

Ein Beitrag zum Mechanismus der licht-induzierten Isomerisierungen des 4-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en-Systems

Hans Albert Brune*, Helmuth Jobst¹⁾ und Peter Lach

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

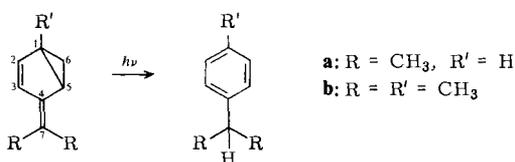
Eingegangen am 25. April 1979

Durch Verfolgung des Verbleibs von Deuterium im markierten 1,2,3,5,6-*exo*-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo-1*) und 1,2,3,5,6-*endo*-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo-1*) wurden Hinweise über die Mechanismen der reversiblen Photo-Isomerisierung *exo-1* \rightleftharpoons *endo-1* und der gleichfalls licht-induzierten Umlagerung dieser Verbindungen zum 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien (**2**) erhalten.

A Contribution to the Mechanism of Light-induced Isomerizations of the 4-Methylenebicyclo[3.1.0]hex-2-ene

Deuterium-labelling of 1,2,3,5,6-*exo*-pentamethyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*exo-1*) and 1,2,3,5,6-*endo*-pentamethyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*endo-1*) was used to get insight into the mechanisms of the reversible photo-isomerization *exo-1* \rightleftharpoons *endo-1* and of their light-induced rearrangements to 1,2,3,4,6-pentamethyl-5-methylene-1,3-cyclohexadiene (**2**).

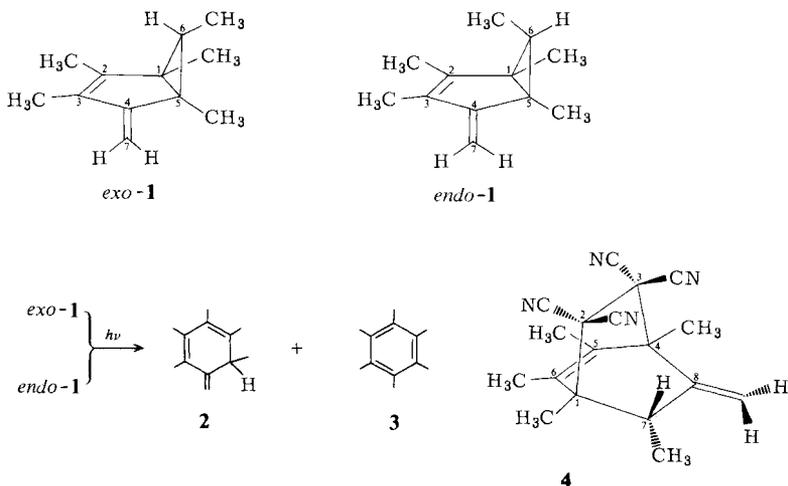
Das 4-Methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en-System („Homofulven“-System²⁾) wird nach Dreiding²⁾ zu den isomeren Alkylbenzolen photo-aromatisiert.



Dreiding deutete – mit allem kritischen Vorbehalt – eine Möglichkeit für einen durch seine Einfachheit ausgezeichneten Mechanismus dieser Photo-Aromatisierung des Homofulven-Systems an. Danach könnte das an der Spitze des Dreirings an C-6 gebundene, zum Fünfring *endo*-ständige Wasserstoff-Atom unmittelbar auf das Kohlenstoff-Atom C-7 der exocyclischen Methylene-Gruppe des in den S₁-Zustand angeregten *s-trans*-1,3-Butadien-Systems C(2)=C(3)–C(4)=(7) übertragen werden und sich das verbleibende bicyclische Fragment in einer synchronen elektro-cyclischen Reaktion zum aromatischen Sechsring stabilisieren²⁾.

Führt man diese Photo-Isomerisierung des Homofulven-Systems am 1,2,3,5,6-*exo*-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo-1*) oder am 1,2,3,5,6-*endo*-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo-1*) durch, so läßt sich neben Hexa-

methylbenzol (**3**) das 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien (**2**) nachweisen³⁾.



Durch spektralphotometrische und gaschromatographische Verfolgung der Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner⁴⁾ und durch Messung der Quantenausbeuten der photochemischen Einzelreaktionen¹⁾ ließ sich nachweisen, daß **2** Zwischenverbindung der Photo-Aromatisierung von *exo-1* bzw. *endo-1* zu **3** ist.

Der Nachweis der isolierten³⁾ Zwischenverbindung **2** zeigt an, daß der tatsächliche Verlauf der Photo-Aromatisierung für die hier untersuchten Pentamethylhomofulvene *exo-1* und *endo-1* komplizierter als der oben zur Diskussion gestellte Mechanismus ist.

