**) und 1 (**12e**) übertragen werden. Um die Methylgruppen unterscheiden zu können, wurden die Homofulvene **1a** und **1b** mit einer CD₃-Gruppe an C-6 synthetisiert.

In 5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (**15H**)⁵⁾ wurden die H-Atome der Acetylgruppe alkalisch durch Deuterium ersetzt (\rightarrow **15D**). Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion lieferte den sehr empfindlichen Alkohol **16D**. Da es nicht gelang, diesen in ein Tosylat oder Brosylat zu verwandeln, sollte seine OH-Gruppe durch Halogen ersetzt werden. Als allein erfolgreich hierfür bewährte sich die neue Methode von *Scheffold* und *Saladin*⁶⁾ mit Hilfe von *N*-Methylcarbodiimidiumjodid. Das entstehende Jodid **17** wurde nicht isoliert, sondern als Rohprodukt mit Morpholin erwärmt^{7,8,1)}. Dabei entstand ein gaschromatographisch trennbares Gemisch der an C-6 trideuteriomethylierten Homofulvene **1a** und **1b**.



H: R = H

D: R = D

Das auf diese Weise gewonnene 6-CD₃-**1a** war nach dem Massenspektrum zu 94% trideuteriert. Das NMR-Spektrum zeigte an Stelle des Quartetts bei τ 9.4 ein etwas verbreitertes Singulett, während das Dublett der Methylgruppe von 6-CH₃-**1a** bei τ 9.08 praktisch verschwunden war. Die Signale der anderen Methylgruppen und der Methylengruppe waren gegenüber der deuteriumfreien Verbindung nach Lage und Intensität unverändert.

⁵⁾ H. N. Junker, W. Schäfer und H. Niedenbrück, Chem. Ber. **100**, 2508 (1967); L. A. Paquette und G. R. Crow, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2139; R. B. King und A. Efraty, J. Amer. chem. Soc. **94**, 3773 (1972).

⁶⁾ R. Scheffold und E. Saladin, Angew. Chem. **84**, 158 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 229 (1972).

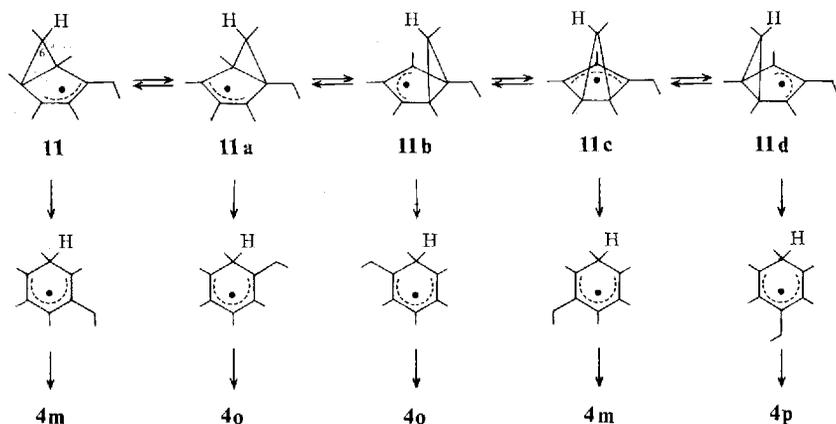
⁷⁾ W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 518 (1967).

⁸⁾ V. A. Koptug, L. I. Kuzubova, J. S. Isaev und V. J. Mamatyug, J. org. Chim. (russ.) **1970**, 1843 (engl. Übersetzung S. 1854).

