

4-Alkyl-hexamethylbenzenium-Ionen: Darstellung und Umlagerung

Siegfried Hünig* und Peter Schilling¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 6. März 1975

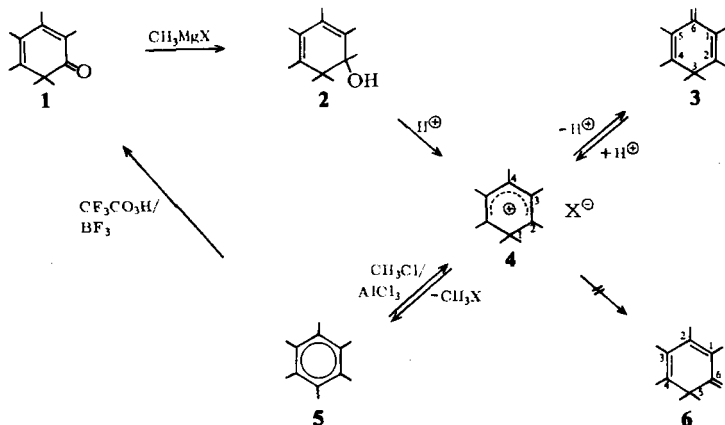
Alkyl (= R)hexamethylbenzenium-Ionen werden aus den zugehörigen Olefinen durch Protonierung erzeugt. Anstelle der 4-CH₃-Gruppe im Benzenium-Ion **4** werden die Reste R = C₂H₅ (**11a**), CH=CH₂ (**22a**), CH₂-CH₂-N(CH₃)₃[⊕] (**21 Na**), CH₂-CH₂-P(C₆H₅)₃[⊕] (**21 Pa**), CH₂-CH=CH-CH₂-N(CH₃)₃[⊕] (**29 Na**), CH₂-CH=CH-CH₂-P(C₆H₅)₃[⊕] (**29 Pa**) und -CH₂-CH=CH-CH₂- (**35a**) eingeführt. Als Vorstufen dienen vorwiegend die zugehörigen Olefine. Alle Benzenium-Ionen isomerisieren zwischen -70 bis ≈0°C unter schrittweiser 1,2-Methylverschiebung bis R und eine CH₃-Gruppe ganz (**11d**) oder vorwiegend (**21 Nd** + **21 Nb**) geminal gebunden sind. Zwischen ≈20–80°C wandert in **11d** vorwiegend die Äthylgruppe, in **21 N** ausschließlich die Methylgruppe. Alle Benzenium-Ionen mit allylischer R-Gruppe stabilisieren sich zum Aromaten durch Abstoßung der R-Gruppe; **21 N** und **21 P** hingegen unter Entmethylung zu **20 N** und **20 P**, jedoch nur unter Mithilfe von J[⊕]-Ionen. Durch Deprotonierung der verschiedenen Benzenium-Ionen sind die Triene **10**, **16**, **17 N**, **17 P**, **19 N** und **19 P** zugänglich. – Durch 1,6- bzw. 1,8-Eliminierung mittels Basen entstehen aus **12 N** bzw. **27 N** die Tetraene **25** und **26** bzw. die Pentaene **32** und **33**. – Der Substituenteneffekt auf das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Benzenium-Ionen wird diskutiert.

4-Alkyl-hexamethylbenzenium Ions: Preparations and Rearrangements

Alkyl(=R)hexamethylbenzenium Ions are obtained by protonation of the corresponding olefins. Instead of the 4-CH₃-group in the benzenium ion **4** the substituents R = C₂H₅ (**11a**), CH=CH₂ (**22a**), CH₂-CH₂-N(CH₃)₃[⊕] (**21 Na**), CH₂-CH₂-P(C₆H₅)₃[⊕] (**21 Pa**), CH₂-CH=CH-CH₂-N(CH₃)₃[⊕] (**29 Na**), CH₂-CH=CH-CH₂-P(C₆H₅)₃[⊕] (**29 Pa**), and -CH₂-CH=CH-CH₂- (**35a**) are introduced. As precursors mainly the corresponding olefins are used. All the benzenium ions isomerize between -70 and ≈0°C undergoing a stepwise 1,2-methyl shift to give exclusively (**11d**) or mainly (**21 Nd** + **21 Nb**) the isomer with R and one CH₃-group attached to the same carbon atom of the ring. In the range of ≈20–80°C in **11d** mainly the C₂H₅-group migrates, whereas in **21 N** it is the CH₃-group exclusively. All benzenium ions having allylic R-groups aromatize by cleaving off the R-group. **21 N** and **21 P** undergo demethylation supported by I[⊕] ions to form **20 N** and **20 P**. By deprotonation of the different benzenium ions the trienes **10**, **16**, **17 N**, **17 P**, **19 N**, **19 P** can be prepared. Upon reaction with bases the tetraenes **25**, **26**, and the pentaenes **32**, **33** are formed from **12 N** and **27 N** by 1,6- or 1,8-elimination reactions. The substituent effects on the different behavior of various benzenium ions are discussed.

¹⁾ Unveröffentl. Versuche Februar 1973 – November 1974.

Mit der Entdeckung des Heptamethylbenzenium-Ions (4), das glatt bei der Friedel-Crafts-Methylierung von Hexamethylbenzol (5) entsteht²⁾, ist ein alicyclisches Pentadienyl-Kation von ungewöhnlicher Stabilität bekannt geworden. Die prinzipiell mögliche Entmethylierung zu 5 tritt zurück hinter einer reversiblen Deprotonierung zum gekreuzt konjugierten Hexamethylmethylencyclohexadien 3, während das isomere Trien 6 offenbar nicht auftritt²⁾. Bereits in wäßriger Salzsäure steht 3 mit dem Ion 4 im Gleichgewicht²⁾.



Außerdem ist an 4 in Chlorsulfonsäure³⁾, Schwefelsäure⁴⁾, Trifluoressigsäure⁵⁾ und Methylbromid/Aluminiumbromid⁶⁾ eine degenerierte Umlagerung⁴⁾ unter nachgewiesener successiver 1,2-Methylverschiebung⁵⁾ beobachtet worden.

Führt man nun in 4 an Stelle einer Methylgruppe einen anderen Alkylrest ein, so resultieren prinzipiell vier isomere, über 1,2-Verschiebungen miteinander verbundene Benzenium-Ionen, die nicht mehr degeneriert sind, so daß die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten ins Spiel kommen. Damit sind diesen Ionen prinzipiell vier isomere Triene vom Typ 3 und sechs vom Typ 6 zugeordnet. Außerdem taucht die Frage auf, ob aus einem solchen Ion bei der Entalkylierung 5 oder ein Alkylpentamethylbenzol entsteht.

Als abweichende Alkylreste im Benzenium-Ion 4 wurden C_2H_5 , $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ sowie $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ untersucht, wobei die Reste grundsätzlich an Stelle der 4-Methylgruppe in das Ion 4 bzw. seine Vorstufe eingeführt wurden.

²⁾ W. von E. Doering, M. Saunders, H. G. Boyton, H. W. Earhart, E. F. Wadley, W. R. Edwards und G. Lober, *Tetrahedron* **4**, 178 (1958).

^{3a)} V. A. Koptug, V. G. Shubin und A. I. Rezvukhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1965**, 201 [*C. A.* **62**, 11656c (1965)]. — ^{3b)} V. A. Koptug, V. G. Shubin und D. V. Korchagina, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1535. — ^{3c)} V. A. Koptug, V. G. Shubin, A. I. Rezvukhin, D. V. Korchagina, V. P. Tretyakov und E. S. Rudakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **171**, 1109 (1966) [*C. A.* **66**, 75541y (1967)].

⁴⁾ M. Saunders, in *Magnetic Resonance in Biological Systems*, ed. A. Ehrenberg, B. G. Malmström und T. Vänngård, S. 90, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, Braunschweig 1967.

⁵⁾ B. G. Derendyaev, V. I. Mamatyuk und V. A. Koptug, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5.

⁶⁾ G. A. Olah, J. R. De Member, V. K. Mo, S. S. Svoboda, P. Schilling und J. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 884 (1974).

Da von diesen Gruppen sehr unterschiedliche sterische, induktive, hyperkonjugative und elektrostatische Effekte ausgehen, sollten sich die entsprechenden Benzenium-Ionen hinsichtlich ihrer Bereitschaft zur Umlagerung, zur Entalkylierung sowie zur Ausbildung isomerer Triene infolge von Deprotonierung erheblich unterscheiden.

Die Auswahl resultiert z. T. aus Syntheseproblemen beim Aufbau linearer Polyene mit **3** bzw. **4** als Endgruppen, die als Redoxsysteme untersucht werden sollten (vgl. **34**⁷⁾).

Für den Aufbau der gewünschten Monoalkylhexamethyl-Kationen vom Typ **4** bieten sich drei Wege an:

1. Friedel-Crafts-Alkylierung in Analogie zu **5** → **4**. Auf diesem Wege wurde bereits die Äthyl- (vgl. **11** und **16**) sowie die Chlormethylgruppe eingeführt⁸⁾.

2. Elektrophiler Angriff eines Carbenium-Ions an die Methylengruppe von **3**. Dieser Reaktionstyp scheint bisher nur als (vinyloge) Vilsmeier-Reaktion bekannt zu sein⁹⁾.

3. Nucleophile Alkylierung eines permethylierten Cyclohexadienons. Als Vorbild für den letzteren Weg dient die Reaktion von **1** mit Methylmagnesiumjodid. Es sei darauf hingewiesen, daß bisher nicht der tertiäre Allylalkohol **2**, sondern nur das Trien **3** isoliert wurde¹⁰⁾.

A. Monoäthylhexamethylbenzenium-Ionen und ihre Folgeprodukte

1. Synthesen

Durch Reaktion des zu **1** isomeren Dienons **7** mit Äthylmagnesiumbromid in Äther bei 0°C ließ sich durch säurefreie Aufarbeitung und schonende Tieftemperaturkristallisation der äußerst säureempfindliche Alkohol **8** gewinnen, der sich an der Luft schon in wenigen Stunden zersetzt. Die Fähigkeit dieses tertiären Alkohols zur nucleophilen Substitution wird durch die allylischen Doppelbindungen so verstärkt, daß sich **8** in Methanol schon bei tiefer Temperatur fast quantitativ in den entsprechenden Äther **9** verwandelt.

8 spaltet beim Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff glatt Wasser ab, wobei die beiden isomeren Triene **10** und **13** laut ¹H-NMR-Spektrum im Verhältnis 5 : 1 entstehen. Es ist bemerkenswert, daß hier überwiegend **10** auftritt, welches das Triensystem des unbekannteren **6** enthält.

Man darf annehmen, daß extrem rasch durch Säurekatalyse zunächst das Benzenium-Ion **11a** entsteht, welches durch Deprotonierung in die beiden isomeren Triene **10** und **13** übergeht.

Um das einheitliche Trien **13** mit dem Bindungssystem von **3** zu erhalten, ist daher ein Weg zu wählen, der das Ion **11a** als Zwischenstufe mit Sicherheit vermeidet.