Die Beobachtung, daß in den Isomeren **1** die Gruppierung C(6) $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ an der Spitze des

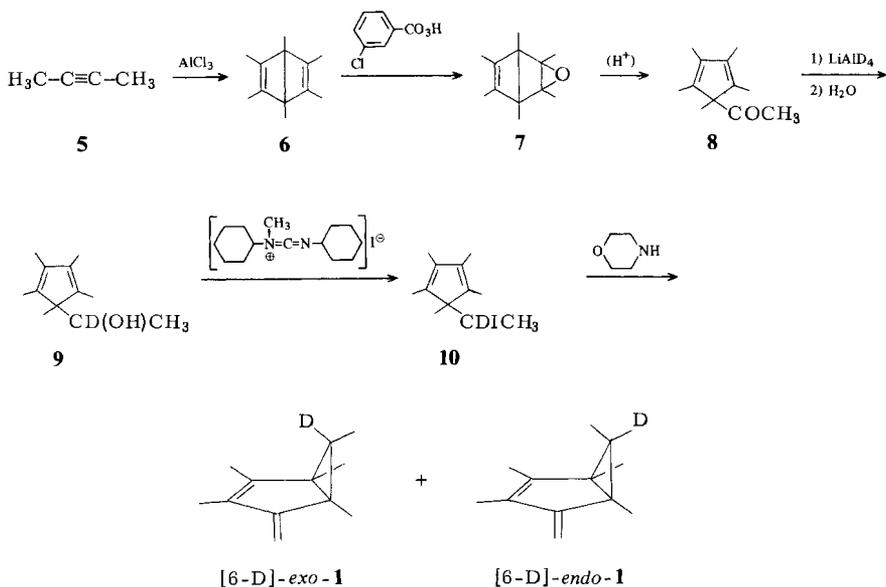
Dreirings durch ein Kohlenstoff-Atom – nämlich C-5 – von der *exo*-Methylengruppe C(4)=C(7)H₂ getrennt ist, in **2** dagegen beide Gruppierungen unmittelbar benachbart stehen, führt zu der Annahme, daß im Verlauf der Photo-Isomerisierung **1** → **2** eine Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts abläuft. Um weitere Einblicke in den Reaktionsverlauf zu erhalten, haben wir begonnen, einzelne Atome im Homofulven-System zu markieren und ihre Positionen im primären Photo-Produkt **2** zu bestimmen. In dieser Arbeit berichten wir über Synthese und photochemische Untersuchung des an der Spitze des Dreirings [C-6] durch Deuterium markierten isomeren Pentamethylhomofulven-Paares 6-Deuterio-1,2,3,5,6-*exo*-pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-*exo-1*) und 6-Deuterio-1,2,3,5,6-*endo*-pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-*endo-1*)⁵⁾.

Das primäre Photo-Produkt **2** kann zwar – unter Verwendung von Quarz-Apparaturen und unter Ausschluß von Protonen, welche die Isomerisierung von **2** nach **3** katalysieren – in Substanz isoliert werden³⁾. **2** isomerisiert jedoch in Glasgefäßen – offenbar katalysiert durch die Gefäßwandung – bereits bei Raumtemperatur zu **3**; außerdem besteht die Gefahr einer Polymerisation als Folge des Trien-Charakters. Wegen dieser kinetischen Labilität eignet sich **2** (und seine markierten Derivate) nicht

für die Durchführung zeitlich aufwendiger Konstitutions-Bestimmungen. Aus diesem Grunde wurde **2** durch [4 + 2]-Cycloaddition des cyclischen Dien-Systems mit Tetracyanethylen zum 1,4,5,6,7-Pentamethyl-8-methylenbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (**4**) abgefangen.

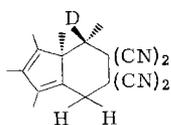
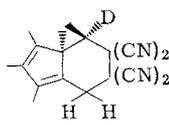
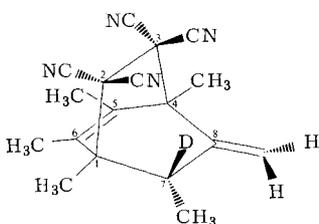
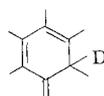
Bei dieser Reaktion entsteht – trotz der Möglichkeit der Bildung von Isomeren bezüglich der Konfiguration an C-7 – nur ein Cycloaddukt, dem wir auf Grund sterischer Argumente die *endo*-Konfiguration der Methyl-Gruppe an C-7 zuordnen⁶). Die Konstitution von **4** wurde durch das ¹H-NMR-, IR-, UV- und Massenspektrum bestimmt (s. exp. Teil).

