

Kondensierte Ringsysteme, VI¹⁾

Synthese des [4.2.2]Propella-7,9-diens, eines 1,4-überbrückten Dewar-Benzols

Klaus Weinges* und Klaus Klessing

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

Eingegangen am 21. Januar 1974

Die Umsetzung des 8,11-Dithia[4.3.3]propellans (**1**, $n = 4$) mit *N*-Chlorsuccinimid und Mono-perphthalsäure führt zu einem Gemisch von vier isomeren dichlorierten Disulfonen (**2**, $n = 4$), von denen das Hauptprodukt **7** in 40proz. Ausbeute entsteht. **2** ($n = 4$) läßt sich mit Kalium-*tert*-butylat bei tiefen Temperaturen in das [4.2.2]Propella-7,9-dien²⁾ (**3**, $n = 4$) überführen, dessen Konstitution durch die ¹H-, ¹³C-NMR- und Massenspektren bewiesen wird.

Condensed Ring Systems, VI¹⁾

Synthesis of [4.2.2]Propella-7,9-diene, a Dewar Benzene Bridged in 1,4-Position

The reaction of 8,11-dithia[4.3.3]propellane (**1**, $n = 4$) with *N*-chlorosuccinimide and mono-perphthalic acid yields a mixture of four isomeric dichlorinated disulfones (**2**, $n = 4$). The major isomer **7** is formed in 40% yield. Upon treatment of **2** ($n = 4$) with potassium *tert*-butoxide at low temperatures [4.2.2]propella-7,9-diene²⁾ (**3**, $n = 4$) is obtained. The constitution of **3** ($n = 4$) is deduced by ¹H and ¹³C n. m. r. as well as mass spectrometry.

In den letzten 10 Jahren sind das Bicyclo[2.2.0]hexadien („Dewar-Benzol“³⁾ und zahlreiche mehr oder weniger stabile Derivate dieses Benzol-Valenzisomeren synthetisiert worden⁴⁾. Im folgenden wird die Synthese des [4.2.2]Propella-7,9-diens (**3**, $n = 4$) beschrieben, das auch als 1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzol bezeichnet werden kann. Polymethylen-Dewar-Benzole (**3**) waren bisher unbekannt. Uns interessiert an diesen Produkten, inwieweit ihre Stabilität durch die Polymethylenbrücke beeinflusst wird und wie groß n in **3** sein muß, damit **3** durch Bestrahlung in die isomeren [n]Paracyclophane (**4**) übergeführt werden kann. Das gespannteste, bisher bekannte [n]Paracyclophan besitzt 7 Methylengruppen und ist kürzlich synthetisiert worden^{5,6)}. Aus Modellbetrachtungen ist zu schließen, daß aus sterischen Gründen die photochemisch erlaubte disrotatorische Ringöffnung zum Aromaten bei genügend kleiner Brücke ($n \leq 5$) in **3** nicht möglich ist. Wir versuchen zur Zeit durch Herstellung von 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzolen (**3**) mit größerer Brücke ($n \geq 4$) und deren Bestrahlung herauszufinden, ab welcher Ringgröße eine Photoisomerisierung zum [n]Paracyclophan (**4**) möglich ist.

¹⁾ V. Mittel.: K. Weinges, M. Weber und K. Klessing, Chem. Ber. 106, 2305 (1973).

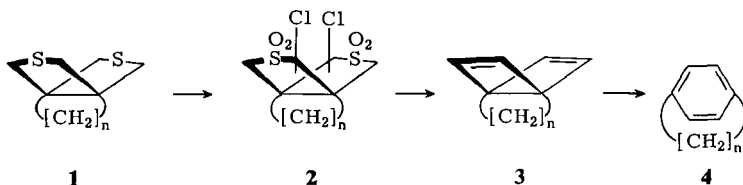
²⁾ Systematischer Name: Tricyclo[4.2.2.0^{1.6}]deca-7,9-dien.

³⁾ E. E. van Tamelen und S. P. Pappas, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3297 (1963).

⁴⁾ Übersicht siehe: W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 518 (1967); E. E. van Tamelen, Accounts Chem. Res. 5, 186 (1972).

⁵⁾ N. L. Allinger und T. J. Walter, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9267 (1972).

