

Zur Diels-Alder-Reaktivität von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien und 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien

Dieter Kaufmann und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 27. September 1982

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**2**) liefert normale Diels-Alder-Addukte **3–5** mit *p*-Benzochinon, Dehydrobenzol, Pyridazindion, Phthalazindion und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD). Seine relative Dien-Reaktivität gegenüber PTAD ist ca. 4000mal größer als die des sterisch ähnlichen 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiens (**10**), was vorwiegend auf den elektronischen Effekt der Spirocyclopropylgruppen zurückzuführen ist. Andererseits reagiert **2** noch schätzungsweise 25–50mal langsamer als 1,3-Cyclohexadien als Folge des sterischen Einflusses der Cyclopropylgruppen.

On the Diels-Alder Reactivity of Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diene and 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-diene (**2**) yields normal Diels-Alder adducts **3–5** with *p*-benzoquinone, dehydrobenzene, pyridazinedione, phthalazinedione, and 4-phenyl-1,2,4-triazolinedione (PTAD). Its relative diene reactivity against PTAD is approximately 4000 times greater than that of the sterically similar 5,5,6,6-tetramethyl-1,3-cyclohexadiene (**10**), which is predominantly due to the electronic effect of the spirocyclopropyl groups. On the other hand, **2** is estimated to react about 25–50 times more slowly than 1,3-cyclohexadiene as a consequence of the steric influence of the cyclopropyl groups.

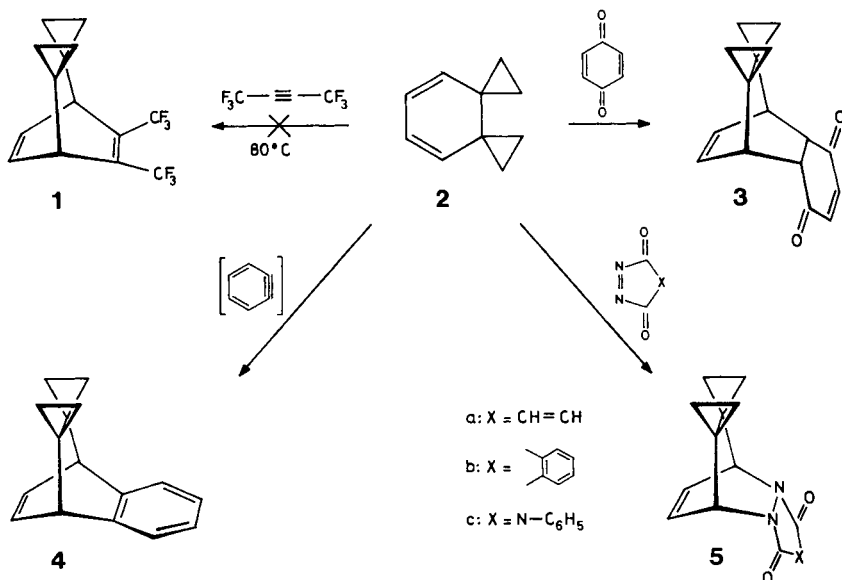
Wie wir früher gezeigt haben, reagiert das aufgrund seiner cyclischen Verknüpfung einer 1,3-Dien- und einer Bicyclopropyleinheit ausgezeichnete Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**2**)¹⁾ mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureester und Dicyanacetylen im Sinne einer normalen [4 + 2]-Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion)²⁾, während Tetracyanethylen (TCNE) – möglicherweise nach vorgelagerter Redoxreaktion – an der Bicyclopropyleinheit angreift³⁾. Um diese Zweigleisigkeit besser zu verstehen und die relative Dien-Reaktivität quantitativ zu erfassen, haben wir Umsetzungen mit einer Reihe weiterer unterschiedlicher Dienophile getestet. Da **2** oberhalb 140 °C rasch zu *o*-Ethylstyrol und Tetralin isomerisiert²⁾, kamen nur ausreichend reaktive Dienophile in Betracht, die keine höheren Reaktionstemperaturen als 120 °C erforderten.

Diels-Alder-Reaktionen von **2**

Überraschenderweise gelang mit dem sehr reaktiven Hexafluor-2-buten bei 80 °C keine Addition zum entsprechenden Bicyclo[2.2.2]octadienderivat **1**. Dies zeigt qualitativ, daß die Dien-Reaktivität von **2** deutlich geringer ist als die von 1,3-Cyclohexadien⁴⁾. Höhere Reaktionstemperaturen wurden nicht geprüft, da Addukte von Hexafluorbutin an Cyclohexadienderivate bereits bei 120 °C Retro-Diels-Alder-Reaktionen zu *o*-Bis-

(trifluormethyl)benzol eingehen⁴⁾ und deshalb diese Umsetzung für eine quantitative Bestimmung der Dien-Reaktivität von **2** ohnehin nicht in Frage kam.

p-Benzochinon reagiert wie Maleinsäureanhydrid²⁾ glatt mit **2** zum entsprechenden *endo*-konfigurierten Diels-Alder-Addukt **3**, doch eignete sich diese Reaktion nicht für kinetische Messungen, da keine verlässliche und rasche Analysenmethode gefunden wurde.



Mit 2,5-Dibrom-*p*-benzochinon in THF entstand dagegen wie mit TCNE ausschließlich ein Addukt, das keine Cyclopropanringe mehr enthielt. Mit den Dienophilen Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester und Dichlorvinylencarbonat trat bis 110°C überhaupt keine Reaktion ein.

Dehydrobenzol, erzeugt aus *o*-Bromfluorbenzol mit Magnesium in THF⁵⁾, addierte sich in situ tatsächlich an die 1,3-Dieneinheit von **2**, allerdings entstand das Produkt in schlechter Ausbeute und ließ sich nur unvollständig von Oligomeren des Dehydrobenzols abtrennen.

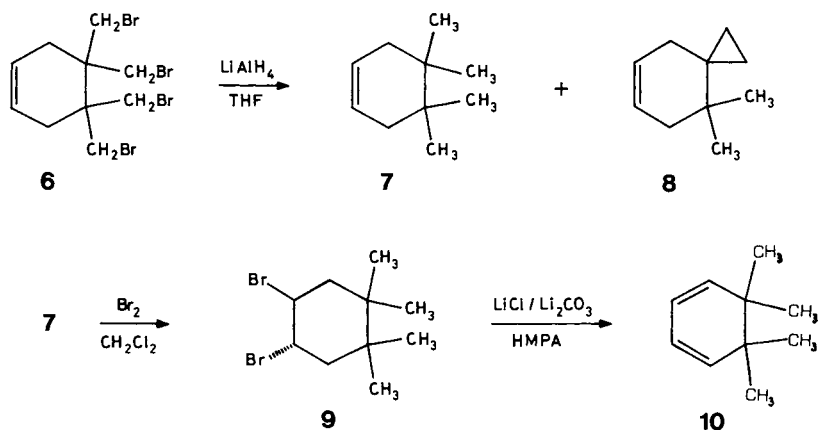
Wesentlich glatter verläuft die Addition von Singulett-Sauerstoff schon bei Raumtemperatur im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion⁶⁾.

Trotz seiner bekannt hohen Dienophilie reagierte Azodicarbonsäure-diethylester⁷⁾ nicht mit **2**, weder rein thermisch noch unter Bestrahlung, wobei aus der *trans*-Form die reaktivere *cis*-Form im photostationären Gleichgewicht entsteht⁸⁾. Die noch reaktiveren *cis*-fixierten Azodienophile Pyridazin-3,6-dion⁹⁾, Phthalazin-1,4-dion¹⁰⁾ und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD)¹¹⁾ werden dagegen bei Raumtemperatur bzw. sogar bei -50°C rasch an die 1,3-Dieneinheit in **2** addiert. Die Cycloaddukte **5a**–**c** sind nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren *endo*-konfiguriert, alle drei können als Vorstufen einer interessanten bicyclischen Azoverbindung, des Dispiro[cyclopropan-1,2'-[5,6]diazabicyclo[2.2.2]oct-5-en-3',1''-cyclopropan], dienen¹²⁾. **5c** ließ sich dabei

mit 53% in der besten Ausbeute isolieren. Diese reaktiven und wenig stabilen Azodienophile wurden vorteilhaft aus den jeweiligen Hydrazoverbindungen durch Oxidation mit Bleitetraacetat bzw. *tert*-Butylhypochlorit in Gegenwart des Diens in dem Maße erzeugt, in dem sie sofort weiterreagierten. Wegen der intensiv roten Färbung dieser Azoverbindungen ließ sich der Fortgang der Reaktion bequem verfolgen. Daher wurde das reaktivste dieser drei, PTAD, für eine quantitative Bestimmung der relativen Dien-Reaktivität von **2** ausgewählt. Als Bezugssystem könnte 1,3-Cyclohexadien dienen. Doch dürfte wegen der bekannten Abhängigkeit der Reaktivität eines cyclischen Diens von sterischen und geometrischen (Planarität der 1,3-Dieneinheit) Faktoren¹³ das bisher unbekannte 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (**10**) die beste Vergleichsverbindung abgeben, um den elektronischen Einfluß der Spirocyclopropylgruppen in **2** zu erfassen. **10** entspricht in etwa in sterischer Hinsicht **2**; die Spirocyclopropylgruppen sind jeweils durch geminale Dimethylgruppen ersetzt. In jedem Fall dürfte der Raumbedarf der geminalen Dimethylgruppen noch größer sein als der der Spirocyclopropylgruppen.

Darstellung und Eigenschaften des 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiens (**10**)

Als Ausgangsmaterial für **10** wurde eine Vorstufe von **2**, 4,4,5,5-Tetrakis(brommethyl)-1-cyclohexen (**6**), verwendet. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in THF lieferte mit 65proz. Ausbeute ein Gemisch aus 91% 4,4,5,5-Tetramethyl-1-cyclohexen (**7**) und 9% 8,8-Dimethylspiro[2.5]oct-5-en (**8**). Bromierung von **7** und anschließende doppelte Dehydrobromierung von **9** in Analogie zur Reaktionsfolge bei der Darstellung von **2**¹¹ ergab reines **10** in 77proz. Ausbeute¹⁴.



10 konnte spektroskopisch einwandfrei charakterisiert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht aus einem Singulett der Methylprotonen und einem AA'BB'-System der Protonen der 1,3-Dieneinheit. Die geminalen Methylsubstituenten verschieben aufgrund ihres induktiven Effekts und eines diamagnetischen Anisotropieeinflusses das Signal der α -ständigen 1,4-Protonen um 0.38, das der 2,3-Protonen nur noch um 0.17

ppm gegenüber den entsprechenden jeweiligen Protonensignalen des unsubstituierten Cyclohexadiens zu höherem Feld (s. Tab. 1).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen in δ_{TMS} und H,H-Kopplungskonstanten in Hz der olefinischen Protonen von 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (**10**) im Vergleich zu **2** und 1,3-Cyclohexadien

Verbindung	δ 1(4)-H	δ 2(3)-H	$J_{1,2(3,4)}$	$J_{2,3}$	$J_{1,3(2,4)}$	$J_{1,4}$	φ [°]	Lit.
10	5.30	5.66	9.45	5.08	0.89	1.05	17	—
2	5.05	5.82	9.26	5.32	1.05	0.82	12	1)
1,3-Cyclohexadien	5.68	5.83	9.64	5.04	1.02	1.12	18	15)

Die 1,4-Protonensignale des Cyclohexadienrings von **2** werden dagegen durch die diamagnetische Anisotropie der benachbarten Cyclopropanringe mit 0.63 ppm weit stärker hochfeldverschoben, während die Signale der 2(3)-H in **10** stärker hochfeldverschoben erscheinen als in **2**. Nach der Karplus-Beziehung¹⁶⁾ kann aus der vicinalen H,H-Kopplungskonstante $J_{2,3}$ des AA'BB'-Spinsystems in **10** auf den Grad der Verdrillung der 1,3-Dieneinheit geschlossen werden. Mit 5.08 Hz ist diese für **10** nur unwesentlich größer als die in Cyclohexadien, aber deutlich kleiner als die im Dispirodecadien **2**. Demnach ist der Verdrillungswinkel φ von **10** nur geringfügig kleiner als der von Cyclohexadien mit $\varphi = 18^\circ$ ¹⁷⁾ und nur um 4–5° größer als der in **2**¹⁾.

Die längstwellige UV-Absorption ($\pi - \pi^*$ -Bande) von **10** ist mit $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 4000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) nur um 2 nm bathochrom gegenüber derjenigen von 1,3-Cyclohexadien¹⁸⁾ verschoben. Daraus ist zu schließen, daß der elektronische Einfluß der vier Methylsubstituenten auf das Dien-System in **10** gering ist, ganz im Gegensatz zu **2**, wo die Spirocyclopropylgruppen eine bathochrome Verschiebung um 28 nm bedingen¹⁾. All dies beweist, daß **10** ein geeignetes Vergleichssystem ist, um die relative Dien-Reaktivität von **2** zu interpretieren.

Vergleich der Reaktivitäten von **2** und **10**

Allerdings erwies sich **10** als sehr reaktionsträge in [4 + 2]-Cycloadditionen, es reagierte bei 80–120°C nicht mit Hexafluor-2-butan, Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid oder *p*-Benzochinon. Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) bei Raumtemperatur war eine langsame Reaktion zu beobachten. Auf Konkurrenzexperimente zwischen Cyclohexadien und **2** sowie **10** mußte deshalb verzichtet werden, weil die Reaktivitäten offensichtlich zu unterschiedlich waren. Vielmehr wurden **2** und **10** jeweils in geringem Überschuß¹⁹⁾ mit PTAD umgesetzt, der Fortgang der Reaktionen wurde UV-spektrometrisch verfolgt (Verschwinden der 528-nm-Bande von PTAD). Die Lösungen der getrennten Reaktionspartner in Aceton veränderten sich unter den Meßbedingungen nicht. Cyclohexadien reagierte mit PTAD allerdings selbst bei –40°C viel zu schnell für eine exakte Bestimmung der Geschwindigkeit.

Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_{243} 4.3 \pm 0.3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Addition von PTAD an **2** und $k_{313} = 0.140 \pm 0.005 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Addi-

tion an **10**. Demnach reagiert **2** ca. 4000 mal schneller als **10**, jedoch schätzungsweise noch 25 – 50 mal langsamer als 1,3-Cyclohexadien. Folglich ist das Tetramethylcyclohexadien **10** in seiner Reaktivität gegenüber PTAD dem Anthracen vergleichbar²⁰.

Zur Erklärung dieser großen Reaktivitätsunterschiede von **2** und **10** müssen sicherlich elektronische *und* sterische Effekte herangezogen werden. Dabei dürfte der um ca. 5° differierende Interplanarwinkel der Dieneinheiten keinen signifikanten Einfluß haben, zumal das Cyclohexadien mit $\varphi = 18^\circ$ selbst die größte Reaktivität zeigt.

Die eingangs aufgestellte Behauptung über die Ähnlichkeit der Raumerfüllung einer Spirocyclopropyl- und einer *gem*-Dimethylgruppierung gilt für den sterisch anspruchsvollen Übergangszustand einer Cycloaddition nur mit gewissen Einschränkungen; denn beispielsweise wird Phenylazid an Norbornen mit einer Spirocyclopropylgruppe in 7-Stellung leicht addiert, während es an das entsprechende 7,7-Dimethylderivat gar nicht addiert²¹.

Ausschlaggebend für die weit höhere Reaktivität von **2** ist aber zweifellos die elektronische Wechselwirkung der Spirobicyclopropylgruppe mit der Dieneinheit. Wie aus dem PE-Spektrum hervorgeht, wird dadurch das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) um 0.51 eV angehoben gegenüber demjenigen von 1,3-Cyclohexadien¹, während das HOMO von **10** durch die Methylsubstituenten nahezu unbeeinflusst bleibt (s. o.). Bei gegebenem Dienophil ist damit die Differenz $E_{\text{HOMO}}(\text{Dien}) - E_{\text{LUMO}}(\text{Dienophil})$ für **2** um 0.51 eV kleiner als für **10** und die Reaktivität wegen der bekannten Korrelation²² entsprechend größer. Die gegenüber dem unsubstituierten Cyclohexadien verringerte Dien-Reaktivität von **2** muß dagegen allein auf den sterischen Effekt der Spirocyclopropylgruppen zurückgehen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sachbeihilfen Me 405/1/4), vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch Forschungsmittel des *Landes Niedersachsen* gefördert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian A-60 und HA-100, Bruker WH 270; chemische Verschiebungen in δ , bez. auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.26$ für Benzol bzw. $\delta = 5.27$ für Methylenchlorid. – IR: Perkin-Elmer 125 und 399. – UV: Varian Cary 14 und Perkin-Elmer/Hitachi 200 (Kinetik). – GC analytisch: Siemens L 402, präparativ: Varian Aerograph 90P.

Diels-Alder-Reaktionen von Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (2): Bei Umsetzungen mit destillativ gereinigtem **2**¹ wurde der Reinheitsgrad mit 80% angenommen, nach gaschromatographischer Analyse lag der Anteil an Isomerisierungsprodukt *o*-Ethylstyrol bei mehreren Ansätzen zwischen 15 und 20%.

Mit p-Benzochinon: Eine Lösung von 0.79 g (5.0 mmol) **2** und 0.54 g (5.0 mmol) *p*-Benzochinon in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurde 16 h auf 70°C erhitzt. Die gelbe Lösung des *p*-Benzochinons färbte sich bei der Zugabe von **2** rot. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. im Rotationsverdampfer abgezogen, der feste Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert und bei 150°C i. Ölpumpenvak. getrocknet, Ausb. 0.84 g (70%) *Dispiro[cyclopropan-1,9'-tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-4,11-dien-10',1''-cyclopropan]-3',6'-dion (3)*, schwach gelbliche Blättchen, Schmp. > 365°C (langsame Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.13$ (m, 4H), 0.32 (m, 4H),

2.32 (m, 2H), 3.32 (m, 2H), 6.26 (dd, 2H), 6.57 (s, 2H). – IR (KBr): 3060, 1713, 1703, 1672, 1233, 730 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 79.39 H 6.65

Mit Dehydrobenzol: Zu 0.53 g (22 mmol) trockenen Magnesiumspänen tropfte man unter Stickstoff 1 ml einer Lösung von 3.16 g (20.0 mmol) **2** und 5.85 g (22.0 mmol) *b*-Bromfluorbenzol in 10 ml wasserfreiem THF. Nach kurzem Erwärmen mit dem Fön sprang die Reaktion an. Die Mischung wurde abwechselnd gekühlt und erwärmt, während langsam die übrige Lösung hinzutropfte. Anschließend wurde noch 30 min auf dem Wasserbad erwärmt, danach das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 12 ml konz. Ammoniumchloridlösung zersetzt und das sich abscheidende Öl in Ether aufgenommen. Die Ether-Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Ether abgezogen und der gelbliche Rückstand gaschromatographisch getrennt (2 m \times 10 mm-Stahlsäule, 5% DC 710, 160°C, Retentionszeit des Hauptprodukts 23 min); es gelang jedoch nicht, das u. a. gebildete *Dispiro[cyclopropan-1,9'-tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2(7),3,5,11-tetraen-10',1''-cyclopropan]* (**4**) vollständig zu reinigen, Ausb. 0.18 g (4.3%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.17 (m, 8H), 2.92 (t, 2H), 6.68 (t, 2H), 7.24 (m, 4H). – MS: *m/e* = 208 (M^+).

Mit Pyridazin-3,6-dion: 5.32 g (12.0 mmol) Bleitetraacetat wurden im Laufe mehrerer Stunden zu einem auf 0°C gekühlten, magnetisch gerührten Gemisch von 1.34 g (12.0 mmol) cyclischem Maleinsäurehydrazid, 1.58 g (10.0 mmol) **2**, 1.92 g (24.0 mmol) Pyridin und 60 ml wasserfreiem Acetonitril gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde noch über Nacht gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer ließ sich der Rückstand aus Aceton umkristallisieren, Ausb. 1.0 g (41%) *Dispiro[cyclopropan-1,9'-[2,7]diazatricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-4,11-dien-10',1''-cyclopropan]-3',6'-dion* (**5a**), farblose kleine Würfel, Schmp. 251–252°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.13 (m, 4H), 0.56 (m, 4H), 4.92 (t, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.73 (s, 2H). – IR (KBr): 3050, 3019, 1680, 1635, 1578, 1456, 1444, 1320, 1142, 1030, 842 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (242.3) Ber. C 69.41 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.35 H 5.92 N 11.49

Mit Phthalazin-1,4-dion: Zu einer magnetisch gerührten, eisgekühlten Suspension von 1.94 g (12 mmol) Phthalsäurehydrazid in 60 ml wasserfreiem Acetonitril, 1.58 g (10.0 mmol) **2** und 1.92 g (24.0 mmol) Pyridin wurden im Laufe mehrerer Stunden portionsweise 5.31 g (12.0 mmol) Bleitetraacetat gegeben, wobei die Mischung langsam breiartig dick wurde. Der Endpunkt der Reaktion wurde ermittelt, indem man mit saurer Kaliumiodidlösung auf Bleitetraacetat prüfte. Als dieser Test negativ ausfiel, wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der bräunliche Rückstand mit 500 ml Eiswasser gewaschen. Das Addukt konnte aus heißem Aceton umkristallisiert werden (Entfärbung mit Aktivkohle), nachdem von den ungelösten Stoffen abfiltriert worden war. Farblose Nadeln, Ausb. 1.0 g (34%) *Dispiro[cyclopropan-1,13'-[2,11]diazatetracyclo[10.2.2.0^{2,11}.0^{4,9}]hexadeca-4(9),5,7,15-tetraen-14',1''-cyclopropan]-3',10'-dion* (**5b**), Schmp. 296°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.16, 0.60 (2 mc, je 4H), 5.11 (t, 2H), 6.77 (t, 2H), 7.76, 8.30 (AA'BB'-System, 4H). – IR (KBr): 3037, 1625, 1605, 1475, 1425, 1385, 1380, 1325, 747, 692 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (292.3) Ber. C 73.96 H 5.52 N 9.58 Gef. C 74.05 H 5.40 N 9.58

Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD): Zu einer gerührten, –50°C kalten Lösung von 2.12 g (12.0 mmol) 4-Phenylurazol, 1.58 g (10.0 mmol) **2** und 1.03 g (13.0 mmol) Pyridin in 90 ml wasserfreiem Aceton wurde eine Mischung von 1.30 g (12 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 10 ml wasserfreiem Aceton so langsam getropft, daß die rotviolette Farbe des PTAD nach jedem Tropfen nur kurzzeitig sichtbar war. Gegen Ende der Reaktion blieb die Mischung rot. Man ließ bei Raumtemp. bis zur Entfärbung rühren, zog dann alle flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer i. Vak. ab, nahm den gelblichen festen Rückstand in heißem Ethanol auf und filtrierte von Ungelösten ab. Das Addukt fiel in farblosen Nadelchen aus, Ausb. 1.63 g (53%) 4'-Phenyl-

dispiro[cyclopropan-1,8'-[2,4,6]triazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-10-en-9',1''-cyclopropan]-3',5'-dion (5c), Schmp. 198–201 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.47 (m, 8H), 4.07 (t, 2H), 6.61 (t, 2H), 7.40 (s, 5H). – IR (KBr): 3062, 1760, 1705, 1489, 1451, 1414, 1400, 1272, 1123, 762, 737 cm⁻¹.

C₁₈H₁₇N₃O₂ (307.4) Ber. C 70.34 H 5.58 N 13.67 Gef. C 70.23 H 5.46 N 13.62

4,4,5,5-Tetramethyl-1-cyclohexen (7) und 8,8-Dimethylspiro[2.5]oct-5-en (8): Zu einer magnetisch gerührten Suspension von 5.0 g (0.13 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml wasserfreiem THF wurde eine Lösung von 10.0 g (22.0 mmol) 4,4,5,5-Tetrakis(brommethyl)-1-cyclohexen (**6**) in 20 ml THF so getropft, daß die Reaktionsmischung immer leicht siedete. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 96 h auf 90 °C erhitzt. Anschließend kühlte man mit Eis, zersetzte nacheinander vorsichtig mit 5 ml Wasser, 5 ml 15proz. Natronlauge und 20 ml Wasser, saugte den Niederschlag ab und extrahierte ihn mit der Mutterlauge 7 d im Soxhlet-Extraktor. Dann destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels an einer 30-cm-langen Füllkörperkolonne ab, verdünnte den Rückstand mit Wasser auf 500 ml und extrahierte siebenmal mit je 20 ml *n*-Pentan. Die Pentan-Lösung trocknete man über Sikkon (Fluka). Das Pentan wurde langsam über dieselbe Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Kieselgel (0.2–0.5 mm) angedickt und das restliche Pentan/THF-Gemisch i. Vak. in einen auf –80 °C gekühlten Kolben umkondensiert. Das sehr flüchtige Produkt ließ sich bei 20–60 °C/0.1 Torr gut aus der Mischung an einen auf –50 °C gekühlten Finger sublimieren. Bei höheren Badtemperaturen sublimierten nicht vollständig reduzierte Produkte wie 4-(Brommethyl)-4,5,5-trimethyl-1-cyclohexen. Destillat und Sublimat wurden präparativ gaschromatographisch aufgetrennt (GC 90P, 4 m 3/8" Teflonsäule, 10% SE 30, 75 °C), dabei konnten zwei neue Produkte isoliert werden: 1.8 g (59%) **7** (rel. Anteil 78%, rel. Ret.-Zeit 1.00), Schmp. (im zugeschmolzenen Röhrchen im Berl-Block) 105–106.5 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.85 (s, 12H), 1.80 (m, 4H), 5.54 (m, 2H).