Die an C-6 deuterierten [6-D]-*exo*-**1** und [6-D]-*endo*-**1** wurden auf folgendem Wege synthetisiert: Das durch [2 + 2]-Cycloaddition aus 2-Butin (**5**) unter Katalyse mit Aluminiumchlorid⁷ erhältliche Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexadien (**6**) („Hexamethyldewarbenzol“) wurde mit 3-Chlorperbenzoesäure in das Epoxid **7** übergeführt, das sich unter der katalytischen Wirkung der im Reaktionsgemisch vorhandenen Protonen unmittelbar zum 5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**8**) umlagerte^{8,9}). Aus **8** entstand mit Lithiumaluminiumdeuterid 5-(1-Deuterio-1-hydroxyethyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**9**), dessen Hydroxyl-Gruppe mit *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-methylcarbodiimidium-iodid¹⁰ durch Iod zum 5-(1-Deuterio-1-iodethyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (**10**) substituiert wurde. Durch 1,4-Eliminierung von Iodwasserstoff mit Morpholin wurde hieraus ein Gemisch der beiden an C-6 deuterierten *exo*- und *endo*-Pentamethylhomofulvene erhalten, das gaschromatographisch in die beiden Isomeren 6-Deuterio-1,2,3,5,6-*exo*-pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-*exo*-**1**) und 6-Deuterio-1,2,3,5,6-*endo*-pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-*endo*-**1**) aufgetrennt werden konnte.



[6-D]-*exo*-1 wurde nun in n-Hexan mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 253.7$ nm bestrahlt und der Reaktionsverlauf dünn-schichtchromatographisch und UV-spektroskopisch verfolgt. Dabei konnte im Dünnschichtchromatogramm – neben der Bildung der mono-deutერიerten Derivate von **2** und **3** – auch die Entstehung eines Isomeren [D]-*endo*-1 nachgewiesen werden. Aus einer dem Reaktionsgemisch entnommenen größeren Probe konnte dieses [D]-*endo*-1 durch präparative Schichtchromatographie isoliert werden. Durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde anschließend nachgewiesen, daß das aus [6-D]-*exo*-1 durch Photo-Isomerisierung gebildete [D]-*endo*-1 das Deuterium unverändert an C-6 trägt und damit [6-D]-*endo*-1 ist.

Nach etwa dreistündiger Belichtungszeit war die – spektral-photometrisch verfolgte – Konzentration von [D]-**2** auf etwa 30 mol-% angestiegen; das Reaktionsgemisch wurde nun mit einer Lösung von Tetracyanethylen in Acetonitril versetzt und das nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Produktgemisch durch präparative Schichtchromatographie aufgetrennt. Neben polymerem Material und einer geringen Menge eines in seiner Konstitution noch nicht vollständig identifizierten Kohlenwasserstoffs konnten das mono-deutერიerte **3** sowie die beiden durch Addition von Tetracyanethylen an [6-D]-*exo*-1 und [6-D]-*endo*-1 entstandenen isomeren 2-Deuterio-1,2-*exo*,7,8,9-pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ([2-D]-*exo*-**11**) und 2-Deuterio-1,2-*endo*,7,8,9-pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ([2-D]-*endo*-**11**) identifiziert werden, deren nicht-deutერიerte Stammverbindungen bereits von Askani und Chesik aus *exo*-1 bzw. *endo*-1 und Tetracyanethylen erhalten wurden¹¹⁾.

[2-D]-*exo*-**11**[2-D]-*endo*-**11**[7-D]-**4**[6-D]-**2**

Schließlich wurde eine weitere Verbindung isoliert, die auf Grund ihrer $^1\text{H-NMR}$ -, Massen-, IR- und UV-Spektren als das an C-7 deutერიerte Derivat von **4** ([7-D]-**4**) identifiziert wurde. [7-D]-**4** ist das Tetracyanethylen-Addukt des 6-Deuterio-1,2,3,4,6-pentamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadiens ([6-D]-**2**).

