

- [4] *A. Zuberbühler*, Habilitationsschrift, Basel 1969.  
 [5] *I. Pecht & M. Anbar*, J. chem. Soc., Ser. A 1902 (1968).  
 [6] *R. D. Gray*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 56 (1969).  
 [7] *H. Nord*, Acta chem. Scand. *9*, 430 (1955).  
 [8] *S. Fallab*, Angew. Chem. (Int. ed.) *6*, 496 (1967) und dort zit. Lit.  
 [9] *P. Hemmerich & C. Sigwart*, Experientia *19*, 488 (1963).  
 [10] *Q. H. Gibson & L. Milnes*, Biochem. J. *91*, 161 (1964).  
 [11] «Handbook of Chemistry and Physics», S. 1706, Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland 1963.  
 [12] *P. Hemmerich* in *op. cit.* [2], S. 21.  
 [13] «Stability constants of metal ion complexes», The Chemical Society, London 1964.  
 [14] *C. K. Jörgensen* in *op. cit.* [2], S. 8; *B. R. James & R. J. P. Williams*, J. chem. Soc. 1961, 2007; *C. J. Hawkins & D. D. Perrin*, *ibid.* 1962, 1351.  
 [15] *F. B. Baker & T. W. Newton*, J. phys. Chem. *60*, 1417 (1956); *T. Kaden & S. Fallab*, Chimia *19*, 176 (1965).  
 [16] *H. Taube*, J. gen. Physiol. *49* (2), 29 (1965).  
 [17] *P. George* in «Oxidases and Related Redox Systems», S. 3, *T. E. King, H. S. Mason & M. Morrison* eds., J. Wiley inc., New York 1965.  
 [18] *P. M. Henry*, Inorg. Chemistry *5*, 688 (1966).

## 52. Valenzisomerisierung von *cis*-Dienonen I 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd; Pyrolyse von 6-Oxabicyclo [3,1,0] hex-2-en [1]

von **P. Schiess** und **H.L. Chia**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(4. II. 70)

*Summary.* The synthesis of 2-vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyde (**10**) is described. This compound equilibrates above 70° with its valence isomer 4,5-tetramethylene-2*H*-pyran (**11**) as can be shown by *cis-trans*-isomerization of the double bond in selectively deuterated **10**. The unstable 2*H*-pyran **11** can be trapped as tetracyanoethylene adduct **12**.

Gas phase pyrolysis of 6-oxabicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**18**) at 400°C leads to *cis*-penta-2,4-dienal (**19**) in fair yield.

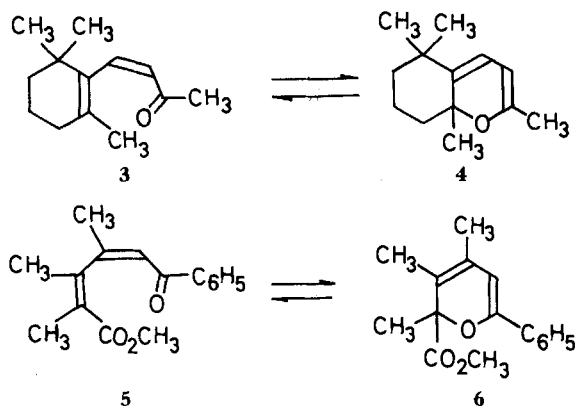
Dienone **1** mit *cis*-Konfiguration der mittleren Doppelbindung und 2*H*-Pyrane **2** sind Valenzisomere. In Analogie zu den Kohlenstoff-homomorphen Hexatrienen ist zu erwarten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen **1** und **2** ohne Katalyse unter milden Bedingungen einstellt [2]. Über die Lage des Valenzisomerisierungsgleichgewichtes in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten in **1** und **2**, sowie über die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt, ist nur wenig bekannt.



Substituierte konjugierte Dienone mit *cis*-Konfiguration der mittleren Doppelbindung sind verschiedentlich beschrieben worden, ohne jeden Hinweis auf einen

eventuellen Anteil an valenzisomerer 2*H*-Pyranform [3]. In etlichen Beispielen, bei denen Dienone aus cyclischen Vorläufern wie Pyryliumsalzen [4] oder Halogendihydropyranen [5] gebildet werden, ist ein labiles 2*H*-Pyran als nicht isolierbares Zwischenprodukt anzusehen. Auch für die Umwandlung von Perchlor-2,4-pentadienal in 5*H*-Tetrachlor-2,4-pentadiensäurechlorid beim Erwärmen in inerten Lösungsmitteln ist ein 2*H*-Pyran als Zwischenstufe angenommen worden [6].