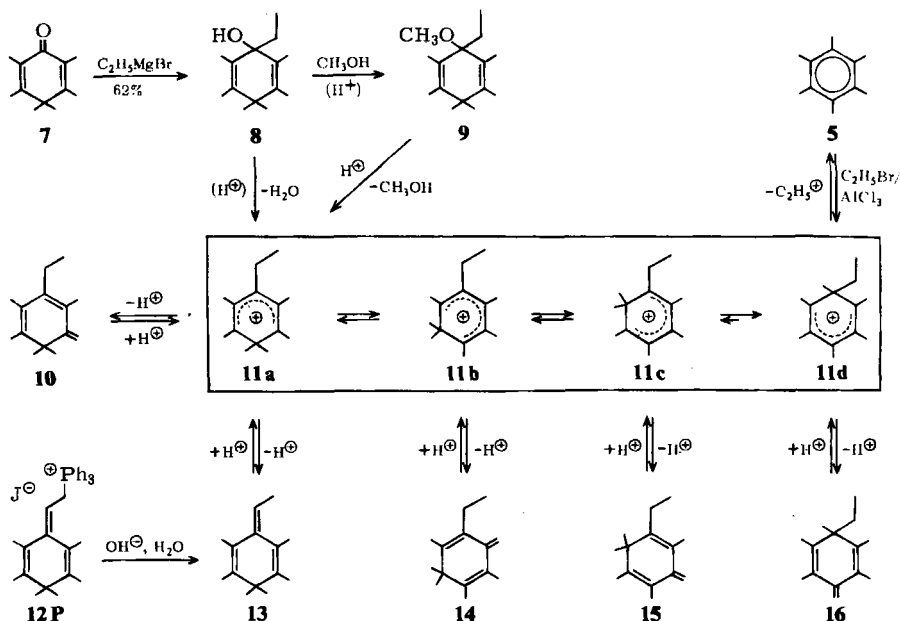
⁷⁾ S. Hünig und P. Schilling, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.

⁸⁾ V. G. Shubin, A. A. Tabatskaya, B. G. Derendyaev und V. A. Koptug, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 2417 [C. A. 70, 36998 r (1969)].

⁹⁾ Ch. Jutz, W. Müller und E. Müller, Chem. Ber. 99, 2479 (1966).

¹⁰⁾ H. Hart, P. M. Collins und A. J. Waring, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1005 (1966).

Hierfür eignet sich das Phosphonium-jodid **12P**, welches mit wäßrig-methanolischem Kaliumhydroxid das Trien **13** isomerenfrei liefert. Erwartungsgemäß wird aus **12P** der dem Benzylrest¹¹⁾ vergleichbare „Allylrest“ bevorzugt als Kohlenwasserstoff abgestoßen.



Arbeitet man nach der Reaktion des Dienons **7** mit Äthylmagnesiumbromid den Ansatz mit konz. Salzsäure auf, so enthält die saure wäßrige Lösung das Produkt. Beim Neutralisieren fällt neben etwas Hexamethylbenzol (**5**) ein weiteres isomeres Trien an, dem die Struktur **16** zukommt. Der Übergang **13** → **16** und **9** → **16** läßt sich in gleicher Weise bewirken.

Das Auftreten von Hexamethylbenzol (**5**) und des Triens **16** ist nur durch eine Folge von 1,2-Methylverschiebungen in dem primär entstehenden Ion **11a** zu erklären, da eine reversible Entmethylierung von **11** im wäßrigen Medium auszuschließen ist. Wie Tieftemperaturmessungen zeigen (s. u.), ist das Ion **11d** mit einer geminalen Methyl- und Äthylgruppe offenbar thermodynamisch am stabilsten. Dementsprechend wandelt sich das Trien **14** in Trifluoressigsäure ebenfalls in **11d** um, aus dem **16** isoliert wurde⁸⁾. **11d** sowie das Trien **16** sind identisch mit den durch Friedel-Crafts-Äthylierung von **5** erzeugten Verbindungen⁸⁾.

Diese Versuche zeigen eindeutig, daß im Kation **11a** bereits bei „normalen“ Arbeitsbedingungen die Methylgruppe wandert.

Dagegen läßt sich über die Wanderungstendenz der Äthylgruppe in **11d** nichts aussagen, weil die Umlagerung zu identischen Ionen führt. Lediglich die Tatsache, daß aus

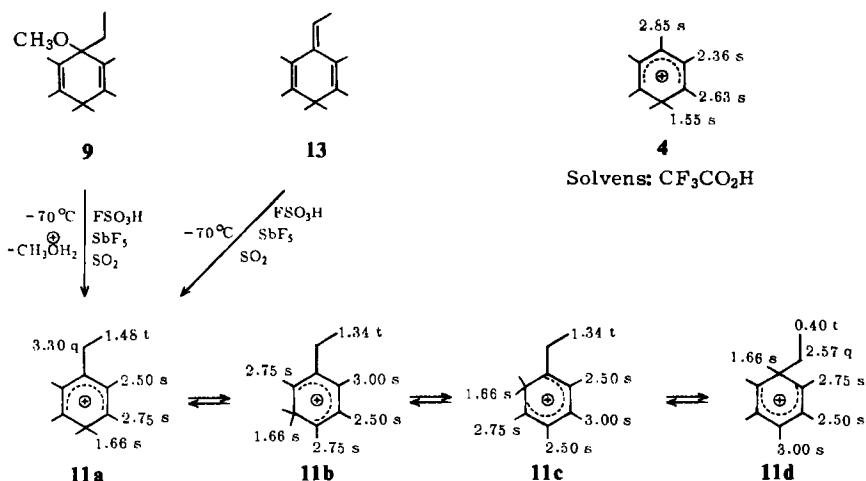
¹¹⁾ ^{11a)} S. Meisenheimer, J. Caspar, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926). — ^{11b)} C. H. Fenton und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1929**, 2342. — ^{11c)} A. W. Johnson, J. Org. Chem. **24**, 282 (1959). — ^{11d)} H. J. Bestmann und H. Häberlein, Z. Naturforsch. **17B**, 787 (1962).

11d nicht die Methyl- sondern die Äthylgruppe abgespalten wird, könnte auf eine noch größere Wanderungsgeschwindigkeit des Äthylrestes deuten. Die nur kurz beschriebene Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **11d** in Trifluoressigsäure bestätigt diese Vermutung⁸⁾. Es erschien sinnvoll, das Problem im Zusammenhang mit dem Verhalten von **11a** nochmals aufzugreifen.

2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie des Benzenium-Ions 11

a) Verhalten von 11 bei tiefen Temperaturen

Das hochsymmetrische Heptamethylbenzenium-Ion **4** liefert ein Vierlinienspektrum im Verhältnis 2:2:2:1, das sich eindeutig zuordnen läßt³⁻⁶⁾.



Löst man die bei -78°C erstarrte Lösung des Äthers **9** oder des Triens **13** in Methylchlorid durch Zugabe einer auf -78°C gekühlten Lösung von Fluorsulfonsäure/Antimonpentafluorid (1:1, v/v)¹²⁾ in Schwefeldioxid, so entsteht das Ion **11a**, dessen sp^2 -gebundene Äthylgruppe sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [$\delta = 1.48$ ppm (t, $J = 7.5$ Hz), 3.30 (q, $J = 7.5$ Hz)] eindeutig zu erkennen gibt. Die drei intensitätsgleichen Singulets der Methylgruppen sind denen des Heptamethylbenzenium-Ions **4** vergleichbar und damit der Formel **11a** entsprechend zugeordnet.

Beim Einsatz von **9** treten zusätzlich die Signale für protoniertes Methanol¹³⁾ [$\delta = 4.65$ ppm (t, $J = 3.5$ Hz); 9.58 (q, $J = 3.5$ Hz)] auf.

Wie Abb. 1. zeigt, beginnt sich beim Erwärmen auf -40°C ein neues Singulett bei $\delta = 3.00$ ppm und ein Triplett bei $\delta = 1.34$ ppm zu entwickeln. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Singulets bei $\delta = 2.50$ und 2.75 ppm ab. Diese Veränderung steht mit der Bildung der Ionen **11b** und **11c** im Einklang, die weitgehend identische Signale für die Äthylgruppe und die Methylgruppen zeigen sollten.

¹²⁾ Einen kurzen Abriss zur Darstellung von Kationen in Supersäure findet sich in: Carbokationen und elektrophile Reaktionen, *G. A. Olah*, *Angew. Chem.* **85**, 183 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 173 (1973).

¹³⁾ *G. A. Olah, J. Sommer und E. Namanworth*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3576 (1967).

Bei -30°C beginnt neben der fortschreitenden Anreicherung von **11b** und **11c** die Bildung des Ions **11d**, die bei -20°C nach etwa 30 min abgeschlossen ist. Die nun sp^3 -gebundene Äthylgruppe in **11d** weist sich durch eine wesentlich geringere chemische Verschiebung [$\delta = 0.40$ ppm (t, $J = 7.5$ Hz); 2.57 (q, $J = 7.5$ Hz (teilweise verdeckt))] aus. Die vier Singulets mit den Intensitäten $1:2:2:1$ sind den Methylprotonen an C-1, C-3, C-2 und C-4 zuzuordnen (vgl. 1. c. ⁸⁾).

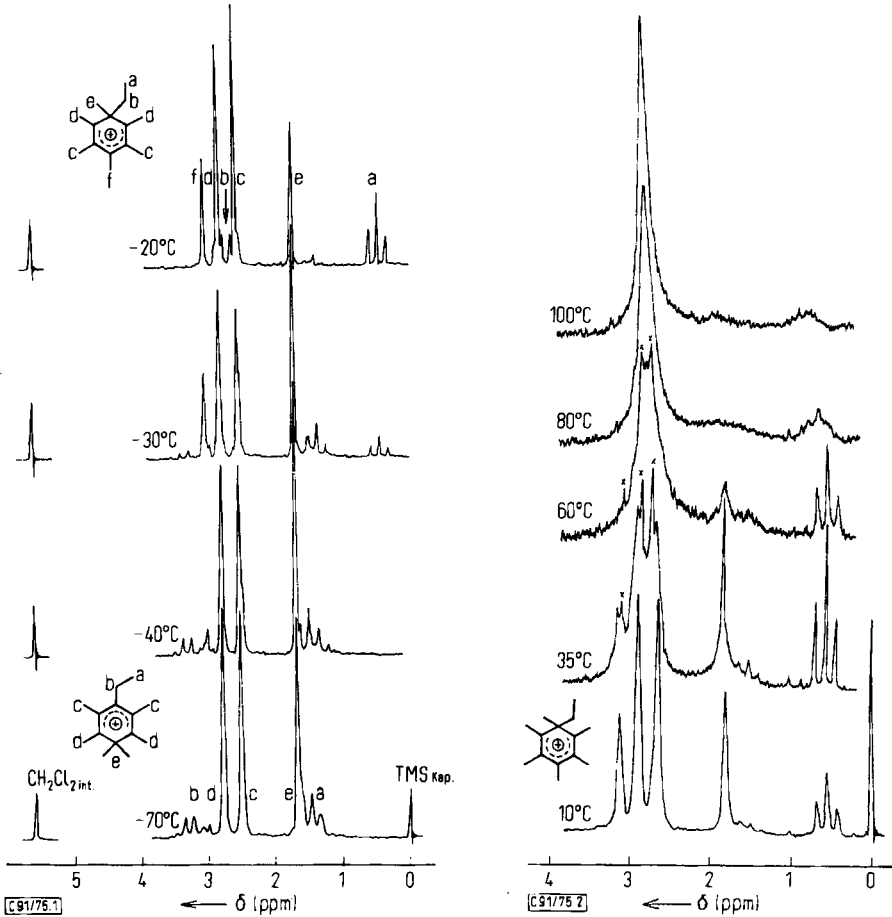


Abb. 1. Temperaturabhängige Umlagerung des Ions **11a** zu **11d** mit $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (1 : 1, v/v) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2$

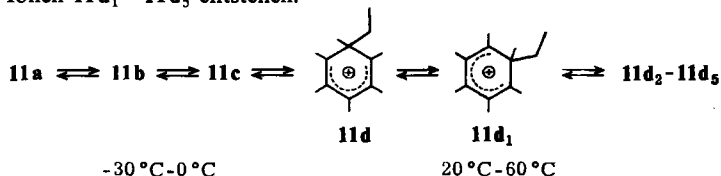
Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums des Ions **11d** in Fluorsulfonsäure ($x = \text{Quartett der } \text{CH}_2 - \text{CH}_3\text{-Protonen}$)

Kühlt man die von -70°C auf -40°C bzw. -30°C erwärmten Lösungen *rasch* auf -70°C ab, so ändern sich die Spektren nicht mehr. Bei -70°C sind also die Umlagerungen weitgehend eingefroren.