Bei der entsprechenden Untersuchung am [6-D]-*endo*-1 wurden ebenfalls [D]-**3**, [7-D]-**4** und [2-D]-*endo*-**11** isoliert. Lediglich [2-D]-*exo*-**11** konnte nicht nachgewiesen werden. Zwar wird auch *endo*-1 zu *exo*-1 photo-isomerisiert^{1,4)}; doch beträgt unter den

hier angewendeten Bedingungen die Geschwindigkeit (Quantenausbeute) der *endo* → *exo*-Isomerisierung nur etwa ein Zehntel derjenigen der *exo* → *endo*-Isomerisierung. Außerdem reagiert *exo-1* relativ schnell zu **2** weiter. Daher entzog sich bei dem hier beschriebenen Experiment das aus [6-D]-*endo-1* gebildete [6-D]-*exo-1* und ebenso das hieraus durch Tetracyanethylen-Addition gebildete [2-D]-*exo-11* wegen zu geringer Konzentration dem chemischen Nachweis.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den vorliegenden Ergebnissen können über die Mechanismen der Photo-Isomerisierungen der Pentamethylhomofulvene *exo-1* und *endo-1* folgende Teilaussagen abgeleitet werden:

Das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindungen *exo-1* und *endo-1* bei $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ wird angesichts des gemessenen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{255} = 11200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ durch einen erlaubten Übergang erzeugt und entspricht damit einer Singulett-Anregung. Bei der nach dieser Singulett-Anregung beobachteten Photo-Isomerisierung *exo-1* → *endo-1* behält C-6 seine Position als Spitze des Dreirings bei¹²⁾. Die Isomerisierung verläuft daher mit großer Wahrscheinlichkeit entweder über einen „Umklapp-Mechanismus“, bei dem im Verlauf einer disrotatorischen electrocyclicischen Reaktion ein ebener Übergangszustand mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen C-1 und C-5 durchlaufen wird und der Dreiring auf diese Weise nach unten umklappt, oder über eine Rotation, bei der sich eine Bindung zwischen C-6 und einem Kohlenstoff-Atom des Fünfrings löst, die Gruppierung $C(6) \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ um die intakt gebliebene Bindung rotiert und sich der Dreiring neu ausbildet. Andere – bei diesem ungesättigten bicyclischen System denkbare mehrstufige – Isomerisierungs-Mechanismen erscheinen auf Grund dieses Ergebnisses als unwahrscheinlich, können jedoch noch nicht vollständig sicher ausgeschlossen werden. Wir sind zur Zeit dabei, durch Mehrfach-Markierungen tiefere Einblicke in den Ablauf dieser Photo-Isomerisierung zu erhalten.

Der in *exo-1* bzw. *endo-1* an das (die Spitze des Dreirings bildende) Kohlenstoff-Atom C-6 gebundene Wasserstoff erscheint in **2** an dem Kohlenstoff-Atom C-6 des Ringes und nicht an einem außerhalb des Ringes befindlichen Kohlenstoff-Atom. Mit diesem Ergebnis wird zunächst belegt, daß der einleitende Schritt der untersuchten Photo-Isomerisierung nicht in einem Übertritt des Wasserstoffs von C-6 auf C-7 der exocyclischen Methylen-Gruppe (vgl. S. 511) besteht. Das Auftreten des Deuteriums an C-6 in [6-D]-**2** macht es wahrscheinlich, daß C-6 in **1** nach C-6 in **2** übergeht; damit ist der erste Hinweis über den Verlauf der bereits aus dem Nachweis von **2** abgeleiteten Gerüstumlagerung bei der Photo-Aromatisierung **1** → **3** gewonnen. Zur Aufstellung eines detaillierten Mechanismus bedarf es jedoch zunächst noch der Prüfung, ob die Bindung zwischen dem Deuterium und C-6 auch tatsächlich während der gesamten Reaktion erhalten bleibt. Die Untersuchung mehrfach-markierter Derivate soll diese Frage klären und weitere Hinweise über den Verlauf der Gerüstumlagerung bringen.

Den Chemischen Werken Hüls AG danken wir für eine Chemikalien-Spende, dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60A in CDCl₃ gegen Tetramethylsilan als inneren Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX 90 in CDCl₃ gegen TMS als inneren Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR 577. – UV-Spektren: Varian Techtron 635. – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Gaschromatographische Trennungen: Hupe & Busch APG 402 mit Stahlsäulen von 2 m Länge und 20 mm Durchmesser. – Photo-Reaktor: Gräntzel Reaktor 400.