⁶⁾ A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin und M. Jones jr., J. Amer. Chem. Soc. 95, 1680 (1973).

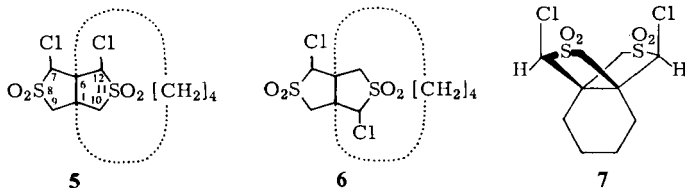


Als Ausgangsverbindungen zur Synthese von 3 stehen die von uns hergestellten Dithia[n.3.3]propellane^{7,8)} (1) zur Verfügung. In ihnen ist das kondensierte Ringssystem der 1,4-überbrückten Dewar-Benzole schon vorgebildet. Durch Überführung von 1 in die entsprechenden dichlorierten Disulfone 2 und doppelte *Ramberg-Bäcklund-Reaktion*^{9,10)} sollte eine Ringverengung zu 3 möglich sein. Dieser Syntheseweg wird im folgenden am Beispiel des 1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzols (3, $n = 4$) beschrieben.

Herstellung und Eigenschaften der isomeren Dichlor-8,11-dithia[4.3.3]propellan-8,8,11,11-tetroxide (2, $n = 4$)

Das 8,11-Dithia[4.3.3]propellan (1, $n = 4$) wird mit 2 mol *N*-Chlorsuccinimid bei 0°C umgesetzt. Dabei entstehen isomere Dichlor-Derivate von 1, die wegen ihrer Empfindlichkeit nicht isoliert, sondern sofort mit Monoperphthalsäure oxidiert werden. Das erhaltene Isomeren-Gemisch der Dichlor-8,11-dithia[4.3.3]propellan-8,8,11,11-tetroxide (2, $n = 4$), die wir kurz als „Dichlordisulfone“ bezeichnen, wird säulenchromatographisch getrennt. Man erhält neben geringen Mengen von Monochlor-Derivaten vier Isomere (s. Tab.), von denen das Hauptprodukt in 40proz. Ausbeute anfällt. Die Dichlordisulfone sind sehr gut kristallisierende Verbindungen und an der Luft stabil.

Den ¹H-NMR-Spektren (Abb. 1 zeigt das des Hauptproduktes) der vier isolierten isomeren Dichlordisulfone 2 ($n = 4$) kann man entnehmen, daß bei keinem der Isomeren beide Chloratome an einem Kohlenstoffatom gebunden sind. Es treten Signale zwischen $\delta = 5.3 - 6.2$ ppm auf, die den zu den Chloratomen geminalen Protonen zugeordnet werden müssen. Des weiteren wird durch die Überführung aller vier Isomeren in das 1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzol (3, $n = 4$) gezeigt, daß die beiden Chloratome nicht am gleichen Ring in α, α' -Stellung gebunden sein können, sondern jeder der beiden Thiolanringe je ein Chloratom als Substituent trägt. Demnach bleiben nur noch die Konstitutionen 5 und 6 für die vier Isomeren übrig.



⁷⁾ K. Weinges und A. Wiesenhütter, Liebigs Ann. Chem. **746**, 70 (1971).

⁸⁾ K. Weinges, K. Klessing und R. Kolb, Chem. Ber. **106**, 2298 (1973).

⁹⁾ L. Ramberg und B. Bäcklund, Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. A **13**, Nr. 27 (1940) [C. A. **34**, 4725 (1940)].

¹⁰⁾ L. A. Paquette in: Mechanisms of Molecular Migrations, Vol. 1, S. 121, Herausgeber B. S. Thyagarajan, Interscience, New York 1968.

Tab. Eigenschaften und Ausbeuten der Isomeren von 2 (n = 4)

Isomeres	R_F^a	Schmp.	Ausb.	$^1\text{H-NMR-Spektren } \delta(\text{ppm})$ — CHClSO_2 —	$^1\text{H-NMR-Spektren } \delta(\text{ppm})$ — CH_2SO_2 —	— $[\text{CH}_2]_4$ —	IR-Spektren Sulfonbanden (cm^{-1})
A(7)	0.56	311°C	40%	s (2H) 6.08	q (4H) 3.56 3.42 $J_{AB} = 14.5 \text{ Hz}$	m (8H) 1.35—2.15	1130 1340
B	0.56	210—219°C	2.2%	s (2H) 5.64	q (4H) 3.78 3.66 $J_{AB} = 15.3 \text{ Hz}$	m (8H) 1.2—2.0	1130 1336
C	0.47	274—275°C	4%	s (1H) 5.68 s (1H) 5.38	s (2H) 3.71 s (2H) 3.65	m (8H) 1.3—2.2	1145 1330
D	0.33	273°C	2.4%	s (1H) 6.19 s (1H) 5.28	s (2H) 3.81 q (2H) 3.77 3.61 $J_{AB} = 14.9 \text{ Hz}$	m (8H) 1.3—2.2	1130 1330 1340

a) DC-Fertigplatten F 1500 LS 254 Kieselgel von Schleicher & Schüll (Lauflänge: 2 × 15 cm; Laufmittel: Benzol/Aceton 9:1).

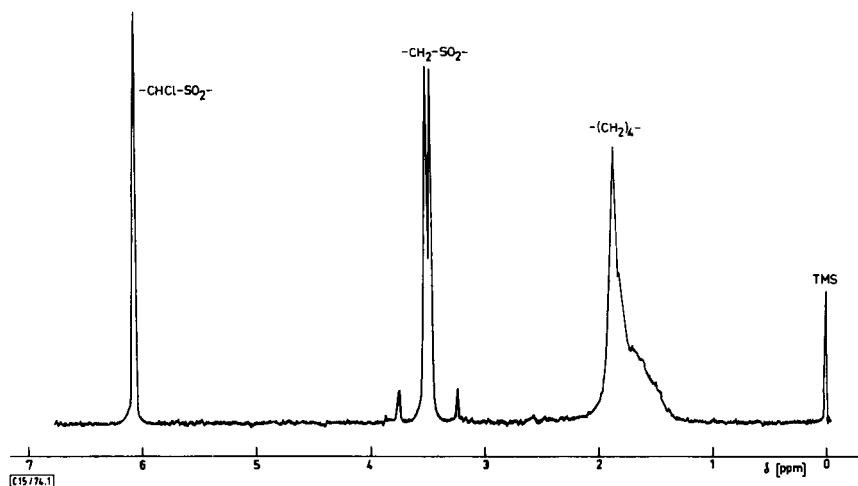


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomeren A (7) von **2** ($n = 4$) (60 MHz, in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$)

5 besitzt zwei asymmetrische (C-7 und C-12) und 2 pseudoasymmetrische Kohlenstoffatome (C-1 und C-6). Da alle Ringe in *cis*-Konfiguration verknüpft sind, kann **5** nur in einer racemischen und zwei *meso*-Formen vorkommen. In der Konstitution **6** sind vier asymmetrische Kohlenstoffatome (C-1, -6, -7 und -10) enthalten. Von den möglichen acht Racematen kann durch die *cis*-Stellung der Ringe die Hälfte ausgeschlossen werden und ein weiteres durch die gleichartige Substitution an C-7 und C-10, so daß drei Racemate übrig bleiben. Hier liegen die gleichen Verhältnisse vor, wie sie für das Pinoresinol beschrieben worden sind¹¹⁾. Die von uns isolierten Dichlordisulfone **2** ($n = 4$) müssen demnach vier der sechs (2 *meso*- und 4 *racemische* Formen) möglichen Konfigurationen von **5** und **6** einnehmen. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tab.) läßt sich bisher keine sichere Zuordnung treffen.

Von dem als Hauptprodukt auftretenden Isomeren A wurde durch Röntgenstrukturanalyse¹²⁾ die Konfiguration **7** bestimmt. Demnach stehen die Chloratome in *cis*-Stellung zueinander, d. h. „zwischen“ den Thiolanringen. **7** gibt die Konfiguration des einen Enantiomeren wieder.