6-CD₃-**1a** wurde in Substanz bei Gegenwart von 2–3 Mol-% Di-*tert*-butylperoxid bei 180° pyrolysiert. Aus dem destillierten Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie das Gemisch der isomeren Äthyl(tetramethyl)benzole als eine Fraktion aufgefangen. Der Gesamt-Deuterierungsgrad entsprach nach dem Massenspektrum dem der Ausgangssubstanz. Das NMR-Spektrum des Produktes wurde mit dem des entsprechend erhaltenen undeuterierten Gemisches verglichen. Die Intensität des (durch Überlagerung der drei Triplets von **4o**, **m**, **p** zustande gekommenen) Multipletts mit dem Schwerpunkt bei τ 8.9 war auf 2% gesunken. Gleichzeitig war das Multiplett der drei CH₂CH₃-Gruppen bei τ 7.5 ohne Intensitätsverlust in ein breites Singulett verwandelt. Danach finden sich $98 \pm 2\%$ des Deuteriums als Teil der Äthylgruppe wieder. Es ist also bei der Umlagerung von **1a** in **4o**, **m**, **p** nur die Methylgruppe an C-6 gewandert. Der Mechanismus A, nach dem sich nur 20% CD₃ in der Äthylgruppe befinden dürften, scheidet also mit Sicherheit aus.

Mechanismus B

Als Alternative zur Äquilibrierung des monocyclischen Radikals **12** kommt diejenige im Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal **11** in Frage. Hier kann es sich nicht um eine cyclische H-Verschiebung sondern nur um ein karusellartiges Kreisen („merry go round“) des Dreiringes um den Fünfring handeln, wie es für entsprechende *Kationen* durch Arbeiten von *Childs* und *Winstein*⁹⁾ sowie von *Koptyug*^{8,10)} nachgewiesen wurde:



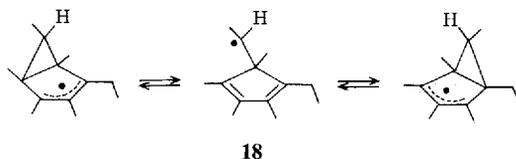
Im Gegensatz zum Mechanismus A bleibt das C-Atom 6 sowohl in den bicyclischen wie in den daraus entstehenden monocyclischen Radikalen sp₃-hybridisiert und damit dasjenige C-Atom, dessen Methylgruppe später in der Kettenreaktion auf die *exo*-Methylengruppe von **1** übertragen wird. Eine CD₃-Gruppe an C-6 muß also nach vollzogener Umlagerung in den Äthylgruppen erscheinen, wie es tatsächlich gefunden wurde. Das C-Atom 6 und damit das an ihm befindliche H-Atom ändert aber durch

⁹⁾ R. F. Childs und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7146 (1968); R. F. Childs und B. Parrington, Chem. Commun. **1970**, 1540.

¹⁰⁾ V. A. Koptyug, L. I. Kuzubova, I. S. Isaev und V. J. Mamatyug, Chem. Commun. **1969**, 389; J. org. Chim. (russ.) **1970**, 2258 (engl. Übers. S. 2265).

das Herumkreisen des Dreirings bei jedem Schritt seine Stellung relativ zur Äthylgruppe, so daß nach Öffnung der 1,5-Bindung **4o**, **4m** und **4p** nebeneinander im statistischen Verhältnis entstehen müssen. *Mechanismus B* steht also mit allen experimentellen Befunden im Einklang.

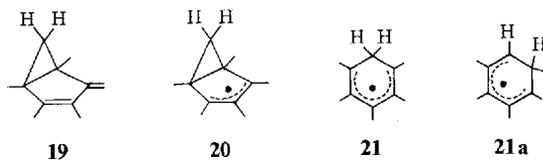
Aus unseren Versuchen läßt sich nicht entscheiden, ob die einzelnen Schritte der Umwandlung **11**–**11d** synchron verlaufen. Es könnte durchaus sein, daß die Stufe von monocyclischen Radikalen (z. B. **18**) durchlaufen wird, in denen das radikalische C-Atom sich intramolekular an das eine oder andere Ende des Cyclopentadiensystems anlagert¹¹⁾:



Ob diese Umwandlungen an C-6 stereospezifisch wie es bei den Kationen der Fall ist^{8–10)}, verlaufen, und wenn ja, mit Inversion oder unter Retention, kann nicht gesagt werden und ist auch für die Art der Produkte ohne Belang.

