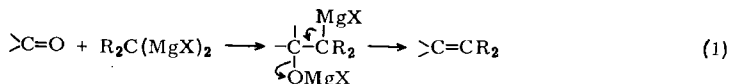




In jüngster Zeit sind neben der klassischen Wittig-Reaktion<sup>2,3)</sup> eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, die gleichfalls eine Carbonylolefinierung erlauben: z. B. die Umsetzung von Ketonen und Aldehyden mit trimethylsilyl-substituierten Carbanionen<sup>4)</sup>, der cheletrope Zerfall von Spiroaziridiniumyliden<sup>5)</sup>, die reduktive Eliminierung von  $\beta$ -Hydroxysulfoximin<sup>6)</sup> und die Reaktion mit Methylenbismagnesiumhalogeniden<sup>7)</sup> (Gl. 1).



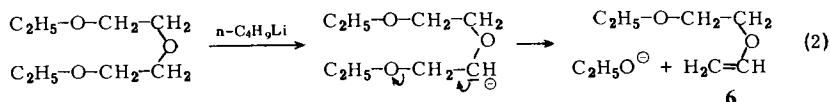
R = H od. D, X = Br od. J

Von diesen Verfahren ist unseres Wissens bisher nur die Wittig-Reaktion mehrfach zur Synthese deuterierter Olefine herangezogen worden<sup>1a,8)</sup>. Obwohl strukturell die gewünschten Olefine sowohl nach der Methode von Wittig und Schöllkopf<sup>2b)</sup> als auch nach der Corey-Modifikation<sup>9)</sup> erhalten wurden, war das Resultat bezüglich der Isotopenverteilung unbefriedigend. Neben beträchtlichem Verlust an Deuterium trat in großem Ausmaß Umverteilung der Markierung in die ursprünglichen  $\alpha$ -Carbonylpositionen oder die endständige Vinylstellung ein. Malloy, Hedges und Fisher<sup>10)</sup> gelang es jedoch, [2,2,5,5-<sup>2</sup>H<sub>4</sub>]- und [2,2,5,5,6,6-<sup>2</sup>H<sub>6</sub>]Methylen-cyclopentan mit hoher Isotopenreinheit zu synthetisieren, indem sie bei der Wittig-Reaktion Diäthylenglycoldiäthyläther als Lösungsmittel und n-Butyllithium als Base zur Generierung des Ylids verwendeten.

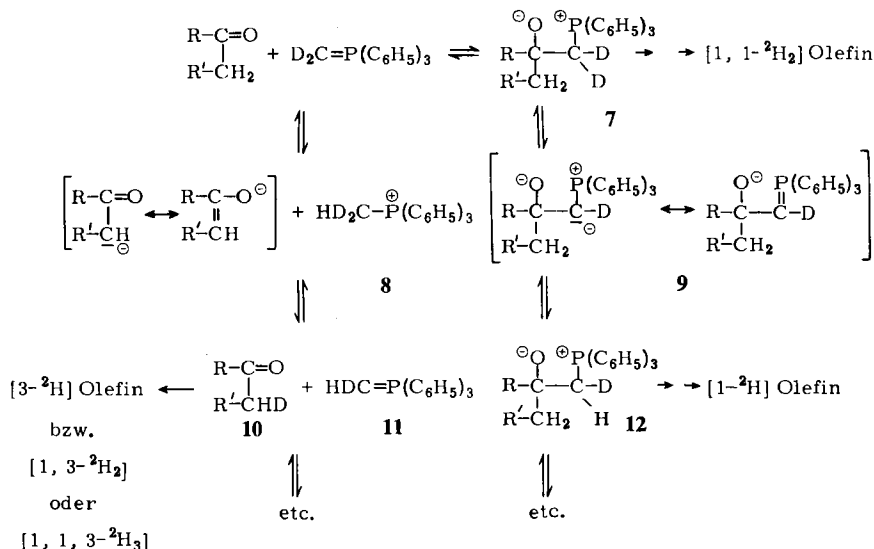
Unser Versuch, 6-[<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (**5b**) aus Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**5a**) und [<sup>2</sup>H<sub>3</sub>]Methyltriphenylphosphoniumbromid in hydroxyloffreiem Diäthylenglycoldiäthyläther mit n-Butyllithium als Base darzustellen, führte auch