Das Massenspektrum (Abb. 2) des Isomeren A (**7**) zeigt ein für Chlorsulfone charakteristisches Zerfallsschema. Mol.-Masse und Zusammensetzung werden durch das Auftreten der Peaks M^+ (332, 25% rel. Intensität), $M^+ + 1$ (333, 4%) und $M^+ + 2$ (334, 19%) bestätigt. Die Zusammensetzung der Bruchstücke wurde durch „Peak matchen“ bestimmt. Sukzessive Abspaltung von SO_2 und Chlor bzw. HCl führt über die Fragmente $m/e = 297$ ($M^+ - \text{Cl}$, 2%), 268 ($M^+ - \text{SO}_2$, 3.5%), 233 ($M^+ - \text{SO}_2\text{Cl}$, 7%), 204 ($M^+ - 2\text{SO}_2$, 6%) und 169 ($M^+ - 2\text{SO}_2$ und $-\text{Cl}$, 53%) zu einem $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$ -Bruchstück mit $m/e = 133$ (59%). Aus dem $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$ -Bruchstück entstehen unter Abspaltung von Methylengruppen das Tropylium- ($m/e = 91$, 100%), Cyclohexadienylium- ($m/e = 79$, 55%) und Phenylum-Kation ($m/e = 77$, 47%).

¹¹⁾ K. Freudenberg und G. S. Sidhu, Chem. Ber. **94**, 851 (1961).

¹²⁾ F. Nader, in Vorbereitung.

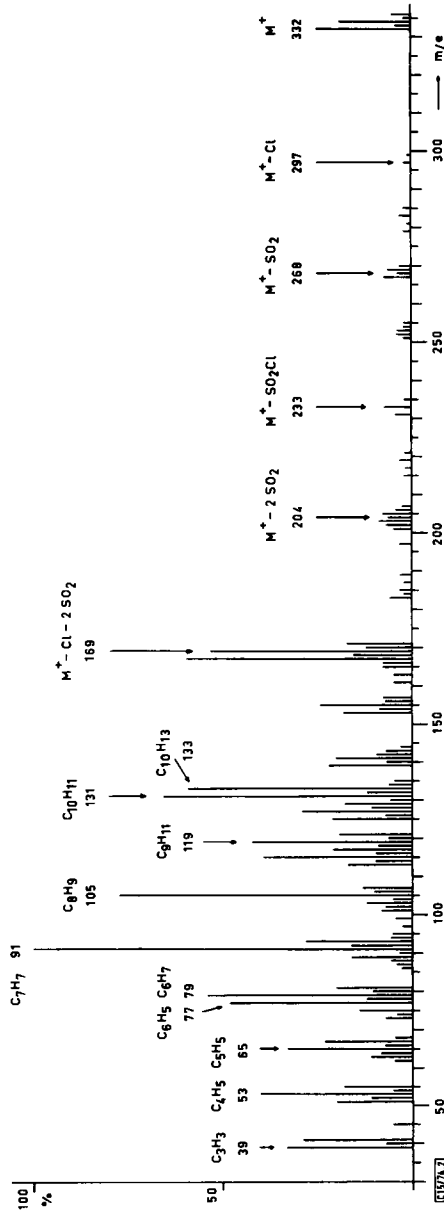


Abb. 2. Massenspektrum des Isomeren A (7) von 2 (n = 4)

Herstellung und Eigenschaften des [4.2.2]Propella-7,9-diens²⁾ (3, n = 4)

Das Isomere A (7) wird in absol. Tetrahydrofuran bei -15°C mit Kalium-*tert*-butylat umgesetzt (*Ramberg-Bäcklund-Reaktion*^{9,10}). Nach 24stdg. Rühren unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit *n*-Pentan extrahiert. Der Extrakt wird bei vermindertem Druck und einer Badtemperatur von maximal

45°C eingedampft und der Rückstand gaschromatographisch aufgetrennt (s. Abb. 3). Man erhält das [4.2.2]Propella-7,9-dien (**8**, identisch mit **3**, $n = 4$) in ca. 1proz. Ausbeute. Ähnlich niedrige Ausbeuten erhielten *Paquette* und *Houser*¹³⁾ bei der Synthese des ebenfalls stark gespannten [4.2.2]Propella-3,7-diens aus dem entsprechenden α -Chlorsulfon. Die Isomeren B, C und D ergeben unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls **8**, das gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

