

## Eine Untersuchung an 6-Deuterio-*endo*- und -*exo*-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en über den Mechanismus der Singulett-angeregten Photo-Isomerisierung des Homofulven-Systems

Hans-Albert Brune\*, Peter Lach und Günter Schmidtberg

Lehrstuhl für Organische Chemie I und Sektion für Massenspektrometrie der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

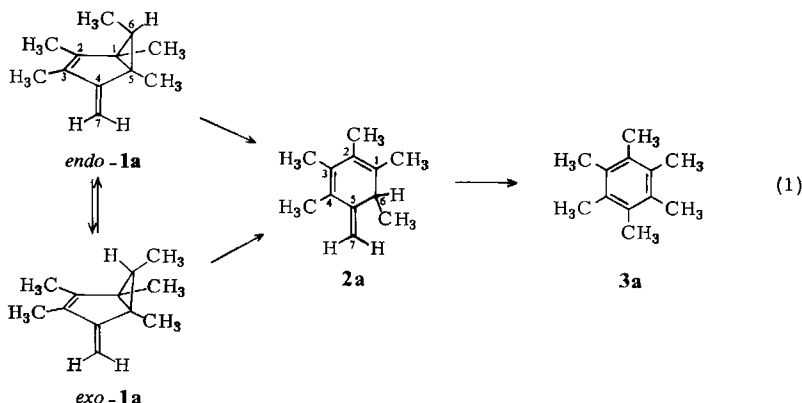
Eingegangen am 28. Juni 1984

Die Synthesen der diastereomeren Homofulvene 6-Deuterio-*endo*- und -*exo*-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([6-D]-*endo*-**1b** und [6-D]-*exo*-**1b**) werden beschrieben. Beide Verbindungen isomerisieren nach Anregung in den  $S_1$ -Zustand zu 6-Deuterio-6-isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien ([6-D]-**2b**). Ein Mechanismus für den Verlauf dieser Photo-Isomerisierung wird vorgeschlagen.

### An Investigation of 6-Deuterio-*endo*- and -*exo*-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-ene on the Mechanism of the Singlet Excited Photo-Isomerization of the Homofulvene System

Syntheses of the diastereomeric homofulvenes 6-deuterio-*endo*- and -*exo*-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-ene ([6-D]-*endo*-**1b** and [6-D]-*exo*-**1b**) are reported. Following excitation to the  $S_1$ -state both compounds isomerize to 6-deuterio-6-isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadiene. A mechanism for the reaction sequence is suggested.

1,2,3,5-*exo*-6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (Pentamethyl-„Homofulven“<sup>1)</sup>) (*exo*-**1a**) und 1,2,3,5-*endo*-6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo*-**1a**) werden nach Singulett-Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 253.7$  nm zum 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-



methylen-1,3-cyclohexadien (**2a**) isomerisiert; außerdem wird eine reversible Isomerisierung *exo-1a*  $\rightleftharpoons$  *endo-1a* beobachtet<sup>2-4)</sup>.

**2a** wird nach Anregung – mit wegen des ausgedehnten Konjugations-Systems längerwelligem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 312 \text{ nm}$  – oder durch Protonenkatalyse bzw. Katalyse an der Gefäßwand<sup>5)</sup> zu Hexamethylbenzol (**3a**) isomerisiert.

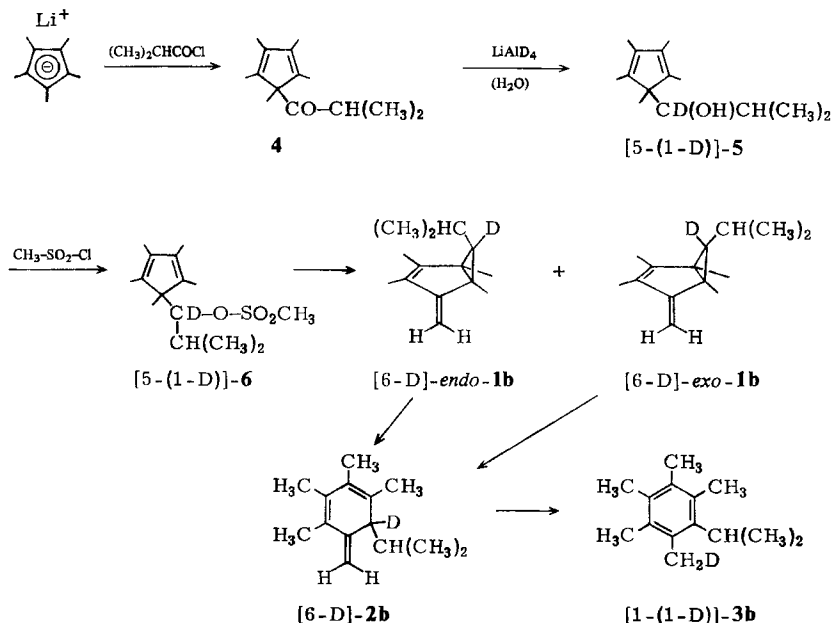
Grundsätzlich könnten sich *exo-1a* bzw. *endo-1a* nach dem Prinzip der minimalen Strukturänderung auf sehr einfachem Wege durch Öffnung der Bindung (C-1)–(C-5) an der Basis des Cyclopropanringes, 1,2-Wasserstoffverschiebung von C-6 nach C-5 und Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C-6 und C-1 in dem entstandenen und eingeebneten Sechsring in **2a** umlagern. Dieser Weg erscheint angesichts der beträchtlichen Bayer-Spannung in der Bindung (C-1)–(C-5) auch aus energetischen Ursachen günstig. Eine sichere Entscheidung über den tatsächlichen Verlauf der Isomerisierung (1) ist jedoch nur dadurch möglich, daß man durch geeignete Markierung den Verbleib der einzelnen Atome beim Übergang von **1** nach **2** verfolgt. Zu diesem Zweck hatten wir zunächst an C-6 von *endo-1a* bzw. *exo-1a* das Wasserstoffatom durch Deuterium substituiert und fanden es in **2a** an C-6<sup>4)</sup>; dieses Ergebnis schien mit dem oben skizzierten möglichen Mechanismus von (1) in Einklang. Geht man jedoch umgekehrt von der Voraussetzung aus, daß die Bindung (C-6)–H bzw. (C-6)–D während der Isomerisierung unverändert erhalten bleibt, so muß man aus der Konstitution von **2a** auf eine kompliziertere Gerüstumlagerung schließen. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten haben wir jetzt die beiden Valenzen an der Spitze C-6 des Cyclopropanringes gleichzeitig markiert und berichten hier über die Isomerisierungen von 6-Deuterio-*exo-6-isopropyl-* [(6-D)-*exo-1b*] und *-endo-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en* [(6-D)-*endo-1b*]. Die Substitution einer Methyl- durch eine Isopropylgruppe ändert den elektronischen Substituenteneinfluß nur geringfügig. Daher darf begründet vorausgesetzt werden, daß der Mechanismus der Photo-Isomerisierung (1) durch diese elektronische Änderung nicht grundlegend verändert wird. Die Isopropylgruppe wurde gewählt, weil ihre Methylgruppen-Dubletts im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine sichere Erfassung ermöglichen, während die für diesen Zweck noch geeignetere *tert*-Butylgruppe nicht mehr eingeführt werden konnte.