Pyrolyse von Tetra- und Hexamethylhomofulven

1,2,3,5-Tetramethylhomofulven (**19**), dargestellt nach *de Vries*¹²⁾, liefert beim Erhitzen auf 150° sowohl mit Säuren wie bei Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid (in diesem Fall sehr langsam) ausschließlich Pentamethylbenzol. Es wird hier also auch unter radikalischen Bedingungen nur ein *H-Atom* übertragen. Das spricht auch hier gegen den Mechanismus A. Würde nämlich in dem Cyclohexenylradikal **21** eine fünfmal aufeinanderfolgende 1,2-H-Verschiebung die fünf isomeren Cyclohexenylradikale (z. B. **21a**) geben, so sollten diese sich vorwiegend durch Methylgruppenabspaltung aromatisieren. Das würde (außer zu etwas Tetramethylbenzolen) zu Äthyl(trimethyl)benzolen führen müssen, die nach den NMR-Spektren unter den Reaktionsprodukten nicht vorhanden sind. Bei Annahme des Mechanismus B hingegen würde im bicyclischen Radikal **20** die CH₂-Gruppe bei der Wanderung des Dreirings um den Fünfring intakt bleiben, so daß keine Wanderung einer Methylgruppe erfolgen kann.



Hexamethyl-homofulven (**22**)¹³⁾ ist thermisch wesentlich labiler als die Penta- und Tetramethylverbindungen. Schon bei der gaschromatographischen Reinigung erfolgt teilweise Isomerisierung¹⁴⁾, die nach unseren Befunden in *o*-Dichlorbenzol bei 90°

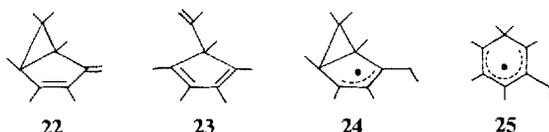
¹¹⁾ Vgl. dazu die Umlagerung substituierter Bicyclo[3.1.0]hexan-semidione: *G. A. Russell, J. J. McDonnell, P. R. Whittle, R. S. Givens und R. G. Keske, J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1452 (1971), besonders die Überlegungen auf S. 1457/8. Wir danken Herrn Prof. *Russell* sehr für den Hinweis auf diese Arbeit.

¹²⁾ *L. de Vries, J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5242 (1960); *J. org. Chemistry* **25**, 1838 (1960).

¹³⁾ *H. Hart, J. D. De Vrieze, R. M. Lange und A. Sheller, Chem. Commun.* **1968**, 1650.

¹⁴⁾ *H. Hart und J. D. De Vrieze, Chem. Commun.* **1968**, 1651.

eine Halbwertszeit von 8 h hat. Einziges Produkt ist Isopropenyl(pentamethyl)cyclopentadien (**23**), hervorgegangen durch thermische Spaltung der C-1 -- C-6-Bindung¹⁴). Unsere Versuche, durch Zugabe von Di-*tert*-butylperoxid oder des leichter in Radikale zerfallenden Dibenzoylperoxids die rein thermische Umwandlung in eine radikalinduzierte Kettenreaktion „umzufunktionieren“, mißlingen, denn stets entstand nur **23**. Eine Methylgruppenübertragung aus den eventuell entstehenden Radikalen **24/25** hätte zu Äthyl(pentamethyl)benzol (**5**) führen müssen.



Es sei schließlich noch erwähnt, daß nach *Dreiding*¹⁵) Homofulven selbst sowie 7,7-Dimethyl- und 1,7,7-Trimethylhomofulven bis zur beginnenden Polymerisation stabil sind. Die Aromatisierung unter Methylgruppenwanderung ist somit bisher auf die Pentamethylhomofulvene **1a** und **1b** beschränkt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige Sachbeihilfen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von zwei Liebig-Stipendien. Herr Dr. *Michel Franck-Neumann* führte die Pyrolyseversuche in der Gasphase im Laboratorium von Herrn Professor *W. von E. Doering* an der Harvard University durch: Beiden Herren danken wir herzlich für ihre Hilfe. Aufnahme und Deutung der Massenspektren geschah unter Leitung von Herrn Dr. *U.-I. Zahorszky*, dem wir ebenfalls zu großem Dank verbunden sind.