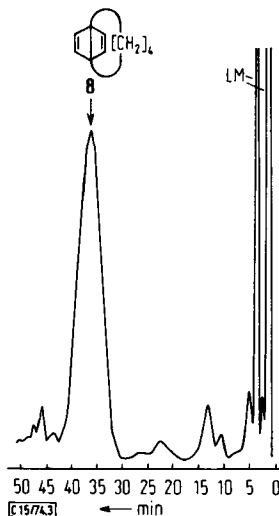
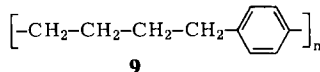


Abb. 3. Gaschromatogramm des n-Pentan-Extrakts der Umsetzung von A (**7**) mit K-*tert*-butylat (Perkin Elmer F 21; Apiezonfett 20% auf Chromosorb, 3 m; 500 ml N₂/min; 90°C)

8 ist eine farblose Flüssigkeit, die unterhalb -6°C wachsartig erstarrt und längere Zeit haltbar ist. Bei höheren Temperaturen (ca. 100°C) zersetzt es sich unter Polymerisation. Aus dem IR-Spektrum des Polymeren schließen wir auf die Konstitution **9**.



Offensichtlich entsteht **9** aus **8** durch eine radikalische Aufspaltung an den Brückenkopf-Atomen und anschließende Polymerisation der Radikale. Auf diese Weise geht bei der gaschromatographischen Reinigung von **8** (Säulentemperatur 90°C) ein Teil verloren; die ursprüngliche Ausbeute liegt bei ca. 4%.

Abb. 4 zeigt das 90-MHz-Protonenresonanzspektrum von **8**. Die vier an den Doppelbindungen stehenden Protonen erscheinen bei $\delta = 6.51$ ppm. Fast bei dem gleichen Wert tritt das Signal der entsprechenden Protonen des 1,4-Dimethyl-Dewar-Benzols¹⁴⁾ ($\delta = 6.37$ ppm, in CCl₄) auf. Jeweils vier Protonen der Methylenbrücke zeigen entsprechend ihrer chemischen Umgebung Multipletts bei $\delta = 1.8-2.03$ und $1.3-1.55$ ppm.

¹³⁾ L. A. *Paquette* und R. W. *Houser*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4522 (1971).

¹⁴⁾ W. H. de *Wolf*, J. W. v. *Straten* und F. *Bickelhaupt*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3509.

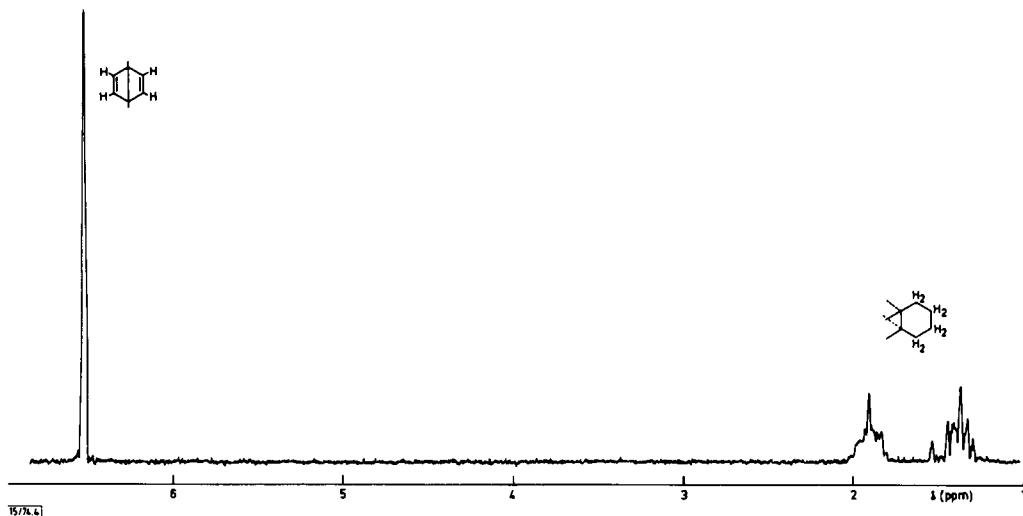
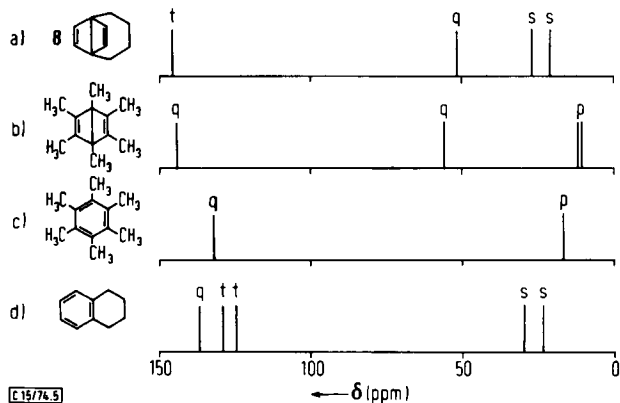
Abb. 4. 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **8** in CDCl_3

Abb. 5a gibt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **8** schematisiert wieder. Die Zuordnung der Kohlenstoffatome wurde durch das Off-Resonanz-Spektrum getroffen und ist durch die unterschiedliche Substitution (tertiär = t; quartär = q; sekundär = s) der Kohlenstoffatome eindeutig. Als Vergleich werden die schematisierten Spektren des Hexamethyl-Dewar-Benzols (Abb. 5b), des Hexamethylbenzols (Abb. 5c) und des zu **8** isomeren Tetralins (Abb. 5d) abgebildet. Die tertiären Kohlenstoffatome von **8** liegen bei einem δ -Wert von 145.42 ppm. Die entsprechenden quartären Kohlen-

Abb. 5. Schematisierte ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3

(t = tertiäres, q = quartäres, s = sekundäres, p = primäres C-Atom)

a) [4.2.2]Propella-7,9-dien (1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzol) (**8**)

b) Hexamethyl-Dewar-Benzol

c) Hexamethylbenzol

d) Tetralin

stoffatome des Hexamethyl-Dewar-Benzols (Abb. 5b) haben δ -Werte von gleicher Größenordnung ($\delta = 144.02$ ppm), während die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome des Hexamethylbenzols (Abb. 5c) und des Tetralins (Abb. 5d) bei etwas höherem Feld auftreten. Die quartären Kohlenstoffatome von **8** absorbieren bei $\delta = 51.02$, die des Hexamethyl-Dewar-Benzols bei $\delta = 55.73$ ppm. Die sekundären Methylen-Kohlenstoffatome zeigen entsprechend ihrer chemischen Umgebung zwei Signale mit $\delta = 26.30$ und 20.91 ppm, wie sie auch bei den vergleichbaren Kohlenstoffatomen im NMR-Spektrum (Abb. 5d) des Tetralins auftreten.

Zur Aufnahme des Massenspektrums (Abb. 6) wurde eine Lösung von **8** in CDCl_3 in ein mit einem Gaschromatographen gekoppeltes Massenspektrometer injiziert. Der Zerfall des 1,4-Tetramethylen-Dewar-Benzols (**8**) ist analog dem des Tetralins¹⁵⁾, wobei nur die Intensitäten der Bruchstücke verschieden sind.

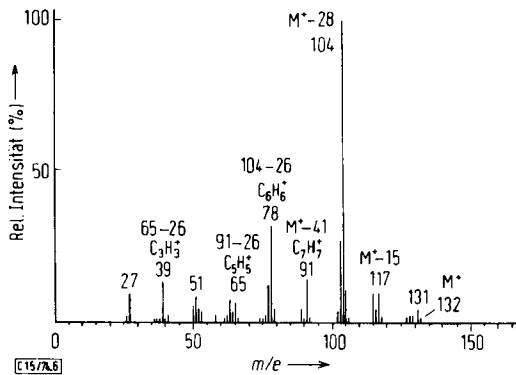


Abb. 6. Massenspektrum von **8**

Mit der gelungenen Synthese von **8**, an deren Erfolg wir zunächst wegen der großen Anzahl möglicher Dichlordisulfone **2** und der erforderlichen zweifachen *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion Zweifel hegten, ist ein Weg zu den 1,4-Polymethylen-Dewar-Benzolen **3** gefunden worden. Aufgabe der weiteren Arbeiten wird es sein, durch Verfeinerung der gaschromatographischen Trennmethode eine bessere Ausbeute an den Polymethylen-Dewar-Benzolen zu erreichen, um die anstehenden Untersuchungen über die Photoisomerisierungen der höheren Homologen von **8** ausführen zu können.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt. Wir danken Herrn Dr. G. Schilling, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn Dr. M. Senn, Firma Boehringer Mannheim GmbH, für die Aufnahme des Massenspektrums.