## Synthesen

Aus Pentamethylcyclopentadienyllithium und Isobutyrylchlorid wurde zunächst 5-Isobutyryl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (**4**) dargestellt, dessen Hydrierung mit Lithiumaluminiumdeuterid nach Hydrolyse den sekundären Alkohol 5-(1-Deuterio-1-hydroxy-2-methylpropyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien ([5-(1-D)]-**5**) erzeugte; die entstandenen Enantiomeren wurden nicht getrennt. [5-(1-D)]-**5** wurde anschließend in Pyridin mit Methansulfonylchlorid in den Methansulfonsäureester [5-(1-D)]-**6** übergeführt; beim Versuch, [5-(1-D)]-**6** durch Destillation zu isolieren, wurde jedoch das Eliminierungsprodukt 2-Deuteriomethyl-1-isopropyl-tetramethylbenzol erhalten. Aus diesem Grunde wurde [5-(1-D)]-**6** ohne Isolierung weiterverarbeitet und seine Lösung in Pyridin in einem Acetatpuffer 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extraktion mit Pentan wurde hieraus in 75% Gesamtausbeute ein Gemisch aus 6-Deuterio-*endo-6-isopropyl-* [(6-D)-*endo-1b*] und 6-Deuterio-*exo-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en* [(6-D)-*exo-1b*] isoliert, das durch HPLC in 76% [(6-D)-*endo-1b*] und 24% [(6-D)-*exo-1b*] aufgetrennt wurde.

Wurde **4** mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und der entstandene Alkohol **5** analog umgesetzt, so erhielt man die undeuterierten Stammverbindungen *endo-1b* und *exo-1b*, die als Vergleichssubstanzen für die Festlegung der Positionen des Deuteriums

in [6-D]-*endo*-**1b** und [6-D]-*exo*-**1b** und den daraus gebildeten Photo-Isomerisierungsprodukten (s. u.) benötigt wurden.



Die Konfiguration für *endo*- und *exo*-**1b** sowie [6-D]-*endo*-**1b** und [6-D]-*exo*-**1b** wurde auf der Grundlage eines bereits für *endo*-**1a** und *exo*-**1a** angewendeten Kriteriums<sup>5-7</sup>) zugeordnet, das auf der Auswirkung der magnetischen Anisotropie der  $\pi$ -Elektronen in  $(\text{C}-2)=\text{(C}-3)$  auf die  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung der Protonen in den *endo*-ständig zum Fünfring angeordneten Alkyl-Gruppen an C-6 (Verschiebung zu höheren Feldstärken im Vergleich zur *exo*-Konfiguration) basiert<sup>5,6</sup>); umgekehrt beeinflusst auch die magnetische Anisotropie der Alkylgruppen die chemische Verschiebung der Protonen der an den Fünfring gebundenen Methyl- bzw. Methylengruppen: ist nach dem obigen Kriterium die Alkylgruppe *endo*-ständig, so erscheinen die beiden Protonen der *exo*-Methylengruppe als zwei deutlich getrennte Signale, während sie bei *exo*-Stellung der Alkylgruppen (Fehlen des Anisotropie-Einflusses) zu einem verbreiterten Singulett zusammenfallen<sup>7</sup>).