- 2) <sup>2a)</sup> G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 (1953). — <sup>2b)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).
- 3) <sup>3a)</sup> L. Levisalles, Bull. Soc. Chim. France **1958**, 1021. — <sup>3b)</sup> U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 260 (1959). — <sup>3c)</sup> S. Trippett in Advances in Organic Chemistry, R. A. Raphael, E. C. Taylor und H. Wynberg, Eds., Bd. 1, S. 83, Interscience, New York 1960. — <sup>3a)</sup> L. A. Yanovskaya, Usp. Khim. **30**, 813 (1961) [C. A. **56**, 1323a (1962)]. — <sup>3c)</sup> S. Trippett, Quart. Rev. **17**, 406 (1963). — <sup>3f)</sup> L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, Angew. Chem. **76**, 113 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 250 (1964); L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. V, S. 135, Verlag Chemie, Weinheim 1967. — <sup>3g)</sup> A. Maercker, Org. React. **14**, 270 (1965). — <sup>3h)</sup> H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 583, 645, 830 (1965); H. J. Bestmann in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. V, S. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1967. — <sup>3i)</sup> A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966. — <sup>3j)</sup> G. Wittig, Accounts Chem. Res. **7**, 6 (1974).
- 4) <sup>4a)</sup> D. J. Peterson, J. Org. Chem. **33**, 780 (1968). — <sup>4b)</sup> B. Gröbel und D. Seebach, Angew. Chem. **86**, 102 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 83 (1974).
- 5) Y. Hata und M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8450 (1973).
- 6) C. R. Johnson, J. R. Shanklin und R. A. Kirchhoff, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6462 (1973).
- 7) <sup>7a)</sup> G. Cainelli, F. Bertini, P. Grasselli und G. Zubiani, Tetrahedron Lett. **1967**, 5153. — <sup>7b)</sup> F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani und G. Cainelli, Tetrahedron **26**, 1281 (1970). — <sup>7c)</sup> N. Takeda, S. Miyano, M. Hida und H. Hashimoto, Nippon Kagaku Kaishi **1972**, 213 [C. A. **76**, 85506 m (1972)]. — <sup>7d)</sup> S. Miyano, Y. Miyazaki, N. Takeda und H. Hashimoto, Nippon Kagaku Kaishi **1972**, 1760 [C. A. **77**, 151556 b (1972)].
- 8) Vgl. z. B. <sup>8a)</sup> J. C. Atkinson, M. H. Fisher, D. Horley, A. T. Morse, R. S. Stuart und E. Synnes, Can. J. Chem. **43**, 1614 (1965). — <sup>8b)</sup> W. v. E. Doering und J. C. Gilbert, Tetrahedron, Supplement **7**, 397 (1966). — <sup>8c)</sup> M. Pommerantz und G. W. Gruber, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6615 (1971). — <sup>8d)</sup> F. Scully, J. Grutzner und H. Morrison, ebenda **95**, 5101 (1973).
- 9) <sup>9a)</sup> E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 866 (1962). — <sup>9b)</sup> R. Greenwald, M. Chaykovsky und E. J. Corey, J. Org. Chem. **28**, 1128 (1963).
- 10) T. B. Malloy jr., R. M. Hedges und F. Fisher, J. Org. Chem. **35**, 4256 (1970).

bei diesen Bedingungen unter ca. 10% Deuteriumverlust zu einem Produkt, das etwa 23% des verbleibenden Deuteriums in aliphatischer Position enthielt. Das Massenspektrum zeigte bis zu tetra-deuterierte Moleküle an. Als Nebenprodukt der Reaktion wurde Äthylenglycoläthyläthervinyläther (6) isoliert. Diese Verbindung war offenbar in Analogie zum Verhalten anderer Äther<sup>11)</sup> durch Angriff des n-Butyllithiums auf die zum Äthersauerstoff des Lösungsmittels  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffe unter Eliminierung von Äthylat entstanden (Gl. 2).



Den Verlust und die Umverteilung von Deuterium im Wittig-Produkt deutet Schema 1 an. [2H<sub>2</sub>]Methylentriphenylphosphoran reagiert offenbar sowohl als Nucleophil unter Angriff auf den Carbonylkohlenstoff als auch als Base unter Enolisierung der Carbonylverbindung. Im ersten Fall entsteht das als Zwischenstufe der Wittig-Reaktion bekannte Betain 7<sup>1)</sup>. Nur sein direkter Zerfall ergibt das gewünschte [1,1-<sup>2</sup>H]Olefin. Abstraktion von Deuterium aus der  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom des Betains<sup>12)</sup> durch n-Butyllithium, das oben gebildete Alkoholat oder im n-Butyllithium enthaltene Fremdbase<sup>13)</sup> führt zu einem  $\beta$ -Oxidophosphoran 9, dessen  $\alpha$ -Protonierung<sup>15)</sup> ein monodeuteriertes Betain 12 ergibt und zu einem [1-<sup>2</sup>H]-Olefin führen kann. Wiederholung des Austausches in  $\alpha$ -Stellung zum Phosphor auf dieser Stufe und nachfolgender Zerfall des Betains resultiert in deuteriumfreiem Olefin.