Beim *allmählichen* Abkühlen der Lösung von **11d** bis auf etwa -50°C ändert sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls nicht, ein Zeichen, daß **11d** das thermodynamisch stabilste Endprodukt der Umlagerung ist. Damit wird verständlich, daß beim Lösen von **8**, **9**, **10**, **13** oder **16** in Trifluoressigsäure/Methylenchlorid (1 : 1, v/v) bei 0°C nur **11d** nachzuweisen ist [$\delta = 0.25$ ppm (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); 1.53 (s, 3H); 2.40 (s, 6H); 2.52 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H); 2.65 (s, 6H); 2.90 (s, 3H)].

b) Verhalten von **11d** bei höheren Temperaturen

Bei der besprochenen Umlagerung ist zu berücksichtigen, daß infolge der Wanderung der Methylgruppe beim Übergang von **11a** zu **11d** die Äthylgruppe eine neue Identität gewonnen hat, die sie nur dann behält wenn **11d** umlagerungsstabil ist (unwahrscheinlich) oder die Äthylgruppe wesentlich rascher als die Methylgruppe wandert, so daß die entarteten Ionen **11d**₁ – **11d**₅ entstehen.



Zur Klärung dieser Frage wurde das Verhalten des Ions **11d**, erzeugt aus dem Trien **16** durch Lösen in Fluorsulfonsäure, im Temperaturintervall von 10 – 100°C verfolgt (Abb. 2).

Bei 10°C wandern die Alkylgruppen im Verhältnis zur NMR-Zeitskala nur sehr langsam: Das Spektrum zeigt analog **11d** in Abb. 1 vier verschiedene Signale für die Methylgruppen. Diese verbreitern sich bereits beim Erwärmen auf Raumtemperatur, das Triplet sowie das Quartett der Äthylgruppe, das von den verbreiterten Methylsignalen überdeckt ist, bleibt jedoch bis ca. 40°C scharf. Bei etwa 80°C ist die Koaleszenztemperatur erreicht und das Signal der Äthylgruppe wird ebenfalls breit.

Beim Abkühlen auf 10°C wird der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt. Der Vergleich mit Abb. 1. zeigt zweifelsfrei, daß zwischen 20 – 100°C vorwiegend die Äthylgruppe wandert. Das Triplet geringer Intensität bei $\delta = 1.55$ ppm (35°C) deutet jedoch darauf hin, daß neben der vorwiegenden Äthylgruppenverschiebung auch die Methylgruppe wandert. In Trifluoressigsäure liegen bei 20°C ähnliche Verhältnisse vor⁸⁾.

Die weiter unten besprochene Teilisomerisierung des Triens **16** zu **14** und **15** unter Methylgruppenverschiebung nach Lösen in Säure, stützt diesen Schluß.

Die Koaleszenztemperatur für das Heptamethylbenzenium-Ion **4** liegt bei etwa 70°C ^{4, 5)} ($E_a = 18.2 + 0.6$ kcal/mol, $\lg A = 13.5 \pm 0.4$ ^{3c)}). Für das Heptaäthylbenzenium-Ion findet man etwa 65°C ($E_a = 12.9 \pm 0.4$ kcal/mol, $\lg A = 11.3 \pm 0.3$ ¹⁴⁾). Erwartungsgemäß sind die Unterschiede also gering.

Neutralisiert man eine Lösung des Triens **16** in Trifluoressigsäure/Methylenchlorid (1 : 1, v/v) bei etwa 30°C mit Natriumhydrogencarbonatlösung, so resultiert ein Kohlenwasserstoffgemisch, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben wenig Hexamethylbenzol (**5**) und viel **16** etwa 20% Substanzen mit zwei geminalen Methylgruppen und einer sp^2 -gebundenen Äthylgruppe enthält. Es muß sich dabei um die aus **11b** und **11c** ent-

¹⁴⁾ D. W. Korchaqina, B. G. Derendyaev und W. G. Shubin, Zh. Org. Khim. 10, 1457 (1974).

standenen Triene **14** und **15** handeln. Löst man nämlich das Olefingemisch in konz. Salzsäure und neutralisiert nach Abkühlen auf 0°C, so resultiert wieder das einheitliche Trien **16**. Es ist also anzunehmen, daß bei dieser Temperatur die Methylgruppenwanderung weitgehend eingefroren ist. Über eine möglicherweise raschere Verschiebung der Äthylgruppe läßt sich aus diesem Versuch nichts aussagen.

B. Onium-substituierte Alkylhexamethylbenzenium-Ionen und ihre Folgeprodukte

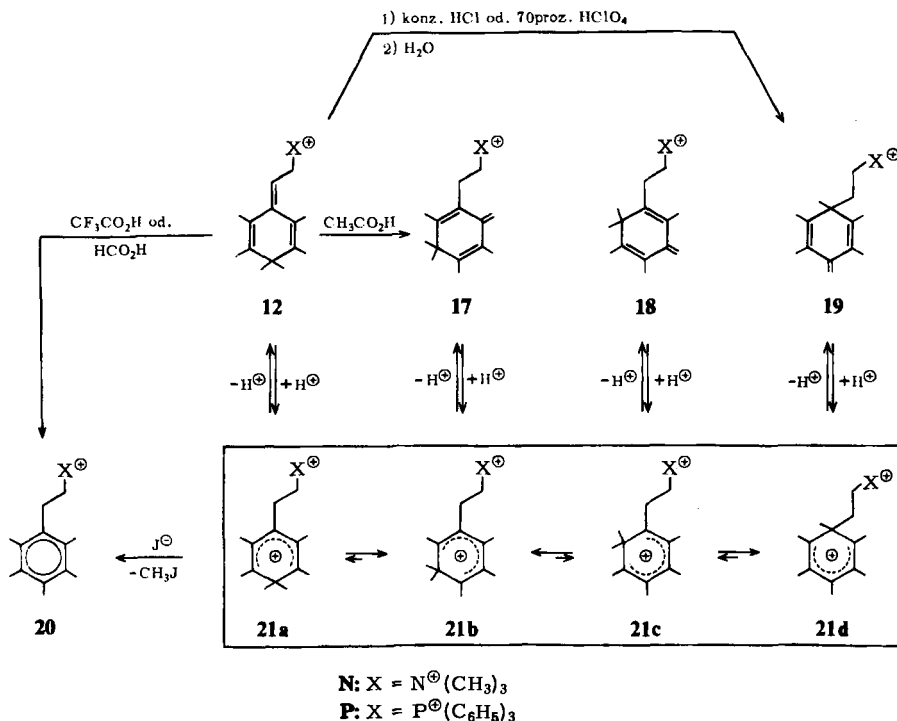
1. Benzenium-Ionen mit onium-substituierter Äthylgruppe

a) Verhalten von **12N** und **12P** gegen Säuren

Aus dem Trien **3** lassen sich leicht die Stickstoff- und Phosphorquartärsalze **12N** und **12P** aufbauen^{7,9)}, die ein noch vielseitigeres Umlagerungsmuster aufweisen.

Die Lösungen der Jodide von **12N** und **12P** in Trifluoressigsäure enthalten nicht die erwarteten Ionen **21a** oder ihre Isomerisierungsprodukte **21b–d**. Vielmehr sind laut ¹H-NMR-Spektrum die vom Äthylpentamethylbenzol abgeleiteten Quartärsalze **20N** und **20P**, die in guter Ausbeute isoliert werden können, sowie Methyljodid¹⁵⁾ entstanden.

Dieses Ergebnis ist nur zu verstehen, wenn die Triene **12** zunächst zu den Ionen **21a** protoniert werden, die möglicherweise zu **21b–d** umlagern. In der kaum nucleophilen Trifluoressigsäure greift nunmehr das nucleophile Jodid-Ion eine geminale Methylgruppe unter Entmethylierung zu **20** an. Der gleiche Effekt tritt in Ameisensäure auf.



¹⁵⁾ Identifiziert durch zugesetztes Methyljodid.

Tatsächlich unterbleibt diese Reaktion, wenn **12N** und **12P** als Tetrafluorborate oder Perchlorate eingesetzt werden.

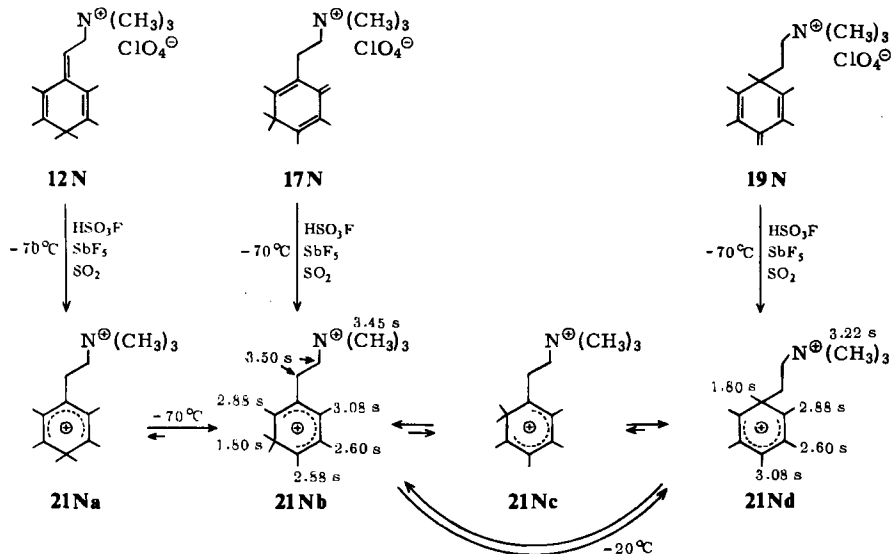
Die Lösungen von **12N** und **12P** in konz. Salzsäure oder 70proz. Perchlorsäure verhalten sich unabhängig vom Anion (J^{\ominus} , BF_4^{\ominus} , ClO_4^{\ominus}) gleich: Beim Verdünnen mit wäßriger Natriumperchloratlösung scheiden sich die Perchlorate von **19N** und **19P** in guten Ausbeuten ab. Unter diesen Bedingungen ist die Nucleophilie des Jodid-Ions so stark zurückgedrängt, daß keine Entmethylierung zu **20N** bzw. **20P** eintritt, sondern die dreifache 1,2-Methylverschiebung von **21a** → **21d** voll zur Geltung kommt. Außerdem kann die 1,2-Methylverschiebung bereits nach einem Schritt aufgehalten werden, wie die Isolierung von **17N** zeigt: Kurz nachdem sich **12N** bei Raumtemperatur in Essigsäure gelöst hat, fällt eine Mischung von **12N** und **17N** aus. Werden die zwei Salze als Suspension weitere 12 h in Essigsäure gerührt, so besteht diese schließlich nur noch aus reinem **17N**.

Für die Triene **18N** und **18P** liefern die besprochenen Versuche keine Anhaltspunkte.

b) 1H -NMR-Spektroskopie der Benzenium-Ionen **21N** und **21P**

α) Verhalten von **21N** und **21P** bei tiefen Temperaturen: Da die Isomerisierung der Triene **12N** zu **17N** und **19N** zweifellos über die Ionen **21Na**–**21Nd** verlaufen muß, wurde versucht, diese Benzenium-Ionen direkt nachzuweisen und die Temperaturabhängigkeit ihrer Umlagerung zu studieren.

Wird das Perchlorat oder Tetrafluorborat von **12N** in einer Schwefeldioxidlösung von FSO_3H/SbF_5 (1 : 1, v/v) bei $-78^\circ C$ gelöst, so ist nicht das Benzenium-Ion **21Na**, sondern das durch 1,2-Methylverschiebung entstandene Ion **21Nb** zu erkennen. Dieses entsteht gleichfalls beim Lösen von **17N** in der Supersäure.