### Photo-Isomerisierungen

Lösungen von [6-D]-*endo*-**1b** bzw. [6-D]-*exo*-**1b** in *n*-Hexan wurden mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ) belichtet und die Konzentrationen der Reaktionspartner zunächst UV-spektroskopisch und gaschromatographisch verfolgt. Dabei wurde eine kontinuierliche Abnahme des Extinktionsmaximums von [6-D]-*endo*-**1b** bzw. [6-D]-*exo*-**1b** bei 250 nm und dafür bei jeder der beiden Reaktionen die Entstehung zweier neuer Absorptionsbanden bei 212 und 310 nm beobachtet. In den Tabellen 1 und 2 sind die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen der Edukte

und der daraus entstandenen – nachfolgend durch Untersuchung im präparativen Maßstab identifizierten – Photo-Isomerisierungsprodukte als Funktion der Belichtungszeiten zusammengefaßt.

Tab. 1. Gaschromatographisch bestimmte Konzentrationen des Edukts und der Photo-Isomerisierungsprodukte von [6-D]-*endo-1b* nach Singulett-Anregung mit 253.7 nm als Funktion der Belichtungszeit. Anfangskonzentration 5 mmol/l; Konzentrationsangaben in mol-%

Zeit (min)	[6-D]- <i>endo-1b</i>	[6-D]- <i>exo-1b</i>	<b>2b</b>	<b>3b</b>
5	95.0	–	5.0	–
10	87.4	–	12.6	–
15	76.4	0.2	23.4	–
20	64.0	0.4	35.0	0.6
25	61.5	0.5	36.9	1.1
30	56.0	0.6	41.5	1.9
35	46.6	0.8	50.0	2.0
50	37.2	1.0	58.2	3.6
60	35.0	1.0	59.1	4.9
90	16.9	1.2	75.2	6.7
120	7.2	0.4	82.0	10.4
130	5.5	0.4	83.1	11.0
150	4.0	0.3	79.3	16.4
180	1.8			

Tab. 2. Gaschromatographisch bestimmte Konzentrationen des Edukts und der Photo-Isomerisierungsprodukte von [6-D]-*exo-1b* nach Singulett-Anregung mit 253.7 nm als Funktion der Belichtungszeit. Anfangskonzentration 5 mmol/l; Konzentrationsangaben in mol-%

Zeit (min)	[6-D]- <i>exo-1b</i>	[6-D]- <i>endo-1b</i>	<b>2b</b>	<b>3b</b>
5	97.3	2.0	0.7	–
16	87.5	3.3	9.2	–
30	68.0	7.2	23.8	1.0
40	62.9	10.0	25.3	1.8
60	53.8	12.3	31.0	2.9
90	32.5	10.8	50.9	5.8
110	14.8	9.0	68.2	8.0
150	4.5	3.5	78.0	14.0
200	1.0	1.4	82.0	15.6
300	1.2	0.4	78.5	19.9

In einer zweiten Versuchsreihe wurden im präparativen Maßstab Lösungen von [6-D]-*endo-1b* und [6-D]-*exo-1b* wiederum mit der gleichen Wellenlänge angeregt, die Belichtung wurde nach Erreichen der Maximalkonzentration des primären Photo-Isomerisierungsproduktes abgebrochen. Die Reaktionsgemische wurden daraufhin destillativ aufgetrennt, das Hauptprodukt beider Photo-Isomerisierungen wurde durch Vergleich der IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit denjenigen des auf gleichem Wege aus *endo-1b* bzw. *exo-1b* erhaltenen 6-Isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexa-

diens (**2b**)<sup>8)</sup> als – bei Raumtemperatur polymerisierendes bzw. schnell zum deuterierten Isopropylpentamethylbenzol isomerisierendes – 6-Deuterio-6-isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien ([6-D]-**2b**) identifiziert.

[6-D]-**2b** besitzt – wie **2b** – bei der Wellenlänge der Emissionslinie der angewendeten Lichtquelle ( $\lambda = 253.7$  nm) eine zwar sehr geringe, aber endliche Extinktion. Es wird daher seinerseits unter den Bedingungen der Photo-Isomerisierung ebenfalls angeregt und wandelt sich dadurch – wenn auch nur relativ langsam – in 1-(Deuterio-methyl)-2-isopropyl-3,4,5,6-tetramethylbenzol ([1-(1-D)]-**3b**) um, das wiederum durch Vergleich mit den Spektren von Isopropylpentamethylbenzol (**3b**)<sup>8)</sup> identifiziert wurde. Aus dieser Umwandlung erklärt sich die in den Tab. 1 und 2 nach einer Belichtungszeit von ca. 200 min erkennbare Verringerung der Konzentration des primär gebildeten [6-D]-**2b** und die Tatsache, daß die relative Konzentration von [6-D]-**2b** nach praktisch vollständigem Umsatz von [6-D]-*endo*-**1b** und [6-D]-*exo*-**1b** keine 100% mehr erreicht. – Eine gesonderte Probe von [6-D]-**2b** wurde mit  $\lambda = 253.7$  nm weiterbelichtet und hatte sich nach 10stündiger Belichtungszeit zu ca. 70% in [1-(1-D)]-**3b** umgewandelt, das isoliert und durch Vergleich mit dem auf gleichem Wege erhaltenen unmarkierten **3b** identifiziert wurde. Wurde [6-D]-**2b** ( $\lambda_{\max} = 310$  nm;  $\epsilon_{\max} = 12600$ ) dagegen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 312$  angeregt, so war der Umsatz zu [1-(1-D)]-**3b** bereits nach einer Stunde vollständig.