Während der Grundkörper, das 2*H*-Pyran, unbekannt ist, sind mehrfach substituierte Vertreter dieses Ringsystems in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren beschrieben worden [7]. Ein Gleichgewicht, in welchem beide valenzisomeren Formen nebeneinander vorliegen, konnte bis heute an zwei Beispielen nachgewiesen werden. So hat *Marvell* gezeigt [8], dass das bereits früher beschriebene [9] bicyclische 2*H*-Pyran **4** bei Zimmertemperatur mit seinem Valenzisomeren **3**, dem *cis*- $\beta$ -Ionon, im Gleichgewicht steht. Von *Maier* [10] wurde kürzlich beobachtet, dass beim Erhitzen des Dienons **5** in Toluol ein Gleichgewichtsgemisch entsteht, das zu 50% das 2*H*-Pyran **6** enthält.



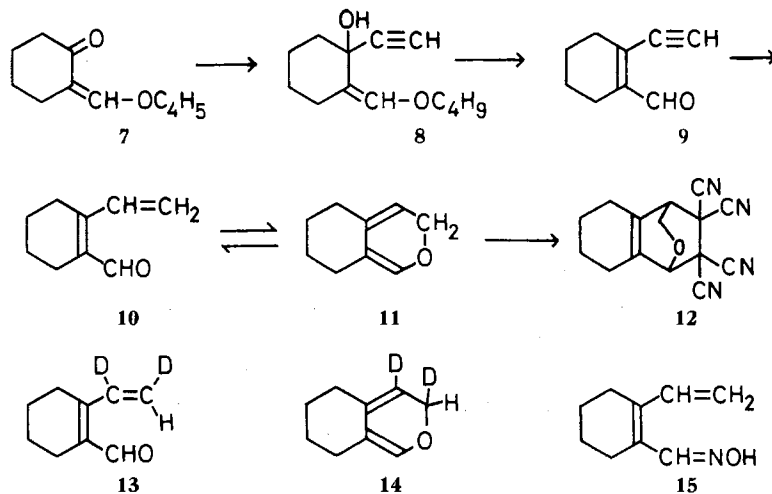
Im Zusammenhang mit der im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebenen Pyrolyse des Monoepoxids **18** von Cyclopentadien interessierte uns die Frage, ob auch beim *cis*-Penta-2,4-dienal (**19**) ein Gleichgewicht mit der 2*H*-Pyranform vorliegt. Eine positive Antwort auf diese Frage ergibt sich auf Grund der folgenden Untersuchungen am Modell des 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyds (**10**).

**1. Synthese und Reaktivität von 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (10).** – Zur Synthese von **10** wird 2-*sec*-Butoxymethylen-cyclohexanon (**7**), hergestellt nach [11], in flüssigem Ammoniak nach der Methode von *Eschenmoser et al.* [12] mit Natriumacetylenid umgesetzt. Das rohe 1,2-Addukt **8** liefert nach Hydrolyse mit Schwefelsäure in wässrigem Alkohol den Acetylenaldehyd **9** (kürzlich von *Sondheimer et al.* [13] auf ähnliche Weise hergestellt) in farblosen Kristallen vom Smp. 52° in etwa 50proz. Ausbeute. Die Struktur des Aldehyds ergibt sich auf Grund der starken Carbonylschwingung bei 1670  $\text{cm}^{-1}$  im IR.-Spektrum und je einer Bande bei 3300 und 2100  $\text{cm}^{-1}$ , welche der Äthynylgruppe zugeordnet werden können. Im UV.-Spektrum zeigt **9** eine starke Absorption bei 269 nm ( $\epsilon = 12600$ ) und eine schwache Bande bei 336 nm ( $\epsilon = 26$ ). Im NMR.-Spektrum zeigen sich die Signale für das Äthynylproton bei 3,47 und für das Aldehydproton bei 10,08 ppm je als ein scharfes

Singlett. Charakteristisch für die Anwesenheit des Cyclohexenrings sind zwei breite, je vier H-Atomen entsprechende Signale um 1,7 und um 2,3 ppm. Diese können den zwei gesättigten bzw. den zwei allylständigen Methylengruppen im Cyclohexenring zugeordnet werden.

Bei der katalytischen Hydrierung in Essigester/Hexan über 10proz. Palladium auf Kohle entsteht 2-Äthyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd als farbloses Öl, welches ein Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 192–193° liefert. Wird die Hydrierung nach der Aufnahme eines Mol-Äquivalents Wasserstoff unterbrochen, so erhält man den 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (**10**) als farbloses Öl, das in der Kälte kristallisiert und dann bei  $-11^\circ$  bis  $-10^\circ$  schmilzt. Er liefert ein rotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 157–158°.