Addition von Tetracyanethylen (TCNE) an 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien (2) zu 1,4,5,6,7-Pentamethyl-8-methylenbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbnitril (4): Eine Lösung von 5.00 g (30 mmol) *exo-1* in 250 ml O₂-freiem n-Hexan wurde unter Rühren und ständigem Durchleiten eines N₂-Stromes (O₂-frei) 3 h bei –15°C mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (400 W; ca. 90% der Lichtintensität werden bei 253.7 nm emittiert) bestrahlt; nach dieser Zeit hatte sich **2** auf Grund des UV-Spektrums ($\lambda_{\max} = 312$ nm; $\epsilon_{312} = 6300^{11}$) auf etwa 30 mol-% angereichert. Dann wurde die Lösung bei Raumtemp. i. Vak. auf etwa $\frac{1}{10}$ ihres Ausgangsvolumens eingengt und schließlich mit dem gleichen Volumen Acetonitril versetzt. Hierzu wurde dann unter Eiskühlung innerhalb von 2 h eine Lösung von 4.0 g TCNE in 60 ml trockenem Acetonitril zugetropft; das Reaktionsgemisch wurde dann über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Dann wurde das Lösungsmittel bei 30°C im Rotationsverdampfer abgezogen und der feste Rückstand in Benzol an Kieselgel (Merck PF₂₅₄) schichtchromatographiert. Die – unter der UV-Lampe identifizierten – Zonen wurden mit CHCl₃ eluiert, zur Trockne eingedampft und nochmals an Kieselgel in Dichlormethan chromatographiert. An Hand ihrer ¹H-NMR- und IR-Spektren wurden drei Substanzen als Hexamethylbenzol (Vergleich mit einer authentischen Probe), als das aus *exo-1* durch Addition von TCNE entstandene 1,2*exo*,7,8,9-Pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbnitril¹¹⁾ und das aus – durch Photo-Isomerisierung aus *exo-1* entstandene – *endo-1* und TCNE gebildete 1,2*endo*,7,8,9-Pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbnitril¹¹⁾ identifiziert. Schließlich wurden – nach Umkristallisation aus heißem CCl₄ – 120 mg 1,4,5,6,7-Pentamethyl-8-methylenbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbnitril (**4**) in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle vom Schmp. 131 – 132°C (Zers. unter Gasentwicklung) erhalten.

¹H-NMR: $\delta = 1.03$ (d; ³J = 7.0 Hz; 3H: 7-CH₃), 1.71 und 1.78 (s, s; 3H, 3H: 1-CH₃ und 4-CH₃), 1.95 (verbr. s; 6H: 6-CH₃ und 5-CH₃), 2.79 (qd; ³J = 7.0 Hz, ⁴J_{allyl} = 1.9 Hz; 1H: 7-H), 5.35 (d; ²J = 0.9 Hz; 1H: zu C-7 *endo*-ständiges Proton der exocyclischen Doppelbindung), 5.41 (dd; ⁴J_{allyl} = 1.9 Hz, ²J = 0.9 Hz – wegen der Breite des Signals nur aus [7-D]-**4** zu entnehmen; 1H: zu C-7 *exo*-ständiges Proton der exocyclischen Doppelbindung). – IR (KBr): $\nu(=CH_2)$ 3005; $\nu(CH_3)$ 2995, 2940; $\nu(CH)$ 2890; $\nu(CN)$ 2255; $\nu(C=CH_2)$ 1645; $\delta(CH_3)$ und $\delta(CH)$ 1460, 1445, 1395 und 1380; $\delta(=CH_2)$ 1415; $\gamma(CH_2)$ 925 cm⁻¹. – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max} = 280$ nm ($\epsilon_{280} = 10$). – MS (70 eV): $m/e = 290$ (2%), 162 (58), 147 (100), 128 (21), 119 (21), 105 (20), 91 (24), 76 (21).

C₁₈H₁₈N₄ (290.4) Ber. C 74.46 H 6.26 N 19.30 Gef. C 74.33 H 6.33 N 19.39

Synthese von 6-Deuterio-1,2,3,5,6-exo-pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-exo-1) und 6-Deuterio-1,2,3,5,6-endo-pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-endo-1): Zu einer Lösung von 35.00 g (0.22 mol) nach Schäfer⁷⁾ aus 2-Butin (**5**) synthetisiertem Hexamethyldewarbenzol (**6**) in 50 ml trockenem Toluol wurde bei 0°C unter ständigem Rühren in einer Stickstoff-Atmosphäre innerhalb von 4 h eine Lösung von 44.00 g (0.26 mol) 3-Chlorperbenzoesäure in 400 ml trockenem CHCl₃ getropft. Dann wurde noch 4 h bei 0°C, schließlich über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Abtrennung der auskristallisierten 3-Chlorperbenzoesäure wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 200 ml Pentan aufgenommen, die Pentanlösung mit verd. Natronlauge und anschließend mit Wasser

neutral gewaschen und schließlich über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Pentans wurden durch fraktionierende Destillation des Rückstandes bei $70-74^\circ\text{C}/4$ Torr $14.0\text{ g } \mathbf{8}^{\text{B}}$ erhalten.