¹⁵⁾ G. Spittler, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 150, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — NMR-Spektren: Varian A-60 und Bruker HFX-90 Gerät; IR-Spektren: Perkin Elmer IR-Spektrographen 221 und 621; Mol.-Massen: Massenspektrometer CEC 21-110 der Fa. Dupont. Für die kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie wurde der Gaschromatograph Varian 2700 mit dem Massenspektrometer Varian CH-7 gekoppelt. Präparative Gaschromatographie: F-21 Gerät von Perkin Elmer. Säulenchromatographie: 5:1-Gemisch des Kieselgels der Fa. Merck (neutral, 200 mesh) mit dem Celite der Fa. Roth.

Isomere Dichlor-8,11-dithia[4.3.3]propellan-8,8,11,11-tetroxide (2, n = 4): Zur Lösung von 14.3 g (71.5 mmol) 8,11-Dithia[4.3.3]propellan⁸⁾ (1, n = 4) in 400 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren, Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 19.1 g (143 mmol) *N*-Chlorsuccinimid gegeben. Dann wird bei 0°C 4 h gerührt. Nach dieser Zeit hat sich das eingesetzte *N*-Chlorsuccinimid vollständig umgesetzt und schwimmt als Succinimid auf der Lösung. Man saugt unter Luftabschluß ab und wäscht mit absol. Tetrachlorkohlenstoff gut nach. Das Filtrat wird i. Vak. bei 30°C Badtemp. eingedampft und der ölige Rückstand in 250 ml absol. Äther gelöst. Diese Lösung wird bei -15°C langsam zu einer äther. Lösung von 400 mmol Monoperphthalsäure getropft. Man rührt 2 d, wobei sich die Mischung allmählich auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 70 mmol äther. Monoperphthalsäure-Lösung wird noch 24 h gerührt. Nach Absaugen des weißen Niederschlags wird das Filtrat nacheinander mit Wasser, wäbr. Lösungen von Natriumcarbonat, Kaliumjodid, Natriumsulfit und schließlich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die so erhaltene äther. Lösung liefert, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft, ca. 12 g eines gelben Öls.

Man gewinnt weiteres Produkt, wenn man den von der äther. Lösung abgesaugten weißen Niederschlag 1 h mit wäbr. Natriumcarbonat-Lösung behandelt, wobei die Phthalsäure in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand wird abgesaugt, mit wäbr. Natriumcarbonat-Lösung, Wasser und wenig kaltem Methanol gewaschen. Nach Trocknen erhält man 7 g des Isomeren-gemischs. Gesamtausb. 80%.

Das Isomeren-gemisch wird in Aceton gelöst, aus dem ein Teil des als Hauptprodukt entstandenen Isomeren A (7) auskristallisiert. Die Mutterlauge des Isomeren A wird eingedampft und an einer Kieselgel/Celite-Säule (5:1) mit Benzol/Aceton (9:1 bzw. 95:5) als Elutionsmittel getrennt. Man erhält vier Fraktionen, die dünnschichtchromatographisch ermittelt werden; R_F -Werte: Fraktion 1 = 0.56; Fraktion 2 = 0.47; Fraktion 3 = 0.37 und Fraktion 4 = 0.33. Da die Isomeren A und B den gleichen R_F -Wert (0.56) besitzen, wird zunächst durch fraktionierte Kristallisation der Fraktion 1 aus Aceton die Hauptmenge des schwerer löslichen Isomeren A rein erhalten. Nach Eindampfen der Mutterlauge auf ein kleines Vol. kristallisieren die Isomeren A und B im Verhältnis 1:1. Infolge ihrer verschiedenen Kristallform kann B zum Teil ausgelesen und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wenig Aceton rein erhalten werden. Die Fraktionen 2 und 4 enthalten die reinen Isomeren C und D, die aus Aceton umkristallisiert werden. Die physikalischen Konstanten und Ausb. sind in der Tab. angegeben.