Auf Grund des scharfen Schmelzpunktes von  $-11^\circ$  bis  $-10^\circ$  lässt sich das Hydrierungsprodukt als einheitliche Substanz ansprechen. Nach den spektroskopischen Daten muss es sich um die monocyclische Dienalform **10** und nicht um das bicyclische, valenzisomere 2*H*-Pyran **11** handeln. Im IR. sind neben der Carbonylbande bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  die für eine Vinylgruppe zu erwartenden «out-of-plane»-Schwingungen bei  $918$  und  $978\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich. Im UV.-Spektrum zeigt sich eine schwache bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums gegenüber **10** auf  $276\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13500$ ) neben einer schwachen Schulter im langwelligen Bereich bei  $327\text{ nm}$  ( $\epsilon = 170$ ). Im NMR.-Spektrum sind im Bereich zwischen 4 und 7 ppm, wo die Protonen des 2*H*-Pyranringes in **11** Signale aufweisen müssten, ausschliesslich die den Vinylprotonen in **10** zukommenden Banden zu erkennen. Entweder stellt sich somit unter den Bedingungen der Synthese und Reinigung ein Gleichgewicht zwischen **10** und **11** gar nicht ein oder es liegt so gut wie ganz auf der Seite des monocyclischen Isomeren **10**.



Um festzustellen, ob ein Gleichgewicht zwischen **10** und **11** besteht, wurde der spezifisch deuterierte Aldehyd **13** dargestellt. In der aus **13** entstehenden 2*H*-Pyranform **14** ist die sterische Beziehung der beiden Deuteriumatome verloren gegangen. Ein Gleichgewicht zwischen **13** und **14** sollte sich daher an der *cis-trans*-Isomerisierung der Vinyl Doppelbindung in **13** zu erkennen geben.

Addition von einem Mol-Äquivalent Deuterium an den Äthynylaldehyd **9** in Hexan über *Lindlar*-Katalysator [14] liefert ein Gemisch verschieden deuterierter Aldehyde, das mehrheitlich aus **13** besteht. Der Deuteriumgehalt wurde nach Überführung ins Oxim vom Smp. 79–81° durch massenspektrometrische Analyse desselben und durch Integration der entsprechenden NMR.-Signale bestimmt. Hierbei ergaben sich die in der Tabelle 1 angegebenen Anteile an verschieden deuterierten Aldehyden.

Tabelle 1. Anteile an verschieden deuterierten Produkten im Aldehyd **13**

	D <sub>0</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>
gemäss MS.	7%	37%	43%	9%	4%
gemäss NMR. (nur D in Vinylgruppe)	10%	42%	48%		

Die uneinheitliche Isotopenmarkierung ist nur zum Teil auf den H-Gehalt des verwendeten Deuteriums<sup>1)</sup> zurückzuführen. Bekanntlich werden bei der katalytischen Deuterierung häufig die einer Doppelbindung benachbarten Wasserstoffatome ebenfalls gegen Deuterium ausgetauscht [15]. Statt einem einheitlichen Dideuteroprodukt ergeben sich dadurch in gleichem Ausmass über- und unterdeuterierte Verbindungen. Der im Massenspektrum erkennbare, beträchtliche Anteil an überdeuteriertem Produkt im Aldehyd **13** spricht für das Auftreten dieses Effekts im vorliegenden Falle.

Die Stereochemie der Deuteriummarkierung wurde auf Grund der Signale im NMR.-Spektrum des Oxims bestimmt. Der NMR.-spektroskopisch bestimmte Gehalt an Deuterium stimmt innerhalb der Fehlergrenze der Integration mit dem Resultat der massenspektrometrischen Bestimmung überein. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, dass die Deuterierung mittels *Lindlar*-Katalysator mit viel höherer Stereoselektivität verläuft als mittels gewöhnlichem 10proz. Palladium auf Kohle. Wie Vorversuche ergaben, liefert die partielle Deuterierung von Phenylacetylen über desaktiviertem Palladium-Katalysator nach *Lindlar* deuteriertes Styrol mit einem *cis-trans*-Verhältnis von 92:8, während bei Verwendung von gewöhnlicher 10proz. Palladium-Kohle *cis*- und *trans*-deuteriertes Styrol im Verhältnis 57:43 entstehen.