Experimenteller Teil

IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-8-Gitterspektrometer, UV-Spektren mit einem Beckman DK-2-Gerät, NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Spektrometer (TMS als innerer Standard) und Massenspektren mit dem Varian CH 5-Gerät aufgenommen.

Äthylisodurol (4m): 1.55 g Acetylisodurol¹⁶) in 10 ml absol. Äther ließ man bei Raumtemp. zu 0.17 g LiAlH₄ in 10 ml Äther tropfen und rührte 2 h nach. Das aufgearbeitete, aber nicht gereinigte 4-(Hydroxyäthyl)-1,2,3,5-tetramethylbenzol¹⁷) (1.50 g) gab beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat auf 180° 0.90 g 1,2,3,5-Tetramethyl-4-vinylbenzol als farbloses Destillat. Nach dessen Hydrierung in Essigester über 5proz. Palladium auf Kohle und Kurzwegdestillation erhielt man 0.7 g eines farblosen Öls, das durch präparative Gaschromatographie an einer 6m-PG-Säule bei 160° weiter gereinigt wurde. — IR (CCl₄): 3010, 2970, 2940, 2870, 1450, 1370, 1320 (w), 1070 (w), 1050, 1035, 1015, 955, 860, 720 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 8.96 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 7.92, 7.84, 7.81 (s, s, s, 12H), 7.40 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 3.33 (s, 1H).

C₁₂H₁₈ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.35 H 11.03

Pyrolyse von *exo*-Pentamethylhomofulven (**1a**)

1. In *Decalin*: 5.0 g **1a**¹⁾ in 40 ml *Decalin* wurden 2 Tage auf 180° erhitzt. Vakuumdestillation ergab nach dem *Decalin* (Sdp. 70–76°/16 Torr) 3.2 g Destillat vom Sdp. 70–85°/

¹⁵) *M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 3583.

¹⁶) *E. A. Braude, B. F. Gofton, G. Lowe und E. S. Waight*, *J. chem. Soc.* [London] **1956**, 4054. Die νC=O-Bande im IR-Spektrum liegt nach Angabe der Autoren bei 1731 cm⁻¹. Wir fanden sie bei Aufnahme sowohl in Substanz wie in CCl₄-Lösung bei 1700 cm⁻¹.

Die Lage der übrigen Banden entspricht den Angaben der Autoren.

¹⁷) *A. Claus und C. Foecking*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **20**, 3097 (1887).

9 Torr. Präparative Gaschromatographie dieser Fraktion an einer 6m-PG-Säule bei 140° gab 2 Fraktionen. Fraktion A erwies sich nach dem Kapillarchromatogramm an einer Apiezonsäule bei 160° als ein 3:1-Gemisch von Äthylisodurool (**4m**) und Äthylidurool (**4p**), während Fraktion B nur aus Äthylprehnitol (**4o**) bestand. Durch Zugabe authent. Proben zur Gaschromatographie wurden die drei Peaks identifiziert.

Fraktion A wurde in wenig Methanol auf -78° abgekühlt. Dabei kristallisierte **4p** aus und wurde durch Schmp. (47–48°), IR- und NMR-Spektrum mit einer authent. Probe¹⁸⁾ (Schmp. 49–50°) identifiziert. Die eingedampfte Mutterlauge ergab nach erneuter präparativer Gaschromatographie (Bedingungen wie oben) reines **4m**, identisch nach allen Eigenschaften mit dem oben synthetisierten Produkt. Fraktion B zeigte das gleiche IR- und NMR-Spektrum wie synthetisches Äthylprehnitol (**4o**)¹⁹⁾.

2. *Ohne Lösungsmittel*: 8.50 g **1a** wurden bei Gegenwart von 100 mg Di-*tert*-butylperoxid unter Stickstoff 30 h auf 180° erwärmt. Bei 103–112°/12 Torr destillierten 5.58 g, während 2.91 g als polymeres zähes Harz zurückblieben. Die Gaschromatographie des Destillats auf einer Apiezon-Kapillarsäule bei 160° ergab 5% Pentamethylbenzol (**6**), 75% Äthyl(tetramethyl)benzole (**4o, m, p**), 8% Äthyl(pentamethyl)benzol (**5**) und Spuren von Hexamethylbenzol. **5**²⁰⁾ und **6** wurden durch die gleichen Retentionszeiten mit authent. Präparaten identifiziert, **5** außerdem massenspektroskopisch durch seinen Molekularpeak bei *m/e* 176 erkannt.

