

Gekreuzt-konjugierte Polyene, I

Synthese von 4,4,4',4'-Tetramethyl[bi-2,5-cyclohexadien-1-yliden] und einiger Derivate

Johann Janssen und Wolfgang Lüttke*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. August 1981

Die Synthese der Titelverbindung **2** und ihrer Derivate **3**, **4**, **8** durch reduktive Kupplung der entsprechenden Ketone nach *McMurry* wird beschrieben. Während die Verknüpfung der Ketone i. allg. an den Carbonyl-C-Atomen erfolgt, führt sie beim α -Methylenketon **14** zu einer β -Verknüpfung unter Bildung des 1,6-Diketons **18**. Intracyclische Kupplung von **18** liefert den symmetrischen Tricyclus **19**.

Cross-conjugated Polyenes, I

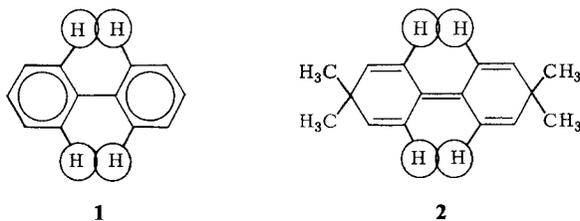
Synthesis of 4,4,4',4'-Tetramethyl[bi-2,5-cyclohexadien-1-ylidene] and Some Derivatives

The synthesis of the title compound **2** and of its derivatives **3**, **4**, **8** by reductive coupling of the corresponding ketones according to *McMurry* is described. The combination of the ketones usually takes place at the carbonyl C-atoms; with the α -methylene ketone **14** coupling in the β -position yielding the 1,6-diketone **18** is observed. Intracyclic coupling of **18** affords the symmetric tricyclic compound **19**.

Die stereochemische Gestalt von Molekülen des Typs R – R', bei denen zwei π -Systeme R und R' durch eine Einfachbindung miteinander verknüpft sind, kommt in vielen Fällen durch einen Kompromiß zwischen zwei entgegengesetzt wirkenden Kräften zustande: So zielt beim Biphenyl (**1**) das Bestreben nach einer möglichst vollständigen Konjugation auf eine coplanare Anordnung der beiden Benzolringe; dieser Tendenz wirken die abstoßenden van der Waals-Wechselwirkungen der 2,6- mit den 2',6'-ständigen Wasserstoffatomen entgegen. Insgesamt resultiert eine verdrehte Gleichgewichtskonformation, die in der Gasphase einen Torsionswinkel von $42 - 45^\circ$ ^{1,2)}, in der Lösung eine Torsion von ca. $20 - 30^\circ$ ³⁻⁶⁾ aufweist. Lediglich im Kristallgitter sind die Benzolringe durch die zusätzliche Wirkung der Gitterkräfte coplanar angeordnet⁷⁻¹⁰⁾.

Nach der Klärung der Geometrie des Moleküls im Grundzustand (S_0) hat auch die Stereochemie des Biphenyls im 1. angeregten (S_1) Zustand Interesse gefunden¹¹⁻¹⁵⁾. In diesem Zustand, zu dessen Beschreibung die Grenzstruktur **1a** wesentlich beitragen dürfte, ist nach unseren HMO- und PPP-Rechnungen eine verstärkte Konjugation zwischen den Ringen, damit eine Minderung der Torsionsfähigkeit und eine Verkürzung der Zentralbindung zu erwarten. Dies sollte zu einer Verschärfung der Konkurrenz zwischen der planarisierenden Wirkung der Konjugation und der tordierenden Wirkung der H...H-Abstoßung führen. Damit stellt sich die Frage, wie das Molekül im S_1 -Zustand auf diese Einflüsse sterisch reagiert. Die bisherigen theoretischen¹¹⁻¹³⁾ und

experimentellen^{14,15} Arbeiten hierzu hatten ihre Befunde im Sinne einer coplanaren Struktur des Biphenyls im 1. Anregungszustand gedeutet.