Wird **19N** bei $-78^\circ C$ im gleichen Säuresystem gelöst, so bildet sich ausschließlich das zugehörige Ion **21Nd**. Die Strukturen von **21Nb** und **21Nd** folgen eindeutig aus der

chemischen Verschiebung und der Intensität der ^1H -NMR-Signale. Das Singulett der N-gebundenen Methylgruppen liegt für **21 Nd** bei etwas höherem Feld als bei **21 Nb**, in dem die (Trimethylammonio)äthylgruppe sp^2 -gebunden ist. Die Methylenprotonensignale sind in **21 Nd** von den Singulett überdeckt. Beim Erwärmen der Lösungen bis etwa -30°C bleiben die Ionen **21 Nb** und **21 Nd** unverändert. Erst bei -25°C beginnen sich **21 Nb** und **21 Nd** ineinander umzuwandeln, ein Prozeß, der bei -15°C abgeschlossen ist.

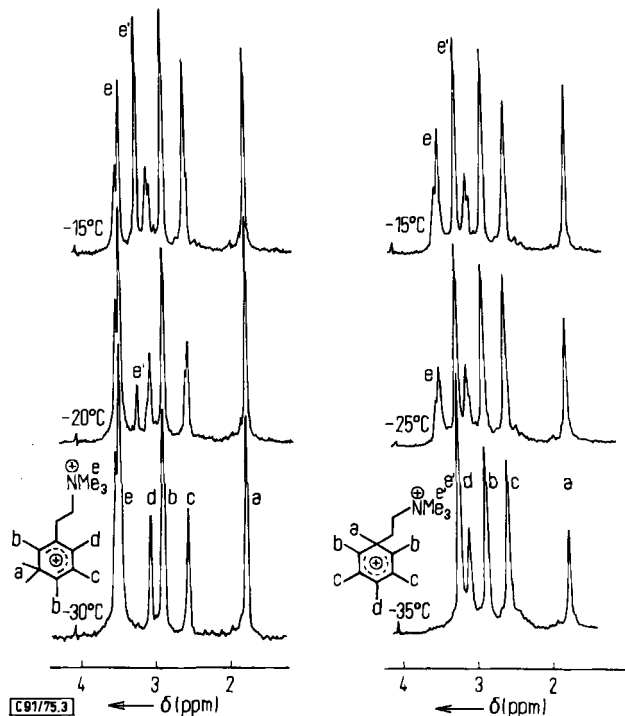


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren der Ionen **21 Nb** und **21 Nd** in $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5$ (1:1, v/v) $-\text{SO}_2$ zwischen -35 bis -15°C

Man erkennt deutlich, wie mit steigender Temperatur sich die Intensität der Signale a, b, c und d beider Edukte gegenläufig verschiebt. Außerdem tritt das neue Signal e bzw. e' auf.

Unabhängig vom Primär-Ion resultiert schließlich das gleiche Isomergemisch.

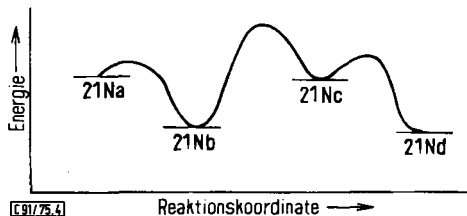


Abb. 4. Qualitives Energieschema der Benzenium-Ionen **21 Na** – **21 Nd**

Bei neuerlichem Abkühlen auf -50 bis -70°C ändern sich die Spektren nicht mehr. Es ist also anzunehmen, daß sich das thermodynamisch stabilste Gleichgewichtsgemisch eingestellt hat. Lösungen des Perchlorates oder Tetrafluoroborates von **12N** in Fluorsulfonsäure oder Trifluoressigsäure zeigen anhand der Signalintensitäten der $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Protonen und der 1-CH_3 -Protonen ein Verhältnis **21Nb** : **21Nd** = 40 : 60 an. Das Umlagerungsschema des Ions **21N**, das beträchtlich von dem des Ions **11** abweicht, läßt sich in ein qualitatives Energieschema (Abb. 4) umformen. **21Nb** ist um ≈ 0.25 kcal/mol energiereicher als **21Nd**. Da **21Na** und **21Nc** unter der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze bleiben, müssen sie mindestens um ≈ 1.7 kcal/mol energiereicher sein. **21Na** dürfte noch instabiler sein, da es selbst bei -78°C nicht nachweisbar ist. Die höchste Aktivierungsenergie ist offenbar beim Übergang **21Nb** \rightarrow **21Nc** zu überwinden. Damit wird verständlich, daß unter geeigneten präparativen Bedingungen, wie gezeigt, die Methylverschiebung bei **21Nb** aufzuhalten und das Trier **17N** (desgleichen **17P**) praktisch quantitativ zu isolieren ist.

Beim Lösen von **12P** in $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (1 : 1, v/v) bei -78°C ist im Gegensatz zu **12N** das zugehörige Ion **21Pa** zu fassen. Die ringgebundenen Methylgruppen zeigen Singulets zwischen $\delta = 1.80$ und 2.89 ppm. Erst beim Erwärmen auf -35°C beginnt die Entwicklung eines Signals bei $\delta = 3.14$ ppm, das von einer Methylgruppe an C-4 herrührt. Weitere Erwärmung auf -15°C führt zur Zersetzung des Ions. Löst man **19P** in Supersäure, so wird Ion **21Pd** gebildet, dessen Methylsignale bei $\delta = 1.70, 2.60, 2.70$ und 3.14 ppm liegen. Sie zeigen ein Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 2 : 1. Auch bei diesem Ion tritt beim Erwärmen auf -15°C Isomerisierung und Zersetzung ein.

In Trifluoressigsäure bei 30°C ist aus den Intensitäten der Signale bei $\delta = 1.70$ und 1.80 bzw. $\delta = 2.89$ und 3.14 ppm abzuschätzen, daß das Gleichgewicht weit auf der Seite von **21Pd** liegt.

Aus diesen wenigen Ergebnissen läßt sich lediglich ablesen, daß die (Triphenylphosphonio)äthylgruppe die relative Stabilität der isomeren Benzenium-Ionen weit weniger beeinflusst als die (Trimethylammonio)äthylgruppe.

β) Verhalten von **21N** bei hohen Temperaturen: Wie gezeigt, erleidet das Ion **11d** bei höherer Temperatur eine degenerierte Umlagerung unter 1,2-Äthylgruppenverschiebung. Das Verhalten des Gleichgewichtsgemisches der Ionen **21Nb** + **21Nd** im gleichen Temperaturbereich ist deshalb von Interesse.

Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, verändern sich beim Erwärmen in Fluorsulfonsäure auf 80°C die Signale der Methylgruppen drastisch. Koaleszenz der Signale ist bei $120\text{--}140^\circ\text{C}$ zu beobachten, wobei das Signal der ringgebundenen Methylgruppen bei $\delta = 2.60$ und das der N-gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 3.40$ ppm, also zwischen die Signale der sp^2 - und sp^3 -gebundenen Seitenkette, zu liegen kommen. Der Vorgang ist völlig reversibel, da beim Abkühlen auf 30°C wieder das Ausgangsspektrum entsteht. Wie gezeigt, wandert zwischen -70 bis -15°C ausschließlich die Methylgruppe unter schrittweiser 1,2-Verschiebung. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Koaleszenz der NMR-Signale bei höherer Temperatur ebenfalls nur rasche 1,2-Methylverschiebungen anzeigt. Wegen der starken Signalverbreiterung läßt sich über eine mögliche Wanderung der (Trimethylammonio)äthylgruppe nichts aussagen. Sie ist jedoch aufgrund der übrigen Befunde unwahrscheinlich.

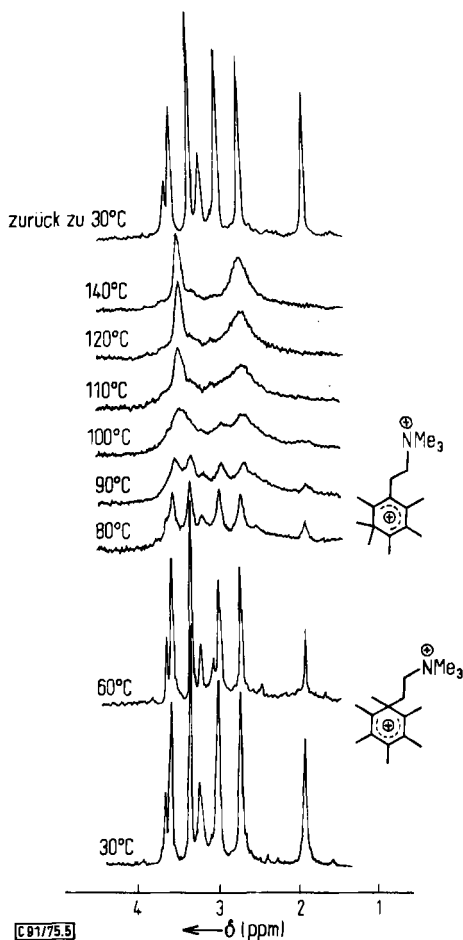


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren des Gleichgewichtsgemisches der Ionen $21\text{ Nb} + 21\text{ Nd}$ in Fluorsulfonsäure

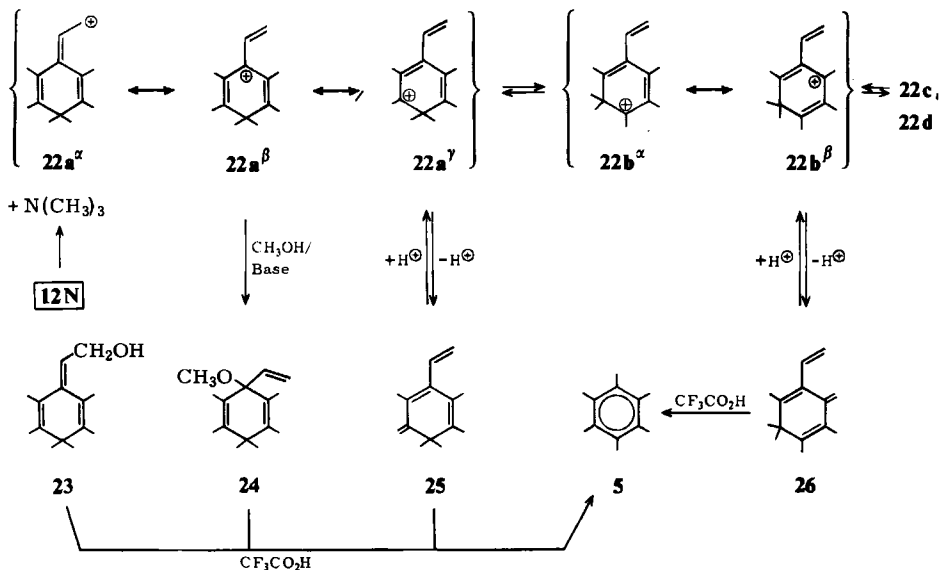
c) Reaktion von 12 N mit Basen

Das Quartärsalz 12 P entsteht aus Triphenylphosphin und 12 N unter Verdrängung von Trimethylamin⁷⁾. Versucht man auf analoge Weise aus 12 N mit Dimethylsulfid in siedendem Acetonitril das entsprechende Sulfoniumsalz darzustellen, so nimmt die Reaktion einen ganz anderen Verlauf. In fast quantitativer Ausbeute entsteht unter 1,6-Eliminierung das Tetraen 25 . Offenbar bildet sich in einer E_1 -Reaktion aus 12 N das Trisvinylcarbenium-Ion 22 a , das im Sinne von 22 a^γ ein Proton abspaltet.

Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß 12 N auch beim Erhitzen in Tetrahydrofuran, in *tert*-Butylalkohol in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat, in Acetonitril/Triäthylamin (4:1) sowie in Dimethylformamid in Gegenwart von Natrium-diäthylphosphit ohne Auftreten von Nebenprodukten in das Tetraen 25 übergeht.