3. *In der Gasphase*: In einem 12-L-Pyrolysegefäß²¹⁾ aus Blei-Pottasche-Glas wurden Proben von **1a** jeweils 18 h auf 180° erwärmt. Die der Apparatur entnommenen Proben wurden in einem Perkin Elmer 990 GC/FID an einer Kapillarsäule (OV-101) im Heliumstrom analysiert. Der Injektor war auf 110° geheizt, die Kolonnentemp. wurde 12 min auf 150° gehalten, mit einer Geschwindigkeit von 6°/min auf 200° gebracht und bei dieser Temp. belassen.

Laut Chromatogramm hatten sich 66% der Ausgangsverbindung zu einem Gemisch von 27% *endo*-Isomerem (**1b**), 33.5% Pentamethyl(vinyl)cyclopentadien (**2**), 35% Hexamethylbenzol und nur 4.5% Äthyl(tetramethyl)benzolen (**4o, m, p**) umgesetzt. Ein in Versuchen in flüssiger Phase gewonnenes Gemisch von **4o, m, p** erwies sich unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse und der Gaschromatographie als beständig. Bei Temperaturen über 200° entstand unter gleichen Bedingungen nur Hexamethylbenzol.

Pyrolyseversuche an der endo-Verbindung 1b in Decalin und in Substanz ergaben innerhalb der Fehlergrenzen gleich zusammengesetzte Produktgemische.

Geschwindigkeitsvergleiche: Die Umsetzungen **1a, b** → **4o, m, p** können im NMR-Spektrum durch Intensitätsvergleich des entstehenden Signals für das aromatische Proton bei τ 3.3 mit dem des verschwindenden Signals für die Vinylprotonen bei τ 5.4 leicht verfolgt werden.

Die Halbwertszeit der Umlagerung bei 180° ohne Lösungsmittel und sonstige Zusätze im NMR-Röhrchen betrug bei **1a** 45 min, bei **1b** 5 h.

Die ebenso ohne Lösungsmittel vorgenommene Umlagerung von **1a** bei 150° ergab in 30 min einen Umsatz von 5%, bei Gegenwart von 3 Mol-% Di-*tert*-butylperoxid dagegen

¹⁸⁾ M. Crawford und J. H. Magill, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3275.

¹⁹⁾ M. S. Newman, J. R. Le Blanc, H. A. Karnes und G. Axelrad, J. Amer. chem. Soc. **86**, 868 (1964).

²⁰⁾ R. N. Berezina, V. G. Shubin und V. A. Koptug, Z. vses. Chim. obsc. **1968**, 356; C. A. **69**, 106026 c (1968).

²¹⁾ W. von E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann und R. L. Kaye, J. Amer. chem. Soc. **94**, 3833 (1972).

62%. Bei 180° erhielt man aus **1a** in 5 h ohne Zusatz einen Umsatz von 81% zu dem Gemisch von **4o**, **m**, **p**. Bei Gegenwart von 2.5 Mol-% Anilin als Inhibitor und sonst gleichen Bedingungen betrug die Abnahme von **1a** 71%, jedoch enthielt das entstehende Gemisch 45% der *endo*-Verbindung **1b**, 19% Pentamethyl(vinyl)cyclopentadien (**2**) und nur 36% **4o**, **m**, **p**.

Bei 130° in *o*-Dichlorbenzol ergab **1a** in 8 h bei Anwesenheit von 5% Anilin 12%, bei Anwesenheit von 5% Di-*tert*-butylperoxid 60% **4o**, **m**, **p**, in Gegenwart von 2% *p*-Toluolsulfonsäure 100% Hexamethylbenzol.