Eine Lösung von 8.00 g (49 mmol) $\mathbf{8}$ in 50 ml wasserfreiem Diethylether wurde unter trockener N_2 -Atmosphäre im Verlaufe 1 h zu einer Suspension von 1.50 g (40 mmol) LiAlD_4 in 50 ml wasserfreiem Diethylether getropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf -15°C gehalten wurde; nach Beendigung der Zugabe wurde dann noch 3 h bei 0°C weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Eiskühlung und intensivem Rühren bis zum Aufhören der Gasentwicklung tropfenweise mit Wasser und schließlich mit $150\text{ ml } 1\text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4$ zersetzt. Nach dem Abtrennen der etherischen Phase wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Lösungen mit gesättigter wäßriger NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Es wurden $7.7\text{ g } \mathbf{9}$ als farblose, ölige Substanz erhalten, die wegen ihrer thermischen Labilität⁹⁾ ohne Reinigung weiter verarbeitet wurde.

Die Deuterium-Substitution wurde durch das ^1H -NMR-Spektrum belegt: an der Stelle des Dubletts der Methylgruppe bei $\delta = 0.86$ der nicht-deuterierten Verbindung⁹⁾ erscheint in $\mathbf{9}$ ein verbreitertes Singulett, während das Quartett des tertiären Protons verschwunden ist. Die übrigen Signale sind gegenüber der nicht-deuterierten Verbindung hinsichtlich chemischer Verschiebungen und relativer Intensitäten unverändert.

Eine Lösung von 7.20 g (40 mmol) $\mathbf{9}$ und 27.9 g (80 mmol) N,N' -Dicyclohexyl- N -methylcarbo-diimidium-iodid¹⁰⁾ in 250 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter N_2 -Atmosphäre zunächst 20 h bei 40°C gerührt, dann nach Zugabe von 14.0 g (0.16 mol) frisch über KOH destilliertem Morpholin weitere 18 h bei Raumtemp. und schließlich noch 4 h bei 60°C weitergerührt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurde von dem auskristallisierten Morpholiniumiodid und N,N' -Dicyclohexyl- N -methylharnstoff abfiltriert und das Filtrat mit jeweils dem gleichen Volumen Wasser und Pentan versetzt. Nach intensivem Schütteln wurde die Pentan-Phase abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Pentan extrahiert und die vereinigten Pentan-Lösungen nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über MgSO_4 im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Aus dem verbleibenden öligen Rückstand wurden durch Destillation an der Drehband-Kolonnen bei $51^\circ\text{C}/5$ Torr 1.9 g [6-D]-*endo*- $\mathbf{1}$ und bei $63^\circ\text{C}/5$ Torr 3.9 g [6-D]-*exo*- $\mathbf{1}$ erhalten. Beide Verbindungen wurden durch präparative Gaschromatographie bei 125°C an Apiezon gereinigt.

[6-D]-*exo*- $\mathbf{1}$: ^1H -NMR: An der Stelle des Multipletts (rel. Int. 3) bei $\delta = 0.96$ der nicht-deuterierten Verbindung *exo*- $\mathbf{1}$ erscheint in [6-D]-*exo*- $\mathbf{1}$ ein verbreitertes Singulett gleicher Intensität, während das bei $\delta = 0.65$ liegende Multiplett von *endo*-6-H in [6-D]-*exo*- $\mathbf{1}$ verschwunden ist. Alle übrigen Signale sind unverändert. – Die gleiche Aussage über den Ort der Deuterierung erhält man aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von *exo*- $\mathbf{1}$ und [6-D]-*exo*- $\mathbf{1}$. *exo*- $\mathbf{1}$: $\delta = 162.4$ und 149.0 (s, s: C-2 und C-3); 128.1 (m: C-4); 97.4 (t; $J = 156.3\text{ Hz}$: C-7); 38.3 (d; $J = 161.1\text{ Hz}$: C-6); 37.0 und 30.9 (s, s: C-1 und C-5); 12.1 , 10.0 , 9.9 , 9.8 und 7.8 (q, q, q, q, q; alle mit $J = 126\text{ Hz}$: 5 CH_3). [6-D]-*exo*- $\mathbf{1}$: $\delta = 38.3$ (t; $J = 24.4\text{ Hz}$: deuteriertes C-6); alle übrigen Signale wie in *exo*- $\mathbf{1}$. – MS (70 eV): Die Signale des Molekülions und der charakteristischen Fragmente sind gegenüber *exo*- $\mathbf{1}$ um 1 Masseneinheit erhöht: 163 (22%); 148 (100); 120 (14); 106 (9); 91 (10).