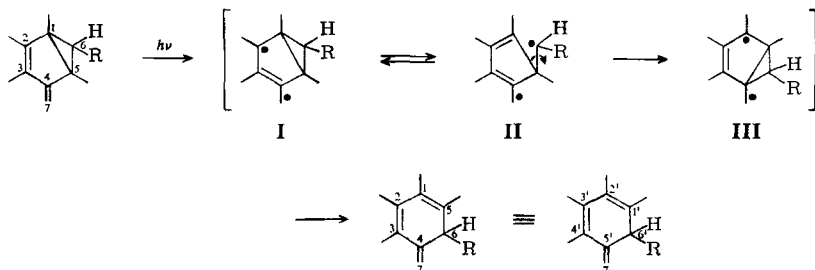
Aus den Tab. 1 und 2 erkennt man übereinstimmend, daß die Homofulvene [6-D]-*endo*-**1b** und [6-D]-*exo*-**1b** nach Singulett-Anregung – außer zum 5-Methylen-1,3-cyclohexadien [6-D]-**2b** – auch jeweils in weniger oder stärkerem Ausmaß zu ihren jeweiligen Diastereomeren Photo-isomerisiert werden, deren Konzentrationen nur deshalb so gering bleiben, weil auch sie irreversibel zu [6-D]-**2b** umgewandelt werden.

### Schlußfolgerung

Das aus der Singulett-angeregten Photo-Isomerisierung der an C-6 deuterierten und alkylsubstituierten Homofulvene [6-D]-*endo*-**1b** und [6-D]-*exo*-**1b** entstandene 6-Deuterio-6-isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien ([6-D]-**2b**) trägt sowohl das Deuteriumatom als auch die Alkylgruppe *gemeinsam* an C-6 dieses Kohlenstoffgerüsts. Mit diesem Ergebnis ist schlüssig bewiesen, daß während der Photo-Isomerisierung **1**  $\rightarrow$  **2** weder die (C-6)–D-Bindung (bzw. (C-6)–H in **1a**) noch die (C-6)–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bindung (bzw. (C-6)–CH<sub>3</sub> in **1a**) während der Reaktion gelöst werden. Vielmehr geht – da die gleichzeitige Wanderung sowohl des Deuteriums als auch der Isopropylgruppe vom gemeinsamen Ausgangs- auf das *gleiche* Ziel-Kohlenstoffatom ausgeschlossen werden kann – die Gruppierung D–(C-6)–CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus **1b** (bzw. H–(C-6)–CH<sub>3</sub> aus **1a**) als ungetrennte strukturelle Einheit auf **2b** (bzw. **2a**) über und erscheint dort der *exo*-Methylengruppe benachbart.

Würde – wie auf S. 2672 beschrieben – die Photo-Isomerisierung **1**  $\rightarrow$  **2** über eine 1,2-Wasserstoffverschiebung an dem nach Aufbrechen der Dreiringbindung (C-1)–(C-5) entstandenen und eingeebneten Sechsring mit nachfolgender elektronischer Neuformierung zum 1,3-Cyclohexadien-System erfolgen, so müßten in dem Isomerisierungsprodukt [6-D]-**2b** das Deuterium zwar an C-6, die Isopropylgruppe jedoch an C-1 des 1,3-Cyclohexadien-Systems gebunden sein. Die Konstitution des tatsächlich gebildeten

[6-D]-**2b** belegt daher, daß dieser einfache – zunächst als Arbeitshypothese aus dem Prinzip der minimalen Strukturänderung abgeleitete – Mechanismus nicht zutrifft. Es muß vielmehr – da in **1** das durch Deuterierung und Alkylierung gekennzeichnete Kohlenstoff-Atom C-6 durch ein Kohlenstoff-Atom (nämlich C-5) von der *exo*-Methylen-Gruppe isoliert ist, ihr in **2** dagegen unmittelbar benachbart steht – eine kompliziertere Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts abgelaufen sein. Wir schlagen folgenden alternativen Mechanismus vor, der mit allen bisher bekannten Tatsachen über den Verlauf der Isomerisierungen (**1**) in Einklang steht.



1-6: Bezifferung nach Entstehung aus Edukt  
1'-6': Bezifferung als 1,3-Cyclohexadien

Das durch den Einbau in den Fünfring in der *s-trans*-Anordnung fixierte angeregte Butadien-System (C-2)=(C-3)-(C-4)=(C-7) hat an C-2 und C-7 eine hohe freie Valenz (symbolisiert durch **I**). Über die partielle konjugative Wechselwirkung mit dem Cyclopropanring löst sich unter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 die Bindung (C-1)-(C-6), wodurch quasi-freie Rotation um (C-5)-(C-6) ermöglicht wird. Das so entstandene Radikal-Atom C-6 kann nun entweder – unter Umkehrung des Vorganges – wieder mit C-1 rekombinieren, wodurch – je nach momentaner Konformation der Valenzen an (C-5)-(C-6) – *endo*-1 oder *exo*-1 entstehen kann; oder C-6 bildet mit C-4 eine Bindung unter Entstehung von **III** aus, das – unter der gleichzeitigen Wirkung der Radikal-Zentren an C-1 und C-7 – die Bindung (C-4)-(C-5) löst und unter Stabilisierung zum konjugierten System und Desaktivierung in **2** übergeht. Wir sind zur Zeit dabei, durch weitere Markierungen einzelner Atome und ESR-spektroskopische Untersuchungen die Gültigkeit dieses vorgeschlagenen Mechanismus zu prüfen.

Dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – danken wir für großzügige Förderung.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360 L; Aufnahmen in 10-gewichtsproz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub>; chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm gegen Tetramethylsilan ( $\delta$ [TMS] = 0.00) als internen Standard. <sup>13</sup>C-NMR: Bruker HX 90; 22.6 MHz, FT-Technik, breitbandenkoppelt bzw. Off-Resonance-Technik zur Identifizierung; chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm gegen TMS als internen

Standard; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . IR: Perkin-Elmer 577; Aufnahmen als KBr-Preßlinge (Festsubstanzen) oder als Film zwischen KBr-Platten (Flüssigkeiten); Frequenzangaben in  $\text{cm}^{-1}$ . UV-Spektren: Zeiss DM 4; Lösungsmittel *n*-Hexan. Massenspektren: Varian MAT 711; Elektronenstoß-Ionisation mit 70 eV Anregungs-Energie. Aus Platzgründen werden hier nur spektroskopische Daten beschrieben, die unmittelbar zur Konstitutions- bzw. Konfigurations-Bestimmung verwendet wurden; vollständige Daten bzw. Spektren-Kopien für Vergleichszwecke können angefordert werden.

Photo-Reaktor: Reaktor 400 der Fa. Gränzel, Hg-Niederdrucklampen, 253.7 nm; Reaktionsraum zwischen einem Außengefäß und einem koaxial darin angeordneten Innengefäß (beide aus Quarzglas); durchstrahlte Schichtdicke 3 mm. Das Reaktionsgut wurde intensiv gerührt, ständig mit nachgereinigtem und trockenem  $\text{N}_2$  begast und mit einem Kryomaten auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Für Belichtung mit  $\lambda = 312\text{ nm}$  wurde zwischen Lichtquellen und Reaktionsgefäß eine Leuchtstoffröhre eingeschoben. Dünnschicht-Chromatographie: Merck-DC-Fertigplatten (Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator  $\text{F}_{254}$ ; Pentan bzw. Hexan als Laufmittel; UV-Detektion. HPTLC-Platten Merck/Chloroform. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh)/Pentan bzw. Hexan; Fluoreszenz-Indikator  $\text{F}_{254}$ . HPLC: Pumpe Constametric II, Latek; Detektor Knauer-Differential-Refraktometer; Merck Kieselgel 60; Hexan bzw. Pentan; 3 ml/min.

## Synthesen

*5-Isobutyryl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien* (4): Zu einer Lösung von 10.0 g (70 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien in 800 ml absol. Ether wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas bei Raumtemp. 43.5 ml (70 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben und das Gemisch 1 h gerührt. Dann wurden unter fortgesetztem Rühren 9.60 g (90 mmol) Isobutyrylchlorid zuge tropft, 2 h weitergerührt und schließlich 100 ml Wasser tropfenweise zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser bis zur Neutralreaktion des Waschwassers gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel 60 in *n*-Hexan/Ether (1:4) gereinigt, anschließende fraktionierende Destillation ergab 10.8 g (75%) 4; Sdp.  $60^\circ\text{C}/0.7\text{ Torr}$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 216.7$  (C=O); 140.1 (C-1 und C-4); 136.6 (C-2 und C-3); 71.8 (C-5); 32.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 20.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 14.6 (5- $\text{CH}_3$ ); 11.4 und 11.0 (1- $\text{CH}_3$ , 4- $\text{CH}_3$  und 2- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 2.28$  (sept.,  $^3J = 6.8\text{ Hz}$ ; 1H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.82, 1.78 (kompl. m, m; 6H, 6H; 2- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ , 1- $\text{CH}_3$ , 4- $\text{CH}_3$ ); 1.06 (s; 3H; 5- $\text{CH}_3$ ); 0.80 (d;  $^3J = 6.8\text{ Hz}$ ; 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). – IR (Film): 2970, 2930 ( $\nu[\text{CH}_3]$ ); 1697 ( $\nu[\text{C}=\text{O}]$ ); 1470, 1440, 1380, 1365 ( $\delta[\text{CH}_3]$ ,  $\delta[\text{CH}]$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  (206.3) Ber. C 81.49 H 10.74 Gef. C 81.40 H 10.73

*5-(1-Hydroxy-2-methylpropyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien* (5): Zu einer auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 10.30 g (50 mmol) 4 in 150 ml absol. Ether wurde so langsam eine Suspension von 2.22 g (50 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 100 ml Ether gegeben, daß die Temp. des Reaktionsgemisches  $-15^\circ\text{C}$  nicht überstieg. Die Innentemp. wurde dann innerhalb 1 h auf  $0^\circ\text{C}$  erhöht und das Gemisch 2 h bei dieser Temp. gerührt. Dann wurde unter Kühlung Wasser zuge tropft, bis die Gasentwicklung aufhörte; die Tropfgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß die Innentemp.  $5^\circ\text{C}$  nicht überstieg. Anschließend wurden 300 ml 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung neutralgewaschen und nach dem Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  i. Vak. bei  $30^\circ\text{C}$  vom Lösungsmittel befreit. Der verbliebene Alkohol 5 war thermisch labil und wurde daher ohne Reinigung weiterverarbeitet; er fiel jedoch bereits so rein an, daß im  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Verunreinigungen erkannt wurden. Ausb. 10.0 g (91%). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 137.4$  (C-1, C-4); 134.8 (C-2, C-3); 51.6 ( $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 41.0 (C-5); 15.4 (5- $\text{CH}_3$ ); 14.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 11.5 und 11.6 (zufällig entartete 5- $\text{CH}_3$ -Gruppen). –

