

Eine degenerierte Butadienylcyclopropan-Umlagerung im Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien

Wolfram Grimme* und William von Eggers Doering

Institut für Organische Chemie der Universität Köln*, D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47, und Sterling Chemistry Laboratory der Yale University, New Haven, Conn., USA

Eingegangen am 15. Januar 1973

Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**) erfährt, wie an der protonenmarkierten Verbindung **1-H_a,H_b** gezeigt wird, oberhalb von 110°C eine degenerierte Butadienylcyclopropan-Umlagerung und gleichzeitig eine degenerierte 1,5-Wasserstoffverschiebung. Dieses erste Beispiel einer Butadienylcyclopropan-Umlagerung zeigt eine überraschende Stereochemie, die jedoch im Einklang mit einem aromatischen Übergangszustand steht. Die Sequenz beider Reaktionen tauscht die je vier in der Achtring-Peripherie nicht benachbarten Kohlenstoffatome untereinander aus. Die Geschwindigkeitskonstanten beider Umlagerungen bei 150°C sind angegeben.

A Degenerate Butadienylcyclopropane Rearrangement in Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene

Above 110°C bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene (**1**) undergoes a degenerate butadienylcyclopropane rearrangement, as shown by the proton-labelled compound **1-H_a,H_b**. This process is accompanied by a degenerate 1,5-hydrogen shift. The surprising stereochemistry of this first example of a butadienylcyclopropane rearrangement is in accord with an aromatic transition state. In the two groups of four non-adjacent carbon atoms of the eight-membered ring periphery the functions are exchanged by the sequence of these two reactions. The rate constants at 150°C of both rearrangements are reported.

Das Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**) zeigt im Temperaturbereich von –80 bis 180°C ein unverändertes NMR-Spektrum¹⁾. Dieses nicht ungewöhnliche Verhalten gewinnt an Interesse, wenn ihm das aufgrund einer schnellen reversiblen *Cope*-Umlagerung temperaturabhängige Spektrum des stellungsisomeren Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-diens (**2**)¹⁾ gegenübergestellt wird. An dieser bei Raumtemperatur schnell zwischen den beiden identischen Strukturen **2** und **2'** wechselnden Verbindung wurde erstmals das Phänomen der „fluktuierenden Struktur“ sichtbar.

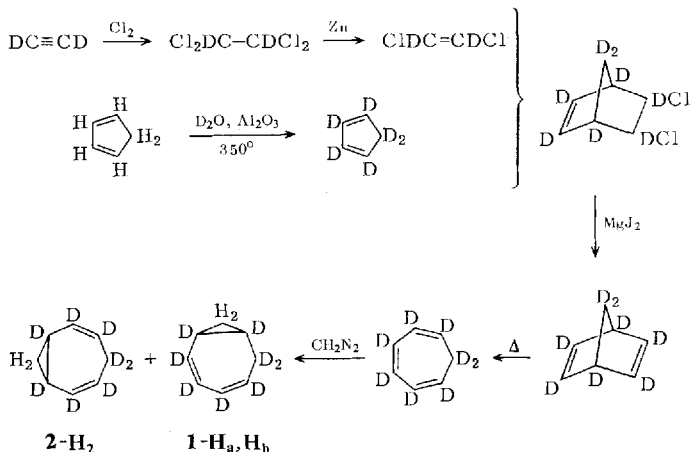


Formal läßt sich für das Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien ein ähnlicher Wechsel **1** \rightleftharpoons **1'** über die bisher noch unbekannte Butadienylcyclopropan-Umlagerung angeben. Da diese mögliche Umlagerung von **1** die spektakuläre Geschwindigkeit der *Cope*-Umlagerung von **2** vermissen läßt, blieb sie bisher im Schatten. Die vorliegende Untersuchung deckt sie und ihren stereospezifischen Ablauf auf und beschreibt ihr Wechselspiel mit einer zusätzlich auftretenden 1,5-Wasserstoffverschiebung.

¹⁾ W. von E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).

Zur Kenntlichmachung der Butadienylcyclopropan-Umlagerung in **1** muß die Verbindung in einer Position markiert werden. Isotopen sind die Markierungsmittel der Wahl, da sie Gleichgewichte und Aktivierungsenergien chemischer Reaktionen am wenigsten verfälschen. Unter ihnen bietet sich vorrangig das Wasserstoffisotop ^1H an, da sich seine Position besonders leicht durch die NMR-Spektroskopie bestimmen läßt. Seinem Einsatz steht nur seine große Verbreitung entgegen, die in diesem Fall durch weitgehende Deuterierung aufgehoben werden muß.

Aus diesem Grunde wurde die Synthese des 8,8- H_2 -Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens (**1-H_a,H_b**) unternommen, deren abschließender Schritt die Cyclopropanierung von Perdeuteriocycloheptatrien mit Diazomethan sein sollte. Als Ausgangsmaterial diente das durch Chlorierung²⁾ von Dideuterioacetylen³⁾ zum *symm*-Tetrachlordideuterioäthan und nachfolgende partielle Reduktion mit Zinkstaub erhaltene Gemisch von *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-1,2-dideuterioäthylen sowie Perdeuteriocyclopentadien. Letzteres ist, wie wir fanden, bequem durch Überleiten von Cyclopentadien- und Deuteriumoxid-Dämpfen über einen 350°C heißen Aluminiumoxid-Kontakt erhältlich. 1,2-Dichlor-1,2-dideuterioäthylen und Perdeuteriocyclopentadien wurden durch *Diels-Alder*-Synthese zum 5,6-Dichloroctadeuteriobicyclo[2.2.1]hept-2-en verknüpft⁴⁾, dessen Dechlorierung nach der Methode von *Summerbell* und *Umhoefer*⁵⁾ Perdeuteriobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien lieferte. Die Pyrolyse zum Perdeuteriocycloheptatrien erfolgte nach *Halper* et al.⁶⁾ unter anschließender Reinigung des Produktes von mitanfallendem Perdeuteriotoluol durch präparative Gaschromatographie (PGC).



2) J. Söll, Privatmitteilung, zitiert in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Bd. V/3, S. 552, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

3) F. W. Breuer, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1289 (1936).

4) L. Schmerling, J. P. Luvisi und R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2819 (1956).

5) R. K. Summerbell und R. R. Umhoefer, J. Am. Chem. Soc. **61**, 3016 (1939).

6) W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swift und G. E. Pollard, Ind. Eng. Chem. **50**, 1131 (1958).

Die Cyclopropanierung des Perdeuteriocycloheptatriens mit gasförmig eingeleitetem Diazomethan unter CuCl-Katalyse¹⁾ führte zum gewünschten 8,8-H₂-Octadeuterio-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1-H_a,H_b**). Das daneben zu einem Sechstel gebildete 2,5-Isomere **2-H₂** wurde durch PGC über Silbernitrat/Glycerin abgetrennt und für eine kinetische Untersuchung⁷⁾ verwandt. Das NMR-Spektrum von **1-H_a,H_b** (Abb. 1A) zeigt für die beiden Methylenprotonen H_a und H_b des Cyclopropanrings zwei Signalgruppen, die sich beim Löschen ihrer H,D-Kopplung zu einem AB-System (τ 8,90, 9,50; $J = 4$ Hz) vereinfachen.

Bei 24stdg. Erwärmen von **1-H_a,H_b** auf 110°C bleibt sein Gerüst unverändert, das NMR-Spektrum (Abb. 1B) zeigt jedoch eine weitgehende Umverteilung der beiden Protonen an: Bei aufgehobener H,D-Kopplung lassen sich neben dem ursprünglichen AB-System der Cyclopropylprotonen H_a und H_b ein neues AB-System (τ 7,51, 7,74; $J = 15$ Hz) und drei neue Singulets (τ 3,90, 4,23, 7,76) erkennen.