<sup>11)</sup> Vgl. A. Maercker und W. Demuth, *Angew. Chem.* **85**, 90 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 75 (1973), und dort zitierte Literatur.

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu die ausführliche Diskussion bei M. Schlosser in *Topics in Stereochemistry*, E. L. Eliel und N. L. Allinger, Eds., Bd. 5, S. 1, Wiley, New York 1970, und dort zitierte Literatur.

<sup>13)</sup> *Gilman-Titration*<sup>14)</sup> ergab ca. 7% Fremdbase.

<sup>14)</sup> R. G. Jones und H. Gilman, *Org. Reactions* **6**, 352 (1951).

<sup>15)</sup> Die Quelle der Protonen ist nicht zweifelsfrei ersichtlich; sowohl  $\alpha$ -Protonen der Carbonylverbindung, das Lösungsmittel als auch Fremdbase im n-Butyllithium (z. B. LiOH) sind in Erwägung zu ziehen.

Im anderen Fall wird das  $[^2\text{H}_2]$ Methyltriphenylphosphonium-enolat **8** gebildet, das zur  $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ Carbonylverbindung **10** und  $[^2\text{H}]$ Methylenphosphoran **11** weiterreagieren kann. Die monomarkierte Carbonylverbindung kann Ausgangspunkt für  $[3\text{-}^2\text{H}]$ -,  $[1,3\text{-}^2\text{H}]$ - und/oder  $[1,1,3,2\text{-}^3\text{H}_3]$ Olefin sein, je nachdem mit welchem Phosphoran sie sich umsetzt. Nochmaliger Austausch<sup>16)</sup> der  $[\alpha\text{-}^2\text{H}]$ Carbonylverbindung **10** mit deuteriertem Phosphoran gibt schließlich Anlaß zu tetradeuterierten Produkten. Bei der anzunehmenden Reversibilität der geschilderten Schritte hängt die jeweilige Produktbildung maßgeblich von der Lage der beteiligten Gleichgewichte und der relativen Geschwindigkeit des irreversiblen Betainzerfalls zum Olefin, hier sicherlich der langsamste Schritt, ab<sup>12)</sup>.

Auch unter diesen Reaktionsbedingungen erweist sich die Wittig-Reaktion demnach nicht als befriedigende Methode zur Darstellung von  $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Olefinen aus Aldehyden und Ketonen. Wesentlichstes Hindernis zum Erfolg scheint in dem unumgänglichen Erfordernis starker Basen<sup>17)</sup> zur Ylidbildung zu liegen. Da die Synthesen nach *Peterson*<sup>4a)</sup> und *Hata*<sup>5)</sup> ebenfalls starke Basen oder nach *Johnson*<sup>6)</sup> Säure und zusätzlich nicht leicht zugängliche Vorstufen erfordern, scheinen sie gleichfalls wenig attraktiv.

Wir untersuchten deshalb die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Methylhalogeniden unter Grignard-Bedingungen nach Gleichung (1)<sup>7)</sup>. Im Gegensatz zu Organolithium-Verbindungen reagieren Grignard-Verbindungen in ätherischer Lösung im allgemeinen ausschließlich unter Addition an die Heterodoppelbindung<sup>18)</sup>. Die benötigten deuterierten Methylhalogenide sind durch basischen Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  leicht zugänglich<sup>19)</sup>. Das in situ mit Magnesiumamalgam dargestellte Bis-Grignardreagenz (Gl. (1):  $\text{R}=\text{D}$ ,  $\text{X}=\text{J}$ ) setzt sich unter schonenden Bedingungen in mäßigen bis guten Ausbeuten<sup>20)</sup> mit einem weiten Spektrum von Carbonylverbindungen um. Die aus **1a**–**5a** dargestellten dideuterierten terminalen Olefine **1b**–**5b** unterscheiden sich von ihren deuteriumfreien Analoga **1c**–**5c** nur durch die auf Grund der Isotopsubstitution erwarteten Veränderungen. Ein Vergleich der massenspektrometrisch ermittelten Gesamtdeuteriumgehalte mit dem des eingesetzten  $[^2\text{H}_2]$ Methylenjodids zeigte keinerlei Verlust von Deuterium an. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse bewies den vollständigen Einbau der Markierung in die gewünschte Position ohne Umverteilung (Tab. 1).