[6-D]-*endo*- $\mathbf{1}$: ^1H -NMR: Das komplexe Multiplett $\delta = 0.57-0.73$ (rel. Int. 4) von *exo*-6-H und *endo*-6- CH_3 in *endo*- $\mathbf{1}$ erscheint in [6-D]-*endo*- $\mathbf{1}$ bei $\delta = 0.66$ als verbreitertes Singulett der rel. Int. 3. – Die gleiche Aussage erhält man aus dem Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von *endo*- $\mathbf{1}$ und [6-D]-*endo*- $\mathbf{1}$. *endo*- $\mathbf{1}$: $\delta = 157.2$ und 142.4 (s, s: C-2 und C-3); 130.9 (m: C-4); 101.3 (t; $J = 156.2\text{ Hz}$: C-7); 39.3 (s: C-1 oder C-5); 37.3 (d; $J = 152.6\text{ Hz}$: C-6); 33.3 (s: C-5 oder C-1); 15.7 , 14.0 , 12.9 , 9.1 und 7.7 (q, q, q, q, q; alle mit $J = 125\text{ Hz}$: 5 CH_3). [6-D]-*endo*- $\mathbf{1}$: $\delta = 37.3$ (t; $J = 23.5\text{ Hz}$: deuteriertes C-6); alle übrigen Signale wie in *endo*- $\mathbf{1}$. – MS (70 eV): Die charakteri-

stischen Peaks sind um jeweils 1 Masseneinheit gegenüber *endo-1* erhöht: 163 (21%); 148 (100); 120 (14); 106 (9); 91 (10).

Photo-Isomerisierung von [6-D]-exo-1: 2.50 g (15 mmol) gaschromatographisch gereinigtes [6-D]-*exo-1* wurden in 300 ml reinem, O₂-freiem n-Hexan gelöst und unter N₂-Atmosphäre und intensivem Rühren bei -15 °C 2 h mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 253.7$ nm bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden aus dem Rückstand durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel; n-Hexan) 0.7 g [6-D]-*endo-1* isoliert, die nach Auflösung in 30 ml n-Hexan gaschromatographisch gereinigt wurden (Stationäre Phase Apiezon M, zu 20 Gew.-% auf Chromosorb P, 60–80 mesh; mobile Phase: 300 ml/min nachgereinigter Stickstoff; Säulenvor-druck: 1.2 at; Aufgabe: jeweils 0.2 ml der Hexan-Lösung; Säulentemp. 125 °C, isotherm).

Die isolierte Verbindung wurde durch Vergleich des ¹H-NMR-, IR- und UV-Spektrums mit den Spektren einer authentischen Probe als [6-D]-*endo-1* identifiziert.

5.00 g (30 mmol) [6-D]-*exo-1* in 250 ml O₂-freiem n-Hexan wurden analog zu *exo-1* bestrahlt und anschließend mit TCNE versetzt (s. S. 516). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die Zone mit dem größten R_F-Wert bestand aus [D]Hexamethylbenzol.

Zwei weitere Zonen ergaben – nach nochmaliger schichtchromatographischer Reinigung in Benzol an Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus heißem CCl₄ – zwei kristalline Substanzen vom Schmp. 126–127 °C (0.10 g) bzw. 188–189 °C (0.11 g). Sie sind die TCNE-Addukte von [6-D]-*exo-1* bzw. [6-D]-*endo-1*: [2-D]-*exo-11* und [2-D]-*endo-11*. Sie wurden durch Vergleich ihrer IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren mit denjenigen von 1,2*exo*,7,8,9-Pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril¹¹⁾ (*exo-11*) und 1,2*endo*,7,8,9-Pentamethylbicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril¹¹⁾ (*endo-11*) identifiziert. – Im ¹H-NMR-Spektrum von [2-D]-*exo-11* wird das in *exo-11*¹¹⁾ bei $\delta = 1.80$ erscheinende Multipllett der rel. Int. 4 zu einem Singulett der rel. Int. 3 vereinfacht, während das Multipllett bei $\delta = 1.62$ (Int. 3) zum Singulett (Int. 3) in [2-D]-*exo-11* verschärft wird. Im Spektrum von [2-D]-*endo-11* fehlt das Quartett (Int. 1) bei $\delta = 2.76$ in *endo-11*¹¹⁾, während das Dublett bei $\delta = 0.92$ (Int. 3) zum Singulett verschärft wird.

Die vierte Zone ergab nach nochmaliger schichtchromatographischer Reinigung in CH₂Cl₂ an Kieselgel und Umkristallisation aus heißem CCl₄ 150 mg farblose nadelförmige Kristalle vom Schmp. 131–132 °C (Gasentwicklung). Die Verbindung wurde durch Spektren-Vergleich mit den ¹H-NMR-, IR- und Massen-Spektren von **4** als [7-D]-**4** identifiziert.