Dieser Sachverhalt sollte sich theoretisch und experimentell untersuchen lassen, wenn sich eine strukturell vergleichbare, hinreichend stabile Modells substanz findet. Hierfür geeignet erschien uns das 4,4,4',4'-Tetramethyl[bi-2,5-cyclohexadien-1-yliden] (**2**), weil sein π -Elektronensystem aus fünf gekreuzt angeordneten Doppelbindungen nach HMO-Rechnungen (Abb. 1) im Grundzustand eine π -Bindungsordnung analog derjenigen des Biphenyls in dessen 1. Anregungszustand aufweisen sollte. Umgekehrt sagt die HMO-Rechnung für den 1. Anregungszustand des Pentaens **2** eine wesentliche Abschwächung der Zentralbindung und eine erhöhte π -Delokalisierung innerhalb der Ringe voraus, vergleichbar der des Biphenyls im Grundzustand.

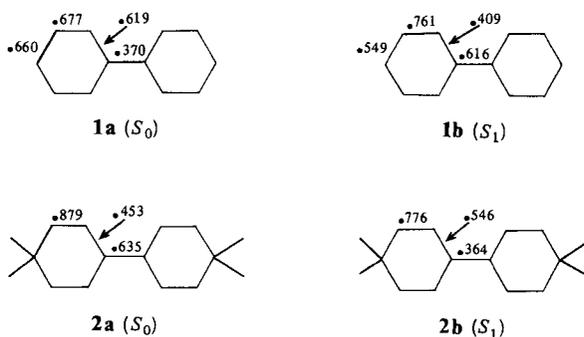
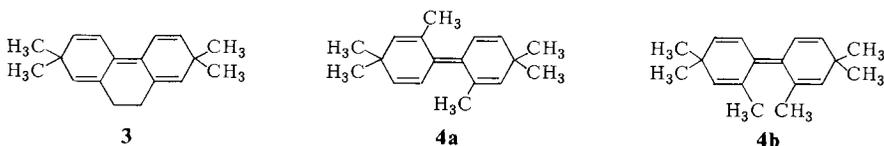


Abb. 1. HMO-Bindungsordnungen von Biphenyl (**1**) und vom Pentaen **2** im Grundzustand (S_0) und im 1. angeregten Zustand (S_1)

Wir setzten uns daher das Ziel, das bis dahin noch nicht bekannte Pentaen **2** darzustellen, um dann durch quantenchemische Rechnungen¹⁶, durch Elektronenbeugungsmessungen¹⁷, durch eine Kristallstrukturbestimmung^{18,19} sowie durch IR-, Raman-, UV-Absorptions- und Fluoreszenz-Messungen²⁰ seine Molekülgeometrie und seine Bindungseigenschaften – stets im Vergleich mit Biphenyl – zu klären.

Da die Konformation des Biphenyls (**1**) durch Alkylgruppen in 2,2'-Stellung sowie durch eine 2,2'-Ethylengruppe wie im Dihydrophenanthren wesentlich beeinflusst wird^{21,22}, war auch die Synthese und die Untersuchung der Struktur analoger Derivate des Pentaens (**3**, **4a**, **4b**) von Interesse.

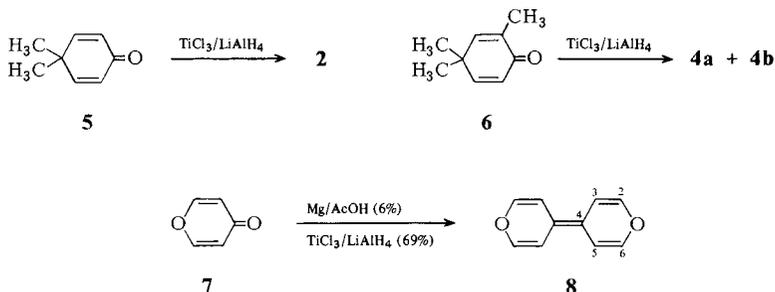


Synthese der Pentaene 2, 3, 4 und 8

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung^{23–26)} von Molekülen, bei denen zwei Ringe über eine zentrale Doppelbindung verknüpft sind, liefern das gewünschte Produkt in vielen Fällen nur in geringer Ausbeute oder erfordern mehrere Stufen. Einen besonders guten Zugang zu dieser Substanzklasse haben neuerdings *McMurry* et al.²⁷⁾ durch die reduktive Kupplung von aromatischen Ketonen und Aldehyden mit $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ eröffnet. Die Kupplungssolefine wurden in Ausbeuten von 80–95% erhalten. Wir haben deshalb dieses Verfahren für die Darstellung von **2**, **4** und **8** eingesetzt.

Als Ausgangsverbindung für die Synthese von **2** dient das bereits bekannte Keton **5**²⁸⁾. Wir konnten daraus **2** nach der *McMurry*-Methode in einer Ausbeute von 97% erhalten. Ferner läßt sich aus **5** in einer *Wittig*-Reaktion das als Bezugssubstanz für die Konformationsuntersuchungen benötigte gekreuzt-konjugierte 3,3-Dimethyl-6-methylen-1,4-cyclohexadien darstellen²⁸⁾.

Das Pentaen **2** ist eine bei Raumtemperatur und Lichtausschluß stabile farblose Festsubstanz. Ihre Gasphasenpyrolyse bei $400^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr führt mit einer Aktivierungsenergie von 165 kJ/mol²⁹⁾ zu 4,4'-Dimethylbiphenyl. Bei der Umsetzung von **2** mit Brom in Tetrahydrofuran entsteht das 3,3',4,4'-Tetramethylbiphenyl³⁰⁾.



Als Ausgangsverbindung für die Synthese von **4a** und **4b** dient das Keton **6**³¹⁾. Die Umsetzung mit $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ liefert die Pentaene **4a** und **4b**. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet auf die Bildung eines Isomerengemisches im Verhältnis 3:1 hin. Eine Trennung der Isomeren gelang nicht.

Es erschien sinnvoll, **2** mit [Bi-4*H*-pyran-4-yliden] (**8**), d. h. einer im Molekülgerüst isoelektronischen, aber in ihrer Ladungsverteilung unterschiedlichen Verbindung zu vergleichen. **8** war bereits in 6proz. Ausbeute aus **7** dargestellt worden³²⁾. Bei Verwendung von $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ konnten wir **8** in 69proz. Ausbeute isolieren.

Die Darstellung von **3** erfolgt über eine im folgenden beschriebene Methode zur Darstellung von 1,6-Diketonen, ausgehend von cyclischen α -Methylenketonen, unter Einwirkung von $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$.

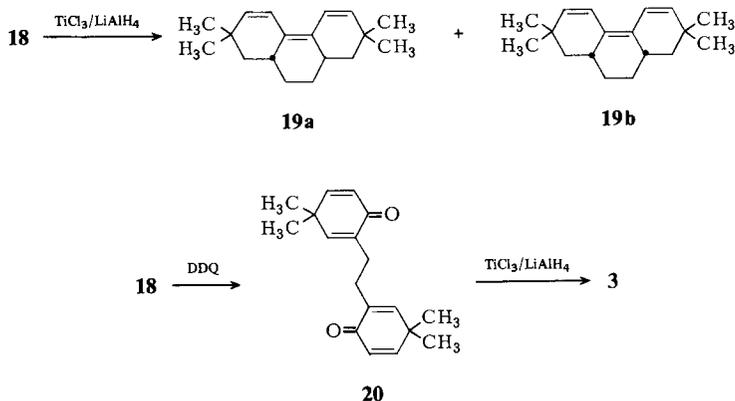
Cyclische α -Methylenketone waren auf diese Weise noch nicht umgesetzt worden. Als wir nun 4,4-Dimethyl-6-methylen-2-cyclohexen-1-on (**14**) mit $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ nach dem beschriebenen Prinzip (**9** \rightarrow **10** \rightarrow **11**) umsetzten, fanden wir, daß auch **14** entsprechend dem obigen Schema unter Verknüpfung der β -C-Atome zu einem 1,6-Diketon reagiert (Reaktion II). **14** verhält sich somit anders als **12**, bei dem die reduktive Dimerisierung nach Reaktion I am Carbonyl-C-Atom zu **17a, b** erfolgt.

Die UV- und IR- sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Reaktionsproduktes von **14** bestätigen dessen Konstitution als **18**; das Auftreten von zwei Methylsignalen im ^1H -NMR-Spektrum erklärt sich mit der sterisch unterschiedlichen Anordnung der Methylgruppen (e, e; e, a) gegenüber der Verknüpfungsstelle der Ringe am C-6. Ein weiterer Beweis für die Konstitution von **18** ist das Auftreten der Bruchstücke $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ im Hochauflösungsmassenspektrum, die aus der an diesem Molekül zu erwartenden *McLafferty*-Umlagerung resultieren.

Die reduktive Kupplung von **14** muß bei niedriger Temperatur (-20°C) durchgeführt werden, da sonst überwiegend Polymere entstehen.

14 ist durch eine α -Methylierung³⁶⁾ von **12** in einer Gesamtausbeute von 72% zugänglich. Das Ethoxalyl-Derivat **13** von **12** liegt nach seinem ^1H -NMR-Spektrum in der Enolform vor. Ein zuvor durchgeführter Versuch, das Keton **15**³⁷⁾ zu methylieren, führte nicht zum Ziel. Nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums findet hier – dem Vinylogie-Prinzip entsprechend – eine Einführung des Ethoxalyl-Restes am C-4-Atom statt; auch dieses Ethoxalyl-Derivat **16** liegt in der Enolform vor.

Nach dem Verlauf der Reaktion I sollte die erneute Umsetzung derartiger 1,6-Diketone, wie z. B. **18**, mit $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ zu symmetrischen Tricyclen führen. Um diese Erwartung zu verifizieren, haben wir **18** in dieser Weise umgesetzt. Als Produkt konnten wir den Tricyclus **19** isolieren. Es sollten hierbei die beiden Isomeren **19a** und **19b** entstehen. Wie aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ersichtlich ist, treten statt der für eines der beiden Isomeren zu erwartenden 9 tatsächlich insgesamt 18 Signale auf. Der Vergleich ihrer Intensitäten deutet auf ein Isomergemisch (1 : 1.7) hin.



Um analog das für unsere spektroskopischen Untersuchungen interessante überbrückte Pentaen **3** darzustellen, dehydrierten wir **18** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzoquinon (DDQ) zu **20**. Dehydrierungsprodukte mit exocyclischen Doppelbindungen fan-

den wir nicht. Die reduktive Kupplung von **20** ergibt schließlich das überbrückte Pentaen **3**.

Wegen der Kürze des Syntheseweges (zwei Stufen) sowie der guten Zugänglichkeit der als Ausgangsverbindungen verwendeten α -Methylenketone^{36,38} stellt die weitere Untersuchung der oben beschriebenen Methode zur Darstellung von 1,6-Diketonen sowie der anschließenden reduktiven Kupplung zu symmetrischen Tri- und u. U. auch Pentacyclen mit Sicherheit eine interessante Aufgabe dar. Die Dehydrierung der auf diesem Wege erhältlichen Pentacyclen würde einen neuen Zugang zu den sonst oft nur recht aufwendig zu synthetisierenden pentacyclischen Aromaten eröffnen.

Herrn Dr. L.-U. Meyer und Herrn Prof. A. de Meijere, Hamburg, danken wir für die Unterstützung bei der Pyrolyse im laminaren Strömungsreaktor, Herrn Dr. R. Walsh, Reading, für aufschlußreiche Diskussionen. J. J. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für die Unterstützung durch ein Doktoranden-Stipendium.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian HA 100, EM 360 und XL 100 (TMS innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100 (TMS innerer Standard). – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 225. – UV-Spektren: Varian Cary 219. – Massenspektren: Spektrometer CH 4 (für Niederauflösung) und 731 (für Hochauflösung) der Firma Varian-MAT. – Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Reichert). Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen. – Präparative gaschromatographische Trennungen: Modell 920 der Firma Varian Aerograph. Die verwendeten Glassäulen besaßen einen Innendurchmesser von 1/4 Zoll. Als Trägergas diente Wasserstoff (ca. 80 ml/min).

Reduktive Kupplung von cyclischen Ketonen mittels TiCl₃/LiAlH₄

Zu einer gut gerührten Suspension von 2.62 g (17.0 mmol) TiCl₃ in 25 ml trockenem THF wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 0.33 g (8.70 mmol) LiAlH₄ in kleinen Portionen innerhalb von 10 min hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe erhitze man 20 min unter Rückfluß. Es wurden zu dieser Mischung 8.0 mmol des entsprechenden Ketons in 5 ml THF zuge tropft und noch weitere 4 h unter Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit Wasser und gab 75 ml Ether/Pentan (1:1) hinzu. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen.

4,4,4',4'-Tetramethyl[bi-2,5-cyclohexadien-1-yliden] (**2**): Aus 0.98 g (8.0 mmol) 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**5**)²⁸. Reinigung durch Sublimation bei 80°C/10⁻² Torr. Ausb. 0.82 g (97%). Schmp. 138–139°C. – IR (KBr): 1775, 1741, 1703, 1652, 1584 (C=C), 780 cm⁻¹ (C–H). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 340.5 nm (4.8). – ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (s; 12H, 2 C(CH₃)₂), 5.71 (d, J = 10 Hz; 4H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 6.22 (d, J = 10 Hz; 4H, 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.8 (C-7, C-7', C-8, C-8'), 36.1 (C-4, C-4'), 120.1 (C-2, C-2', C-6, C-6'), 123.5 (C-1, C-1'), 138.5 (C-3, C-3', C-5, C-5'). – MS (70 eV): m/e = 212 (9%, M⁺), 197 (100%, M – CH₃).

C₁₆H₂₀ (212.3) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.56 H 9.47

2,2',4,4,4',4'-Hexamethyl[bi-2,5-cyclohexadien-1-yliden] (**4**): Aus 1.09 g (8.0 mmol) 2,4,4-Trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**6**)³¹. Nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums liegt das Produkt als Isomerenmisch im Verhältnis 3:1 vor. Eine Trennung der Isomeren gelang nicht.

Ausb. 0.97 g (73%). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 306$ nm. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s; 12H, 2 C(CH₃)₂), 1.9 und 2.1 (2 s; 2 CH₃), 5.67 (m; 4H, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H), 6.70 (2 d, $J = 10.4$ Hz; 2H, 6-H, 6'-H). – MS (70 eV): $m/e = 240$ (2%, M⁺), 225 (20%, M – CH₃).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ Ber. 240.1878 Gef. 240.1874 (MS)

Bi-4H-pyran-4-yliden (8): Aus 0.77 g (8.0 mmol) 4H-Pyran-4-on (7). Reinigung durch Sublimation bei 80°C/10⁻² Torr. Ausb. 0.44 g (69%). Zers. ab 170°C. – IR (KBr): 1672, 1657, 1584 (C=C), 767 cm⁻¹ (C–H). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 333 nm (4.77). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.57$ (d, $J = 7$ Hz; 4H), 630 (d, $J = 7$ Hz; 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 107.5$ (C-3, C-3', C-5, C-5'), 108.9 (C-4, C-4'), 141.5 (C-2, C-2', C-6, C-6'). – MS (70 eV): $m/e = 160$ (100%, M⁺), 131 (46%, M – CHO).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ (160.2) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.38 H 5.19

cis- und trans-4,4,4',4'-Tetramethyl[bi-2-cyclohexen-1-yliden] (17a, b): Aus 1.00 g (8.0 mmol) 4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (12). Die Destillation des Rohproduktes erbrachte 0.29 g (34%) 17 vom Sdp. 84–87°C/10⁻² Torr. Die beiden Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt (20% OV 210 auf Varaport, 60/80 mesh, 2 m, 155°C, Retentionszeiten: 7.4 min (17b), 8.1 min (17a)). – MS (70 eV): $m/e = 216$ (M⁺), 201 (M – CH₃).

17a: Schmp. 45°C. – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 282.5 nm (4.57). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 1.02$ (s; 12H, 2 C(CH₃)₂), 1.50 (t, $J = 7$ Hz; 4H, 5-H₂, 5'-H₂), 2.36 (t, $J = 7$ Hz; 4H, 6-H₂, 6'-H₂), 5.45 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 3-H, 3'-H), 6.43 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 2-H, 2'-H).

17b: Schmp. 60°C. – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 286.5 nm (4.59). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 1.00$ (s; 12H, 2 C(CH₃)₂), 1.48 (t, $J = 7$ Hz; 4H, 5H₂, 5'-H₂), 2.41 (t, $J = 7$ Hz; 4H, 6-H₂, 6'-H₂), 5.49 (d, $J = 10$ Hz; 2H; 3-H, 3'-H), 6.29 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 2-H, 2'-H).

Reduktive Kupplung zu den symmetrischen Tricyclen 3 und 19

Zu einer gut gerührten Suspension von 2.62 g (17.0 mmol) TiCl₃ in 50 ml trockenem THF wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 0.33 g (8.70 mmol) LiAlH₄ in kleinen Portionen innerhalb von 5 min hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe erhitze man 20 min unter Rückfluß. Es wurden zu dieser Mischung 2.0 mmol des entsprechenden Diketons (20 bzw. 18) in 50 ml THF mit einer Dosierpumpe (LKB Bromma, 220 V, 50 Hz; 10200 Perpex® Peristaltic Pump) in einem Zeitraum von 10 h hinzugegeben und noch weitere 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (insgesamt 30 ml) und gab 100 ml Ether/Pentan hinzu. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen.

2,7,9,10-Tetrahydro-2,2,7,7-tetramethylphenanthren (3): Gaschromatographische Reinigung (20% OV 210 auf Varaport, 60/80 mesh, 2 m, 180°C). Ausb. 0.26 g (55%). Schmp. 88–90°C. – IR (KBr): 1760, 1725, 1705, 1660 sh, 1654, 1595 (C=C), 770 cm⁻¹ ($\gamma\text{C-H}$). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 344.5 nm (4.68). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (s; 12H, 2 C(CH₃)₂), 2.35 (s; 4H, 2 CH₂), 5.42 (d, $J = 2$ Hz; 2H, 1-H, 8-H), 5.74 (dd, $J = 10, 2$ Hz; 2H, 3-H, 6-H), 6.61 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 4-H, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.2$ (C-11, C-11', C-12, C-12'), 30.6 (C-9, C-10), 36.2 (C-2, C-7), 119.4 (C-4, C-5), 123.7 (C-4a, C-4b), 130.7 (C-8a, C-10a), 132.9 (C-1, C-8), 138.8 (C-3, C-6). – MS (70 eV): $m/e = 238$ (17%, M⁺), 223 (100%, M – CH₃). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ Ber. 238.1721 Gef. 238.1716 (MS)

1,2,7,8,8a,9,10,10a-Octahydro-2,2,7,7-tetramethylphenanthren (19): Gaschromatographische Reinigung (20% OV 210 auf Varaport, 60/80 mesh, 2 m, 180°C). Ausb. 0.25 g (51%). Schmp. 69–71°C. – IR (KBr): 1760, 1725, 1705, 1660 sh, 1654, 1595 (C=C), 770 (γCH). – UV (Cyclo-

hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 280.5 nm (4.33). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 6.43 (d, J = 10 Hz; 2H), 5.48 (2 d, J = 10, 4 Hz; 2H), 1.2–1.5 (m; 10H), 1.02 (s; 6H), 0.98 (s; 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 138.1, 138.3 (C-3, C-6); 131.3, 130.2 (C-4, C-5); 121.4, 120.9 (C-4a, C-5a); 45.7, 45.3 (C-2, C-7); 33.3, 33.1, 32.8, 31.8, 30.6 (C-1, C-8, C-8a, C-9, C-10, C-10a); 28.9, 28.0 (C-11, C-12) (zwei Isomere). – MS (70 eV): m/e = 242 (21%, M^+), 227 (100%, $\text{M} - \text{CH}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}$ Ber. 242.4086 Gef. 242.4089 (MS)

Darstellung der Ethoxalyl-Derivate 13 und 16: 1.0 g (43.5 mmol) Natrium wurde zu 25 ml absol. Ethanol gegeben und mit Eis/Kochsalz gekühlt. Man fügte zu dieser kalten Natriumethanolat-Lösung 4.6 g (40.0 mmol) Oxalsäure-diethylester und sodann tropfenweise 4.96 g (40.0 mmol) des entsprechenden Ketons (**12** bzw. **15**) in 10 ml Ethanol zu. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei dieser Temperatur und anschließend 16 h bei 25°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels gab man Wasser und Ether hinzu, separierte die wäßrige Phase und säuerte diese bei Eiskühlung mit verd. Salzsäure an. Sodann wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Die so erhaltene gelbe, viskose Flüssigkeit weist eine Reinheit von 95% auf. Gaschromatographische Reinigung für analytische Zwecke (20% OV 210 auf Varaport, 60/80 mesh, 2 m, 170°C).

5,5-Dimethyl-2-oxo-3-cyclohexen-1-glyoxylsäure-ethylester (13): Ausb. 8.56 g (96%). – IR (Film): 1720–1750 (C=O, CO_2R), 1631 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 1.11 (s; 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_2CH_3), 2.70 (s; 2H, CH_2), 4.26 (q, J = 7 Hz; 2H, CH_2CH_3), 5.95 (d, J = 10 Hz; 1H, 3-H), 6.59 (d, J = 10 Hz; 1H, 4-H). – MS (70 eV): m/e = 151 (5%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{Et}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.40 H 7.31

6,6-Dimethyl-4-oxo-2-cyclohexen-1-glyoxylsäure-ethylester (16): Ausb. 5.8 g (65%). – IR (Film): 3200 (O–H), 1720–1770 (C=O, CO_2R), 1639 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 1.08 (s; 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_2CH_3), 2.43 (s; 2H, CH_2), 4.27 (q, J = 7 Hz; 2H, CH_2CH_3), 5.58 (d, J = 10 Hz; 1H, 3-H), 6.87 (d, J = 10 Hz; 1H, 2-H). – MS (70 eV): m/e = 224 (3%, M^+), 151 (32%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{Et}$).

4,4-Dimethyl-6-methylen-2-cyclohexen-1-on (14): 10.0 g (44.7 mmol) **13** in 100 ml trockenem THF wurden zu einer Suspension von entfettetem Natriumhydrid (1.45 g einer 75proz. Mineralölsuspension, 44.7 mmol) in 50 ml THF gegeben. Nach Abschluß der Wasserstoffentwicklung wurde auf –10°C gekühlt. Man leitete bei dieser Temperatur trockenen, gasförmigen Formaldehyd, welcher durch thermische Spaltung aus Paraformaldehyd zu erhalten ist, im Überschuß mit einem Stickstoffstrom in die Reaktionsmischung ein. Anschließend wurde durch Mikrofil Filterhilfe filtriert, das Filtrat 2 min mit 300 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung kräftig geschüttelt, mit NaCl -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Die organische Phase wurde eingengt und bei 82–84°C/10 Torr destilliert. Ausb. 4.5 g (75%). – IR (Film): 1670 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 234.5 nm (3.98). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 1.13 (s; 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (s; CH_2), 5.18, 5.91 (2 s; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.86 (d, J = 10 Hz; 1H, 2-H), 6.68 (d, J = 10 Hz; 1H, 3-H). – MS (70 eV): m/e = 136 (92%), 121 (51%, $\text{M} - \text{CH}_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.82 Gef. C 79.29 H 8.78

6,6'-Ethylenbis(4,4-dimethyl-2-cyclohexen-1-on) (18): Zu einer gut gerührten Suspension von 5.24 g (34.0 mmol) TiCl_3 in 40 ml trockenem THF wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 0.65 g (17.1 mmol) LiAlH_4 in kleinen Portionen innerhalb von 5 min hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe erhitze man 20 min unter Rückfluß. Nachdem auf –20°C abgekühlt worden war, wurden bei dieser Temperatur 1.09 g (8.0 mmol) **14** in 15 ml trockenem THF zugetropft und 10 min gerührt. Nach Hydrolyse mit 10 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung und Extraktion mit 2 × 50 ml

Ether/Pentan (1:1) wurde die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Die Lösung trocknete man mit MgSO_4 , und das Lösungsmittel wurde schließlich im Rotationsverdampfer vollständig abgezogen. Das Produkt wurde bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert. Ausb. 0.73 g (67%). Zers. ab 145°C . – IR (KBr): 1671 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 1.14$ (s; 6H, 2 CH_3), 1.18 (s; 6H, 2 CH_3), 1.5–2.4 (m; 10H, 4 CH_2 , 2 CH), 5.69 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 2-H, 2'-H), 6.47 (dd, $J = 10$, 2 Hz; 2H, 3-H, 3'-H). – MS (70 eV): $m/e = 274$ (8%, M^+), 150 (61%, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$), 124 (80%, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Ber. 274.1932 Gef. 274.1924

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. 150.1044 Gef. 150.1044

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. 124.0888 Gef. 124.0887

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (274.4) Ber. C 78.79 H 9.55 Gef. C 78.78 H 9.56

2,2'-Ethylenbis(4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on) (20): 0.1 g (0.37 mmol) **18** und 0.4 g (1.76 mmol) DDQ wurden in 5 ml trockenem Dioxan unter Stickstoffatmosphäre 6 d unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom ausgefallenen Hydrochinon abfiltriert, 10 ml Ether/Pentan (1:1) zugefügt und die organische Phase einmal mit 5proz. NaOH-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert. Ausb. 61 mg (62%). Zers. ab 140°C . – IR (KBr): 1660 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 1.15$ (s; 12H, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.37 (s; 4H, 2 CH_2), 6.01 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 6-H, 6'-H), 6.43 (d, $J = 3$ Hz; 2H, 3-H, 3'-H), 6.60 (dd, $J = 10$, 3 Hz; 2H, 5-H, 5'-H). – MS (70 eV): $m/e = 270$ (9%, M^+), 255 (10%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 135 (100%, $\text{M}/2$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 79.81 H 8.16

- 1) O. Bastiansen, Habilitationsschrift, Univ. Oslo 1948; O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. **4**, 926 (1950).
- 2) A. Almennigen und O. Bastiansen, K. Norske Vidensk. Selsk. Skr. **1958**, No. 4, 1 [Chem. Abstr. **53**, 11917c (1959)]; O. Bastiansen und M. Traetteberg, Tetrahedron **17**, 147 (1962).
- 3) R. Grinter, Mol. Phys. **11**, 7 (1966).
- 4) A. Unanue und P. Bothorel, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1640.
- 5) B. Tinland, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **25**, 111 (1968).
- 6) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **32**, 1340 (1959).
- 7) J. Trotter, Acta Crystallogr. **14**, 1135 (1961).
- 8) G. B. Robertson, Nature (London) **191**, 593 (1961); **192**, 1026 (1961).
- 9) A. Hargreaves und S. H. Rizvi, Acta Crystallogr. **15**, 365 (1962).
- 10) G. P. Charbonneau und Y. Delugeard, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 1420 (1976); **33**, 1586 (1977).
- 11) A. Imamura und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5379 (1968).
- 12) F. Momicchioli, M. C. Bruni und I. Baraldi, J. Phys. Chem. **76**, 3983 (1972).
- 13) J. Sühnel, K. Gustav und U. P. Wild, Z. Chem. **17**, 417 (1977); K. Gustav, J. Sühnel und U. P. Wild, Helv. Chim. Acta **61**, 2100 (1978).
- 14) I. B. Berlman, J. Phys. Chem. **74**, 3085 (1970); E. Hughes jr., J. H. Wharton und R. V. Naumann, ebenda **75**, 3097 (1971).
- 15) K. R. Nagui, J. Donatsch und U. P. Wild, Chem. Phys. Lett. **34**, 285 (1975).
- 16) II. Mitteil.: J. Janssen und W. Lüttke, J. Mol. Struct., im Druck.
- 17) III. Mitteil.: M. Traetteberg, P. Bakken, A. Almennigen, W. Lüttke und J. Janssen, J. Mol. Struct., im Druck.
- 18) IV. Mitteil.: M. Noltemeyer, J. Janssen und W. Lüttke, J. Mol. Struct., im Druck.
- 19) M. Noltemeyer, J. Janssen und W. Lüttke, Fresenius Z. Anal. Chem. **304**, 280 (1980).
- 20) V. Mitteil.: J. Janssen und W. Lüttke, J. Mol. Struct., im Druck.
- 21) G. Hohlneicher, F. Dörr, N. Mika und S. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 1144 (1968).

- 22) *H. Suzuki*, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, S. 261 ff., Academic Press, New York, London 1967.
- 23) *D. H. R. Barton*, *E. H. Smith* und *B. J. Willis*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1226; *D. H. R. Barton* und *B. J. Willis*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1* **1972**, 305.
- 24) *D. Bethell* und *J. D. Callister*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3801, 3808.
- 25) *K. B. Sharpless*, *M. A. Umbreit*, *M. T. Nieh* und *T. C. Flood*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6538 (1972).
- 26) *J. Rémond* und *A. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3743.
- 27) *J. E. McMurry* und *M. P. Fleming*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4708 (1974).
- 28) *H. E. Zimmerman*, *P. Hackett*, *D. F. Juers*, *J. M. McCall* und *B. Schröder*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3653 (1971).
- 29) *J. Janssen*, Dissertation, Univ. Göttingen 1979.
- 30) *J. Janssen*, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1976.
- 31) *K. L. Cook* und *A. J. Waring*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1* **1973**, 529.
- 32) *S. Hünig*, *B. J. Garner*, *G. Ruider* und *W. Schenk*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1036.
- 33) *J. Wiemann*, *S. Risse* und *P.-F. Casals*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 381.
- 34) *J. Kossanyi*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 714.
- 35) *J. Wiemann* und *M. Bouyer*, *C. R. Acad. Sci.* **262**, 1271 (1966); *J. Traore*, *Y. L. Pascal* und *J. Wiemann*, *Ann. Chim. (Paris)* **6**, 27 (1971).
- 36) *G. M. Ksander*, *J. E. McMurry* und *M. Johnson*, *J. Org. Chem.* **42**, 1180 (1977).
- 37) *W. G. Dauben*, *G. W. Shaffer* und *N. D. Vietmeyer*, *J. Org. Chem.* **33**, 4060 (1968).
- 38) *J.-L. Gros*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2111.

[289/81]