Wird der deuterierte Vinylaldehyd **13** mit einem *cis-trans*-Verhältnis von ungefähr 85:15 in absolutem Alkohol 3 Stunden auf 70° erhitzt, so zeigt die in 70% Ausbeute als Oxim zurückgewonnene Verbindung ein beinahe statistisches *cis-trans*-Verhältnis von ca. 60:40 (vgl. Fig. 1 im experimentellen Teil). Somit besteht ein gutes Anzeichen dafür, dass sich zwar bei 70° das 2*H*-Pyran **11** aus dem Dienal **10** bildet, dass aber **10** die thermodynamisch bevorzugte Form darstellt. Ein allenfalls in Betracht zu ziehender ionischer oder radikalischer Mechanismus für die beobachtete *cis-trans*-Isomerisierung lässt sich ausschliessen, da die Bildung der 2*H*-Pyranform **11** direkt nachgewiesen werden konnte.

Wird ein äquimolares Gemisch von Vinylaldehyd **10** und Tetracyanäthylen in Acetonitril 3 Stunden unter Stickstoff gekocht, so lässt sich durch Chromatographie an Kieselgel eine kristalline Verbindung vom Smp. 172–173° in 21% Ausbeute isolieren, die auf Grund von Summenformel und NMR.-Spektrum das erwartete Cycloadditionsprodukt **12** von Tetracyanäthylen und 2*H*-Pyran **11** darstellt. Im

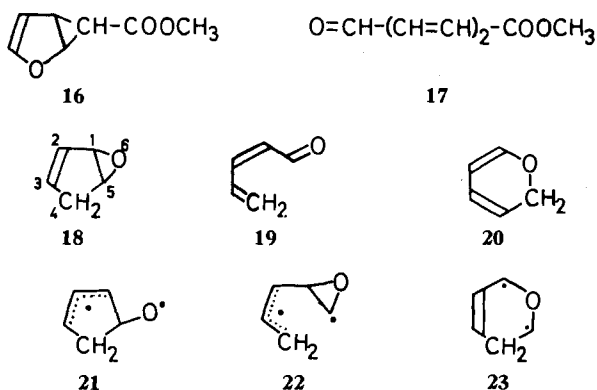
<sup>1)</sup> Es enthielt etwa 85% D und 15% H.

NMR.-Spektrum findet man die für den Cyclohexenring charakteristischen zwei breiten Signalgruppen für je vier Protonen um 1,7 und 2,4 ppm. Ein scharfes Singlett bei 4,80 ppm kann dem H-Atom am Brückenkopf neben der Äthergruppe zugeordnet werden. Die drei anderen H-Atome erscheinen, vor allem bei der Aufnahme in Hexadeuterobenzol, als sauberes *ABX*-Spektrum mit einer geminal-Kopplung  $J_{AB}$  von 10 Hz und je einer vicinal-Kopplung  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  von 2 Hz.

**2. Pyrolyse von 3,4-Epoxycyclopent-1-en (6-Oxabicyclo[3,1,0]hex-2-en, 18).** –

Das 2-Oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en-System ist thermisch labil und wird bei mässigem Erhitzen zu einem offenkettigen Dienonsystem isomerisiert. So konnte *Schenck* [16] zeigen, dass das bei der Photolyse von Diazoessigester in Furan gebildete bicyclische Addukt **16** beim Erhitzen auf 160° glatt den ungesättigten Aldehydester **17** liefert. *Schenck* [16] und *Šorm* [17] haben eine Reihe ähnlicher thermischer Isomerisierungen von substituierten 2-Oxabicyclo[3.1.0]hex-3-enen beschrieben.

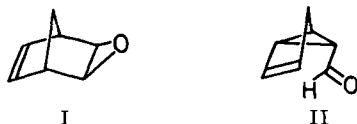
In diesem Zusammenhang interessierte uns das reaktive Verhalten des zu dem erwähnten System isomeren 6-Oxabicyclo[3.1.0]hex-2-ens **18**, welches durch Epoxydierung von Cyclopentadien [18] leicht zugänglich ist<sup>2)</sup>.



Es war zu erwarten, dass auch 6-Oxabicyclo[3.1.0]hex-2-en (**18**) durch thermische Ringöffnung Penta-2,4-dienal (**19**) bilden würde. Der Versuch hat dies bestätigt. Über Verbindungen der Struktur **18** ergibt sich somit, wie im Folgenden beschrieben wird, ein Zugang zum valenzisomeren System Dienon-2*H*-Pyran.

Wird Epoxid **18** bei 14 Torr durch ein mit Glaswolle gefülltes, auf 400° erhitztes Pyrexrohr destilliert, so kondensiert sich bei einer Kontaktzeit von etwa einer Sekunde ein gelbes Öl, welches nur noch Spuren an Edukt enthält. Da dieses Öl sich bei Zimmertemperatur polymerisiert, konnte es nicht als solches charakterisiert werden.

<sup>2)</sup> *exo*-2,3-Epoxynorborn-5-en (I) kann als ein homologes, überbrücktes Epoxycyclopenten angesehen werden. Wie *Meinwald* [19] gezeigt hat, ist dieses Epoxid thermisch labil und liefert bereits bei Zimmertemperatur *endo*-6-Formylbicyclo[3.1.0]hexen (II). Diese Isomerisierung [20] lässt sich formal als eine der oben erwähnten Valenzisomerisierungen von **16** ins Dienon **17** analoge Reaktion ansehen.



Wird aber das austretende Reaktionsprodukt direkt in methanolische Natriumborhydridlösung von  $-60^\circ$  eingeleitet, so lässt sich aus dieser ein Gemisch von ungesättigten Alkoholen isolieren. Nach katalytischer Hydrierung über *Adams*-Katalysator besteht das ölige Reaktionsprodukt zu 58% aus Pentan-1-ol, neben 12% Cyclopentanol, 2% Cyclopentanon sowie zwei weiteren, unbekanntenen Komponenten zu 23% bzw. 5%. Tetrahydropyran, das aus dem zum Aldehyd **19** valenzisomeren *2H*-Pyran **20** bei der Reduktion hätte entstehen müssen, wird nicht aufgefunden.

Wird das Epoxid **18** selbst derselben Sequenz von Natriumborhydrid-Reduktion und katalytischer Hydrierung unterworfen, so enthält das Reaktionsprodukt wie zu erwarten [21] hauptsächlich Cyclopentanol neben Cyclopentanon, Pentan-1-ol ist nicht nachweisbar. Es kann somit angenommen werden, dass das Pyrolyseprodukt von Epoxid **18** als hauptsächliche Komponente das erwartete *cis*-Penta-2,4-dienal (**19**), den Vorläufer des nach der Reduktion beobachteten Pentan-1-ols, enthalten hat.

Die Bildung von Penta-2,4-dienal (**19**) bei der Pyrolyse von Epoxid **18** lässt sich direkt beweisen, wenn man das Pyrolysedestillat in eine phosphorsaure methanolische Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin einleitet. Aus dem harzartigen, roten Niederschlag lässt sich durch Chromatographie an Kieselgel neben wenig Cyclopent-2-enon-dinitrophenylhydrazon vom Smp.  $167-169^\circ$  [22] ein rotes Dinitrophenylhydrazon vom Smp.  $147-149^\circ$  einer mit dem Cyclopentenon isomeren Carbonylverbindung isolieren. Auf Grund von Schmelzpunkt<sup>3)</sup> und NMR.-Spektrum lässt sich dieses als Derivat des *cis*-Penta-2,4-dienals (**19**) ansprechen. Insbesondere kann auf Grund der Grösse der Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$  (10 Hz) die *cis*-Konfiguration der 2,3-Doppelbindung abgeleitet werden (Fig. 2 im experimentellen Teil).

Wird die Pyrolysetemperatur auf  $500^\circ$  erhöht, so lässt sich ein Dinitrophenylhydrazon vom Smp.  $175-177^\circ$  isolieren, das durch sein NMR.-Spektrum als das Derivat des *trans*-Penta-2,4-dienals charakterisiert wird. Anscheinend wird bei  $500^\circ$  der primär gebildete *cis*-Aldehyd **19** innerhalb 1–2 Sekunden bereits weitgehend zur *trans*-Form isomerisiert.

Bei der Pyrolyse von 6-Oxabicyclo[3.1.0]hex-2-en (**18**) entsteht also als Hauptprodukt der erwartete *cis*-Dienaldehyd **19** neben Cyclopentenon und Komponenten unbekannter Struktur. Die Abwesenheit von Tetrahydropyran im Reduktionsprodukt beweist, dass dabei kein messbarer Anteil an valenzisomeren *2H*-Pyran **20** entsteht. Dies ist auch auf Grund des im ersten Teil beschriebenen Verhaltens der Modellverbindung **10** zu erwarten. Wir nehmen an, dass der Anteil an Cyclopentenon, welches bekanntlich aus dem Epoxid **18** bei der Behandlung mit Säure entsteht [22], auch bei der Pyrolyse durch eine katalysierte, heterogene Reaktion an der Glasoberfläche gebildet wird.

Die Entstehung des Dienaldehyds **19** aus dem bicyclischen Vorläufer **18** lässt sich durch eine synchrone Lösung der Bindungen 1–6 und 4–5 in **16** erklären. Ein schrittweiser Verlauf der Reaktion über ein diskretes Biradikal **21** ist auch in Betracht zu ziehen, wohingegen ein Biradikal der Form **22** auf Grund der beobachteten Stereospezifität der Reaktion als Zwischenprodukt unwahrscheinlich ist.