- 16) Das das Enolat deuterierende Agens muß im weiteren Verlauf der Reaktion nicht ausschließlich markiertes Phosphoniumsalz sein; die auf der rechten Seite des Schemas gebildete deuterierte konjugierte Säure der abstrahierenden Base kommt ebenfalls in Betracht, wenn auch letztlich alles Deuterium aus dem eingesetzten Phosphoran stammen muß.
- 17) Kürzlich wurde jedoch berichtet, daß bei Verwendung von *tert*-Butyllithium als Base (sterische Kontrolle des Basenangriffs auf das Betain) und Aufarbeitung mit  $\text{D}_2\text{O}$   $[2,2\text{-}^2\text{H}_2]$ -Vinylcyclohexan mit gutem Erfolg nach Wittig synthetisiert wurde: *G. W. Buchanan* und *A. E. Gustavson*, *J. Org. Chem.* **38**, 2910 (1973).
- 18) Vgl. hierzu *M. Schlosser*, *Polare Organometalle*, S. 147ff, Springer, Berlin 1973.
- 19) 19a) *E. P. Blanchard* und *H. E. Simmons*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1337 (1964). — 19b) *S. Winstein*, *E. C. Friedrich*, *R. Baker* und *Y. Lin*, *Tetrahedron, Supplement* **8**, 621 (1966). — 19c) *F. Fischer* und *D. E. Applequist*, *J. Label. Compounds* **5**, 86 (1969). — 19d) *J. G. Atkinson*, *D. W. Cillis* und *R. S. Stuart*, *Can. J. Chem.*, **47**, 477 (1969).
- 20) Auch die weniger guten Ausbeuten dieser Einschrittsynthese sind akzeptabel, wenn man sie mit den Gesamtausbeuten (15 bis ca. 30%) der isotopisch eindeutigen aber vielstufigen alternativen Sequenz ausgehend von der relevanten Carbonsäure bis zur Cope-Eliminierung des zugehörigen  $[\alpha,\alpha\text{-}^2\text{H}_2]$ Aminoxids zum  $[1,1\text{-}^2\text{H}_2]$ Olefin vergleicht<sup>8b,21)</sup>.

Tab. 1. Deuterierte terminale Olefine aus Carbonylverbindungen und  $[^2\text{H}_2]$ Methylenjodid

Verbindung	% Ausb.	Deuterium-Gehalt	
		$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$	MS $^{\text{b)}$
<b>1b</b>	42 $^{\text{c)}$	1.942 $\pm$ 0.005	1.92
<b>2b</b>	38 $^{\text{c)}$	1.946 $\pm$ 0.007	1.91
<b>3b</b>	63 $^{\text{c)}$	1.945 $\pm$ 0.006	1.92
<b>4b</b>	61 $^{\text{c)}$	1.940 $\pm$ 0.005	1.93
<b>5b</b>	47 $^{\text{d)}$	1.945 $\pm$ 0.003	1.91

a) g-Atom Deuterium/mol in der vinylischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe; Fehler s. Exp. Teil.

b) g-Atom Deuterium/mol insgesamt; Fehler 1–2%.

c) Gaschromatographisch mit internem Standard und korrigiert.

d) Isolierte Ausbeute.

Die Beispiele **4b** und **5b** verdeutlichen, daß diese Synthesemethode auch zur Darstellung erheblich gespannter Systeme herangezogen werden kann. In der Allylposition deuterierte terminale Olefine sollten mit gleichem Erfolg aus in  $\alpha$ -Stellung deuterierten Ketonen und Aldehyden zugänglich sein.

### Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 257 bzw. 325-Infrarotgitterspektrophotometer,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian A-60 D aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten (TMS als innerer Standard) angegeben. Die Deuteriumverteilungen sind Mittelwerte aus jeweils 10 Integralen; Abweichungen sind mittlere Fehler der Mittelwerte.

Massenspektren wurden mit einem Atlas CH5-Gerät aufgenommen; Probeneinführung als Gas, 100°C. Mit undeuterierten Verbindungen wurden jeweils die zur Unterdrückung des (M – 1)-Peaks notwendigen Bedingungen eingestellt (Elektronenenergie 7.5–15 eV) und anschließend die deuterierten Verbindungen vermessen; Tab. I enthält Mittelwerte (Abweichung der Einzeldaten 1–2%).

Die analytischen und präparativen gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit dem Varian Aerograph Modell 90-P und Helium als Trägergas durchgeführt. GC-Säulen: A) 3 m  $\times$  1/4", 15 Gew.-% Carbowax 20 M auf Kieselgur 0.2–0.3 mm; B) 6 m  $\times$  3/8", 20 Gew.-% Carbowax 20 M auf Chromosorb W 45/60. GC-Ausbeuten wurden mit innerem Standard bestimmt und bezüglich unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeiten korrigiert.

Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler Heitzschmikroskop der Firma Reichert bestimmt. Schmelzpunkte und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Das Mikroanalytische Laboratorium *Ilse Beetz*, Kronach, führte die Elementaranalysen aus.

n-Heptanal (**1a**), Acetophenon (**2a**) und Cyclohexanon (**3a**) waren kommerzielle Produkte und wurden frisch destilliert eingesetzt. Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**4a**) wurde nach *Freeman*<sup>22)</sup>, Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**5a**) nach *Ghosez*<sup>23)</sup> dargestellt. 1-Octen (**1c**),  $\alpha$ -Methylstyrol (**2c**), Methylencyclohexan (**3c**)<sup>9b)</sup> und 5-Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**4c**)<sup>24)</sup> wurden GC-gereinigt für Vergleichszwecke herangezogen.

21) 21a) *W. v. E. Doering* und *W. R. Dolbier jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4534 (1967). —

21b) *K. Humski*, *R. Malojčić*, *S. Borčić* und *D. E. Sunko*, ebenda **92**, 6534 (1970). —

21c) *W. v. E. Doering*, *M. Franck-Neumann*, *D. Hasselmann* und *R. L. Kaye*, ebenda **94**, 3833 (1972).

22) *P. K. Freeman*, *D. M. Balls* und *D. J. Brown*, *J. Org. Chem.* **33**, 2211 (1968).

23) *L. Ghosez*, *R. Montaigne*, *A. Roussel*, *H. Vanlierde* und *P. Mollet*, *Tetrahedron* **27**, 615 (1971).

24) *D. Hasselmann*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3465.

[ $^2\text{H}_3$ ]Methyltriphenylphosphoniumbromid<sup>10,25</sup>): 25.0 g (70 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid<sup>26</sup>) wurden in 50.0 ml  $\text{D}_2\text{O}$  (>99.7 Atom-% D) unter Rühren gelöst und mit 140  $\mu\text{l}$  20proz. NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt. Nach 10 min bei Raumtemp. extrahierte man mit viermal 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Äther kristallisiert. Ausb. 24.3 g. Diese Menge wurde nochmals den gleichen Austauschbedingungen unterworfen und nach der Kristallisation aus Äther im Vakuumtrockenschrank über Phosphorpentoxid bei 100°C/1 Torr getrocknet. Ausb. 21.2 g (84%), Schmp. 234.5–235.0°C (Lit.<sup>25</sup>): 230–231°C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) (TMS ext.):  $\text{H}_3\text{CP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ :  $\delta = 2.28$  ppm (d,  $J_{\text{HP}} = 14$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 6.8–7.3 (m, aromatisch);  $\text{D}_3\text{CP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ : Intensität 0.04 H: 15.00 H (aromatisch)  $\cong$  > 98.7 Atom-% Deuterium in der Methylgruppe.

[ $^2\text{H}_2$ ]Methylenjodid<sup>19b</sup>): 22.5 g (150 mmol) NaJ und 9.0 g (167 mmol)  $\text{CH}_3\text{ONa}$  wurden 3 h bei Raumtemp. und 1 Torr getrocknet. Zu dieser Mischung fügte man unter Argon 50 ml *p*-Dioxan (frisch über  $\text{CaH}_2$  dest.), 30.0 g  $\text{D}_2\text{O}$  (98.75 Atom-% D) sowie 50.0 g (187 mmol)  $\text{CH}_2\text{J}_2$ . Unter Lichtausschluß wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Ausschütteln mit einmal 150 ml und zweimal 75 ml *n*-Pentan, Waschen der vereinigten *n*-Pentanphasen mit zweimal 30 ml Wasser, Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  (wasserfrei) wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 38.8 g (78%), Sdp. 69–70°C/15 Torr. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit  $\text{CHCl}_3$  als innerem Standard zeigte, daß noch 12.3% nicht ausgetauschte Protonen vorhanden waren. Erneuter Austausch dieses Materials mit 25.0 g  $\text{D}_2\text{O}$ , 18.7 g NaJ, 7.5 g  $\text{CH}_3\text{ONa}$  und 42 ml *p*-Dioxan ergab 30.6 g (61%)  $\text{CD}_2\text{J}_2$ , Sdp. 69–70°C/15 Torr (Lit.<sup>19b</sup>): 68°C/15 Torr).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): Restwasserstoff  $0.074 \pm 0.003$  H  $\cong$  96.3 Atom-% D, bestimmt mit Chloroform als innerem Standard. — MS (15 eV): *m/e* 270 ( $\text{M}^+$ ); 1.1%  $\text{D}_0$ , 5.9%  $\text{D}_1$ , 93.1%  $\text{D}_2$ ; 1.92 g-Atom D/mol.