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.46$  (kompl. m; 1 H;  $\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.76 und 1.72 (verbr. s, s; 3 H, 9 H; 1-, 2-, 3- bzw. 4- $\text{CH}_3$ ); 1.53 (sept.;  $^3J = 6.2$  Hz; 1 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.05 (s; 3 H; 5- $\text{CH}_3$ ); 0.73 und 0.68 (d;  $^3J = 6.2$  Hz; 3 H und d;  $^3J = 6.2$  Hz; 3 H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)^{9)}$ ). – IR (Film): 3500 ( $\nu(\text{OH})$ ); 2950, 2910, 2860 ( $\nu[\text{CH}_3]$ ,  $\nu[\text{CH}]$ ); 1650 ( $\nu[\text{C}=\text{C}]$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$  (208.3) Ber. C 80.71 H 11.61 Gef. C 80.11 H 11.60

*5-(1-Deuterio-1-hydroxy-2-methylpropyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien* ([5-(1-D)]-5): Analog zu **5** aus 11.10 g (54 mmol) **4** und 2.27 g (54 mmol)  $\text{LiAlD}_4$ ; Ausb. 10.2 g (90%). –  $^1\text{H-NMR}$ : Das für **5** bei  $\delta = 3.46$  registrierte m für 5-(1-H) war verschwunden; alle übrigen Signale stimmten mit den von **5** überein. – MS (EI):  $\text{M}^+ = 209$  (ber. 209).

*endo-6-Isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en* (*endo-1b*) und *exo-6-Isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en* (*exo-1b*): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 9.40 g (45 mmol) **5** in 14.3 ml (180 mmol) absol. Pyridin wurden unter Rühren innerhalb 1 h 5.80 g (50 mmol) Methansulfonylchlorid getropft, die Suspension 18 h bei 0°C weitergerührt und dann mit 150 ml wasserfreier Essigsäure versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemp. mit einem Puffer aus 16.52 g Natriumacetat und 200 ml Essigsäure (beide wasserfrei) gerührt. Nach Zusatz von 800 ml Wasser wurde mit 1000 ml Pentan ausgeschüttelt und nach Phasentrennung die wäßrige Phase noch dreimal mit je 200 ml Pentan extrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser so lang gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte, und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in Pentan über Kieselgel gereinigt, das erhaltene Isomerengemisch destillativ bei 60°C/3.8 Torr und 58°C/3.0 Torr in zwei Fraktionen vorgetrennt, aus denen mittels HPLC die reinen Diastereomeren isoliert wurden. Gesamtausb. 70%, davon 81% *endo-1b* und 19% *exo-1b*.

*endo-1b*: Ausb. 4.85 g (57%). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (Zuordnung durch Off-Resonance):  $\delta = 157.7$  und 143.0 (m, m; C-2 bzw. C-3); 130.6 (s; C-4); 101.0 (t; C-7); 53.7 (d; C-6); 39.8 und 33.4 (s, s; C-1 bzw. C-5); 23.8 (d; 6- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 23.2 und 21.3 (q, q; 6- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 16.5/14.6/13.1/9.2 (q, q, q, q; 4  $\text{CH}_3$ -Gruppen). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.40$  (kompl. m; 1 H; 6-H); 0.82 (nicht auflösb. m; 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.20 und 1.22 (s, s; 3H, 3H; 1- $\text{CH}_3$  bzw. 5- $\text{CH}_3$ ); 1.63 und 1.74 (m, m; 3H, 3H; 2- $\text{CH}_3$  bzw. 3- $\text{CH}_3$ ); 4.67 und 4.80 (verbr. s, s; 1H, 1H; = $\text{CH}_2$ ; *endo*-Konfiguration<sup>5-7)</sup>). – IR (Film): 3085 ( $\nu[\text{H}_2\text{C}=\text{C}]$ ); 2950, 2930, 2860 ( $\nu[\text{CH}_3]$ ,  $\nu[\text{CH}]$ ); 1620 ( $\nu[\text{C}=\text{C}]$ ); 1450, 1380, 1360 ( $\delta[\text{CH}_3]$ ,  $\delta[\text{CH}]$ ); 855 ( $\gamma[\text{C}=\text{CH}_2]$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 250$  nm;  $\epsilon_{\text{max}} = 10400$ . – MS (EI):  $\text{M}^+ = 190$  (ber. 190).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$  (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.32 H 11.39