Eine Bildung von **19** durch Homolyse der 1,5-Bindung in **18** über das Biradikal **23** und das daraus durch Wasserstoffverschiebung entstandene *2H*-Pyran **20** lässt sich

<sup>3)</sup> *Whiting et al.* [3] geben für das Dinitrophenylhydrazon von *cis*-Penta-2,4-dienal einen Smp. von  $150^\circ$  an, für dasjenige des *trans*-Isomeren einen solchen von  $177^\circ$ .

auf Grund der vorliegenden Ergebnisse allerdings nicht ausschliessen. Eine derartige Reaktionssequenz hat kürzlich *Griffin* [23] für die photolytische Bildung von 3,4-Benzo-2*H*-pyran aus Indenoxid postuliert.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt 5037-2) sowie der Firma *J. R. Geigy AG.* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die Smp. sind auf einem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor unseres Instituts (*E. Thommen*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian*-Spektrometer A-60 im Spektrollabor unseres Instituts (*K. Aegeter*) aufgenommen. Die Lage der Signale wird in  $\delta$ -Werten, bezogen auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ) angegeben; *s* (Singlett), *d* (Dublett), *dd* (Doppeldublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett), *m* (Multipllett).

Die gas-chromatographischen Analysen wurden auf einem Gas-Chromatographen *F & M*, Modell 700 durchgeführt. (Trärgas: Helium; Kolonnen: 2 m  $\times$  3 mm, 10% SE 30 bzw. 10% Polyphenyläther auf Chromosorb W).

**1. Untersuchungen über 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (10).** – 1.1. *2-Äthinylnyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd* (9). In einen mit Aceton-Trockeneis gekühlten 4,5-l-Dreihalskolben wird über festem KOH getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet, bis sich 1700 ml davon kondensiert haben. Dann wird in die Flüssigkeit ein kräftiger Strom von Acetylen, gereinigt durch eine Kältefalle von  $-78^\circ$ , eine Schwefelsäure-Waschflasche und einen  $\text{CaCl}_2$ -Trockenturm, eingeleitet. Gleichzeitig werden unter Rühren und äusserer Kühlung durch Aceton-Trockeneis 41,8 g (1,82 Mol) Natrium in kleinen Stücken so schnell eingetragen, dass die Lösung farblos bleibt. Danach wird eine Lösung von 32,9 g (0,18 Mol) 2-*sec*-Butoxymethylen-cyclohexanon (7) [11] in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran innert 25 Min. zugetropft. Nach zweistündigem Rühren werden 116 g Ammoniumchlorid und 700 ml Äther in das rotbraune Gemisch gegeben und das Ammoniak bei Zimmertemperatur verdampft. Nach Zugabe von Eiswasser wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Phasen werden mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der braune ölige Rückstand (44,1 g) wird in 250 ml Äthanol gelöst und mit 125 ml 2*N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach 3 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wird das braune Gemisch mit 1 l Wasser verdünnt und dreimal mit je 250 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösungen werden dreimal mit je 250 ml 2*N* Natronlauge und anschliessend je einmal mit Wasser und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das braune, ölige Rohprodukt (17,1 g), bei 0,02 Torr fraktioniert, liefert 12,5 g (52% d. Theorie) 2-Äthinylnyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (9) als farbloses Öl, welches beim Stehen erstarrt (Smp. alsdann  $48-51^\circ$ ). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther erhält man farblose Prismen vom Smp.  $50-52^\circ$ . IR. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $3300\text{ cm}^{-1}$ ;  $2100\text{ cm}^{-1}$ ;  $1670\text{ cm}^{-1}$ . UV. (EtOH):  $\lambda_{\text{max}}$  269 nm ( $\epsilon = 12600$ ); 336 nm ( $\epsilon = 26$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,4 bis 1,9 *m*, 4 H (gesättigte  $\text{CH}_2$ ); 2,0–2,6 *m*, 4 H (Allyl- $\text{CH}_2$ ); 3,47 *s*, 1 H ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 10,08 *s*, 1 H (Aldehyd-H).  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  (134,17) Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,63 H 7,62%

*2,4-Dinitrophenylhydraron* von 9, wie üblich hergestellt und mehrmals aus Chloroform-Methanol umkristallisiert: Rot-orange Prismen vom Smp.  $189-190^\circ$ . UV. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  385 nm ( $\epsilon = 35000$ ); 303 nm ( $\epsilon = 13000$ ); 267 nm ( $\epsilon = 19000$ ). NMR. ( $\text{CDCl}_3 + (\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ): 1,6–1,9 *m*, 4 H (gesättigte  $\text{CH}_2$ ); 2,2–2,6 *m*, 4 H (Allyl- $\text{CH}_2$ ); 3,59 *s*, 1 H ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 7,90 *d* ( $J = 10\text{ Hz}$ ), 1 H (Aromat C6-H); 8,23 *dd* ( $J = 3\text{ Hz}$  bzw.  $10\text{ Hz}$ ), 1 H (Aromat C5-H); 8,56 *s*, 1 H ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ); 9,10 *d* ( $J = 3\text{ Hz}$ ), 1 H (Aromat C3-H); 11,28 *s*, 1 H ( $=\text{N}-\text{NH}-$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  (314,29) Ber. C 57,32 H 4,49 N 17,83% Gef. C 57,34 H 4,67 N 17,58%

1.2. *2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd* (10). In 140 ml Essigester/Hexan (30:70) werden 3,05 g Äthinylnyltetrahydrobenzaldehyd 9 über 1,50 g 10proz. Pd auf Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von 1,0 Mol-Äquivalent Wasserstoff (nach 1 Std.) werden 50 mg 1,3-Dinitrobenzol als Stabilisator zugegeben. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen bei Zimmertemperatur wird das braune, flüssige Rohprodukt im Kugelrohr bei  $50-70^\circ/0,02\text{ Torr}$  destilliert: 1,84 g (60%) Vinylaldehyd 10 als blassgelbe Flüssigkeit. Zur Analyse wird das Destillat

zweimal aus Pentan bei  $-80^\circ$  umkristallisiert und anschliessend bei  $41-45^\circ/0,01$  Torr destilliert: farblose Flüssigkeit,  $n_D^{23} = 1,5118$ ; nach Erstarren in der Kälte Smp.  $-11^\circ$  bis  $-10^\circ$ . IR. (Film-NaCl):  $3310\text{ cm}^{-1}$ ;  $3098\text{ cm}^{-1}$ ;  $3030\text{ cm}^{-1}$ ;  $1660\text{ cm}^{-1}$ ;  $978\text{ cm}^{-1}$ ;  $918\text{ cm}^{-1}$ ; UV. (EtOH):  $\lambda_{max}$   $276\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13500$ ); Schulter  $327\text{ nm}$  ( $\epsilon = 170$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ):  $1,4-1,9\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $2,1-2,6\text{ m}$ , 4H (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $5,35\text{ d}$  ( $J = 11\text{ Hz}$ ),  $5,45\text{ d}$  ( $J = 17\text{ Hz}$ ), 2H (Vinyl  $\text{C}=\text{CH}_2$ );  $7,35\text{ dd}$  ( $J = 17\text{ Hz}$  bzw.  $11\text{ Hz}$ ), 1H (Vinyl- $\text{CH}=\text{C}$ );  $10,25\text{ s}$ , 1H (Aldehyd-H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$  (136,19) Ber. C 79,41 H 8,82% Gef. C 79,61 H 8,85%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **10** aus frisch destilliertem Aldehyd hergestellt und mehrmals aus Chloroform-Methanol umkristallisiert; rote Prismen vom Smp.  $157-158^\circ$ . UV. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max}$   $390\text{ nm}$  ( $\epsilon = 39500$ ); Schulter  $303\text{ nm}$  ( $\epsilon = 20400$ ); Schulter  $268\text{ nm}$  ( $\epsilon = 33500$ ). NMR. ( $\text{CDCl}_3 + (\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $1,5-1,9\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $2,2-2,6\text{ m}$ , 4H (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $5,19\text{ d}$  ( $J = 12\text{ Hz}$ ),  $5,34\text{ d}$  ( $J = 18\text{ Hz}$ ), 2H (Vinyl  $\text{C}=\text{CH}_2$ );  $7,05\text{ dd}$  ( $J = 18\text{ Hz}$  bzw.  $12\text{ Hz}$ ), 1H (Vinyl  $\text{CH}=\text{C}$ );  $7,89\text{ d}$  ( $J = 9\text{ Hz}$ ), 1H (Aromat C6-H);  $8,22\text{ dd}$  ( $J = 9\text{ Hz}$  bzw.  $2\text{ Hz}$ ), 1H (Aromat C5-H);  $8,71\text{ s}$ , 1H ( $-\text{N}=\text{CH}-$ );  $9,00\text{ d}$  ( $J = 2\text{ Hz}$ ), 1H (Aromat C3-H);  $11,3\text{ s}$ , 1H ( $=\text{N}-\text{NH}-$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (316,31) Ber. C 56,96 H 5,10 N 17,72% Gef. C 56,96 H 5,26 N 17,69%