Der Fortgang des Wasserstoff-Deuterium-Austausches wurde qualitativ auch durch die Abnahme der 3045 (m), 1105 (ss) und 715 (s)  $\text{cm}^{-1}$ -IR-Banden des Diprotiomethylenjodids, der Zu- und Abnahme der 1075 (s) und 780 (s)  $\text{cm}^{-1}$ -IR-Banden des [ $^2\text{H}_1$ ]Methylenjodids und der Zunahme der 2290 (m) und 830 (ss)  $\text{cm}^{-1}$ -IR-Banden des [ $^2\text{H}_2$ ]Methylenjodids verfolgt.

Versuch zur Darstellung von 6- $^2\text{H}_2$ ]Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (5b) durch Wittig-Reaktion (analog Lit.<sup>10</sup>): Zu einer Suspension von 21.0 g (58.2 mmol) [ $^2\text{H}_3$ ]Methyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml Diäthylenglycoldiäthyläther (frisch über Natrium dest.) wurden bei 45°C unter Argon durch ein Septum 36.9 ml einer 1.57 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan gegeben. Es trat sofort die tief orangerote Färbung des gebildeten Phosphorans auf. In diese Lösung injizierte man bei Raumtemp. langsam 6.29 g (58.2 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (5a)<sup>23</sup>). Bei der Zugabe trat fortschreitende Entfärbung der Lösung und Ausscheidung von farblosem Triphenylphosphinoxid ein. Aus dieser Lösung wurden unter Argon bei Absenkung des Druckes bis schließlich 15 Torr und Steigerung der Badtemp. auf schließlich 85°C in ca. 3 h direkt 14 g Produkt und Lösungsmittel abdestilliert. GC (Säule A), 80°C, 85 ml He/min: Neben Lösungsmitteln (Hexan, Diäthylenglycoldiäthyläther) Benzol<sup>27</sup>) 41% (Retentionszeit 9.0 min), 6-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (5c) 50% (14.5 min) und ein Nebenprodukt 9% (19.7 min), dem die Struktur eines Äthylenglycoläthyläthervinyläthers (6)<sup>11</sup>) zugesprochen wurde (s. u.). Nach Abdestillieren des Hexans wurde der Rückstand unter obigen Bedingungen der PGC unterworfen. Die abgetrennten Produkte wurden i. Vak. nochmals einer Kurzweg-Dest. unterworfen.

<sup>25</sup>) M. Schlosser, Chem. Ber. **97**, 3219 (1964).

<sup>26</sup>) G. Wittig und U. Schöllkopf, Org. Syn. **40**, 66 (1960).

<sup>27</sup>) Zum Auftreten von Benzol als Nebenprodukt der Wittig-Reaktion siehe Lit.<sup>8a</sup>) und D. Seyferth, J. K. Heeren und W. B. Hughes jr., J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1764 (1962).

6- $[^2H_x]$ Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en: Ausb. 1.66 g (26%), Reinheit 99.9% nach GC. — MS (11 eV): 6.1% D<sub>0</sub>, 21.5% D<sub>1</sub>, 61.7% D<sub>2</sub>, 8.6% D<sub>3</sub>, 2.1% D<sub>4</sub>; 1.79 g-Atom D/mol. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): a) Undeuterierte Verbindung:  $\delta = 2.10\text{--}3.65$  ppm (m, 6.00 H, aliph. H), 4.78 (mc, 2.02 H, 8.8-H<sub>2</sub>), 5.71 (enges AB-System c,  $J_{2,3} \approx 6.5$  Hz, 1.98 H, 2-H, 3-H). b) Deuterierte Verbindung:  $\delta = 2.10\text{--}3.65$  ppm (m,  $5.66_6 \pm 0.04_2$  H, aliph. H), 4.78 (mc,  $0.54_0 \pm 0.00_5$  H, 8.8-H), 5.72 (enges AB-System c, 2.00 H, 2-H, 3-H). D-Gehalt:  $1.794 \pm 0.042$  g-Atom/mol, davon  $1.460 \pm 0.005$  g-Atom/mol an C-8,  $0.334 \pm 0.042$  an C-aliph.

IR (in Substanz): a) Undeuterierte Verbindung: u. a. 3070 (=CH<sub>2</sub>), 3050 (=C-H), 2980 (=CH<sub>2</sub>), 2938 (CH), 2905 (CH), 2842 (CH), 1755 ( $\delta = \text{C-H}$ , Oberschwingung), 1673 (C=C), 1605 (C=C), 930, 880 ( $\delta = \text{CH}_2$ ), 710 cm<sup>-1</sup> ( $\delta = \text{C-H}$ ). b) Deuterierte Verbindung: u. a. 3050 (=C-H), 2940 (CH), 2925 (CH), 2905 (CH), 2842 (CH), 2305 (=CD<sub>2</sub>), 2250 (CD), 2212 (=CD<sub>2</sub>), 2175 (CD), 2155 (CD), 1670 (C=C), 1657 (C=C), 1641 (C=C), 1605 (C=C), 930, 728, 705, 695 cm<sup>-1</sup>.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (106.2)	Ber. C 90.50 H 9.50
(undeuterierte Verb.)	Gef. C 90.42 H 9.41