Beim Erhitzen von **12N** in Methanol/Triäthylamin (1 : 1) entsteht neben ca. 60% des Tetraens **25** zu ca. 40% der allylische Äther **24**, der sich aus **12N** in quantitativer Ausbeute in siedendem Methanol in Gegenwart von Natriummethylat oder Kaliumhydroxid bildet.

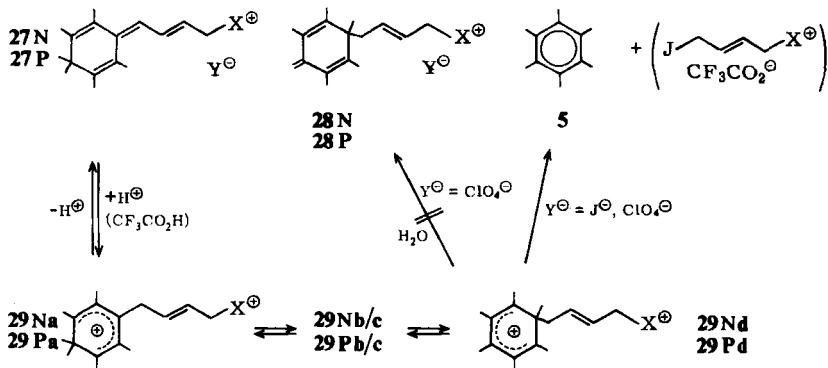
Wenn man jedoch **12N** in reinem Acetonitril erhitzt, so entsteht neben ca. 5% Hexamethylbenzol (**5**) und 40–50% Tetraen **25** zu 40–50% das isomere Tetraen **26**. Ein ähnliches Gemisch dieser drei Verbindungen bildet sich beim Erhitzen von **12N**-Jodid auf 200°C. Dagegen erhält man das Tetraen **26** praktisch quantitativ beim kurzen Erhitzen von **12N**-Perchlorat in Wasser, wobei es sich sofort nach Lösen des Salzes als Öl abscheidet.



Sowohl die Entstehung von **5** als auch von **26** beweisen, daß unter allen diesen Bedingungen im Ion **22a** die Methylgruppe rascher zu **22b** bis **22d** wandert, als **22a** abgefangen werden kann. Behandlung der Tetraene **25** und **26** sowie des Äthers **24** und des verwandten Alkohols **23**⁷⁾ mit Trifluoressigsäure in Tetrachlorkohlenstoff ergibt neben polymerem Material Hexamethylbenzol (**5**).

2. Benzenium-Ionen mit onium-substituierten Allylgruppen

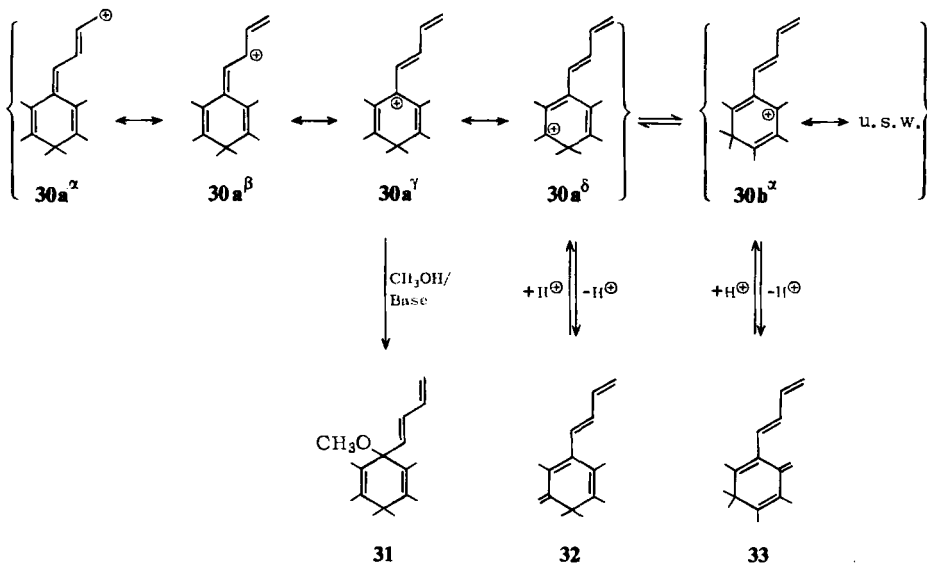
Die zu **12N** und **12P** gehörigen vinylogenen Quartärsalze **27N** und **27P** sind ebenfalls leicht zu synthetisieren⁷⁾. Beim Protonieren müssen daraus substituierte Allylgruppen entstehen. Kommt es in den Ionen **29a** zur Methylgruppenwanderung, so erwartet man aus den schließlich entstehenden Ionen **29d** nicht wie bei **21d** die Abspaltung der Methylgruppe, sondern des Allylrestes. Tatsächlich enthält die Lösung der Jodide **27N** und **27P** in Trifluoressigsäure nach kurzer Zeit nur Hexamethylbenzol (**5**). Die abgespaltene Seitenkette wurde nicht identifiziert.



Die Lösung der Perchlorate von **27N** und **27P** in Trifluoressigsäure liefert ebenfalls **5**. Im Gegensatz zu **12N** und **12P** ist also die Mitwirkung des Anions zur Abspaltung der Seitenkette nicht nötig.

In analoger Weise gibt **27N** beim Erhitzen in Acetonitril/Triäthylamin (4:1) das Pentaen **32**, das wahrscheinlich durch Deprotonierung des intermediären Ions **30a** entsteht.

In methanolischer Kalilauge bildet sich statt dessen der Äther **31**. Die Umsetzung entspricht also dem Übergang **12N** \rightarrow **24**.

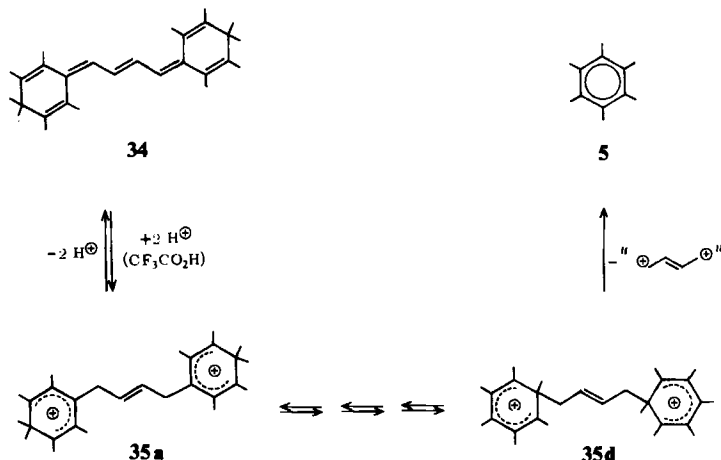


Der Versuch, durch Erhitzen von **27N** in Wasser die 1,2-Methylverschiebung im intermediären Ion **30a** bei **30b** durch rasche Deprotonierung zum Pentaen **33** aufzuhalten, gelang nur teilweise. Wegen der Unlöslichkeit von **27N** in Wasser mußten Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. In Wasser/Methanol (5:1) entsteht dabei neben **33** der Äther

31. In Wasser/Acetonitril (5 : 1) wird 33 zum Hauptprodukt, allerdings begleitet von 10–15% (laut $^1\text{H-NMR}$) des isomeren Pentaens 32. Auch hier besteht also eine Analogie im Verhalten von 12N und 27N.

C. Reaktion des Polyens 34 mit Säuren

Ein besonderer Fall liegt in dem symmetrischen Polyen 34⁷⁾ vor, dessen doppelte Protonierung zu 35a führen sollte, in dem zwei Benzenium-Ionen über eine 2-Butenylenbrücke allylisch miteinander verknüpft sind. Die zu erwartende Methylwanderung muß schließlich zu 35d führen, aus dem sich ebenfalls der Allylrest abspalten sollte, so daß Hexamethylbenzol (5) entsteht.



In der Tat zeigt eine Lösung des Polyens 34 in Tetrachlorkohlenstoff nach Zusatz von wenig Trifluoressigsäure im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Singulett von 5 als einziges Signal. Die 2-Butenylenbrücke entzieht sich vermutlich durch Polymerisation dem Nachweis. Aus einer Trifluoressigsäure/Methylenchlorid-Lösung von 34 läßt sich nach Neutralisation 5 mit 58–65% Ausbeute gewinnen.

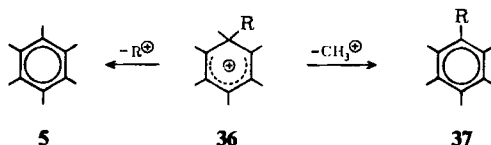
Das hier gewählte Protonierungsschema von 34 vereinfacht die Situation der Kürze halber. Eine stufenweise Protonierung dürfte wahrscheinlicher sein.

D. Diskussion der Substituenteneinflüsse

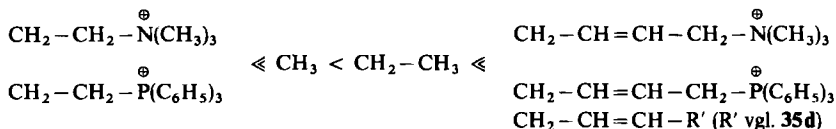
Aus den besprochenen Resultaten geht hervor, daß der Ersatz einer Methylgruppe im Heptamethylbenzenium-Ion (4) durch einen anderen Alkylrest die Eigenschaften des Ions nach verschiedenen Richtungen hin verändert.

1. Entalkylierung der Benzenium-Ionen

In allen Fällen darf man wohl davon ausgehen, daß die Entalkylierung der persubstituierten Benzenium-Ionen aus der geminalen Stellung erfolgt. Die aus 36 erhaltene Produktverteilung 5/37 liefert daher die empirische Reihe der elektrofulgen Abspaltbarkeit von R.



Sie lautet:



Mit dieser Abstufung scheint zugleich ein Wechsel im Abspaltungsmechanismus einherzugehen: Wie gezeigt, bleiben in den Ionen **20N** und **20P** die Onium-Seitenketten erhalten. Die Methylgruppen werden durch Jodid-Ionen in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion quantitativ abgespalten. Das Ergebnis ist nicht selbstverständlich. Ein Ionenpaar zwischen Jodid- und Onium-Ionen könnte durchaus zur leichteren Abspaltung der geladenen Seitenkette beitragen.

Vermutlich handelt es sich bei dem Austritt der Äthylgruppe aus dem Ion **11d** ebenfalls um eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Die im wäßrigen Medium anwesenden Nucleophile sind allerdings bessere Basen, so daß vorwiegend das Trien **16** entsteht.

Die Reste mit Allylgruppierung werden aus **29Nd**, **29Pd** und **35d** bereits in Trifluoressigsäure ohne Mitwirkung eines Anions so leicht und nahezu quantitativ abgespalten, daß trotz positiver Ladung mit $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion zu rechnen ist. Unerwartet ist der Befund, daß aus **36** mit $\text{R} = \text{Vinyl}$ ($= \mathbf{22d}$) in Trifluoressigsäure der Vinylrest kationisch abgespalten wird. Es ist anzunehmen, daß dieses Ion bei seiner Erzeugung aus **23**, **24**, **25** oder **26** an der Vinylgruppe polymerisiert, so daß die Abspaltung eines höheren Alkylrestes mit dem einer Methylgruppe konkurriert. Der Vinylrest ist daher in der obigen Reihe ausgelassen.

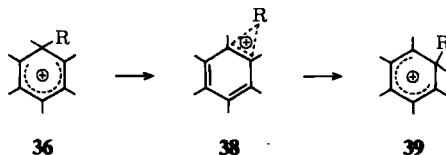
2. Deprotonierung der Benzenium-Ionen

Alle untersuchten Ionen verhalten sich gleichartig: Steht in 4-Stellung eine Methylgruppe, so führt die Deprotonierung stets zum gekreuzt konjugierten Trien vom Typ **3**. Nur wenn wie in **11a** in 4-Stellung eine Äthylgruppe steht, weicht die Deprotonierung vorwiegend auf die Methylgruppen der 2- bzw. 6-Stellung zum linearen Trien **10** aus.

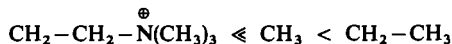
Leider ließen sich die gekreuzt konjugierten Olefine mit Onium-Seitenkette in 4-Position (**12N** und **27N**) nicht auf ihre Isomerisierbarkeit der Doppelbindungen prüfen. Im sauren Medium erleiden sie Umlagerung zu **17N** oder **19N** bzw. Spaltung zu **5**. Die Eliminierungsreaktion im basischen Medium unter Verlust der Onium-Funktion führt zwangsläufig zu den Olefinen **25** bzw. **32** mit linearem Methylcyclohexadiensystem.

3. Wanderungsgeschwindigkeit der Substituenten

Zur Konkurrenz zwischen der Methylgruppe und dem Substituenten R bei der schrittweisen 1,2-Verschiebung kann es nur kommen, wenn diese in der geminalen Position des Ions **36** stehen.



Beim Platzwechsel zu **39** wird der Übergangszustand **38** passiert, wobei der Rest R eine positive Partialladung trägt^{16,17}). Damit wird die empirische Reihe

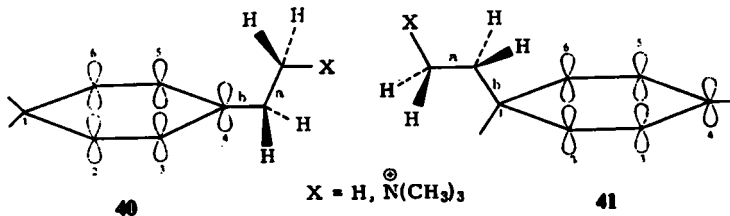


der Wanderungsgeschwindigkeiten verständlich. Die Gruppe CH_2Cl wandert noch langsamer als die Methylgruppe⁸⁾, sie dürfte vermutlich zwischen diese und die (Trimethylammonio)äthylgruppe einzuordnen sein.

4. Stabilität isomerer Benzenium-Ionen

Aus ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen am protonierten Benzol und verschiedenen σ -Komplexen, insbesondere protonierter polymethylierter Benzole^{16,17)} sowie aus SCF-Berechnungen¹⁸⁾ ergibt sich für die Verteilung der positiven Ladung im Pentadienylsystem des Benzenium-Ions folgendes Bild: Auf C-2 und C-6 sind ungefähr 25%, auf C-3 und C-5 je 10% und auf C-4 30% der positiven Ladung lokalisiert. Schließt man sterische Effekte zunächst aus, so erwartet man den Substituenten R in den Positionen C-4 > C-2, C-6 \gg C-3, C-5, falls er die positive Ladung an diesen Stellen besser stabilisiert als eine Methylgruppe (vgl. **40** mit R an C-4).

Tatsächlich ist jedoch von den jeweils vier isomeren Benzenium-Ionen dasjenige am stabilsten, welches den Rest R ganz (**11**) oder vorwiegend (**21 N**) am geminalen C-Atom trägt (**41**). Dieser scheinbare Widerspruch löst sich auf, wenn man berücksichtigt, daß das sp^3 -gebundene C-Atom des Ringes, welches an C-2 und C-6 des Pentadienylsystems haftet, mit zum Substituenten gezählt werden muß.



¹⁶⁾ ^{16a)} G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly und G. D. Mateescu, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2546 (1970). — ^{16b)} D. M. Brouwer, E. L. Mackor und C. L. MacLean in *Carbonium Ions*, ed. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Vol. II, Kapitel 20, Wiley-Interscience, New York, N. Y. 1970.

¹⁷⁾ ^{17a)} V. Koptuyg, A. Rezvukhin, E. Lipmaa und T. Pekk, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4009. — ^{17b)} G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly und G. D. Mateescu, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2034 (1972). — ^{17c)} G. A. Olah, H. C. Lin und D. A. Forsyth, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6908 (1974).

¹⁸⁾ G. A. Olah, *Accounts Chem. Res.* **4**, 240 (1971).

So läßt sich in **40** der Rest, einschließlich C-4, als quasi-1-Propyl-Kation (mit 30% positiver Ladung) betrachten, in **41**, einschließlich C-2 bzw. C-6, als quasi-1-Butyl-Kation (mit 50% positiver Ladung).

Für diese Kationen sind die durch induktive und hyperkonjugative Effekte modifizierten Stabilitäten berechnet worden. Dabei zeigte sich, daß die Hyperkonjugation stark konformationsabhängig ist und eine C–C-Bindung stärker als eine C–H-Bindung wirkt^{19, 20}. **40** und **41** sind in der jeweils stabilsten Konformation abgebildet. Zur Hyperkonjugation eignet sich in **40** die C–C-Bindung a, in **41** hingegen b.

Da, bezogen auf die Reaktionswärmen für $R-H \rightarrow R^{\oplus} + H^{\ominus}$, das 1-Butyl-Kation 2 kcal/mol stabiler ist als das 1-Propyl-Kation¹⁹, wird die größte Stabilität bei geminaler Stellung der Äthylgruppe in **11d** (\equiv **41**, X = H) verständlich.

Sterische Effekte sollten in der gleichen Richtung wirken, da die Äthylgruppe in der geminalen Stellung zweifellos mehr Rotationsfreiheitsgrade besitzt als in coplanarer Ringposition.

Dieses sterische Argument sollte für die (Trimethylammonio)äthylgruppe mindestens im gleichen Maße gelten. Sie befindet sich aber zu 40% an C-3 des Pentadienylsystems (**21Nb**), so daß andere Effekte stärker sein müssen.

Die quartäre Ammoniumgruppe verkehrt die stabilisierende Wirkung der Äthylgruppe ins Gegenteil, und zwar so stark, daß Anordnung **40** ($X = \overset{\oplus}{N}(\text{CH}_3)_3 \equiv$ **21Na**) selbst bei -78°C sofort umlagert. Sie erscheint an den Stellen, die von der Destabilisierung am wenigsten betroffen sind: An C-3 bzw. C-5 des Pentadienylsystems ($=$ **21Nb**), weil dort am wenigsten positive Ladung lokalisiert ist, außerdem in geminaler Position vom Typ **41** ($X = \overset{\oplus}{N}(\text{CH}_3)_3 \equiv$ **21Nd**), weil durch die Kettenverlängerung des Restes der störende Effekt der Oniumgruppe auf C-2 und C-6 um etwa $2/3$ ¹⁹ verringert ist, da nunmehr C–C-Bindung b hyperkonjugativ wirkt.

E. Konstitutionsbeweis der Olefine

Die bei den beschriebenen Versuchen erhaltenen Polyene lassen sich in zwei Klassen einordnen. Legt man die Cyclohexadienstruktur als gemeinsames Strukturmerkmal zugrunde, so ist **10**, **25** und **32** der Reihe der 6-Methylen-1,3-cyclohexadiene (Typ A) und **13**, **16**, **26** und **33** der Reihe der gekreuzt konjugierten 6-Methylen-1,4-cyclohexadiene zuzuordnen (Typ B).

Wie zu erwarten, zeigen die Olefine des Typs A, verglichen mit denen des Typs B, längerwellige Absorptionsmaxima mit geringerer Intensität. Die gekreuzt konjugierten Systeme absorbieren bei fast gleicher Wellenlänge wie **3** mit λ_{max} 256 nm^{2, 10}. Die längstwelligen Absorptionsmaxima des Typs A stimmen gut mit den berechneten Werten²¹, $\lambda_{\text{max}} = 319$ nm, überein.

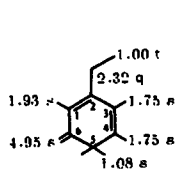
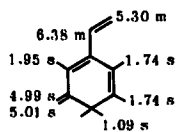
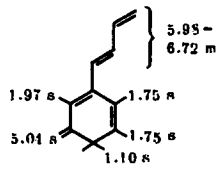
Die Unterscheidung der isomeren Triene **10**, **13** und **16** gelingt leicht aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren. Äthylgruppensignale zeigen nur **10** und **16**, wobei die der sp²-gebun-

¹⁹ L. Radom, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5935 (1972).

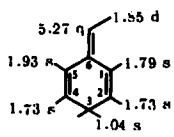
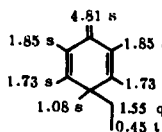
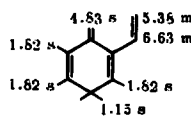
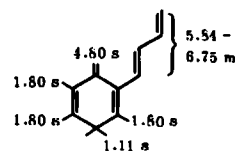
²⁰ R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre und L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6221 (1972).

²¹ Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, S. 196–204, ed. H. H. Jaffe und M. Orchin, John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1962, R. B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 72 (1942).

denen Äthylgruppe in **10** bei tieferem Feld [$\delta = 1.00$ (t) und 2.32 (q)] und die der sp^3 -gebundenen in **16** bei höherem Feld [$\delta = 0.45$ ppm (t) und 1.55 (q)] erscheint.

**10**
 $\lambda_{\max} = 312 \text{ nm (lg } \epsilon \text{ 3.84)}$
**25**
 $\lambda_{\max} = 319 \text{ (3.81)}$
**32**
 $\lambda_{\max} = 321 \text{ (3.81)}$

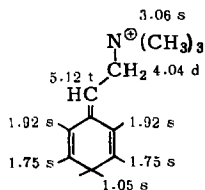
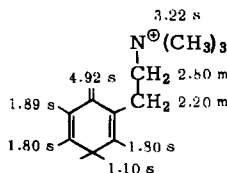
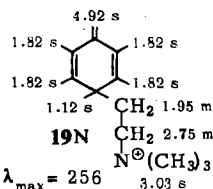
Typ A

**13**
 $\lambda_{\max} = 259 \text{ (4.28)}$
**16**
 $\lambda_{\max} = 257 \text{ (4.26)}$
**26**
 $\lambda_{\max} = 257 \text{ (4.24)}$
**33**
 $\lambda_{\max} = 257 \text{ (4.26)}$

Typ B

Die Intensitäten der Methylgruppensignale, von höherem nach tieferem Feld gehend, unterscheiden sich charakteristisch. **10** zeigt die Singulets im Verhältnis 2 : 2 : 1, während **16** drei Singulets im Verhältnis 1 : 2 : 2 gibt. Die durch $\delta = 1.85$ ppm (d) und 5.27 (q) signalisierte Äthylidengruppe fordert Struktur **13** für das dritte Isomere. Infolge der Anisotropie dieser Gruppe zeigen die Methylgruppen vier Signale im Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 : 1. Die Singulets einiger Methylgruppen sind infolge von Fernkopplungen verbreitert.

Für die Isomerenpaare **25**, **26** und **32**, **33** sind die Lage der Methylenprotonensignale und die Methylgruppensignale signifikant. Bei den gekreuzt konjugierten Systemen liegen die CH_2 -Signale bei höherem Feld bei $\delta = 4.80$ bzw. 4.83 ppm, bei den durchkonjugierten Systemen bei tieferem Feld bei $\delta = 5.00$ und 5.04 ppm. Dies ist auch bei **16** und **10** zu beobachten. Die Methylgruppen erscheinen bei **25** und **32** als 3 Singulets im Verhältnis 2 : 2 : 1, im Falle von **26** und **33** dagegen als 2 Singulets im Verhältnis 2 : 3.

**12N**
 $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm (lg } \epsilon \text{ 4.28)}$
**17N**
 $\lambda_{\max} = 254 \text{ (4.17)}$
**19N**
 $\lambda_{\max} = 256 \text{ (4.19)}$

Ebenso lassen sich die drei isomeren Ammoniumsalze **12N**, **17N** und **19N** leicht aufgrund der UV-Spektren (in Acetonitril) und insbesondere der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in $[\text{D}_6]$ DMSO) identifizieren.