¹H-NMR: $\delta = 5.38$ (d; ²J = 0.9 Hz; 1 H) und 5.31 (d; ²J = 0.9 Hz; 1 H) = CH₂; 1.91 (s; 6H: 5-CH₃ und 6-CH₃); 1.76 (s; 3 H) und 1.69 (s; 3 H): 1-CH₃ und 4-CH₃; 1.01 (verbr. s; 3 H: 7-CH₃); das Quartett von 7-H bei $\delta = 2.79$ in **4** fehlt in [7-D]-**4**, außerdem wird die allylische Kopplung mit ⁴J = 1.9 Hz nicht mehr beobachtet. – IR: $\nu(=CH_2)$ 3005; $\nu(CH_3)$ 2995, 2940; $\nu(C\equiv N)$ 2255; $\nu(C-D)$ 2120; $\nu(C=CH_2)$ 1645; $\delta(CH_3)$ 1460 und 1445; $\delta(=CH_2)$ 1415; $\delta(CH_3)$ 1395 und 1380; $\gamma(=CH_2)$ 925 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 291 (2%); 163 (57); 148 (100); 128 (21); 120 (20); 106 (19); 92 (25); 77 (20).

C₁₈H₁₇DN₄ (291.4) Ber. C 74.20 H 5.88 N 19.23 Gef. C 74.26 H 6.25 N 19.28

Schließlich wurden aus einer fünften Zone mit dem geringsten R_F-Wert 80 mg einer farblosen kristallinen Substanz vom Zers.-P. 165–167 °C erhalten, deren Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte.

Photo-Isomerisierung von [6-D]-endo-1: 5.00 g (30 mmol) gaschromatographisch gereinigtes [6-D]-*endo-1* wurden in 250 ml reinem, O₂-freiem n-Hexan gelöst und unter N₂-Atmosphäre und intensivem Rühren bei -15 °C 3 h mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 253.7$ nm bestrahlt und anschließend analog zur Photo-Isomerisierung von [6-D]-*exo-1* aufgearbeitet.

Es wurden die gleichen Verbindungen [D]Hexamethylbenzol, [2-D]-*endo*-**11** und [7-D]-**4** wie bei der Photo-Isomerisierung von [6-D]-*exo*-**1** isoliert mit Ausnahme von [2-D]-*exo*-**11**, das sich infolge zu geringer Konzentration im photo-stationären Gleichgewicht dem chemischen Nachweis entzog.

Literatur

- 1) Teile der Dissertation *H. Jobst*, Univ. Ulm 1978.
- 2) *M. Rey, U. A. Huber* und *A. S. Dreiding*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3582.
- 3) *H. Hüther* und *H. A. Brune*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **23**, 1612 (1968).
- 4) *H. Jobst* und *H. A. Brune*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1133 (1979).
- 5) Die Angaben „*exo*-“ „*endo*-“ beziehen sich auch bei den deuterierten Verbindungen – wie bei den Stamm-Verbindungen *exo*-**1** und *endo*-**1** – unverändert auf die Stellung der Methyl-Gruppe an C-6 bezüglich des Fünfrings.
- 6) Die Konfigurations-Bezeichnung „*endo*“ bezieht sich auf die Stellung der Methyl-Gruppe an C-7 zur Doppelbindung des Bicyclo[2.2.2]octen-Systems.
- 7) *W. Schäfer*, *Angew. Chem.* **78**, 716, und zwar 718 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 669 (1966); *W. Schäfer* und *H. Hellmann*, *Angew. Chem.* **79**, 566 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 518 (1967).
- 8) *L. A. Paquette* und *G. R. Krow*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2139.
- 9) *H. N. Junker, W. Schäfer* und *H. Niedenbrück*, *Chem. Ber.* **100**, 2508 (1967).
- 10) *R. Scheffold* und *E. Saladin*, *Angew. Chem.* **84**, 158 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 229 (1972).
- 11) *R. Askani* und *I. P. Chesik*, *Chem. Ber.* **106**, 8 (1973).
- 12) Durch diese Aussage wird lediglich festgestellt, daß die beschriebene Photo-Isomerisierung durch die Singulett-Anregung ausgelöst wird; ob sie dann auch tatsächlich aus dem S₁-Zustand oder aus dem sich hieraus durch Intersystem-Crossing möglicherweise einstellenden T₁-Zustand einsetzt, kann aus den hier durchgeführten Experimenten nicht entschieden werden (vgl. dazu Lit.⁴⁾).

[144/79]