Das neu aufgetretene AB-System läßt sich nach Lage und Kopplung dem Markierungsisomeren **1-H_c,H_d** zuschreiben, das die mit zwei Wasserstoffatomen gekennzeichnete Methylengruppe im Siebenring trägt. Dieses Überwechseln der markierten Methylengruppe vom Dreiring in den Siebenring beweist das Auftreten der gesuchten degenerierten Butadienylcyclopropan-Umlagerung **1-H_a,H_b** \rightleftharpoons **1-H_c,H_d**, die unter den Versuchsbedingungen allerdings noch nicht bis zum Gleichgewicht fortgeschritten ist.

Von den überraschend aufgetretenen Singulets müssen die intensitätsgleichen bei τ 3,90 und 7,76 einem Markierungsisomeren zugeordnet werden, das seine Wasserstoffatome in einer Olefin- und in einer der beiden Methylenpositionen im Siebenring trägt. Diese Trennung der beiden ursprünglich geminalen Wasserstoffatome läßt sich zwanglos durch eine sigmatrope [1,5]-Verschiebung in dem primären Umlagerungsprodukt **1-H_c,H^d** erklären, durch die ein Wasserstoffatom von der Methylengruppe an das Ende des Pentadienylsystems wandert und dort eine neue Mono-H-methylengruppe ausbildet, während das verbleibende Wasserstoffatom vinylich wird (**1-H_c,H^d** \rightleftharpoons **1-H_c,H-2**). Wie aus dem Spektrum ersichtlich, bringt diese Umlagerung den Wasserstoff selektiv in eine der beiden Methylenpositionen des Siebenrings. Zahlreiche analoge 1,5-Wasserstoffverschiebungen sind bekannt⁸⁾, deren suprafacialer Ablauf theoretisch gefordert⁹⁾ und experimentell bestätigt¹⁰⁾ wurde.

Die ab 225°C eintretende Strukturumlagerung von **1**¹⁾ zum Gleichgewichtsgemisch der Cyclooctatriene und ihren Folgeprodukten setzt vermutlich ein mit der alternativen Homopentadienylverschiebung¹¹⁾ eines Methylenwasserstoffs im Siebenring unter Bildung des Cycloocta-1,3,6-triens.

7) H. Günther, J. B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, *Angew. Chem.* **84**, 539 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 517 (1972).

8) 8a) J. Wolinsky, B. Chollar und M. D. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2775 (1962). —

8b) A. P. terBorg, H. Kloosterziel und N. van Meurs, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 717 (1963). — 8c) Eine Zusammenstellung gibt W. R. Roth, *Chimia* **20**, 229 (1966).

9) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

10) W. R. Roth, J. König und K. Stein, *Chem. Ber.* **103**, 426 (1970).

11) 11a) W. R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* **671**, 10 (1964). — 11b) W. Grimme, *Chem. Ber.* **98**, 756 (1965). — 11c) D. S. Glass, R. S. Boikess und S. Winstein, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 999.

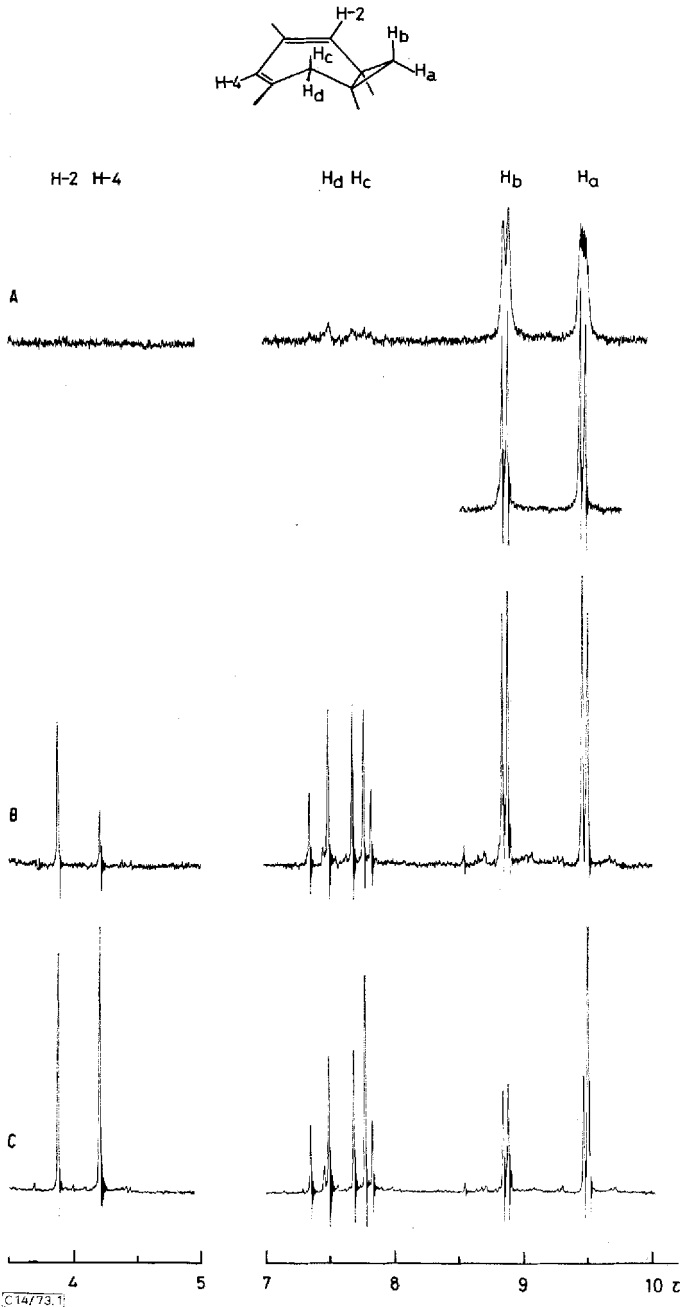
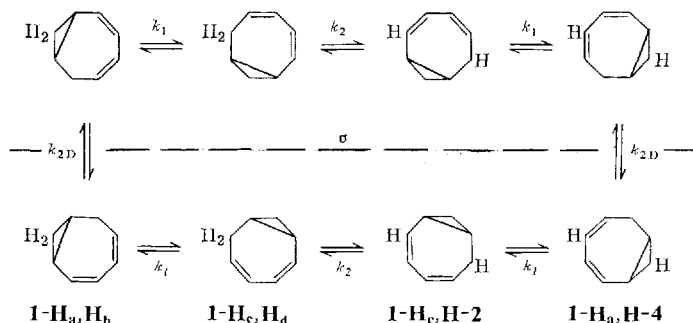


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren markierungsisomerer Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene bei 100 MHz in CCl₄ mit Benzol (τ 2.63) als innerem Standard. Mit Ausnahme des Spektrums A ist die H,D-Kopplung gelöscht. A: Ausgangsverbindung **1-H_a**, **H_b**; B: **1-H_a**, **H_b** nach 24 h bei 110°C; C: **1-H_a**, **H_b** nach 3 h bei 180°C, Gleichgewichtsverteilung



Das durch Wasserstoffwanderung entstandene Markierungsisomere **1-H_c,H-2** kann in der Folge seinerseits die Butadienylcyclopropan-Umlagerung eingehen, durch die die Mono-H-methylengruppe in den Dreiring gelangt und das vinylständige Proton H-2 zum vinylständigen Proton H-4 wird (**1-H_c,H-2** \rightleftharpoons **1-H_a,H-4**). Tatsächlich läßt sich das verbleibende schwache Singulett bei τ 4.23 im NMR-Spektrum der teilweise umgelagerten Probe (Abb. 1B) dem olefinischen Proton dieses vierten Markierungsisomeren **1-H_a,H-4** zuordnen. Das intensitätsgleiche Singulett des zugehörigen Cyclopropylprotons wird von dem starken Signal der Ausgangsverbindung verdeckt.