Äthylenglycoläthyläthervinyläther (6): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.17$  ppm (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 3.33–4.30 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub> und =CH<sub>2</sub>; läßt erkennen: q bei 3.50,  $J = 7$  Hz, CH<sub>2</sub> von ÄtO und den Tieffeldanteil von Z1-H bei 4.25,  $J_{Z1,E1} = 1.8$  Hz), 6.43 (dd,  $J_{cis} = 7$  Hz,  $J_{trans} = 14$  Hz, O-CH=).

IR (in Substanz): u. a. 3115 (=CH<sub>2</sub>), 3075 (=CH<sub>2</sub>), 3042 (=C-H), 2975 (CH), 2925 (CH), 2870 (CH), 1638 (Fermi Resonanz der 815 Oberton-Bande mit 1612 Bande), 1612 (C=C neben Sauerstoff), 1320, 1200 (=C-O-), 1138, 1120, 1080 (=C-O-), 983 ( $\delta$  CH, Vinyl), 963 ( $\delta$  CH, Vinyläther), 842, 815 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  CH, Vinyläther)<sup>28</sup>. — MS (70 eV):  $m/e = 116$  (5%, M<sup>+</sup>), 101 (3%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 73 (12%, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 72 (45%, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 59 (27%, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O=CH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 45 (100%, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>), 31 (65%, CH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>).

C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (116.2)	Ber. C 62.04 H 10.41	Gef. C 62.10 H 10.53
rel. Mol.-Masse	Ber. 116.0837	Gef. 116.0839

**Darstellung von 1b, 2b, 3b und 4b aus den zugehörigen Carbonylverbindungen und [<sup>2</sup>H<sub>2</sub>]-Methylenjodid:** Unter Argon wurden jeweils 200 g (14.8 ml) Quecksilber mit 600 mg (24.7 mg-Atom) Magnesium-Spänen unter Rühren und Erwärmen zum Amalgam umgesetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. überschichtete man mit 20 ml Diäthyläther (frisch von LiAlH<sub>4</sub> dest.) und tropfte unter Rühren in 0.5 h eine Lösung von 2.98 g (11.0 mmol) CD<sub>2</sub>I<sub>2</sub> und jeweils 10.0 mmol Carbonylverbindung (1a bzw. 2a, 3a, 4a) in 25 ml Diäthyläther zu. Nach 2 h wurde die Reaktionslösung vom quecksilberhaltigen Bodenkörper auf 50 ml eiskalte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung dekantiert. Der Bodenkörper wurde noch zweimal mit jeweils 15 ml Diäthyläther digeriert. Zu den vereinigten organischen Phasen fügte man vor dem Durchschütteln jeweils 4.0 mmol inneren Standard (für 1: n-Decan, 2: m-Xylol, 3: Benzol, 4: m-Xylol). Nach dem Durchschütteln wurde die organische Phase abgetrennt, nochmals mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, dann über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Diese Lösung wurde zur Ausbeutebestimmung direkt der GC-Analyse unterworfen. Nach der quantitativen GC-Analyse wurde das Lösungsmittel über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Aus dem Rückstand wurden die deuterierten Olefine durch PGC isoliert. Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

<sup>28</sup>) Vgl. K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, 4. Aufl., S. 152; Holden Day, San Francisco 1966; Y. Mikawa, Bull. Soc. Chim. Japan **29**, 110 (1956).

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der deuterierten Olefine **1b–4b** unterscheiden sich von denen deuteriumfreier authent. Proben nur durch das nahezu vollständige Fehlen der vinyllischen Methylen-signale im Bereich von  $\delta = 4.50\text{--}5.40$  ppm und Vereinfachung der Multiplizität der benachbarten  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Protonensignale. Deuteriumgehalte entnehme man Tab. 1.

[1,1,2- $\text{H}_2$ ]-1-Octen (**1b**): GC: Säule B)  $100^\circ\text{C}$ , 66 ml He/min. — IR (in Substanz): u. a. 2995 (=CH), 2955 (CH), 2920 (CH), 2900 (CH), 2850 (CH), 2308 (=CD<sub>2</sub>), 2218 (=CD<sub>2</sub>), 1601 (C=C), 1465, 1455, 1378, 928, 726  $\text{cm}^{-1}$ .

$\alpha$ -Methyl- $[\beta,\beta\text{-}^2\text{H}_2]$ styrol (**2b**): GC: Säule A)  $130^\circ\text{C}$ , 90 ml He/min. — IR (in Substanz): u. a. 3070 (=CH), 3050 (=CH), 3030 (=CH), 3014 (=CH), 2968 (CH), 2940 (CH), 2915 (CH), 2848 (CH), 2310 (=CD<sub>2</sub>), 2220 (=CD<sub>2</sub>), 1599 (C=C), 1590 (C=C), 1565 (C=C), 1493, 1438, 1375, 1109, 1097, 1027, 910, 864, 815, 790, 568  $\text{cm}^{-1}$ .

1- $[\text{H}_2]$ Methylen-cyclohexan (**3b**): GC: Säule A)  $80^\circ\text{C}$ , 80 ml He/min. — IR (in Substanz): u. a. 2940 (CH), 2932 (CH), 2905 (CH), 2880 (CH), 2853 (CH), 2830 (CH), 2303 (=CD<sub>2</sub>), 2210 (=CD<sub>2</sub>), 1620 (C=C), 1446, 1435, 1345, 980, 860, 715, 605  $\text{cm}^{-1}$ .

5- $[\text{H}_2]$ Methylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**4b**): GC: Säule A)  $100^\circ\text{C}$ , 60 ml He/min. — IR (in Substanz): 3130 (=CH), 3055 (=CH), 2965 (CH), 2928 (CH), 2882 (CH), 2858 (CH), 2838 (CH), 2305 (=CD<sub>2</sub>), 2212 (=CD<sub>2</sub>), 1632 (C=C), 1570, 1435, 1327, 1135, 905, 862, 847, 792, 735, 715, 700, 595, 562  $\text{cm}^{-1}$ .

6- $[\text{H}_2]$ Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (**5b**) nach der Magnesiumamalgam-Methode<sup>29</sup>): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden unter Argon 926 g (68.4 ml) Quecksilber mit 2.78 g (114 mg-Atom) Magnesium-Spänen unter Rühren und Erwärmen zum Amalgam umgesetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. überschichtete man mit 95 ml Diäthyläther (frisch von  $\text{LiAlH}_4$  dest.) und tropfte in 1.5 h eine Lösung von 14.0 g (52.0 mmol)  $\text{CD}_2\text{J}_2$  und 5.00 g (46.3 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**5a**)<sup>23</sup> in 116 ml Diäthyläther zu. Hierbei erwärmte sich die Reaktionslösung unter Trübung bis zum leichten Sieden. Nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung vom quecksilberhaltigen Bodenkörper auf 100 ml eiskalte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung dekantiert. Nach zweimaligem Digerieren des Bodenkörpers mit Diäthyläther (50 bzw. 25 ml), Vereinigung der organischen Phasen, Abtrennen der wäbr. Phase, nochmaligem Ausschütteln der wäbr. Phase mit 50 ml Diäthyläther, zweimaligem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand wurde i. Vak. bei  $20\text{--}30^\circ\text{C}$  (Bad)/10 Torr in einer Kurzweg-Apparatur destilliert. Ausb. an **5b** 2.34 g (47%). Ein IR-Spektrum des Destillationsrückstandes (0.75 g) zeigte weder Banden des Ausgangsketons **5a**, noch von  $\text{CD}_2\text{J}_2$ , aber eine intensive breite OH-Absorption bei  $3380\text{ cm}^{-1}$ .

**5b** wurde durch PGC (Säule A),  $80^\circ\text{C}$ , 80 ml He/min) von Spuren von Verunreinigungen befreit und anschließend i. Vak. transferiert.

**5b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.10\text{--}3.65$  (m, 6.03 H, aliph. H), 4.65–4.85 (0.05<sub>5</sub> ± 0.00<sub>3</sub> H, 8.8- $\text{H}_2$ ), 5.72 (enges AB-System c, 2.00 H, 2-H, 3-H). Deuteriumgehalte entnehme man Tab. 1. — IR (in Substanz): u. a. 3050 (=CH), 2935 (CH), 2910 (CH), 2842 (CH), 2305 (=CD<sub>2</sub>), 2212 (=CD<sub>2</sub>), 1641 (C=C), 1607 (C=C), 1441, 1423, 1350, 1297, 1127, 980, 929, 750, 738, 705, 695  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (70 eV):  $m/e = 108$  (12%,  $\text{M}^+$ ), 107 (20%), 93 (54%), 92 (36%), 91 (30%), 80 (26%), 79 (28%), 78 (49%), 66 (100%), 65 (12%), 41 (11%), 40 (15%), 39 (21%). (11 eV): 0.7%  $\text{D}_0$ , 7.7%  $\text{D}_1$ , 91.6%  $\text{D}_2$ .

<sup>29</sup>) D. Hasselmann, Tetrahedron Lett. 1973, 3739.