5-(1-Hydroxyäthyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (16H): 8.0 g 5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (**15H**)⁵ in 50 ml trockenem Äther ließ man innerhalb von 30 min zu 1.0 g LiAlH₄ in 50 ml Äther tropfen. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß ergab die Aufarbeitung 8.0 g **16H**, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei 77–78° schmolz. Die Substanz ist schwer zu trocknen und zersetzt sich schnell beim Aufbewahren über Kieselgel im Exsiccator unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit. Eine Elementaranalyse konnte daher nicht ausgeführt werden. — NMR (CCl₄): τ 9.26 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 9.01 (s, 3H), 8.3 (m, 12H), 7.5 (breites Singulett, 1H), 6.32 (q, *J* = 6 Hz, 1H). Die Substanz muß sofort nach dem Umkristallisieren weiterverarbeitet werden.

5-(1-Acetoxyäthyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (16H, AcO statt OH). 5 ml 5-(1-Chloräthyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien^{7,1)} und 2.05 g wasserfreies Natriumacetat wurden in 25 ml Eisessig 3 h bei 35° verrührt. Nach weiteren 3 h saugte man die gelb gewordene Lösung vom Natriumchlorid ab und entfernte das Solvens i. Vak. Destillation bei 14 Torr lieferte als Hauptlauf bei 98–109° eine hellgelbe, im Kühlschrank erstarrende Flüssigkeit, die aus 90proz. Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 45° lieferte. Ausb. 70%. — UV (Hexan): λ_{max} 261 nm, log ε 3.48. — IR (CCl₄): 3000, 2920, 2870 (w), 1740 (s), 1660 (w), 1450, 1375, 1240 (s), 1080, 1035, 1025, 950 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): τ 9.35 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 9.10 (s, 3H), 8.29 (m, 12H) 8.02 (s, 3H), 5.14 (p, *J* = 6.5 Hz, 1H).

C₁₄H₂₂O₂ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.48 H 9.88

Die Verbindung verändert sich langsam beim Aufbewahren bei Raumtemp. Die Verseifung mit 1N NaOH in 90proz. Methanol lieferte **16H** als unbeständige, campherartige Masse, die in ihren Eigenschaften mit dem oben hergestellten Präparat übereinstimmte.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(trideuterioacetyl)-cyclopentadien (15D): 2.0 g **15H**⁵ in 20 ml CH₃OD rührte man bei 0° 60 h mit einer Lösung von 400 mg Natriumcarbonat in 20 ml 99proz. D₂O. Das Keton wurde in Äther aufgenommen und die mit Magnesiumcarbonat gut getrocknete Lösung zur Trockene gebracht. Die Operation wurde dann mit frischem CH₃OD und D₂O noch einmal wiederholt. Ausb. 70%. Das im NMR-Spektrum von **15H** bei τ 8.55 liegende Signal für die Acetylprotonen ist im Spektrum von **15D** völlig verschwunden.

5-(1-Hydroxy-2,2,2-trideuterioäthyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (16D): Zu einer Suspension von 100 mg LiAlH₄ in 6 ml absol. Äther ließ man bei –78° sehr langsam eine Lösung von 1.0 g **15D** in 8 ml Äther tropfen. Nach 3stdg. Rühren versetzte man mit wenig Eiswasser, dann mit 1N H₂SO₄. Die Aufarbeitung mit Äther ergab **16D** in 77proz. Ausb. als teilweise erstarrendes Öl. Das NMR-Spektrum (CCl₄) unterscheidet sich von dem von **16H** durch das Fehlen des Dubletts bei τ 9.26 und dadurch, daß das Quartett bei τ 6.32 in ein Singulett übergegangen ist.

exo- und endo-1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylen-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (6-CD₃-1a, b): 750 mg **16D** in 50 ml absol. THF wurden unter Stickstoffschutz mit 2.9 g *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-methylcarbodiimidiumjodid⁶⁾ 17 h bei 35–40° verrührt. Nach dem