Durch die Absorptionsmaxima bei 268, 254 und 256 nm wird das Vorliegen eines gekreuzt konjugierten Triensystems angezeigt. Die Methylenprotonensignale bei $\delta = 4.92$ ppm sind nur mit den Strukturen **17N** und **19N** vereinbar, während die Signale $\delta = 4.04$ ppm (d) und 5.12 (t) von der Äthylidengruppe in **12N** stammen müssen.

Das Intensitätsverhältnis der Methylenprotonensignale, von höherem nach tieferem Feld gehend, spricht mit 2:2:2 (**12N**), 2:2:1 (**17N**) und 1:4 (**19N**) ebenfalls für die angegebenen Strukturen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung dieser Untersuchung. Der Firma *Cationics Inc.*, Cleveland, USA, danken wir für die Überlassung von Magic acid® ($\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$, 1:1, v/v) und Antimonpentafluorid.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztisch. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: A-60 bzw. T-60 Gerät der Fa. Varian Assoc., TMS als interner Standard, im Falle der Säurelösungen wurde TMS in Kapillaren verwendet. — UV-Spektren: Cary-14 oder Beckman DB-GT-Gerät. — Die Elementaranalysen wurden im Institut für Anorg. und Org. Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.

1-Äthyl-2,3,4,4,5,6-hexamethyl-2,5-cyclohexadien-1-ol (**8**): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.20 g (50.0 mg-Atom) Magnesium und 6.00 g (55.1 mmol) Äthylbromid in 100 ml absol. Äther werden bei 0°C 5.00 g (28.0 mmol) 2,3,4,4,5,6-Hexamethyl-2,5-cyclohexadien-1-on^{22,23}, gelöst in 100 ml absol. Äther, unter Stickstoff und Rühren getropft. Nach 30 min wird auf wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung-Eis gegossen und die Ätherphase abgetrennt. Nach dem Trocknen (MgSO_4) wird bei Raumtemp. auf ein kleines Volumen eingengt und im Methanol- CO_2 -Bad auf -78°C abgekühlt. Die luftempfindlichen Kristalle werden schnell abgesaugt und unter Stickstoff bei -20°C gelagert. Ausb. 3.60 g (62%), Schmp. $78-80^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.40$ ppm (3, t, $J = 7$ Hz), 1.01 (3, s), 1.04 (3, s), 1.53 (2, q, $J = 7$ Hz), 1.68 (12, s), 0.95 (s, 1, OH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ (208.3) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 80.91 H 12.16

3-Äthyl-3-methoxy-1,2,4,5,6,6-hexamethyl-1,4-cyclohexadien (**9**): Die Reaktion wird wie bei **8** durchgeführt. Die äther. Phase wird bei Raumtemp. zur Trockne eingengt und der Rückstand bei $20-30^\circ\text{C}$ in Methanol gelöst. Nach Kühlen auf -78°C werden die Kristalle abgesaugt. Ausb. 3.20–4.10 g (49–63%), Schmp. $98-100^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.43$ ppm (3, t, $J = 7$ Hz), 1.01 (3, s), 1.03 (3, s), 1.50 (2, q, $J = 7$ Hz), 1.52 (6, s), 1.69 (6, s), 2.70 (3, s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222.4) Ber. C 81.01 H 11.79 Gef. C 80.82 H 11.52

2-Äthyl-1,3,4,5,5-pentamethyl-6-methylen-1,3-cyclohexadien (**10**): Die Reaktion wird wie bei **8** durchgeführt. Die Ätherphase wird jedoch bei 80°C i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand mehrmals in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und eingengt. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Ausb. 4.20–4.50 g (78–84%) hellgelbes Öl. Sdp. $52-54^\circ\text{C}/0.01$ Torr (mit etwas 13 verunreinigt).

²²⁾ H. Hart und D. W. Swatton, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1874 (1967).

²³⁾ J. Blum, Y. Pickholz und H. Hart, Synthesis **1972**, 195.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.00$ ppm (3, t, $J = 7.5$ Hz), 1.08 (6, s), 1.75 (6, s), 1.93 (3, s), 2.32 (2, q, $J = 7.5$ Hz), 4.95 (2, s). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 216 nm (sh), 312 (3.84).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.10 H 11.98

3-Äthyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-6-methylen-1,4-cyclohexadien (16), Weg a): Die Reaktion wird wie bei **8** durchgeführt. Nach dem Einengen der Ätherphase wird der Rückstand in Petroläther aufgenommen und mit konz. Salzsäure solange extrahiert, bis sich die salzsaure Phase nicht mehr gelb färbt. Zur salzsauren Lösung wird ein gleiches Volumen Eis zugefügt und mit 10proz. Natronlauge neutralisiert. Nach Filtration durch Glaswolle wird der Rückstand in Petroläther aufgenommen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen. Ausb. 3.75 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 68–69°C (aus Methanol bei –60°C) (Lit. ⁸⁾ Schmp. 68–69°C).

Weg b): Zur Lösung von 10.0 g (61.6 mmol) Hexamethylbenzol in 50 ml trockenem Methylenechlorid werden 9.31 g (70 mmol) Aluminiumchlorid und 15.0 g (137.6 mmol) Äthylbromid gegeben, und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 300 ml Petroläther zugegeben, wobei sich zwei Phasen bilden. Die untere, rotbraun gefärbte, wird abgetrennt, nochmals mit 200 ml Petroläther geschüttelt und auf Eis gegossen. Dann wird mit Petroläther extrahiert. Die Petrolätherphase wird mit konz. Salzsäure extrahiert, bis die wäßrige Phase nur noch gelb gefärbt ist. Die weitere Aufarbeitung wird wie oben durchgeführt. Ausb. 6.01 g (51%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.45$ ppm (3, t, $J = 7$ Hz), 1.08 (3, s), 1.55 (2, q, $J = 7$ Hz), 1.75 (6, s), 1.85 (6, s), 4.81 (2, s). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 257 nm (4.26).

6-Äthyliden-1,2,3,3,4,5-hexamethyl-1,4-cyclohexadien (13): 6.60 g (11.4 mmol) 1,2,3,3,4,5-Hexamethyl-6-[2-(triphenylphosphonio)äthyliden]-1,4-cyclohexadien-jodid (**12P**)⁷⁾ in 20 ml Methanol werden unter Stickstoff zu einer Lösung von 7.20 g (0.14 mol) Kaliumhydroxid in 70 ml Methanol/Wasser (6:1) getropft. Anschließend wird in viel Wasser gegossen, mit Petroläther extrahiert, mit MgSO_4 getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Ausb. 1.73 g (79%), Sdp. 48–50°C/0.01 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.04$ ppm (6, s), 1.73 (6, s), 1.79 (3, s), 1.85 (3, d, $J = 7$ Hz), 1.92 (3, s), 5.27 (1, q, $J = 7$ Hz). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 259 nm (4.28).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.23 H 11.71

Reaktion von 1,4-Bis(2,3,4,4,5,6-hexamethyl-2,5-cyclohexadien-1-yliden)-2-buten (34) mit Trifluoressigsäure

a) 0.10 g (0.27 mmol) **34**⁷⁾ werden bei 0°C in 1.5 ml Trifluoressigsäure eingetragen, wobei sich die Lösung sofort dunkelgrün färbt. Nach 1 h wird in viel Wasser gegossen, der grünliche Niederschlag abgesaugt, getrocknet und i. Vak. (120°C/16 Torr) sublimiert. Ausb. 56 mg (56%) Hexamethylbenzol, Schmp. 168–169°C (Lit. ²⁾ 166°C).

b) 0.10 g (0.27 mmol) **34**⁷⁾ werden in 2 ml Methylenechlorid gelöst und 1 ml Trifluoressigsäure bei 0°C zugegeben. Die grüne Lösung wird nach 1 h in wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und mit Methylenechlorid extrahiert. Durch Sublimation werden 50 mg (58%) Hexamethylbenzol erhalten.

Trimethyl[2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)äthyl]ammonium-trifluoracetat (20N): 0.50 g (1.30 mmol) 1,2,3,3,4,5-Hexamethyl-6-[2-(trimethylammonio)äthyliden]-1,4-cyclohexadien-jodid (**12N**)⁷⁾ werden bei Raumtemp. in 3 ml Trifluoressigsäure gelöst. Nach 1 h wird die Säure i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 10 ml Äthanol aufgenommen und nochmals i. Vak. zur Trockne eingengt. Anschließend wird in Methylenechlorid aufgenommen, filtriert und durch Zugabe von Petroläther das Salz ausgefällt. Ausb. 0.40 g (88%), Schmp. 182–183°C (aus CH_2Cl_2 /Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.40$ ppm (9, s), 2.44 (6, s), 3.48 (13, s).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}]\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2$ (347.4) Ber. C 62.23 H 8.12 N 4.03 Gef. C 61.68 H 8.10 N 3.90

Trimethyl[2-(2,3,4,5,6-pentamethylphenyl)äthyl]ammonium-perchlorat (20 N)

a) In Ameisensäure: 3.75 g (10.0 mmol) 12N^{71} werden bei Raumtemp. in 50 ml Ameisensäure gelöst und nach 10 min in Wasser gegossen. Zu der klaren Lösung wird eine wäßrige Lösung von Natriumperchlorat zugefügt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Wasser und Methanol nachgewaschen und aus *N*-Methylpyrrolidon umkristallisiert (durch Zugabe von Methanol und Äther wird die Substanz nahezu quantitativ ausgefällt). Ausb. 2.30 g (69%), Schmp. 306–308°C (aus *N*-Methylpyrrolidon).

b) In Essigsäure: 3.75 g (10.0 mmol) 12N^{71} werden in 50 ml Eisessig 2 h unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und wie oben als Perchlorat gefällt. Ausb. 1.85 g (56%).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.17$ ppm (s, 9), 2.25 (s, 6), 3.21 (s, 13).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}]\text{ClO}_4$ (333.9) Ber. Cl 10.63 N 4.20 Gef. Cl 10.60 N 4.30

[2-(2,3,4,5,6-Pentamethylphenyl)äthyl]triphenylphosphonium-trifluoroacetat (20 P): 1.00 g (1.74 mmol) 12P^{71} werden bei Raumtemp. in 3 ml Trifluoressigsäure gelöst. Nach 30 min wird die Säure i. Vak. abgezogen und der Rückstand in wenig Äther aufgenommen. Durch Abkühlen auf -60°C fällt das Salz kristallin aus. Ausb. 0.71 g (74%), Schmp. 186–189°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.35$ ppm (6, s), 2.45 (9, s), 3.25–3.51 (4, m), 7.88–8.24 (15, m).

$[\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{P}]\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2$ (550.6) Ber. C 71.98 H 6.22 Gef. C 71.30 H 6.64

1,2,3,3,4-Pentamethyl-6-methylen-5-[2-(trimethylammonio)äthyl]-1,4-cyclohexadien-jodid und -perchlorat (17 N): 3.75 g (10.0 mmol) 12N^{71} werden zu 50 ml Eisessig gegeben, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach einigen min fällt bei Raumtemp. ein Niederschlag aus. Die Suspension wird 12 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit Essigester und Äther gewaschen: 2.60 g (69%), Schmp. 195–200°C (Zers.) (aus Acetonitril/Äther). Das Perchlorat wurde in üblicher Weise⁷¹ durch Lösen des Jodids in Äthanol und Zugabe einer wäßrigen Natriumperchloratlösung hergestellt: Schmp. 145–147°C (Zers.) (aus Acetonitril/Äther).