*exo-1b*: Ausb. 1.14 g (13.3%). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 165.8$  und 148.6 (C-2 bzw. C-3); 127.8 (C-4); 97.1 (C-7); 52.8 (C-6); 38.0 und 31.0 (C-1 bzw. C-5); 25.6 (6- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 21.6 und 21.1 (6- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 12.1/10.1/9.8/8.2 (4  $\text{CH}_3$ -Gruppen). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.30$  (d;  $^3J = 10$  Hz; 1 H; *endo-6-H*); 0.82 und 0.93 (kompl. m, m (2<sup>nd</sup> order); 3H, 3H; 6- $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ; *exo*-Konfiguration); 1.08 und 1.19 (s, s; 3H, 3H; 1- $\text{CH}_3$  bzw. 5- $\text{CH}_3$ ); 1.58 und 1.72 (kompl. m, m; 3H, 3H; 2- $\text{CH}_3$  bzw. 3- $\text{CH}_3$ ); 4.65 (verbr. s; 2H; = $\text{CH}_2$ ; *exo*-Konfiguration). – IR (Film): 3085 ( $\nu[\text{H}_2\text{C}=\text{C}]$ ); 2950, 2930, 2860 ( $\nu[\text{CH}_3]$ ,  $\nu[\text{CH}]$ ); 1620 ( $\nu[\text{C}=\text{C}]$ ); 1450, 1380, 1360 ( $\delta[\text{CH}_3]$ ,  $\delta[\text{CH}]$ ); 855 ( $\gamma[\text{C}=\text{CH}_2]$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 250$  nm;  $\epsilon_{\text{max}} = 12100$ . – MS (EI):  $\text{M}^+ = 190$  (ber. 190).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$  (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.35 H 11.64

*6-Deuterio-endo-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en* ([6-D]-*endo-1b*) und *6-Deuterio-exo-6-isopropyl-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en* ([6-D]-*exo-1b*): Analog zu *endo-1b* und *exo-1b* aus 9.00 g (43 mmol) [5-(1-D)]-5. Gesamtausb. 76%, davon nach HPLC-Trennung 76% [6-D]-*endo-1b* und 24% [6-D]-*exo-1b*.



[6-D]-*endo*-**1b**: Ausb. 4.67 g (57%). –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Im Off-Resonance-Spektrum erscheint das Signal von C-6 bei  $\delta = 53.7$  durch Kopplung mit 6-D zum Triplett aufgespalten; sonst Übereinstimmung mit *endo*-**1b**. –  $^1\text{H}$ -NMR: Das Signal von 6-H bei  $\delta = 0.40$  ist verschwunden. – MS (EI):  $\text{M}^+ = 191$  (ber. 191).

[6-D]-*exo*-**1b**: Ausb. 1.47 g (24%). –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Das Signal von C-6 bei  $\delta = 52.8$  wird durch Kopplung mit 6-D zum Triplett aufgespalten; sonst Übereinstimmung mit *exo*-**1b**. –  $^1\text{H}$ -NMR: Das Signal von 6-H bei  $\delta = 0.30$  ist verschwunden. – MS (EI):  $\text{M}^+ = 191$  (ber. 191).

### Photo-Isomerisierungen

In das auf S. 2677 beschriebene Reaktionsgefäß wurden Lösungen von jeweils 1.00 g [6-D]-*endo*-**1b** bzw. [6-D]-*exo*-**1b** sowie zur Identifizierung durch Vergleich von *endo*-**1b** bzw. *exo*-**1b** in 300 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem *n*-Pentan gefüllt, auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und noch 3 h mit  $\text{N}_2$  begast. Diese Lösungen wurden dann bei  $-20^\circ\text{C}$  mit  $\lambda = 253.7$  nm (UV-Nutzleistung  $80 \cdot 10^{-7}$  Watt) belichtet, die Photo-Isomerisierung wurde an entnommenen Proben UV-spektroskopisch und gaschromatographisch verfolgt. Nach Erreichen der Maximalkonzentration an [6-D]-**2b** bzw. **2b** wurde die Belichtung abgebrochen, das Pentan bei  $-10^\circ\text{C}/10$  Torr abgezogen und das Rohprodukt durch Kurzwegdestillation an einer Kugelrohr-Destillationsapparatur aufgetrennt; die Destillate wurden unter Trockeneis-Kühlung kondensiert und zur spektroskopischen Identifizierung bei  $-80^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

6-Isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien (**2b**): Aus 1.00 g (53 mmol) *endo*-**1b** bzw. 1.00 g (53 mmol) *exo*-**1b**; Belichtungsdauer 2.5 h. Fraktion 1:  $20^\circ\text{C}/0.8$  Torr (restl. *endo*-**1b**, *exo*-**1b**); Fraktion 2:  $70^\circ\text{C}/0.1$  Torr (**2b**, 78 bzw. 84%); Rückstand Isopropylpentamethylbenzol (**3b**).