C₁₀H₁₈ (138.3) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.98 H 12.97

Das zweite Produkt mußte zur vollständigen Reinigung noch ein zweites Mal gaschromatographisch abgetrennt werden: 0.18 g (6%) **8** (rel. Anteil 22%, rel. Ret.-Zeit 1.15), Schmp. 23 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05 (AB-System, 2H), 0.51 (AB-System, 2H), 0.80 (s, 6H), 1.87 (m, 4H), 5.62 (s, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 124.4, 39.3, 35.3, 24.1, 8.5. – IR (Film): 3070, 3020, 3000, 2960, 2880, 2830, 1655, 1005, 840, 655 cm⁻¹.

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.29 H 11.61

Bromierung von 7: Zu einer Lösung von 9.45 g (68.5 mmol) **7** in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde bei –20 °C eine Mischung von 11.2 g (70 mmol) Brom in 40 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Anschließend ließ man noch 30 min bei Raumtemp. weiterrühren. Das Methylenchlorid wurde dann langsam bei 20 °C im Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende Dibromid **9** kristallisierte in goldgelben Nadeln. Für die nachfolgende Dehydrobromierung brauchte es nicht weiter gereinigt zu werden: Eine kleine Probe wurde durch Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser (4:1) in feinen farblosen Nadelchen analysenrein erhalten. Rohausb. 20.45 g (100%) *4,5-Dibrom-1,1,2,2-tetramethylcyclohexan (9)*, Schmp. 77.5 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.75, 0.88 (s, 12H), 2.00 (m, 4H), 4.09 (m, 2H). – IR (KBr): 2980, 2940, 2880, 1455, 1380, 1365, 1175, 845, 740, 685 cm⁻¹.

C₁₀H₁₈Br₂ (298.1) Ber. C 40.29 H 6.09 Br 53.62 Gef. C 40.36 H 6.06 Br 53.79

5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (10): Eine magnetisch gerührte Suspension von 20.6 g (67.2 mmol) rohem **9**, 26.0 g (0.61 mol) Lithiumchlorid und 20.0 g (0.27 mol) Lithiumcarbonat in 500 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde unter Stickstoff 20 h auf 90 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 1.5 l Eis gegossen und fünfmal mit je 100 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Pentan-Lösung wurde über Sikkon (Fluka) getrocknet, das Pentan lang-

sam über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert, der Rückstand mit Kieselgel (0.2–0.5 mm) angedickt und das restliche Pentan i. Vak. in einen auf -80°C gekühlten Kolben umkondensiert. Der sehr flüchtige Kohlenwasserstoff konnte gut aus der Mischung an einen auf -50°C gekühlten Finger (Badtemp. $20-50^{\circ}\text{C}$, 0.1 Torr) sublimiert werden. Das Pentan-Destillat wurde gaschromatographisch aufgearbeitet (GC 90P, 2 m $3/8''$ Teflon-Säule, 10% SE 30, 80°C). Ausb. 7.0 g (77%), Schmp. (im zugeschmolzenen Röhrchen im Berl-Block) $93-94^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.93$ (s, 12H), 5.30, 5.66 (AA'BB'-System, 4H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 258 nm (3.6).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.08 H 11.88

Umsetzung von 10 mit PTAD: Zu einer Lösung von 6.7 g (49.2 mmol) **10**, 10.5 g (59.4 mmol) 4-Phenylurazol und 5.1 g wasserfreiem Pyridin in 380 ml wasserfreiem Aceton wurde bei Raumtemp. so langsam eine Lösung von 6.4 g (59.4 mmol) *tert*-Butylhypochlorit in 50 ml wasserfreiem Aceton getropft, daß die rotviolette Farbe des Triazolindions vor Zugabe des nächsten Tropfens wieder verschwunden war. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen im Rotationsverdampfer abgezogen. Man löste den Rückstand in wenig heißem Ethanol, filtrierte vom Unlöslichen ab und ließ das Diels-Alder-Addukt zuerst bei Raumtemp., dann bei -30°C auskristallisieren. Es wurde abfiltriert und i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 5.5 g (36%) *10,10,11,11-Tetramethyl-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3,5-dion*, Schmp. $180-183^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.91$, 1.23 (s, 12H), 4.30 (t, 2H), 6.47 (t, 2H), 7.42 (m, 5H). – IR (KBr): 2985, 2950, 2890, 2870, 1515, 1498, 1492, 1478, 1466, 1447, 1398, 1391, 1374 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.49 Gef. C 69.46 H 6.89 N 13.58