$^1\text{H-NMR}$ des Perchlorats ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.10$ ppm (s, 6), 1.80 (s, 6), 1.89 (s, 3), 2.20 (m, 2), 2.80 (m, 2), 3.22 (s, 9), 4.92 (s, 2). – UV des Perchlorats (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 200 nm (4.13), 256 (4.19).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}]\text{J}$ (375.3) Ber. J 33.81 N 3.73 Gef. J 33.53 N 3.75

$[\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}]\text{ClO}_4$ (347.9) Ber. Cl 10.19 N 4.02 Gef. Cl 10.18 N 4.10

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-methylen-3-[2-(trimethylammonio)äthyl]-1,4-cyclohexadien-perchlorat (19 N)

Weg a): 1.88 g (5.00 mmol) 12N^{71} werden bei Raumtemp. in 25 ml konz. Salzsäure gelöst und nach 10 min in 200 ml Eiswasser gegossen. Durch Zugabe eines Überschusses an konz. wäßriger Natriumperchloratlösung scheidet sich das Perchlorat als kristalliner Niederschlag ab. Es wird abgesaugt, einmal mit wenig Äthanol und mehrmals mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.30 g (69%), Schmp. 134–136°C (aus Methanol).

Weg b): 1.88 g (5.00 mmol) 12N^{71} werden bei Raumtemp. in 20 ml 70proz. Perchlorsäure gelöst, durch eine Glasfritte filtriert und anschließend in Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit dest. Wasser und mehrmals mit Äther nachgewaschen und trockengesaugt. Ausb. 1.42 g (82%), Schmp. 133–136°C (aus Acetonitril).

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.10$ ppm (s, 3), 1.80 (s, 12), 1.82–2.10 (m, 2), 2.61–2.82 (m, 2), 2.98 (s, 9), 4.92 (s, 2). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 199 nm (3.96), 254 (4.17).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}]\text{ClO}_4$ (347.9) Ber. Cl 10.19 N 4.02 Gef. Cl 10.15 N 4.14

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-methylen-3-[2-(triphenylphosphonio)äthyl]-1,4-cyclohexadien-perchlorat (**19P**): 1.45 g (2.50 mmol) **12P**⁷⁾ werden bei Raumtemp. in 25 ml konz. Salzsäure gelöst und nach 10 min in 200 ml Eiswasser gegossen. Die weitere Aufarbeitung wird wie bei **19N** durchgeführt. Ausb. 1.20 g (87%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 110–115 °C (Zers.) (aus Methanol).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.04 ppm (s, 3), 1.55 (s, 6), 1.83 (s, 6), 1.75 (m, 2), 2.80 (m, 2), 4.97 (s, 2). [C₃₂H₃₆P]ClO₄ (551.0) Ber. C 69.75 H 6.95 Cl 6.43 Gef. C 68.57 H 7.14 Cl 6.44

Reaktion von 1,2,3,3,4,5-Pentamethyl-6-[4-(trimethylammonio)-2-butenyliden]-1,4-cyclohexadien-jodid (**27N**) mit Trifluoressigsäure: 0.50 g (1.22 mmol) des Ammoniumjodids⁷⁾ werden bei Raumtemp. in 3 ml Trifluoressigsäure gelöst, wobei sofort ein Niederschlag ausfällt. Nach 1 h erfolgt Zugabe von 100 ml Wasser. Der abfiltrierte Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 172 mg (86%) Hexamethylbenzol, Schmp. 168–169 °C (Lit.²⁾ 166 °C, Misch-Schmp.).

Reaktion von 1,2,3,3,4,5-Pentamethyl-6-[4-(triphenylphosphonio)-2-butenyliden]-1,4-cyclohexadien-jodid (**27P**) mit Trifluoressigsäure: 0.50 g (0.82 mmol) des Phosphoniumjodids⁷⁾ werden bei Raumtemp. in 3 ml Trifluoressigsäure gelöst, nach 1 h 100 ml Wasser zugegeben und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Es wird mit Methylenchlorid extrahiert, mit MgSO₄ getrocknet und zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird mit Petroläther extrahiert, und nach Abziehen des Lösungsmittels werden 108 mg (84%) Hexamethylbenzol erhalten.

Reaktionen von **27N** und **27P** mit Perchlorsäure: Jeweils 0.50 g **27N** und **27P** werden in 10 ml 70proz. Perchlorsäure bei Raumtemp. eingebracht. Nach 10 min Rühren wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Es werden 160 mg (74%) bzw. 95 mg (71%) Hexamethylbenzol erhalten.

1,3,4,5,5-Pentamethyl-6-methylen-2-vinyl-1,3-cyclohexadien (**25**)

a) Darstellung in THF: 7.50 g (20.0 mmol) **12N**⁷⁾ werden in 50 ml frisch dest. THF suspendiert und unter Stickstoff und Rühren 2 h am Rückflußkühler gekocht. Es wird abgekühlt, 100 ml Petroläther zugesetzt und der Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat wird mehrmals mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen (MgSO₄) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 2.71 g (72%)₀, Sdp. 50–54 °C/0.005 Torr.

b) Darstellung in Acetonitril/Dimethylsulfid: 3.75 g (10.0 mmol) **12N**⁷⁾ werden 2 h in 20 ml Acetonitril, dem 5 ml Dimethylsulfid beigemischt sind, unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht. Danach wird in Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Weitere Aufarbeitung unter a), 1.12 g Rohprodukt.

c) Darstellung in Acetonitril/Triäthylamin: 3.75 g (10.0 mmol) **12N**⁷⁾ werden 2 h in einem Gemisch von 20 ml Acetonitril und 5 ml Triäthylamin unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht. Danach wird in Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Weitere Aufarbeitung wie oben. 1.45 g (77%) Rohprodukt.

d) Darstellung in DMF in Gegenwart von Natrium-diäthylphosphit: 3.75 g (10.0 mmol) **12N**⁷⁾ werden zu einer Lösung von 1.50 g (0.60 mol) Natriumhydrid und 7.00 g (0.50 mol) Diäthylphosphit gegeben und 4 h unter Stickstoff auf 70 °C erwärmt. Danach wird in Wasser gegossen und wie oben aufgearbeitet. 1.32 g (70%)₀ dest. Produkt.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.09 ppm (s, 6), 1.74 (s, 6), 1.95 (s, 3), 4.99 (s, 1), 5.01 (s, 1), 4.89 (dd, 1, J₁ = 17 Hz, J₂ = 2.5 Hz), 5.30 (dd, 1, J₃ = 11.8 Hz, J₂ = 2.5 Hz), 6.38 (dd, 1, J₁ = 17 Hz, J₃ = 11.8 Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 219 nm (4.17), 319 (3.81).

C₁₄H₂₀ (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.51 H 10.47

1,2,3,3,4-Pentamethyl-6-methylen-5-vinyl-1,4-cyclohexadien (**26**): 7.50 g (21.5 mmol) **12N**-Perchlorat⁷⁾ werden in 50 ml dest. Wasser suspendiert und unter Stickstoff 30 min auf 100 °C erhitzt.

Dabei geht das Salz in Lösung und **26** scheidet sich als Öl ab. Es wird abgekühlt und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Trocknen (MgSO_4) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 2.55 g (63%), Sdp. 45–47°C/0.001 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.15$ ppm (s, 6), 1.82 (s, 9), 4.83 (s, 2), 5.02 (dd, 1, $J_1 = 17.5$ Hz, $J_2 = 3$ Hz), 5.38 (dd, 1, $J_3 = 11.5$ Hz, $J_2 = 3$ Hz), 6.63 (dd, 1, $J_1 = 17.5$ Hz, $J_3 = 11.5$ Hz). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 207 nm (3.86), 257 (4.18).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.98 H 10.95

3-Methoxy-1,2,4,5,6,6-hexamethyl-3-vinyl-1,4-cyclohexadien (24)

a) *Darstellung in Gegenwart von Natriummethoxid*: 7.50 g (20.0 mmol) **12 N**⁷⁾ werden zu einer Lösung von 2.30 g (0.10 g-Atom) Natrium in 60 ml absol. Methanol gegeben und 2 h unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht. Es wird abgekühlt, in Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Trocknen (MgSO_4) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 2.80 g (64%), Sdp. 52–55°C/0.001 Torr, Schmp. 26–27°C (aus Methanol bei –60°C).

b) *Darstellung in Gegenwart von Kaliumhydroxid*: 7.50 g (20.0 mmol) **12 N**⁷⁾ werden in einer Lösung von 5.70 g (0.10 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol 2 h unter Stickstoff am Rückflußkühler gekocht. Es wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 3.10 g (70%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.04$ ppm (s, 3), 1.06 (s, 3), 1.50 (s, 6), 1.70 (s, 6), 2.78 (s, 3), 4.80–5.80 (m, 3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.14 H 10.97

2-(1,3-Butadienyl)-1,3,4,5,5-pentamethyl-6-methylen-1,3-cyclohexadien (32): 6.00 g (14.9 mmol) **27 N**⁷⁾ werden in einer Mischung von 40 ml Acetonitril und 10 ml Triäthylamin 2 h unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Nach dem Trocknen (MgSO_4) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 2.02 g (63%), Sdp. 65–68°C/0.001 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.10$ ppm (s, 6), 1.75 (s, 6), 1.97 (s, 3), 4.92–5.30 (m, 2), 5.40 (s, 2), 5.98 bis 6.72 (m, 3). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 220 nm (4.20), 251 (sh), 258 (4.22), 267 (4.17), 321 (3.81).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 88.97 H 11.53

1-(1,3-Butadienyl)-2,3,3,4,5-pentamethyl-6-methylen-1,4-cyclohexadien (33): 3.00 g (7.45 mmol) **27 N**⁷⁾ werden in einer Mischung von 50 ml Wasser und 10 ml Acetonitril suspendiert und 1 h unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser verdünnt und mit Petroläther extrahiert. Es wird mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und i. Vak. destilliert. Ausb. 0.81 g (50%), Sdp. 66–68°C/0.001 Torr (etwas verunreinigt mit **32**).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.11$ ppm (s, 6), 1.80 (s, 9), 4.80 (s, 2), 4.90–5.28 (m, 2), 5.84–6.75 (m, 3). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 200 nm (sh), 231 (4.29), 257 (4.26).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 89.47 H 10.59

3-(1,3-Butadienyl)-3-methoxy-1,2,4,5,6,6-hexamethyl-1,4-cyclohexadien (31): 3.00 g (7.45 mmol) **27 N**⁷⁾ werden in einer Lösung von 5.70 g (0.1 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol 2 h unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen und mit Petroläther extrahiert. Es wird getrocknet (MgSO_4), das Lösungsmittel abgezogen und i. Vak. destilliert. Ausb. 0.82 g (45%), Sdp. 65–67°C/0.001 Torr, Schmp. 43–44°C (aus Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.09$ ppm (s, 6), 1.50 (s, 6), 1.72 (s, 6), 2.80 (s, 3), 4.83–5.52 (m, 3), 5.97 bis 6.58 (m, 2). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 200 nm (4.01), 234 (4.47).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$ (246.4) Ber. C 82.87 H 10.64 Gef. C 82.66 H 10.67

Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie: In 1 ml Methylchlorid werden ca. 100 mg Substanz gelöst und bei –78°C eingefroren. Dazu wird ca. 1 ml einer $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5/\text{SO}_2$ (1 : 1 : 1, v/v)-Lösung

gegeben und mit einem Glasstab gut gemischt. Anschließend wird die hellgelbe Lösung schnell in ein auf -78°C vorgekühltes NMR-Rohr gebracht und vermessen. Vor jeder Messung wird ca. 5 min gewartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Nach jeder Temperaturerhöhung um 10°C wird wieder auf -70°C gebracht, um eine etwa auftretende Reversibilität zu prüfen.

Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie: Ca. 100 mg der Substanzen werden in 1–2 ml Trifluoressigsäure oder Fluorsulfonsäure gelöst und in Temperaturintervallen von 5°C gemessen.

Reaktionen von 8, 9, 10 und 13 in Trifluoressigsäure/Methylenchlorid (1 : 1): Es werden ungefähr 300 mg der Substanz in 2 ml Trifluoressigsäure/Methylenchlorid (1 : 1) bei Raumtemp. (exotherm) gelöst und 10 min stehengelassen. Anschließend wird in wäßrige Natriumcarbonatlösung gegossen und mit Petroläther extrahiert. Die Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in etwas Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und nochmals zur Trockne eingeengt. Anschließend wird wieder in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

[91/75]