Das 5-Methylen-1,3-cyclohexadien-System polymerisiert bei Raumtemperatur bzw. isomerisiert zum isomeren Methylbenzol-System. Daher war bei der Registrierung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **2b** bzw. [6-D]-**2b** als Folge der hierfür erforderlichen langen Meßzeiten das Auftreten von Signalen der Polymerisations- bzw. Aromatisierungs-Produkte unvermeidbar. Dies beeinträchtigte die Präzision in der Angabe der chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoff-Atome der Methylgruppen. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 148.6$  (C-5); 136.0/132.9/127.0/125.4 (C-1, C-2, C-3 bzw. C-4); 111.3 (C-7); 56.0 (C-6); 22.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 19.8/18.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ); 15.9/15.0/11.6/9.1 (1- $\text{CH}_3$ , 2- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$  bzw. 4- $\text{CH}_3$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4.93$  und 4.57 (verbr. s, s; 1H, 1H; = $\text{CH}_2$ ); 2.38 (d;  $^3J = 7$  Hz; 1H; 6-H); 1.77 und 1.70 (kompl. m, m; 12H; 4  $\text{CH}_3$ -Gruppen); 0.87 und 0.67 (d, d;  $^3J = 6.6$  Hz,  $^3J = 7.0$  Hz; 3H, 3H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$ ); *CH* wegen mehrfacher Aufspaltung durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  und 6-H nicht mehr sicher beobachtbar. – IR (Film): 3080 ( $\nu[\text{H}_2\text{C}=\text{J}]$ ); 2955, 2920 ( $\nu[\text{CH}_3]$ ); 2860 ( $\nu[\text{CH}]$ ); 1640, 1600 ( $\nu[\text{C}=\text{C}_{\text{konj}}]$ ); 1450, 1380 ( $\delta[\text{CH}_3]$ ); 870 ( $\gamma[\text{C}=\text{CH}_2]$ ). – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 212$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 12600$ ); 310 nm (6040).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$  (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.32 H 11.60

Isopropylpentamethylbenzol (**3b**):  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 141.6$  (C-1); 133.0 (C-4); 132.4 und 131.8 (C-2, C-3, C-5, C-6); 29.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 21.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17.7 und 16.9 (5  $\text{CH}_3$ -Gruppen). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3.57$  (sept.;  $^3J = 9.4$  Hz; 1H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.27 (s; 6H; 2- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ); 2.20 (s; 9H; 3- $\text{CH}_3$ , 4- $\text{CH}_3$ , 5- $\text{CH}_3$ ); 1.33 (s;  $^3J = 9.4$  Hz; 6H;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). – IR (KBr): 2945, 2920, 2860 ( $\nu[\text{CH}_3]$ ,  $\nu[\text{CH}]$ ); 1620 (Gerüstschw.); 1450, 1380, 1360 ( $\delta[\text{CH}_3]$ ,  $\delta[\text{CH}]$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}$  (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.32 H 11.60

6-Deuterio-6-isopropyl-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien ([6-D]-**2b**): Aus 1.00 g (53 mmol) [6-D]-*endo*-**1b** bzw. 1.00 g (53 mmol) [6-D]-*exo*-**1b**; Fraktionierung wie bei **2b**; Fraktion 2: 700 mg (70%) bzw. 800 mg (80%) [6-D]-**2b**. – Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheint das Signal von C-6 bei  $\delta = 56.0$  als Folge der Kopplung mit D zum Triplett aufgespalten; sonst Übereinstimmung

mung mit **2b**. – Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Signal von 6-H aus **2b** bei  $\delta = 2.38$  nicht mehr vorhanden; die bei **2b** beobachteten verbreiterten Singulets für die *exo*-Methylenprotonen bei  $\delta = 4.93$  und  $4.57$  sind zu scharfen Singulets bei gleichen chemischen Verschiebungen geworden; sonst Übereinstimmung mit **2b**.

*1-(Deuteriomethyl)-2-isopropyl-3,4,5,6-tetramethylbenzol* ([1-(1-D)]-**3b**): 0.50 g (26 mmol) [6-D]-**2b** wurden unter gleichen Bedingungen wie bei [6-D]-*endo-1b* bzw. [6-D]-*exo-1b* 10 h mit 253.7 nm belichtet; Kurzwegdestillation bei  $70^\circ\text{C}/0.1$  Torr lieferte im Rückstand 0.35 g (70%) [1-(1-D)]-**3b**. – Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – Vergleich mit **3b** – ist die Intensität des den beiden zur Isopropylgruppe benachbarten  $\text{CH}_3$  zuzuordnenden Signals in seiner relativen Intensität vermindert und in der Basis als Folge einer nicht auflösbaren Kopplung verbreitert. – Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird das Signal einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe zum Triplett aufgespalten; sonst Übereinstimmung mit **3b**.

Substanzreste von **2b** und [6-D]-**2b** (für quantitative Untersuchungen nicht mehr ausreichend) wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit  $\lambda = 312$  nm belichtet und die Umwandlung an der Absorptionsbande von **2b** bei 310 nm UV-spektroskopisch verfolgt. Sie war unter den angewendeten Anregungs-Bedingungen nach 1 h nicht mehr nachweisbar.

<sup>1)</sup> M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3582.

<sup>2)</sup> H. Hüther und H. A. Brune, *Z. Naturforsch.*, Teil B **23**, 1612 (1968).

<sup>3)</sup> H. Jobst und H. A. Brune, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 1133 (1979).

<sup>4)</sup> H. A. Brune, H. Jobst und P. Lach, *Chem. Ber.* **113**, 511 (1980).

<sup>5)</sup> H. Jobst, Dissertation, Univ. Ulm 1978.

<sup>6)</sup> R. Criegee, H. Grüner, D. Schönleber und R. Huber, *Chem. Ber.* **103**, 3696 (1970).

<sup>7)</sup> P. Lach, Dissertation, Univ. Ulm 1984.

<sup>8)</sup> H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch.*, Teil B **39**, 1781 (1984).

<sup>9)</sup> Die Chiralität erzeugt Nichtäquivalenz von C-1 zu C-4 und C-2 zu C-3 im Cyclopentadienylring bzw. der Protonen oder Methylgruppen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom.