

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 37. Mitt. Helv. 51, 78 (1968).  
 [2] E. HARDEGGER, J. SERES, R. ANDREATTA, F. SZABO, W. ZANKOWSKA-JASINSKA, A. ROMEO, CH. ROSTETTER & H. KINDLER, Helv. 46, 1065 (1963).  
 [3] E. HARDEGGER, P. LIECHTI, L. M. JACKMAN, A. BOLLER & PL. A. PLATTNER, Helv. 46, 60 (1963).  
 [4] A. L. HAENNI, M. ROBERT, W. VETTER, L. ROUX, M. BARBIER & E. LEDERER, Helv. 48, 729 (1965).  
 [5] R. J. KOEGEL, S. M. BIRNBAUM, C. G. BAKER, H. S. SOBER & J. P. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 201, 547 (1953); S. M. BIRNBAUM, R. J. KOEGEL, S.-C. J. FU & J. P. GREENSTEIN, *ibid.* 198, 335 (1952).  
 [6] P. KARRER & A. SCHLOSSER, Helv. 6, 411 (1923).  
 [7] J. TAFEL & O. WASSMUTH, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, 2840 (1907); W. S. FONES, J. org. Chemistry 14, 1099 (1949).  
 [8] S. M. BIRNBAUM, L. LEVINTOW, R. B. KINSLEY & J. P. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 194, 455 (1952); J. P. GREENSTEIN & M. WINITZ, «Chemistry of the Amino Acids», p. 2467, J. Wiley & Sons N. Y. 1961.  
 [9] S. M. BIRNBAUM, R. J. KOEGEL, S.-C. J. FU & J. P. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 198, 335 (1952).  
 [10] R. J. KOEGEL, S. M. BIRNBAUM, C. G. BAKER, H. S. SOBER & J. P. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 201, 547 (1953).  
 [11] M. BERGMANN & K. GRAFE, Z. physiol. Chem. 187, 187 (1930).  
 [12] M. BERGMANN & F. STERN, Liebigs Ann. Chem. 448, 20 (1926).  
 [13] H. M. CROOKS JR. in H. T. CLARKE, «The Chemistry of Penicillin», p. 455, Princeton University Press 1949.  
 [14] D. BOGDANOVSKY & M. BARBIER, Bull. Soc. chim. France (1965), 832.  
 [15] A. SCHÖBERL & H. BRAUN, Liebigs Ann. Chem. 542, 274 (1939).

## 99. Synthese von ( $\pm$ )-Dictyopteren A

von G. Ohloff und W. Pickenhagen

Forschungslaboratorium FIRMENICH & CIE, Genf

(28. II. 69)

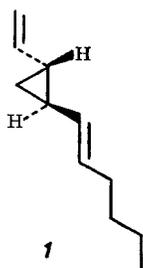
*Zusammenfassung.* Es wird ein Weg zur Synthese des ( $\pm$ )-Dictyopteren A (**6**), sowie seiner Stereoisomeren **7** und **9** angegeben. Der thermische Übergang der Dictyoptere **6–9** in das gemeinsame Valenzisomere 6-*n*-Butyl-cyclohepta-1,4-dien (**10**) wird beschrieben.

Das *trans*-Divinyl-cyclopropan-Derivat (+)-Dictyopteren A (**1**) wurde vor kurzem von MOORE, PETTUS JR. & DOTY [1] aus gewissen Algenarten (*Dictyopteris*) isoliert, welche an Felsriffen vor der Küste Hawaiis wachsen. Seine Struktur **1** leitete man aus spektroskopischen Daten und Abbaureaktionen ab (MOORE *et al.* [1b])<sup>1</sup>). Syntheseveruche sind bisher nicht bekannt geworden.

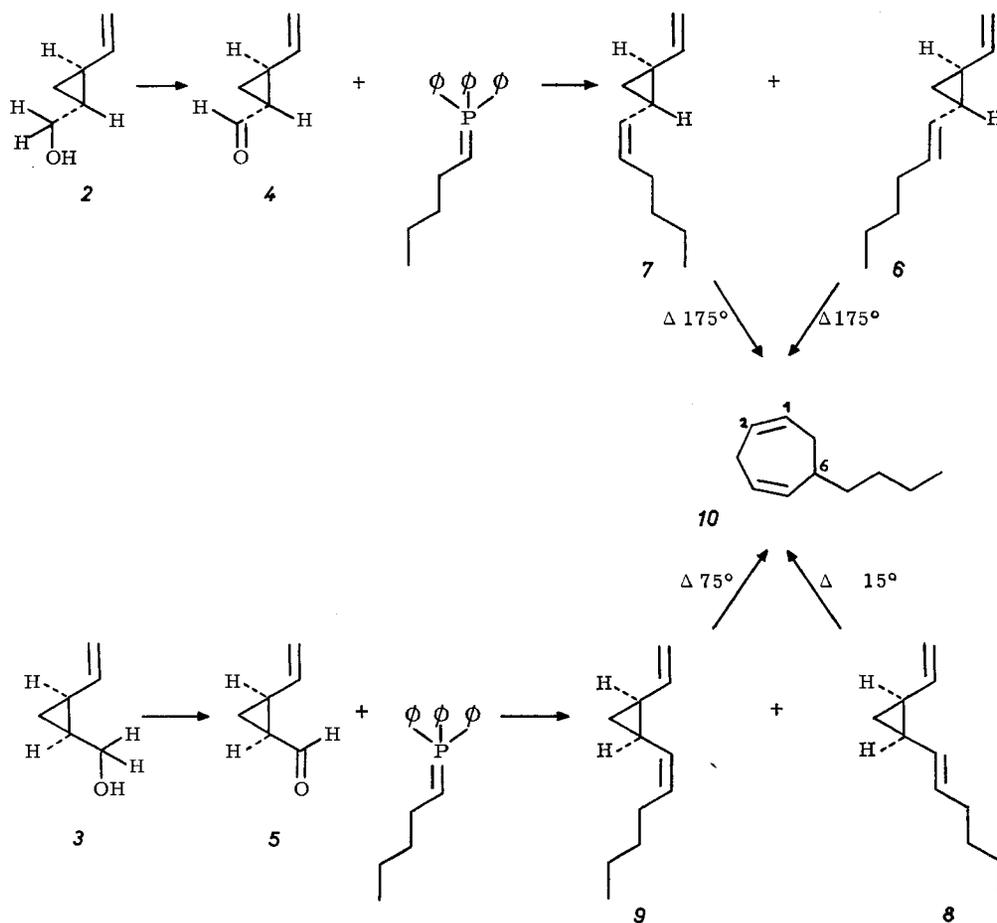
Dieser Naturstoff **1** zog seine Aufmerksamkeit besonders dadurch auf uns, dass er das riechende Prinzip des Ozeans darstellen sollte [1a]. Seine Note gehört jedoch zu einem von sechs nebeneinander wahrnehmbaren Geruchskomplexen der grauen Ambra, deren Chemie bisher unbekannt geblieben ist [2]. Im folgenden berichten wir über

<sup>1</sup>) Wir danken Herrn Prof. MOORE für die Einsichtnahme in diese Arbeit vor ihrer Drucklegung.

eine Synthese des Racemats **6** von **1**, sowie über die Möglichkeiten zur Darstellung der Stereoisomeren **7**, **8** und **9** und des Valenzisomeren **10**.



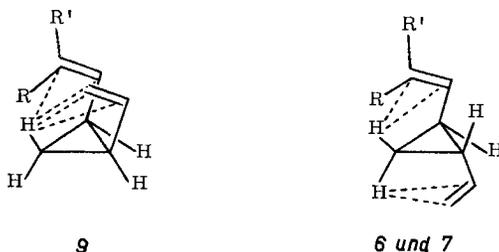
*trans*-Vinylcyclopropyl-carbinol (**2**), das durch fraktionierte Destillation an einer Füllkörperkolonne aus dem Gemisch der Stereoisomeren **2** und **3** [3b] abgetrennt werden kann, lässt sich in über 80-proz. Ausbeute entweder durch Oxydation mit aktivem  $MnO_2$  [4] oder  $Ag_2CO_3$  auf Zeolith [5] in reinen *trans*-Vinylcyclopropyl-carb-



aldehyd (**4**) [3a] überführen. Die Reaktion von **4** mit dem WITTIG-Reagens Pentyliden-triphenylphosphoran liefert in 78-proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden Divinyl-cyclopropan-Derivate **6** und **7**, das nach gas-chromatographischer Analyse racemisches Dictyopteren A (**6**) zu 40% enthält. Mit Hilfe präparativer Gas-Chromatographie konnten beide Verbindungen **6** und **7** in reiner Form gewonnen werden.

Der Kohlenwasserstoff **6** erwies sich nach seinem NMR.-Spektrum als identisch mit dem Naturprodukt **1**<sup>2)</sup>. Dagegen zeigte die Aufnahme von **7** geringfügige Unterschiede im Bereich von 5,2 bis 5,4 ppm gegenüber derjenigen von **6**. Wesentlich deutlicher differenzierten sich die beiden allylständigen Methylenprotonen, welche ein Quadruplett bilden und in **6** bei 1,95 ppm ( $J = 7$  cps) [1b] erscheinen, während ihre Lage in **7** um 2,14 ppm ( $J = 7$  cps) zentriert ist. Die *trans*-Lage der disubstituierten Doppelbindung wird im IR.-Spektrum von **6** durch eine starke Absorption bei 958  $\text{cm}^{-1}$  angezeigt. Diese Bande fehlt in der entsprechenden Aufnahme von **7**. Dafür erscheint dort eine ausgeprägte Absorption einer disubstituierten *cis*-Doppelbindung bei 723  $\text{cm}^{-1}$ . Die im experimentellen Teil näher beschriebenen Massenspektren von **6** und **7** sind dagegen praktisch kongruent.

Die Synthese der beiden Kohlenwasserstoffe **8** und **9**, die sich vom *cis*-Divinyl-cyclopropan ableiten, erfolgte vom *cis*-Vinylcyclopropyl-carbinol (**3**) ausgehend auf dem prinzipiell gleichen Wege wie diejenige, die zu den beiden Verbindungen **6** und **7** der *trans*-Reihe führte. Das Reaktionsgemisch nach der WITTIG-Umsetzung von **5** bestand praktisch aus zwei Kohlenwasserstoffen, die sich nach gas-chromatographischer Analyse in charakteristischer Weise von den Verbindungen **6** und **7** unterscheiden. Dem thermolabilen Hauptprodukt – mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie unterhalb von 70° in reiner Form isolierbar – kann man auf Grund der spektroskopischen Daten und seines chemischen Verhaltens die Struktur eines *cis*-Divinyl-cyclopropyl-Derivates **9** zuschreiben. In besonders charakteristischer Weise unterscheidet sich das NMR.-Spektrum der Verbindung **9** von denjenigen der *trans*-Divinyl-cyclopropyl-Derivate **6** und **7**. Während die beiden geminalen Cyclopropylprotonen in **9** deutlich isoliert einmal bei 0,5 ppm, das andere Mal bei 1,6 ppm erscheinen, fallen sie in **6** und **7** in einem Multiplett bei 0,65 ppm zusammen. Die starke chemische Verschiebung des einen Protons von **9** nach höherem Feld erklärt sich aus seiner starken Abschirmung durch beide Doppelbindungen. Diese Interaktion soll durch das folgende Formelschema gekennzeichnet werden:



Das Nebenprodukt wurde als das 6-Butyl-cyclohepta-1,4-dien (**10**) identifiziert. Von seinen spektroskopischen Eigenschaften ist das Massenspektrum als besonders

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn Prof. MOORE für den spektroskopischen Vergleich.

charakteristisch hervorzuheben. Neben dem Molekularpik ( $M^+ = 150$ ) erscheint als zweitstärkstes Fragment dasjenige mit der Masse  $m/e$  93. Es ist offensichtlich durch die Abspaltung der Seitenkette von **10** ( $M^+ - 57$ ) entstanden.

Während die katalytische Hydrierung von **10** lediglich zum *n*-Butylcycloheptan führt, verläuft sie bei **9** nach Aufnahme von etwas weniger als 3 Mol-Äquivalenten Wasserstoff hauptsächlich unter Hydrogenolyse und Bildung von Alkanen.

6-Butyl-cyclohepta-1,4-dien (**10**) scheint sich durch Valenzisomerisierung aus **8** gebildet zu haben, da Anzeichen für das Vorhandensein des zweiten *cis*-Divinyl-cyclopropyl-Derivates **8** mit einer disubstituierten *trans*-Doppelbindung nicht gegeben sind und die im Reaktionsgemisch vorhandene Menge an **10** dem erwarteten Anteil an **8** entspricht.

Demgegenüber ist **9** bei Raumtemperatur stabil und geht erst nach 5-stdg. Erhitzen auf 75° quantitativ in **10** über. Unsubstituiertes *cis*-Divinyl-cyclopropan selber ist als eine labile Verbindung bekannt [6], die sich bereits unterhalb von –40° in 1,4-Cycloheptadien [7] umlagert. Wie nun aus DREIDING-Modellen ersichtlich ist, wird die Seitenkette mit der *cis*-Doppelbindung in **9** von einem der geminalen Wasserstoffatome des Cyclopropanringes behindert, während bei der *trans*-ständigen Doppelbindung in **8** ein sterischer Effekt nicht beobachtet werden kann. Diese Differenz machen wir für den bevorzugten Ablauf der thermischen Umlagerung von **8** gegenüber **9** verantwortlich<sup>3)</sup>.

Die Pyrolyse beider *trans*-Divinyl-cyclopropan-Derivate **6** und **7** liefert erst bei einer Temperatur um 175° das 1,4-Cycloheptadien-Derivat **10**.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen erfolgten mit einem Aerograph-Gas-Chromatographen der Firma WILKENS, Modell A-700 Autoprep.

Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer, Modell A-21, mit Kochsalz-Optik aufgenommen. – Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren (NMR.) diente ein VARIAN-A-60-Spektrometer mit einer Frequenz von 60 MHz. Normalerweise wurden die Spektren in 3- bis 5-proz. CCl<sub>4</sub>-Lösung unter Zusatz von Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard aufgenommen. Die Signale sind in ppm angegeben worden. – Die Massenspektren (MS.) wurden mit Hilfe eines ATLAS-CH-4-Gerätes angefertigt. Elektronenenergie 70 V, Ionenbeschleunigungsspannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals. – Die NMR.- und MS.-Spektren wurden von Dr. B. WILLHALM aufgenommen und interpretiert.

1. *Vinylcyclopropyl-carbaldehyde 4 und 5.* – a) *Oxydation von Vinylcyclopropyl-carbinol (2) mit aktiviertem Mangandioxid.* 10 g (0,102 Mol) **2** wurden in 600 ml Methylenchlorid 14 Std. bei Raumtemperatur mit 120 g aktiviertem MnO<sub>2</sub> [4] gerührt. Nach gas-chromatographischer Analyse wurden auf diese Weise 60% des Alkohols umgesetzt. Nach Zugabe von weiteren 30 g MnO<sub>2</sub> wurde noch 20 Std. bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 15° abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes ergab 8,0 g (80% d. Th.) eines Aldehyds folgender Konstanten: Sdp. 43–44°/15 Torr;  $n_D^{20} = 1,4705$ ;  $d_4^{20} = 0,9264$ . Die Substanz war nach gas-chromatographischer Analyse reiner als 98%. – IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 3000 cm<sup>-1</sup> (CH-Valenz-

<sup>3)</sup> Die gleiche Annahme [8] wird für die bei Raumtemperatur beobachtete Stabilität des 1,2-Divinyl-2,3-dimethyl-cyclopropan [9] gemacht.

schwungung), 1035  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwungung) und 830  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Waggingschwungung). Banden der Vinylgruppe bei 3080  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwungung), 1625  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Valenzschwungung), 985 und 906  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwungung) sowie Carbonylabsorptionen bei 2700  $\text{cm}^{-1}$

(C-H-Valenzschwungung) und 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O-Valenzschwungung). – NMR.-Spektrum:

 = kompliziertes breites Multipllett, zentriert um 1,6 ppm, 4 Protonen entsprechend;

–CH=CH<sub>2</sub> = ABMX-System mit ABM-Anteil zwischen 4,80 und 6,20 ppm; –C–H = 9,20 ppm (*d*; *J* = 4,5 cps). – MS.: *M*<sup>+</sup> 96 (14,9); *m/e*: 95 (51), 81 (23,5), 68 (26,7), 67 (100), 53 (24,3), 41 (96), 39 (69), 27 (27,2). – Nach den spektroskopischen Daten handelt es sich bei dem Oxydationsprodukt des Alkohols **2** um den Aldehyd **4**.

Der *cis*-Vinylcyclopropyl-carbaldehyd (**5**) wurde auf gleiche Weise und mit gleichen Ausbeuten wie oben beschrieben aus *cis*-Vinylcyclopropyl-carbinol (**3**) dargestellt. Es ist eine farblose Flüssigkeit folgender Konstanten: Sdp. 43–44°/15 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4715; *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9173. – IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 3000  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwungung), 1052  $\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwungung) und 812  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Waggingschwungung). Banden der Vinylgruppe bei 3080  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwungung), 975 und 908  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwungung) sowie die Carbonylabsorption bei

2720  $\text{cm}^{-1}$  (C–H-Valenzschwungung) und 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O-Valenzschwungung). – NMR.-Spektrum:

 = kompliziertes Multipllett zentriert um 1,38 ppm (entsprechend 2 Protonen);

 = kompliziertes Multipllett zentriert um 2,1 ppm (entsprechend 2 Protonen);

–CH=CH<sub>2</sub> = ABMX-System mit AB-Anteil zwischen 4,90 und 5,40 ppm sowie *M*-Anteil zwischen 5,5 und 6,1 ppm; –C–H = Quintuplett bei 9,35 ppm. – MS.: *M*<sup>+</sup> 96 (17,9); *m/e*: 95 (48), 81 (24,9), 68 (32,4), 67 (100), 53 (27,1), 41 (87,5), 39 (69,7), 27 (27,8).

b) Oxydation von Vinylcyclopropyl-carbinol mit Silbercarbonat auf Zeolith. 0,1 g (1 mMol) *cis*-Vinylcyclopropyl-carbinol (**3**) wurden in 60 ml Benzol mit 3,3 g Silbercarbonat mit Zeolith ( $\underline{\underline{=}}$  5 mMol Oxydationsreagenz) unter Rückfluss gerührt. Zur Entfernung der letzten Wasserreste wurden zunächst 20 ml Benzol abdestilliert. Die Oxydation war nach 5 Std. beendet. Das erhaltene Reaktionsprodukt von 80 mg (80%) erwies sich als gas-chromatographisch identisch mit dem durch Oxydation mit MnO<sub>2</sub> gewonnenen Produkt **5**.

Die Oxydation des *trans*-Vinylcyclopropyl-carbinols (**2**) ergab unter obigen Bedingungen nach 8-stdg. Reaktionszeit in ebenfalls 80-proz. Ausbeute den *trans*-Vinylcyclopropyl-carbaldehyd (**4**).

2. – a) WITTIG-Reaktion mit *trans*-Vinylcyclopropyl-carbaldehyd (**4**). Zu einer Aufschlammung von 12,6 g (0,03 Mol) Triphenylpentyl-phosphoniumbromid in 60 ml absolutem Tetrahydrofuran und 30 ml trockenem Äther wurden bei –20° 16 ml einer 15-proz. Lithiumbutyllösung in Hexan getropft. Das tiefrote Reaktionsgemisch belies man noch 45 Min. bei –20° und versetzte nach dem Abkühlen auf –65° mit 3,0 g (0,03 Mol) Aldehyd **4** in 15 ml Äther. Die entfärbte Suspension wurde 1 Std. bei –65° gerührt und anschliessend bei –40° mit 16 ml (0,032 Mol) einer 15-proz. Lithiumbutyllösung versetzt. Nach weiteren 30 Min. setzte man 8,3 g (0,45 Mol) Kalium-*t*-Butylat in *t*-Butylalkohol zu und liess das Reaktionsgemisch während 1 Std. auf Raumtemperatur erwärmen. Dann wurde auf Eiswasser gegossen, die wässrige Phase viermal mit Äther extrahiert, die gesammelten organischen Phasen neutral gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Aus den 15 g Rückstand wurden die Olefinanteile durch Extraktion mit Petroläther (Sdp. 30–50°) isoliert. Die Destillation des Rohproduktes ergab 3,5 g (78%) einer wohlriechenden Flüssigkeit von Sdp. 72–74°/18 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4745; *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8021. Sie bestand nach gas-chromatographischer Analyse aus 2 Substanzen im Verhältnis von 3:2, die mittels präparativer Gas-Chromatographie in reiner Form isoliert werden konnten. Das Reaktionsprodukt mit niedrigerer Retentionszeit hatte folgende Konstanten: *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4670; *d*<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8002. – IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 3030  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwungung), 1030  $\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwungung) und 844  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Waggingschwungung). Vinylgruppe bei 3080  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwungung), 1633  $\text{cm}^{-1}$

(C=C-Valenzschwingung), 982 und 893  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwingung) mit Oberschwingung bei 1790  $\text{cm}^{-1}$ . Disubstituierte *cis*-Doppelbindung bei 723  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwingung). -

NMR.-Spektrum:  $-\text{CH} + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \triangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} =$  kompliziertes Multipllett, zwischen 0,4 und 1,1 ppm (5

Protonen entsprechend);  $\text{CH}_2-\text{CH}_2 + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \triangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} =$  kompliziertes Multipllett zentriert um 1,4 ppm

(6 Protonen entsprechend);  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  = Quadruplett bei 2,14 ppm ( $J = 7$  cps), entsprechend 2 Protonen;  $-\text{CH}=\text{CH}_2 = ABCX$ -System mit *ABC*-Anteil zwischen 4,5 und 5,7 ppm;  $+ \text{C}=\text{C}-\text{C} = \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$

im obigen Multipllett enthalten. - MS.:  $M^+ 150$  (6);  $m/e$ : 135 (0,1), 121 (2,9), 109 (4,1), 107 (7,5), 94 (10), 93 (35), 91 (28,5), 80 (45), 79 (100), 78 (14,5), 77 (27,5), 67 (35), 66 (19), 55 (13), 41 (35), 39 (19), 29 (10), 27 (12).

Konstanten des ( $\pm$ )-*Dictyopterens A* (6):  $n_D^{20} = 1,4670$ ;  $d_4^{20} = 0,8007$ . - IR.-Spektrum: Cyclopropanbanden bei 2990  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingung), 1030  $\text{cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung), 848  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Waggingschwingung), Vinylgruppe bei 3080  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Valenzschwingung), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Valenzschwingung), 980 und 893  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwingung) mit Oberschwingung bei 1790  $\text{cm}^{-1}$ . Disubstituierte *trans*-Doppelbindung bei 958  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwingung) und 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=C-Valenzschwingung). Dieses Spektrum unterscheidet sich besonders im Bereich seiner Gerüstschwingungen in signifikanter Weise von demjenigen der Verbindung 7. - NMR.-Spektrum: Die Signale entsprechen den für das Dictyopteren A angegebenen Werten [1b]. - MS.:  $M^+ 150$  (5,8);  $m/e$ : 135 (0,1), 121 (3,1), 109 (2,1), 108 (4,7), 107 (7,5), 105 (3,4), 94 (13), 93 (37), 91 (29), 80 (41), 79 (100), 78 (14,3), 77 (26,5), 67 (26), 66 (18), 55 (11), 41 (31,5), 39 (17,5), 29 (10), 27 (12,7).

b) WITTIG-Reaktion mit *cis*-Vinylcyclopropyl-carbaldehyd (5). 4,9 g (0,012 Mol) Triphenylpentylphosphoniumbromid wurden so wie unter 2.a) beschrieben mit 1,05 g Aldehyd 5 umgesetzt. Aus den 3,1 g Reaktionsgemisch wurden die Olefinanteile durch Extraktion mit Petroläther (Sdp. 30-50°) isoliert und das Rohprodukt durch Überkondensieren im Hochvakuum bei +15° gereinigt. Ausbeute 0,85 g (52%). Das am präparativen Gas-Chromatographen bei 70° in reiner Form isolierte Hauptprodukt 9 zeigte folgende spektroskopische Daten: NMR.-Spektrum:

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \triangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} =$  kompliziertes Multipllett um 0,5 ppm (1 Proton);  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 =$  3 Protonen ent-

sprechendes Tripllett um 0,90 ppm ( $J = 5,5$  cps);  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \triangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} =$  kompliziertes

Multipllett um 1,35 ppm (6 Protonen);  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \triangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} =$  kompliziertes Multipllett um 1,60 ppm

(1 Proton);  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 =$  2 Protonen entsprechendes Quadruplett bei 2,11 ppm ( $J = 6,5$  cps);  $-\text{CH}=\text{CH}_2 + -\text{CH}=\text{CH}- =$  komplizierte Multiplletts zwischen 4,76 und 5,62 ppm.

3. 6-*n*-Butylcyclohepta-1,4-dien (10). - a) Durch Pyrolyse eines Gemisches von 6 und 7. 0,400 g eines Gemisches von 6 und 7 (2:3) wurden in einem geschlossenen Glasrohr von 30 cm Länge und 0,9 cm Durchmesser unter einem Druck von  $10^{-1}$  Torr 3 Std. auf 175° erhitzt. Danach war das Ausgangsmaterial verschwunden. Das im Kugelrohr destillierte Reaktionsprodukt zeigte folgende Daten:  $n_D^{20} = 1,4740$ ;  $d_4^{20} = 0,8506$ . - IR.-Spektrum: Doppelbindungen bei 3030  $\text{cm}^{-1}$  und 1650  $\text{cm}^{-1}$ . - NMR.-Spektrum:  $-\text{CH}_3 =$  ein 3 Protonen entsprechendes Tripllett bei 0,90 ppm ( $J = 5$  cps);  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  = 6 Protonen entsprechendes Multipllett um 1,30 ppm;  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} =$  2 Protonen entsprechendes Multipllett um 2,15 ppm;  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} =$  2 Protonen entsprechendes Multipllett um 2,75 ppm;  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} =$  4 Protonen entsprechendes Multipllett zentriert um 5,55 ppm;  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_2- \end{array} =$  1 Proton entsprechendes breites Multipllett zentriert um 2,32 ppm. - MS.:  $M^+ 150$  (21,6);  $m/e$ : 135 (1,1), 121 (4,8), 108 (11), 107 (16), 94 (29), 93 (78), 91 (44), 80 (49), 79 (100), 78 (20), 77 (41,5), 67 (19), 55 (9), 41 (25,5), 39 (16,5), 29 (10), 27 (12,5).

b) *Durch thermische Isomerisierung von 9*. 0,500 g **9** (77-proz.) wurden in einem Glasrohr auf 75° erhitzt und der Umsatz gas-chromatographisch verfolgt. Danach war nach 5-stdg. Reaktionszeit das eingesetzte **9** in ein neues Produkt übergegangen, welches sich nach den analytischen Daten als **10** erwies.

4. *n-Butylcycloheptan durch Hydrierung von 2-n-Butylcyclohepta-1,4-dien 10*. 0,150 g (0,001 Mol) **10** wurden in 10 ml Petroläther mit vorhydriertem Palladium auf Kohle 16 Std. unter 1 Atm. Wasserstoff geschüttelt. Die H<sub>2</sub>-Aufnahme war nach 41 ml beendet. Nach Filtration und Einengen des Reaktionsgemisches verblieben 0,14 g. Nach gas-chromatographischer Analyse lag das Hydrierungsprodukt in 98-proz. Reinheit vor. IR.-Spektrum: Absorptionen im Bereich von Doppelbindungen waren nicht vorhanden. – NMR.-Spektrum: –CH<sub>3</sub> = 3 Protonen entsprechendes Triplett bei 0,9 ppm. –CH<sub>2</sub>: die 6 Methylprotonen der Seitenkette fallen in einem breiten Singulett bei 1,24 ppm zusammen, während sich die 12 Methylenprotonen des Ringes in einem solchen bei 1,55 ppm vereinigen. –CH– = Multipllett bei 1,76 ppm. – MS.: M<sup>+</sup> 154 (1,7); m/e: 126 (0,5), 111 (1), 97 (98), 96 (40), 83 (10), 69 (20,5), 55 (100), 41 (30), 29 (12,5).

5. *Hydrierung eines Gemisches aus 6 und 7*. 0,300 g (0,002 Mol) eines Gemisches aus **6** und **7** (2:3) wurden in Gegenwart von Pd/C unter den oben beschriebenen Bedingungen behandelt. Nach Aufnahme von 120 ml Wasserstoff wurde wie üblich aufgearbeitet. – IR.-Spektrum: Die Aufnahme zeigte keine Absorption im Bereich von Doppelbindungen oder eines Cyclopropanringes. – NMR.-Spektrum: Das einfache Spektrum zeigt Signale zwischen 0,8 und 1,6 ppm. Etwa 14 Protonen fallen in einem Singulett bei 1,3 ppm zusammen. Die Aufnahme unterscheidet sich in charakteristischer Weise von derjenigen des *n*-Butylcycloheptans. – MS.: M<sup>+</sup> 156 (4); m/e: 141 (0,1), 127 (2), 113 (4), 98 (4), 85 (25), 71 (56), 57 (100), 43 (98), 29 (21,5).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) R. E. MOORE, Abstracts of Papers of the 155th National Meeting of the ACS, San Francisco, California 31.3.–5.4.1968. – b) R. E. MOORE, J. A. PETTUS JR. & M. S. DOTY, Tetrahedron Letters 1968, 4787.
- [2] G. OHLOFF, «Fortschritte der chemischen Forschung», Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York; im Druck.
- [3] a) E. VOGEL, R. ERB, G. LENZ & A. A. BOTHNER-BY, Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965). – b) J. A. LANDGREBE & L. W. BECKER, J. org. Chemistry 33, 1173 (1968).
- [4] G. OHLOFF, H. FARNOW, W. PHILIPP & G. SCHADE, Liebigs Ann. Chem. 625, 206 (1959).
- [5] M. FÉTIZON & M. GOLFIER, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci 267, 900 (1968).
- [6] E. VOGEL, K. H. OTT & K. GAJEK, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).
- [7] W. v. E. DOERING & W. R. ROTH, Tetrahedron 18, 67 (1962).
- [8] W. R. ROTH, Privatmitteilung.
- [9] W. R. ROTH & B. PELTZER, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).
-