Abkühlen auf Raumtemp. gab man 1.7 g Morpholin hinzu, rührte 18 h bei 20°, dann noch 4 h bei 60°. Nach dem Abfiltrieren vom Morpholin-hydrojodid und Diphenylharnstoff gab man das gleiche Vol. Wasser und etwas Natriumchlorid zu und nahm das sich abscheidende Öl in Pentan auf. Die wäßr. Schicht wurde noch dreimal mit Pentan ausgeschüttelt. Die Aufarbeitung lieferte 470 mg Destillat vom Sdp. 50–70°/2 Torr. Präparative Gaschromatographie an Polyglykol 20 M bei 120° ergab 146 mg reines *exo*- und 46 mg reines *endo*-Homofulven (Ausb. zusammen 30%). Die massenspektrometrische Analyse der *exo*-Fraktion ergab einen Gesamtdeuterierungsgrad von 94%. Davon waren an C-6 undeutert 1%, monodeutert 1%, dideutert 11% und trideutert 87%. NMR-Spektrum s. S. 861.

Pyrolyse von 6-CD₃-1a: 460 mg des deuterierten *exo*-Homofulvens wurden mit 5 mg Di-*tert*-butylperoxid in einer Ampulle unter Stickstoff 31 h auf 180° erhitzt. Die dunkelorange gewordene Flüssigkeit wurde mehrfach in einer Mikro-Kurzweg-Apparatur bei 12 Torr destilliert, wobei 225 mg reines Destillat erhalten wurden. Dessen massenspektrometrische Analyse ergab einen auf 3-D-Atome bezogenen Deuterierungsgrad von 93%. NMR-Spektrum s. S. 862.

1,2,3,5-Tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (19) wurde nach I. c.¹²⁾ hergestellt. NMR (CCl₄): τ 9.48 (s, 2H), 8.78 (s, 3H), 8.68 (s, 3H), 8.42 (s, 3H), 8.27 (s, 3H), 5.26 (s, 2H). In *o*-Dichlorbenzol ist das den Dreiringprotonen zukommende Signal bei τ 9.48 zu zwei AB-Dubletts mit $J = 3$ Hz aufgespalten. Die Umlagerung in *o*-Dichlorbenzol ist leicht zu verfolgen am Auftreten der Signale für aromatisch gebundene Methylgruppen bei τ 7.7 bis 7.9. Einziges Produkt ist Pentamethylbenzol.

Der Umsatz beim Erhitzen auf 150° betrug

ohne Zusatz	in 72 h	32%
+ 2 Mol-% Di- <i>tert</i> -butylperoxid	in 25 h	32%
+ 2 Mol-% Anilin	in 38 h	12%
+ 2 Mol-% <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	in 2 h	50%

1,2,3,5,6-Hexamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (22): Das nach Hart¹³⁾ hergestellte Präparat enthält 23% des Isomeren **23**. Durch Behandlung mit Maleinsäureanhydrid (mit dem bei Raumtemp. nur **23**, nicht aber **22** reagiert), Abtrennung des gebildeten Adduktes durch Chromatographie an Kieselgel in Pentan und nachfolgende Gaschromatographie (SE-30, 2 m-Säule, Block 110°) ließ sich der Gehalt an **23** auf 13% erniedrigen. Mit diesem Gemisch wurden die Pyrolyseversuche durchgeführt. Man erkennt das Eintreten der Umlagerung **22** → **23** im NMR-Spektrum am Kleinerwerden der **22** zukommenden Banden bei τ 9.35, 5.32 und 5.47 und der Intensitätserhöhung der Signale von **23** bei τ 8.27 und 5.25.

In *o*-Dichlorbenzol in Gegenwart von 2 Mol-% Di-*tert*-butylperoxid waren bei 100° nach 30 min 35% **22** zu **23** isomerisiert. Nach 5 h war kein Hexamethylhomofulven mehr zu erkennen. Bei 90° betrug die Halbwertszeit der gleichen Umlagerung 8 h. Banden von etwa gebildetem Äthyl(pentamethyl)benzol (**5**) traten nicht auf. Auch der Ersatz des Di-*tert*-butylperoxids durch Dibenzoylperoxid oder durch Azoisobuttersäurenitril änderte nichts an dem Ergebnis.