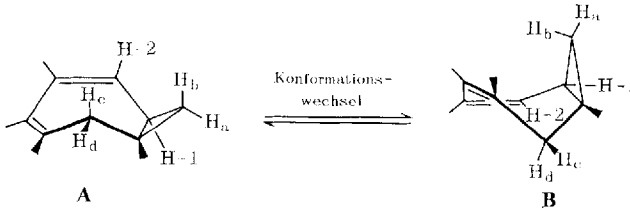
Nach 3stdg. Erhitzen von **1-H_a,H_b** auf 180°C ist die Gleichgewichtsverteilung der vier markierungsisomeren Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene erreicht. Das Spektrum des Gemisches (Abb. 1C) zeigt für ihre Wasserstoffpaare vier Singulets und vier AB-Dubletts mit nahezu gleicher Intensität und läßt erkennen, daß dem zuletzt gebildeten Markierungsisomeren **1-H_a,H-4** zwei Singulets bei τ 4.23 und 9.51 zukommen.

An der zweiten Butadienylcyclopropan-Umlagerung **1-H_c,H-2** \rightleftharpoons **1-H_a,H-4** wird deutlich, daß dieser Prozeß stereospezifisch abläuft, denn ein konfigurativ definiertes Wasserstoffatom (H_c) an der Methylengruppe des Siebenrings wird zu einem bestimmten (H_a) an der des Dreirings. Aus dieser Austauschbeziehung läßt sich die Geometrie des Übergangszustandes ableiten, wenn zuvor die Konfiguration dieser beiden Wasserstoffatome bestimmt wird. Da das Cyclopropylproton H_a laut Abb. 1A stärker mit den tert. Cyclopropyldeuteriumatomen koppelt als sein Partner H_b, sollte H_a, wie die vic. Kopplungen an zahlreichen Cyclopropanverbindungen lehren¹²⁾, zu diesen Deuteriumatomen *cis*-ständig, d. h. *trans*-ständig zum angegliederten Siebenring sein.

Die Konfiguration von H_c ist nicht so leicht abzuleiten. Da es bei höherem Feld absorbiert als sein Partner H_d, sollte dieses Proton in Analogie zu den Verhältnissen im Cycloheptatrien¹³⁾ über dem Siebenring liegen. Diese Lage sagt jedoch noch nichts aus über die Konfiguration von H_c, denn in der offenen Konformation A des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens liegt das zum Dreiring *cis*-ständige Proton über dem Siebenring, in der alternativen geschlossenen Konformation B aber das *trans*-ständige.

¹²⁾ Eine Zusammenstellung geben L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 286, Pergamon Press, Elmsford, New York 1969.

¹³⁾ ^{13a)} F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **86**, 458 (1964). ~ ^{13b)} F. R. Jensen und L. A. Smith, ebenda **86**, 956 (1964).



Die Charakterisierung von H_c konzentriert sich damit auf die Konformationsbestimmung von **1**. Wir suchten aus der Kopplung zwischen H-1 und H-2 unter Zuhilfenahme der *Karplus*-Beziehung¹⁴⁾ abzuleiten, ob die Bindungen dieser beiden Wasserstoffatome zueinander senkrecht stehen, wie in der offenen Konformation **A**, oder koplanar sind, wie in der geschlossenen **B**. Zur Erleichterung der NMR-Analyse synthetisierten wir das 6,6,8,8-Tetradeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1-D₄**) durch doppelte Cyclopropanierung von Benzol mit Dideuteriodiazomethan unter CuCl-Katalyse. Seine Isolierung erfolgte, wie im Fall von **1** und **1-H_a,H_b** durch Destillation und zweifache Gaschromatographie. Das NMR-Spektrum von **1-D₄** (Abb. 2A) zeigt unter H,D-Entkopplung im aliphatischen Bereich das AB-System der beiden tert. Cyclopropylprotonen (τ 8,36, 8,95; $J = 9$ Hz), dessen B-Teil zusätzlich dublettiert ist. Diese gesuchte Kopplung ($J = 6$ Hz) zwischen H-1 und H-2, die sich im Signal für H-2, dem bei niedrigstem Feld absorbierenden Olefinproton (s. Zuordnung für **1-H_c,H-2**), wiederholt, ist allein nicht sehr aussagekräftig. Eine allylische Kopplung J_3 erlischt nämlich nicht bei einem Diederwinkel von 90° , und zur Konformationsanalyse muß das Vorzeichen der allylischen Kopplung J_4 mitherangezogen werden¹⁵⁾. Diese Kopplung H-1,H-3 tritt jedoch in unserem Fall gar nicht auf. Überraschend am Spektrum von **1-D₄** ist der Befund, daß das allylständige tert. Cyclopropylproton stärker abgeschirmt wird als das rein aliphatische.

Eine weitere Aussage über die Konformation von **1** sollte der Spektrenvergleich mit dem Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien-9-on (**3**)¹⁶⁾ liefern, in dem die offene Konformation des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-Strukturelements durch die Oxoäthanobrücke erzwungen wird. Nach H/D-Austausch der α -Methylenprotonen des tricyclischen Ketons mit Natriumäthanolat in *O*-Deuterioäthanol zeigt sein NMR-Spektrum (Abb. 2B) die Absorption der verbliebenen aliphatischen Protonen als vier getrennte Signalgruppen. Mit Hilfe der Doppelresonanz ließ sich das Triplet bei τ 6,78 dem allylständigen Methinproton H-7, das Quartett bei τ 7,51 dem Cyclopropylproton H-1, das Multipllett bei τ 7,95 dem allylständigen Cyclopropylproton H-2 und das Vierlinienmuster bei τ 8,31 schließlich dem der Carbonylgruppe benachbarten H-10 zuordnen. Es wiederholt sich also hier die bereits für **1-D₄** gefundene stärkere Abschirmung des allylständigen tert. Cyclopropylprotons H-2; ebenso beträgt die allylische Kopplung mit H-3 wiederum ca. 6 Hz. Aufgrund dieser Übereinstimmung in Abschirmung und Kopplung des allylständigen Cyclopropylprotons in **1-D₄** und in **3-D₂** glauben wir,

¹⁴⁾ M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959); J. Am. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

¹⁵⁾ E. W. Garbisch jr., J. Am. Chem. Soc. **86**, 5561 (1964).

¹⁶⁾ W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones jr., G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, Tetrahedron **23**, 3943 (1967).