Kinetische Messungen: Für die kinetischen Messungen wurde das von *Sauer, Wiest und Mieliert*¹⁹⁾ beschriebene Verfahren angewendet. Der Verlauf der Reaktionen wurde in 10^{-2} bis 10^{-3} M Lösungen in thermostatisierten 1.00-cm-Quarküvetten UV-spektrophotometrisch verfolgt. Die verwendeten Lösungen waren unter den Meßbedingungen stabil. Das UV-Spektrometer wurde bei der Messung auf die Wellenlänge 528 nm (Nebenmaximum von PTAD in Aceton, $\epsilon = 170$) fest eingestellt und die Abnahme der Extinktion pro Zeiteinheit registriert. Die Temperaturkonstanz in den Küvetten betrug $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. Für jedes der beiden Diene wurden vier bzw. fünf Meßreihen durchgeführt. Oberhalb der in Tab. 2 angegebenen Umsatzwerte traten bei den kinetischen Messungen Abweichungen von der 2. Reaktionsordnung auf.

Tab. 2. Kinetische Daten der Diels-Alder-Reaktionen von **2** und **10** mit PTAD in Aceton

Verb.	Temp. [K]	% Umsatz von bis	Geschwindigkeitskonstanten k [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]					Mittelwert
2	243	45–70	4.5	4.1	4.7	4.2	4.2	4.3
10	313	25–75	0.140	0.136	0.147	0.138	–	0.140

¹⁾ A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974).

²⁾ A. de Meijere, Chem. Ber. **107**, 1702 (1974).

³⁾ ^{3a)} D. Kaufmann, A. de Meijere, B. Hingerty und W. Saenger, Angew. Chem. **87**, 842 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 816 (1975). – ^{3b)} B. König, D. Kaufmann, U. Brieden und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.

⁴⁾ R. S. H. Liu und C. J. Krespan, J. Org. Chem. **34**, 1271 (1969); D. Kaufmann, unpublizierte Ergebnisse.

⁵⁾ G. Wittig und E. Knauss, Chem. Ber. **91**, 895 (1958).

⁶⁾ Das resultierende Endperoxid ist Vorstufe eines Bisepoxids und eines interessanten nicht enolisierbaren Diketons: I. Erden, D. Kaufmann und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.

- ⁷⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **450**, 237 (1926).
- ⁸⁾ G. O. Schenk, H.-R. Kopp, B. Kim und E. Koerner von Gustorf, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 637 (1965).
- ⁹⁾ R. A. Clement, J. Org. Chem. **27**, 1115 (1962).
- ¹⁰⁾ R. A. Clement, J. Org. Chem. **25**, 1724 (1960); T. J. Kealy, J. Am. Chem. Soc. **84**, 966 (1962).
- ¹¹⁾ R. C. Cookson, S. S. H. Gilani und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1962**, 615; B. T. Gillis und J. D. Hagarty, J. Org. Chem. **32**, 330 (1967).
- ¹²⁾ Vgl. D. Kaufmann und A. de Meijere, Chem. Ber. **116**, 833 (1983).
- ¹³⁾ J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. **92**, 773 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 779 (1980).
- ¹⁴⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung: D. Kaufmann und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1979**, 779.
- ¹⁵⁾ M. A. Cooper, D. D. Ellemann, C. D. Pearce und S. L. Manatt, J. Chem. Phys. **53**, 2343 (1970).
- ¹⁶⁾ M. Karplus, J. Chem. Phys. **30**, 11 (1959); J. Am. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963); vgl. A. A. Bothner-By und E. Moser, ebenda **90**, 234 (1968).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} S. S. Butcher, J. Chem. Phys. **42**, 1830 (1965). – ^{17b)} M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **22**, 2305 (1968).
- ¹⁸⁾ H. Böhme und G. Peters, Z. Naturforsch., Teil B **12**, 5, 8 (1957).
- ¹⁹⁾ Vgl. J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).
- ²⁰⁾ J. Sauer und B. Schröder, Chem. Ber. **100**, 678 (1967).
- ²¹⁾ K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).
- ²²⁾ R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717.

[289/82]