$C_{10}H_{14}Cl_2O_4S_2$ (333.3)	Ber. C 36.04 H 4.23 Cl 21.28 S 19.24
Isomeres A (7)	Gef. C 35.99 H 4.14 Cl 21.38 S 19.48
Isomeres B	Gef. C 36.09 H 4.32 Cl 21.27 S 19.25
Isomeres C	Gef. C 36.08 H 4.29 Cl 21.37 S 19.21
Isomeres D	Gef. C 35.79 H 4.05 Cl 21.21 S 18.99

Die Fraktion 3 ($R_F = 0.37$) enthält ein 1:1-Diastereomergemisch der Monochlordisulfone, die aus Äthanol kristallisieren und nicht getrennt wurden. Ausb. 12.3%, Schmp. des Gemisches 297–300°C (aus Äthanol).

$C_{10}H_{15}ClO_4S_2$ (298.8) Ber. C 40.20 H 5.06 Cl 11.87 S 21.46

Gef. C 40.04 H 4.96 Cl 12.18 S 21.42

Die Monochlordisulfone wurden durch *Ramberg-Bäcklund*-Reaktion in das 8-Thia[4.3.2]-propell-10-en-8,8-dioxid übergeführt¹⁶⁾.

[4.2.2] *Propella-7,9-dien* (**8** \equiv **3**, $n = 4$)²⁾: Die Lösung von 6.4 g (19.2 mmol) des Isomeren A (**7**) in 500 ml absol. Tetrahydrofuran wird auf -15°C abgekühlt. Unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoff gibt man 21.5 g (192 mmol) Kalium-*tert*-butylat portionsweise innerhalb 1 h zu. Nach 24stdg. Rühren im Kältebad, wobei sich die dunkelbraune Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt, wird in 1500 ml Eiswasser gegossen und viermal mit je 200 ml *n*-Pentan ausgeschüttelt. Der Pentan-Extrakt wird dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man engt die Lösung bei vermindertem Druck und einer maximalen Badtemp. von 45°C über eine Vigreux-Kolonne auf 0.35 ml ein. Die Lösung besteht zu etwa $\frac{1}{3}$ aus **8**, das gaschromatographisch (Injekt.-Temp. 170°C , Säule 90°C , $p_{N_2} = 1.4$ atü, 3-m-Säule mit Apiezonfett 20% auf Chromosorb, Retentionszeit 37 min) abgetrennt wird. 25 mg (1%) farbloses Öl, Schmp. ca. -6°C . $C_{10}H_{12}$ (132.2). — MS: M^+ 132 (ca. 1%), weitere spektroskopische Daten siehe theoretischer Teil.

Wird bei der Gaschromatographie die Säulentemperatur auf 120°C erhöht, nimmt zwar die Retentionszeit ab, jedoch scheidet sich ein größerer Teil von **8** als Polymerisat im Auffanggefäß ab. Das Polymerisat kann mit Chromschwefelsäure von der Glaswand abgelöst werden. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man einen durchsichtigen Film, dessen IR-Spektrum auf die Konstitution **9** hindeutet.

Ramberg-Bäcklund-Reaktion der Isomeren B, C und D: Kleine Mengen der Isomeren werden nach obiger Vorschrift umgesetzt und die *n*-Pentan-Extrakte mit einem analytischen Gaschromatographen (Perkin Elmer F-6) untersucht. Es wurden jeweils zwei verschiedene Trennsäulen eingesetzt: 1) 2-m-Säule 15% SE 30, Säulentemp. 120°C , Injekt.-Temp. 250°C , 30 ml N_2/min , Retentionszeit von **8** 12.5 min. 2) 2-m-Säule 4% Carbowachs U, Säulentemp. 85°C , Injekt.-Temp. 240°C , 30 ml N_2/min , Retentionszeit von **8** 14.5 min. Das aus A erhaltene **8** ergibt die gleichen Retentionszeiten. Damit ist nachgewiesen, daß aus den Isomeren B, C und D ebenfalls das [4.2.2]Propella-7,9-dien (**8**) entsteht.

¹⁶⁾ K. Weinges und K. Klessing, Chem. Ber. **107**, 1925 (1974), nachstehend.