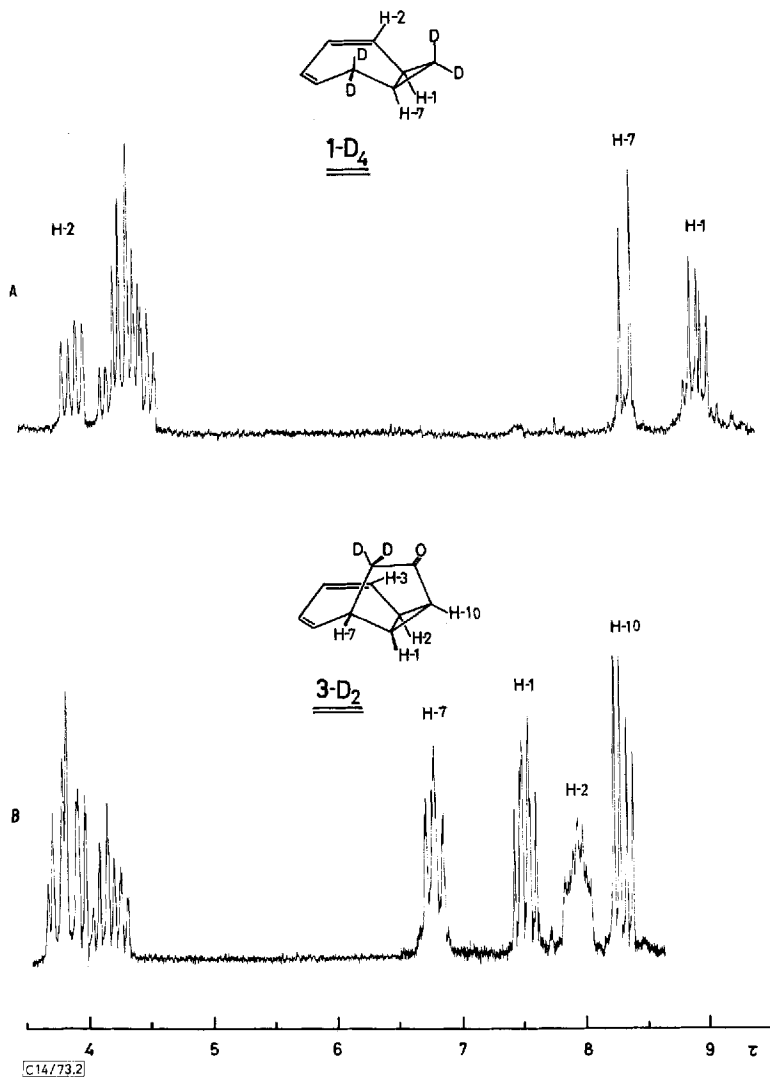
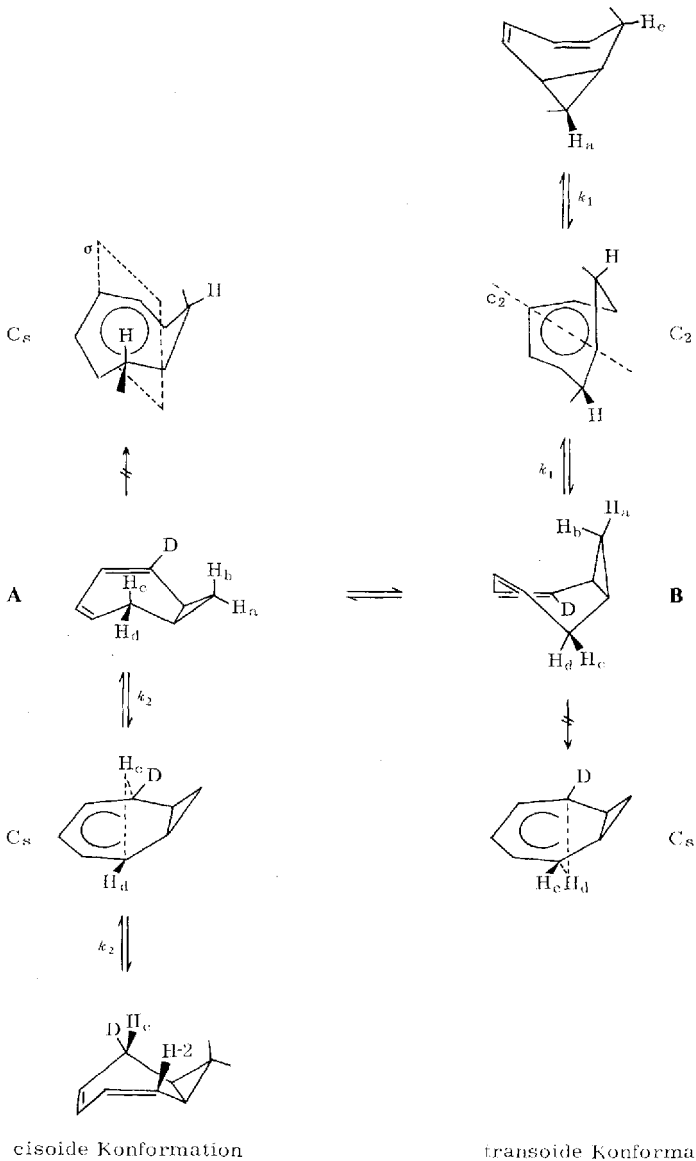


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren bei 100 MHz in CCl_4 mit Benzol (τ 2.63) als innerem Standard unter H,D-Entkopplung. A: 6,6,8,8-Tetradeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1-D₄**); B: 8,8-Dideuteriotricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien-9-on (**3-D₂**)

dem Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien die offene Konformation A zuordnen zu können. Dem stärker abgeschirmten Proton H_c an der Methylengruppe des Siebenrings kommt damit die *cis*-Konfiguration zu.

Die Stereochemie der Butadienylcyclopropan-Umlagerung von **1** ist damit in dem Sinne geklärt, daß das *cis*-ständige Methylenwasserstoffatom im Siebenring zum *trans*-ständigen im Dreiring wird und umgekehrt. Dieses Austauschschema gibt Aufschluß über die Geometrie des Übergangszustands: Von den beiden Konformationen

A und B des Grundzustandes leitet sich ein cisoider Übergangszustand mit C_s - bzw. ein transoider mit C_2 -Symmetrie ab. Die in einer degenerierten Umlagerung ihre Position austauschenden Atome müssen im Übergangszustand äquivalent oder zumindest enantiotop sein, je nachdem, ob die Reaktion unter Retention oder Racemisierung abläuft. Die Inspektion der beiden möglichen Übergangszustände zeigt, daß die ihre Position austauschenden Wasserstoffatome H_a und H_c in der transoiden Form



äquivalent, in der cisoiden dagegen unsymmetrisch sind. Die Butadienylcyclopropan-Umlagerung läuft daher unter Retention über den transoiden Übergangszustand ab, der unmittelbar nur aus der energiereicheren Konformation **B** zugänglich ist.

Für die degenerierte Wasserstoffverschiebung in **1** kommen ebenfalls zwei, den Konformationen des Grundzustands entsprechende, Übergangszustände mit C_s -Symmetrie in Betracht. In beiden liegt das wandernde Wasserstoffatom H_c bzw. H_d in der Symmetrieebene, d. h. es wahrt seine Identität und die Reaktion verläuft unter Racemisierung. Die NMR-Spektren der isomerisierten Proben (Abb. 1B und 1C) zeigen, daß nur das *cis*-ständige Methylenproton H_c sowohl mit Wasserstoff wie mit Deuterium gepaart auftritt. Es wandert also ausschließlich H_c über den sich von der stabileren cisoiden Konformation **A** ableitenden Übergangszustand. Da selbst nach ca. zehn Halbwertszeiten der Wasserstoffverschiebung H_d nicht gewandert ist (s. Abb. 1C), ergibt sich für die beiden Übergangszustände eine Energiedifferenz von wenigstens 3 kcal/mol, die im wesentlichen auf den Unterschied der beiden zugrundeliegenden Ausgangskonformationen **A** und **B** zurückzuführen ist.

Die vier markierungsisomeren H_2 -Bicyclo[5.1.0]octadiene liegen im Gleichgewicht nicht in genau gleichen Anteilen vor, sondern die Integration des Spektrums in Abb. 1C ergibt die folgende Verteilung: 25.8% **1-H_a,H_b**; 22.3% **1-H_c,H_d**; 24.6% **1-H_c,H-2** und 27.5% **1-H_a,H-4**. Es wiederholt sich hier ein bereits zuvor beobachteter Isotopeneffekt auf den Grundzustand^{7,17)}, durch den Wasserstoff bevorzugt an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff gebunden wird. In unserem Fall zeichnet sich die Präferenz des Wasserstoffs für die Vinyl- vor der sek. Cyclopropyl- vor der sek. Allylposition ab.

Die beiden für das Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien aufgefundenen Umlagerungen lassen, wenn sie je viermal abwechselnd aufeinanderfolgen, das Bindungssystem des Butadienylcyclopropan einmal in dem Achtring rotieren (s. das Schema auf S. 1769). Die acht verschiedenen Bindungsanordnungen ergeben bei der Markierung zweier nicht diagonalen Positionen acht Markierungsisomere. Einfache Markierung führt, wie in unserem Fall, zu vier Enantiomerenpaaren, während im unmarkierten Racemat die achtfach degenerierte Umlagerung unentdeckt bleibt!

Die Kinetik der Umlagerungssequenz des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens bei 150°C wurde ausgehend von **1-H_a,H_b** in 1,2-Dibromtetradeuterioäthan NMR-spektroskopisch verfolgt. Tab. 1 gibt die Intensitätsänderung der Signale der einzelnen Protonen über einen Zeitraum von 103 min wieder. Die zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Werte sind normiert gegenüber der Intensität des 1,2-Dibromtrideuterioäthan-Signals des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels.

Zur Überprüfung des angenommenen Mechanismus für den Markierungswechsel untersuchten wir, ob seine Kinetik der Folge dreier reversibler Reaktionen 1. Ordnung gehorcht. Die Berechnung der Geschwindigkeitsgleichungen für diesen komplexen Prozeß vereinfacht sich im vorliegenden Fall beträchtlich, da 1.) alle drei Reaktionen degeneriert sind, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Hin- und Rückreaktionen und alle vier Endkonzentrationen – abgesehen von den oben erwähnten

¹⁷⁾ 17a) K. Humski, R. Molojčić, S. Borčić und D. E. Sunko, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6534 (1970). — 17b) J. C. Barborak, S. Chari und P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5275 (1971).

Tab. 1. Zeitliche Änderung der Wasserstoffverteilung in Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien*)

Zeit [min]	H-2	Fläche der NMR-Signale [relat. Einheiten]				Σ
		H-4	H _d + H _c	H _b	H _a	
3	3.5	0	30	130	135	298.5
16	6.5	2	76	109	111	304.5
23	10	3.5	94	99	99	305.5
34	16	5	100	86	91	298
43	18.5	7.5	107	79.5	86.5	299
53	22	9.5	111	73	80.5	296
63	24	13.5	111	67.5	79	295
73	26	16	113	63	78	296
83	28	17.5	117	63	79	304.5
93	28	20	112.5	58	75	293.5
103	29	22	111.5	56	75	293.5

*) In 1,2-Dibromtetraedeuterioäthan bei 150°C.

Isotopeneffekten — gleich groß sind, und da 2.) sich die erste Reaktion in der dritten wiederholt. Der Satz der vier differentiellen Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung der einzelnen Markierungsisomeren liefert bei der Integration in geschlossener Form¹⁸⁾ als Eigenwerte der Säkular determinanten die Größen

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2 = -2k_3, \quad \lambda_{3,4} = k_1 + k_2 \pm \sqrt{k_1^2 + k_2^2}$$

Für sie lassen sich die Geschwindigkeitsgleichungen (1) und (2) aufstellen.

$$e^{-\lambda_2 t} + \frac{2C_2 + 2C_3 - C_0}{C_0} = 0 \quad (1)$$

$$e^{-\lambda_{3,4} t} \left(\frac{C_3 - C_2}{C_0} \cdot \frac{\lambda_{3,4}}{k_1} + \frac{2C_3 + 2C_4 - C_0}{C_0} \right) = 0 \quad (2)$$

In ihnen stehen C_2 , C_3 und C_4 für die Konzentration der Markierungsisomeren **1-H_c**, **H_d**, **1-H_c**, **H-2** und **1-H_a**, **H-4**; C_0 für die Gesamtkonzentration und t für die Zeit. Die relativen Konzentrationen

$$\frac{C_2}{C_0} = \frac{H_d + H_c - H-2}{\Sigma}, \quad \frac{C_3}{C_0} = \frac{2 \cdot H-2}{\Sigma} \quad \text{und} \quad \frac{C_4}{C_0} = \frac{2 \cdot H-4}{\Sigma}$$

lassen sich der Tab. 1 entnehmen. Ihre zeitliche Änderung wird, wie die Abb. 3 demonstriert, durch die abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen (1) und (2) richtig beschrieben. In Abb. 3A ist der nach Gleichung (1) zu fordernde lineare Verlauf

$$-\ln \left[1 - 2 \left(\frac{C_2}{C_0} + \frac{C_3}{C_0} \right) \right] = \lambda_2 t$$

wiedergegeben. Abb. 3B veranschaulicht die konstanten Nullstellen $\lambda_{3,4}$, die die Gleichung (2) für zusammengehörige Wertepaare

$$\left(t, \frac{C_2}{C_0}, \frac{C_3}{C_0}, \frac{C_4}{C_0} \right)$$

verlangt.

¹⁸⁾ ^{18a)} F. A. Matsen und J. L. Franklin, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3337 (1950). — ^{18b)} Die Methode ist ausführlich beschrieben in: S. W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, S. 39–42, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1960.

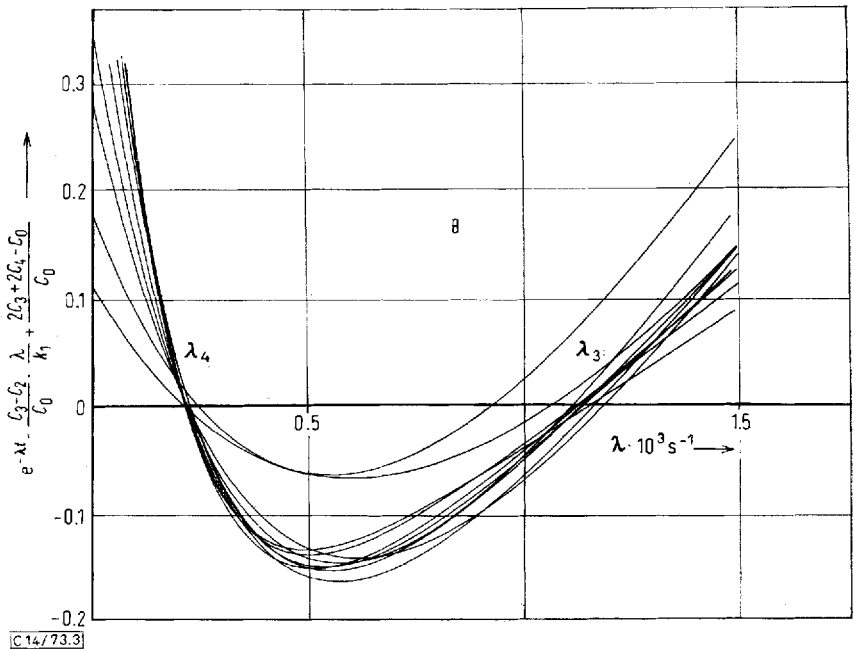
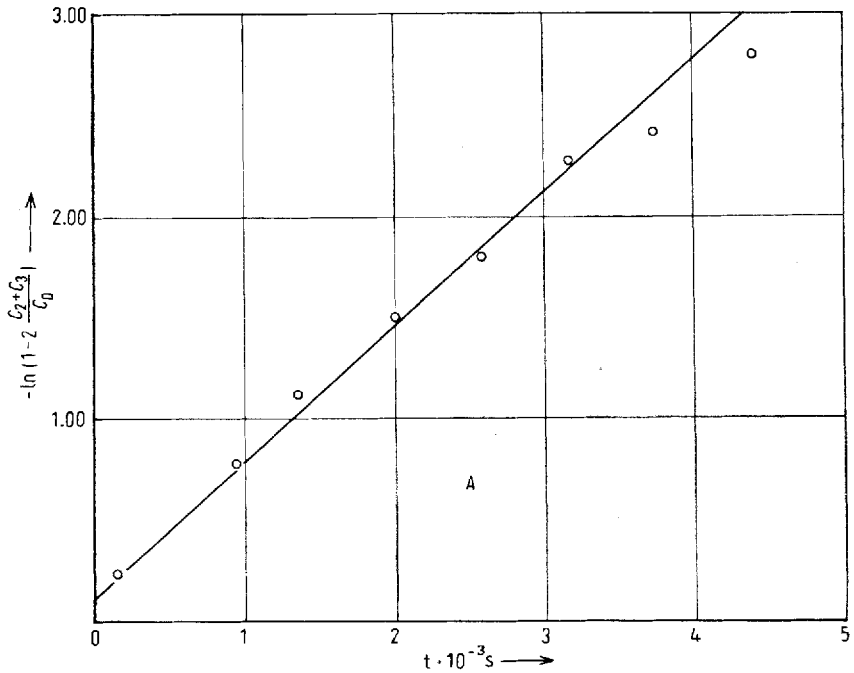
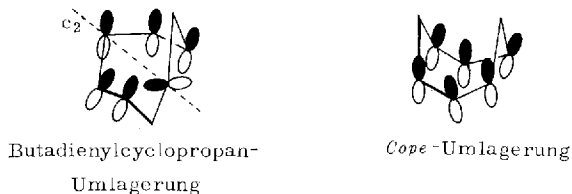


Abb. 3. Graphische Wiedergabe der Geschwindigkeitsgleichungen (1) und (2) mit den in Tab. 1 angegebenen Werten. A: Gleichung (1) = $F_1(t)$; B: Gleichung (2) = $F_2(\lambda)$

Die Kinetik der Markierungsverteilung stützt somit den als Folge dreier reversibler Reaktionen angenommenen Mechanismus. Aus den erhaltenen Werten $\lambda_2 = (-6.296 \pm 0.254) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\lambda_3 = (1.114 \pm 0.073) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $\lambda_4 = (2.204 \pm 0.094) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ergeben sich als Geschwindigkeitskonstanten bei 150°C für die Butadienylcyclopropan-Umlagerung $k_1 = (3.148 \pm 0.127) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und für die Wasserstoffverschiebung $k_2 = (3.525 \pm 0.545) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die Wasserstoffverschiebung tritt somit in **1** ca. 30mal schneller als im Cycloheptatrien⁸⁾ ein. Dieser Unterschied könnte auf der höheren Aktivierungsentropie im Falle des zwischen zwei gleichwertigen Konformationen wechselnden Cycloheptatriens beruhen, während **1** in der cisoiden Konformation festgelegt ist.

Die Butadienylcyclopropan-Umlagerung verläuft um den Faktor $3 \cdot 10^{-9}$ langsamer als die *Cope*-Umlagerung in dem stellungsisomeren Bicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien⁷⁾. Da beiden Umlagerungen ein Konformationswechsel mit ähnlicher Reaktionsenergie vorgelagert ist, muß die enorme Geschwindigkeitsdifferenz auf dem Energieunterschied der Übergangszustände selbst beruhen. Beide Übergangszustände mit C_{2v} -Symmetrie für die *Cope*-Umlagerung bzw. C_2 -Symmetrie für die Butadienylcyclopropan-Umlagerung lassen keine große Differenzierung aufgrund sterischer Hinderung erkennen.



Werden sie um die an der Umlagerung beteiligten sechs Orbitale vervollständigt, so lassen sich deren Phasen in beiden Fällen so wählen, daß *Hückel*-Systeme entstehen. Beide Übergangszustände sind also im Sinne der *Dewar-Evans-Regeln*¹⁹⁾ aromatisch, unterscheiden sich aber in einem wesentlichen Punkt: Während der Übergangszustand der *Cope*-Umlagerung die aus vielen Beispielen bekannte homoaromatische Überlappung²⁰⁾ aufweist, werden im Übergangszustand der Butadienylcyclopropan-Umlagerung zur cyclischen Delokalisierung die *beiden* Lappen eines Kohlenstoff-2p-Orbitals herangezogen. In der Nomenklatur der *Woodward-Hoffmann-Regeln*⁹⁾ ist die *Cope*-Umlagerung als sigmatrope [3,3]-Verschiebung, die Butadienylcyclopropan-Umlagerung als sigmatrope [1,5]-Verschiebung mit antarafacialem Ablauf und Inversion am wandernden Kohlenstoffatom zu verstehen. Es dürfte diese ungewöhnliche cyclische Delokalisierung im Übergangszustand sein, die die degenerierte Umlagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens gegenüber der seines 2,5-Isomeren so enorm hemmt, ihr andererseits aber ein mechanistisches Interesse sichert.

Wir danken den Herren Dipl.-Chem. *H. Schmickler* und Dr. *P. Junkes*, Universität zu Köln, für ihre Hilfe am NMR- bzw. am Rechenggerät. Ferner wird die finanzielle Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* dankbar gewürdigt. Schließlich gilt unser Dank dem *Aaron E. Norman Fund, Inc.*, für die Gewährung der *Sylvan Engel Weil Postdoctoral Fellowship in Organic Chemistry* an den einen von uns im ersten Stadium dieser Untersuchung.

¹⁹⁾ *M. J. S. Dewar*, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971).

²⁰⁾ *S. Winstein*, *Quart. Rev.* **23**, 141 (1969); *Chem. Soc. Special Publ. Nr. 21*, S. 5 (1967).

Experimenteller Teil

Gaschromatographische Trennungen wurden mit den Geräten APG 402 der Dr. Hupe Apparatebau, Karlsruhe, und 90-P3 der Wilkens Instrument and Research, Inc., Walnut Creek, durchgeführt. Zur Aufnahme von NMR- bzw. von Massenspektren dienten die Spektrometer A 100 der Varian Ass., Palo Alto, und CH-4 der Friedrich Krupp MAT, Bremen.

Hexadeuteriocyclopentadien wurde aus Cyclopentadien und Deuteriumoxid durch H/D-Austausch in der Gasphase über Al_2O_3 hergestellt. Der verwandte Reaktor ähnelte in gewisser Hinsicht einem Ketengenerator. In einen 250-ml-Zweihalskolben mit siedendem Deuteriumoxid wird aus einem Tropftrichter langsam Cyclopentadien gegeben. Die Dämpfe beider Komponenten passieren ein auf den zweiten Kolbenhals aufgesetztes Rohr (40×2.5 cm), das mit grobem Aluminiumoxid (Korngröße ca. 2 mm) beschickt und durch eine außen aufgebrachte Heizwicklung auf 350°C erhitzt wird. Die Dämpfe treten anschließend in eine Vigreux-Kolonnen (30 cm), in der das Wasser kondensiert und über einen U-förmigen Siphon in den Zweihalskolben zurückgeführt wird. Das ausgetauschte Cyclopentadien wird in einer auf die Kolonne aufgesetzten wassergekühlten Destillationsbrücke kondensiert und in einer auf -40°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach zwei Durchgängen ist vollständiger Austausch zwischen Cyclopentadien (15 ml, 0.182 mol) und Deuteriumoxid (60 ml, 3.3 cm) erreicht. Der Austausch mit drei weiteren 60-ml-Portionen Deuteriumoxid bringt den Deuterierungsgrad des Cyclopentadiens auf 98% (10 g, 76%). Das im zweiten bis vierten Austausch benutzte Deuteriumoxid kann zur Darstellung von weiterem Perdeuteriocyclopentadien verwendet werden.

Dideuterioacetylen wurde nach Breuer³⁾ aus Calciumcarbid (14 g, 0.22 mol) und Deuteriumoxid (8 ml, 0.4 mol) hergestellt, jedoch in vergrößertem Maßstab. Das in einer 5-Liter-Flasche über gesätt. Kochsalzlösung aufgefangene Gas wurde sofort zu *symm*-Tetrachloräthan weiterverarbeitet. Ein Austausch zwischen Dideuterioacetylen und der wäßrigen Sperrflüssigkeit ließ sich dennoch nicht völlig vermeiden.

symm-Tetrachlordideuterioäthan: Dideuterioacetylen wurde nach dem von Söll angegebenen Verfahren²⁾ chloriert, indem über Schwefelsäure getrocknetes Chlor und über Phosphorperoxyd getrocknetes Acetylen durch zwei gegenüberliegende Eintrittsdüsen von unten in ein senkrechtes Rohr (40×2 cm) eingeleitet werden. Der Reaktor ist mit geschnittenem Eisendraht ($2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ Durchmesser) gefüllt und durch einen Heißwassermantel auf 70°C erwärmt. Das bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml/min für Acetylen und 60 ml/min für Chlor gebildete *symm*-Tetrachlordideuterioäthan sammelt sich am Boden des Reaktors und fließt über ein dünnes U-Rohr ab. Das durch Umsatz von 20 Liter Acetylen gewonnene Rohprodukt (124 g, 82%) wurde mit Wasser, wäßr. Thiosulfatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert (Sdp. 146°C).

1,2-Dichlor-1,2-dideuterioäthylen: *symm*-Tetrachlordideuterioäthan (91 g, 0.535 mol) wird zu einer kochenden Suspension von Zinkstaub (60 g, 0.92 mol) in Äthanol (200 ml) getropft. Die Dechlorierung erfolgt exotherm und rohes Dichlordideuterioäthylen destilliert über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Das Rohprodukt wird mit Wasser frei von mitgerissenem Äthanol gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an einer 60-cm-Widmer-Spirale fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp. $48-60^\circ\text{C}$ enthält 45% *trans*- und 55% *cis*-1,2-Dichlor-1,2-dideuterioäthylen (50 g, 96%).

5,6-Dichloroctadeuteriobicyclo[2.2.1]hept-2-en: Die Synthese benutzte die von Schmerling et al.⁴⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen. In einem glasausgekleideten 200-ml-Autoklaven wird auf Perdeuteriocyclopentadien (25 g, 0.345 mol) und 1,2-Dichlor-1,2-dideuterioäthylen

(45% *trans*, 55% *cis*, 50 g, 0.5 mol) 50 at Stickstoff aufgepreßt und das Reaktionsgemisch 5 h bei 185°C geschüttelt. Die fraktionierte Destillation des Produktes liefert 44 g einer niedrig siedenden Fraktion (1,2-Dichloräthylen und Cyclopentadien, die zur Darstellung von weiterem Octadeuteriobicyclo[2.2.1]heptadien wieder eingesetzt werden), 21 g Destillat vom Sdp. 80–100°C/20 Torr und 10 g hochsiedendes Material (Sdp. ca. 150°C/0.1 Torr). Diese nicht identifizierte, letzte Fraktion geht bis 240°C keine Retro-Diels-Alder-Reaktion ein. Die Fraktion vom Sdp. 80–100°C/20 Torr, die aus den isomeren 5,6-Dichloroctadeuteriobicyclo[2.2.1]hept-2-enen und ca. 30% Dodecadeuteriodicyclopentadien besteht, wurde entsprechend den von Summerbell et al.⁵⁾ angegebenen Bedingungen dechloriert.

Octadeuteriobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien: Die Dechlorierung erfolgte nach dem Verfahren von Summerbell und Umhoefer⁵⁾. Aus Magnesiumspänen (5.1 g, 0.21 mol) unter Äther (70 ml) wird durch portionsweise Zugabe von Jod (6.25 g, 0.025 mol) in exothermer Reaktion Magnesiumjodid bereitet. Zu der kräftig gerührten äther. Lösung, in der überschüss. Magnesium vorliegt, tropft man 5,6-Dichloroctadeuteriobicyclo[2.2.1]hept-2-en (14.5 g, 0.086 mol, zusammen mit ca. 30% Perdeuteriodicyclopentadien) derart zu, daß ein mäßiger Rückfluß aufrechterhalten bleibt. Nach der Zugabe vervollständigt 10stdg. Rühren bei 70°C die Reaktion, während der sich ein steifer Magnesiumchlorid-Niederschlag ausbildet. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlen im Eisbad mit 50 ml gesätt. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die äther. Phase abgetrennt und die wäbr. zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden nach Trocknen über Natriumsulfat an einer 20-cm-Kolonnen mit Nichrome-Wendeln rektifiziert und liefern 6.5 g (76%) Octadeuteriobicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien vom Sdp. 89°C. Der mit Sdp. 80–100°C/20 Torr destillierende Rückstand besteht aus Perdeuteriodicyclopentadien und wenig Ausgangsmaterial.

Octadeuteriocycloheptatrien: Die thermische Umlagerung des Octadeuteriobicycloheptadiens geschah nach Halper et al.⁶⁾ durch Beladen eines Stickstoffstroms (60 ml/min) mit dem Olefin (9.0 g, 0.09 mol) in einer kleinen Waschflasche und Durchleiten des Gasgemisches durch ein in einem elektrischen Ofen auf 430°C geheiztes Reaktionsrohr (40 × 1.1 cm). Die Temp. wird in der Rohrmitte unter Reaktionsbedingungen mit einem Thermoelement bestimmt und das Umlagerungsprodukt in zwei auf –70°C gekühlten Fallen aufgefangen. Bei einer Verweilzeit von 40 s und einem Molverhältnis Bicycloheptadien: Stickstoff = 1:5 besteht das Reaktionsgemisch laut gaschromatographischer Analyse (150 × 0.6 cm, 20% Carbowax 600 auf Kieselgur, 85°C) aus Cyclopentadien, Bicycloheptadien, Toluol und Cycloheptatrien im Verhältnis 50:5:5:40. PGC (200 × 4 cm, 20% Silicon DC 710 auf Kieselgur, programmierter Temperaturanstieg von 90 auf 114°C in 12 min) liefert 3.0 g (33%) Octadeuteriocycloheptatrien.

8,8-H₂-Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1-H_a, H_b): Nach der Methode von Doering und Roth¹⁾ wurde Perdeuteriocycloheptatrien durch im Stickstoffstrom eingeleitetes Diazomethan in Gegenwart von CuCl cyclopropaniert. In einem 250-ml-Dreihalskolben wird Diazomethan generiert durch portionsweises Eintragen von *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff (8 g, 0.078 mol) in stickstoffdurchspülte (40 ml/min) 40proz. Kalilauge (80 ml). Das Diazomethan/Stickstoff-Gemisch passiert ein Trockenrohr mit KOH-Plätzchen und tritt in die bei Raumtemp. gerührte Suspension von CuCl (50 mg) in Octadeuteriocycloheptatrien (5 g, 0.05 mol) ein. Nach beendeter Cyclopropanierung wird das Reaktionsgemisch mit Pentan (20 ml) verdünnt, über Aluminiumoxid (2 g) filtriert und bei 80°C und allmählich vermindertem Druck destilliert. Die zwischen 120 und 20 Torr übergende Fraktion (3 g) besteht laut gaschromatographischer Analyse (150 × 0.6 cm, 20% Silicon SE 30 auf Kieselgur, 75°C) aus Cycloheptatrien und seinen mono- und dicyclopropanierten Produkten im Verhältnis 2:5:3. Das Gemisch der beiden monocyclopropanierten Produkte wird durch PGC (200 × 4 cm, 20%

Silicon DC 710 auf Kieselgur, programmierter Temperaturanstieg von 100 auf 150°C in 25 min) abgetrennt (0.7 g). Erneute GC (200 × 0.6 cm, 30proz. Silbernitrat-Lösung in Glycerin, 30% auf Kieselgur, 70°C) liefert die beiden reinen Isomeren **1-H_a,H_b** und **2-H₂** im Verhältnis 5:1. Ihre Struktur ergibt sich aus dem Vergleich der Retentionszeiten und NMR-Spektren mit denen der nicht deuterierten Analogen¹⁾.

Thermische Umlagerung des 8,8-H₂-Octadeuteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-diens (1-H_a,H_b): Zur Umlagerung in der Gasphase werden zwei 300-ml-Ampullen aus Pyrex-Glas mit je 80 mg Substanz beschickt, bei -70°C auf 10⁻³ Torr evakuiert und abgeschmolzen. Nach 24stdg. Erhitzen auf 110 ± 2°C bzw. 3stdg. Erhitzen auf 180 ± 2°C wird das Thermolysegemisch in die Abschmelzstutzen kondensiert und nach deren Absprennen analysiert. Das GC zeigt keine Strukturisomeren, das NMR-Spektrum (Abb. 1B und 1C) dagegen einen weitgehenden Markierungswechsel an.

Die Kinetik der degenerierten Umlagerungen wurde an einer Probe **1-H_a,H_b** (80 mg) in 1,2-Dibromtetradeuterioäthan (0.3 ml) verfolgt, die in einem evakuierten NMR-Rohr eingeschlossen war. Das Probenrohr wurde vollständig in einen auf 150 ± 0.05°C geheizten Thermostaten (Ultra-Thermostat NB, Meßgeräte-Werk Lauda) getaucht, nach mit einer Stoppuhr gemessenen Zeitintervallen in Eis abgeschreckt und zur Aufnahme eines integrierten NMR-Spektrums ohne H,D-Entkopplung in ein Varian A 60-Spektrometer eingesetzt. Tab. 1 gibt die Zeitintervalle und relativen Intensitäten der NMR-Signale für diese Untersuchung wieder.

Dideuteriodiazomethan: Trideuterionitromethan wurde nach Krause²¹⁾ mit Fe/Fe²⁺ zum Trideuteriomethylamin reduziert: In einer Stickstoffatmosphäre werden Eisenspäne (50 g, 0.9 mol) mit Wasser (58 ml) und konz. Salzsäure (37 ml) übergossen. Nach Abklingen der Wasserstoffentwicklung tropft man unter Rühren zu der Eisen(II)-chlorid-Lösung und restlichen Eisenspänen so langsam Trideuterionitromethan (Merck, 12.8 g, 0.2 mol), daß das Reaktionsgemisch nicht heißer als 70°C wird. Nach 3stdg. Rühren bei 70°C wird mit 50proz. Kalilauge (28 g, 0.5 mol KOH) alkalisch gemacht und das C-Trideuteriomethylamin mit Wasserdampf in eine Vorlage mit 5 N HCl (50 ml) übergetrieben. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad verbleiben 13 g (92%) des Hydrochlorids. Das Salz wurde nach Dahn et al.²²⁾ durch Umsetzen mit Tosylchlorid und Natronlauge in wäbr. Dioxan sowie Nitrosierung des gebildeten Sulfonamids mit Natriumnitrit in Eisessig zum N-Nitroso-N-trideuteriomethyl-p-toluolsulfonamid (32 g, 80%) umgewandelt. Zur Darstellung von Dideuteriodiazomethan wird zu der aus Natrium (2.3 g, 0.1 mol), O-Deuterioäthanol (45 ml) und Deuteriumoxid (4.5 ml) bereiteten Base bei 0°C das Nitrosamid (18.4 g, 0.085 mol) in Äther gegeben und das Reaktionsgemisch 15 min gerührt. Anschließend destilliert man bei 40°C Badtemp. Diazomethan mit Äther in eine auf -70°C gekühlte Vorlage, bis das Kondensat farblos abläuft. Es werden ca. 80 ml einer äther. 0.63 M Diazomethan-Lösung erhalten. Der Deuterierungsgrad wurde durch Umsetzen mit O-Deuterioessigsäure und massenspektrometrische Analyse des gebildeten Esters zu 89.7% CD₂N₂, 9.2% CHDN₂ und 1.1% CH₂N₂ ermittelt.

6,6,8,8-Tetradeteriobicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1-D₄): Benzol wurde mit äther. Diazomethanolösung in Gegenwart von CuCl über die Stufe des Cycloheptatriens doppelt cyclopropaniert. Zu der kräftig gerührten Suspension von Kupfer(I)-chlorid (250 mg) in Benzol (32 ml, 0.36 mol) tropft man bei Raumtemp. in 15 min 0.63 M äther. Dideuteriodiazomethanolösung (60 ml). Anschließend wird über Aluminiumoxid (10 g) filtriert und an einer Kolonne (20 × 1.6 cm) mit Nichrome-Wendeln weitgehend von den Lösungsmitteln befreit. Der

²¹⁾ H. Krause, Chemiker-Ztg. **40**, 810 (1916).

²²⁾ H. Dahn, A. Donzel, A. Merbach und H. Gold, Helv. Chim. Acta **46**, 994 (1964).

Rückstand liefert bei der Destillation über eine Zincke-Apparatur eine Fraktion vom Siedebereich 36–75°C bei 25 Torr (0.6 g), die laut gaschromatographischer Analyse aus Benzol, Cycloheptatrien und dem Gemisch der beiden isomeren Bicyclo[5.1.0]octadiene im Verhältnis 1 : 5 : 5 besteht. Durch zweimalige PGC (150 × 0.6 cm, 20% Silicon SE 30 auf Kieselgur, 90°C, und 200 × 0.6 cm, 30proz. Silbernitrat-Lösung in Glycerin, 30% auf Kieselgur, 70°C) wird **1-D₄** (0.15 g) neben 4,4,8,8-Tetradeteriobicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (42 mg) rein erhalten.

8,8-Dideuteriotricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien-9-on (3-D₂): Die α -ständigen Methylenprotonen des Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien-9-ons¹⁶⁾ wurden in *O*-Deuterioäthanol über das Enolat ausgetauscht. In *O*-Deuterioäthanol (60 ml, 1 mol) wird mit Natrium (50 mg) etwas Alkoholat erzeugt und anschließend das Keton (1.5 g, 0.01 mol) gelöst. Nach 48 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird mit 20proz. Deuteriumchlorid in Deuteriumoxid neutralisiert, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand destilliert. Mit dem Sdp. 49–51°C/0.01 Torr erhält man das dideuterierte Keton **3-D₂** (1.4 g). Sein NMR-Spektrum (Abb. 2B) läßt erkennen, daß unter diesen Bedingungen nur die α -ständigen Methylenprotonen, nicht aber das α -ständige Cyclopropylproton, ausgetauscht werden.

[14/73]