1.3. Tetracyanäthylen-Addukt an Vinyltetrahydrobenzaldehyd (**12**). In 90 ml abs. Acetonitril werden  $1,80\text{ g}$  ( $13,3\text{ mMol}$ ) Vinylaldehyd **10**,  $1,70\text{ g}$  ( $13,3\text{ mMol}$ ) Tetracyanäthylen und  $25\text{ mg}$  1,3-Dinitrobenzol als Stabilisator unter Stickstoff 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen wird der dunkle, ölige Rückstand an  $150\text{ g}$  Kieselgel chromatographiert. Mit Äther-Benzol (4:94) werden  $1,43\text{ g}$  einer dunklen, halbkristallinen Masse eluiert, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Äther  $764\text{ mg}$  (21%) Addukt **12** in farblosen Prismen vom Smp.  $169$  bis  $173^\circ$  liefert. Zur Analyse wird es 15 Std. bei  $90^\circ$  und  $0,01$  Torr getrocknet, wonach der Smp. bei  $172$  bis  $173^\circ$  liegt. IR. (KBr-Pille):  $2250\text{ cm}^{-1}$ . UV. (Äthanol):  $\lambda_{max}$   $196\text{ nm}$  ( $\epsilon = 7700$ ). NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ):  $1,6-1,9\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $2,1-2,5\text{ m}$ , 4H (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $3,34\text{ t}$  ( $J = 2\text{ Hz}$ ), 1H (H-Brückenkopf);  $3,50$  und  $4,35$  je ein  $dd$  ( $J = 10\text{ Hz}$  bzw.  $2\text{ Hz}$ ), 2H (O- $\text{CH}_2$ );  $4,80\text{ s}$ , 1H ( $=\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ ). NMR. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $1,0-1,4\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $1,4-1,9\text{ m}$ , 4H (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $1,78\text{ t}$  ( $J = 2\text{ Hz}$ ), 1H (H-Brückenkopf);  $2,47$  und  $3,68$  je ein  $dd$  ( $J = 10\text{ Hz}$  bzw.  $2\text{ Hz}$ ), 2H (O- $\text{CH}_2$ );  $3,81\text{ s}$ , 1H ( $=\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$  (264,28) Ber. C 68,17 H 4,58 N 21,20% Gef. C 68,23 H 4,78 N 21,34%

1.4. 2-Äthyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd. Eine Lösung von  $867\text{ mg}$  Äthynylaldehyd **9** in  $30\text{ ml}$  Hexan-Essigester 1:1 nimmt über  $220\text{ mg}$  10proz. Pd-Kohle-Katalysator nach Lindlar unter Normaldruck innert 3 Std.  $298\text{ ml}$  Wasserstoff auf. Es wird vom Katalysator abfiltriert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei  $46-58^\circ/0,2$  Torr destilliert. Das farblose Destillat ( $640\text{ mg}$ ) erstarrt bei  $-30^\circ$ . Es wird dreimal aus Pentan umgelöst und bei  $54-60^\circ/0,2$  Torr destilliert. IR. (Film):  $1667\text{ cm}^{-1}$ ;  $1630\text{ cm}^{-1}$ . UV. (EtOH):  $\lambda_{max}$   $250\text{ nm}$  ( $\epsilon = 10600$ ),  $330\text{ nm}$  ( $\epsilon = \text{ca. } 50$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ):  $1,17\text{ t}$ , 3H und  $2,58\text{ q}$ , 2H ( $J = 7,5\text{ Hz}$ ), ( $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ );  $1,4-1,7\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $1,9-2,3\text{ m}$ , 4H, (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $10,08\text{ s}$ , 1H (Aldehyd-H).

Dinitrophenylhydrazon: Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol orangefarbene, feine Nadeln vom Smp.  $192,5-193,5^\circ$ . UV. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max}$   $389\text{ nm}$  ( $\epsilon = 13600$ ),  $295\text{ nm}$  ( $\epsilon = 4300$ ).  $261\text{ nm}$  ( $\epsilon = 7000$ ). NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ):  $1,10\text{ t}$  ( $J = 7,5\text{ Hz}$ ), 3H ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ );  $1,5-1,9\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $2,1-2,6\text{ m}$ , 6H (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $8,25\text{ s}$ , 1H ( $\text{CH}=\text{N}$ );  $7,92\text{ d}$ , 1H ( $J = 10\text{ Hz}$ ),  $8,30\text{ dd}$ , 1H ( $J = 10\text{ Hz}$  bzw.  $3\text{ Hz}$ ),  $9,12\text{ d}$ , 1H ( $J = 3\text{ Hz}$ ) (AMX-System der Aryl-H);  $11,1\text{ s}$ , 1H (NH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$  (318,29) Ber. C 56,59 H 5,70 N 17,60% Gef. C 56,70 H 5,73 N 17,87%

1.5. 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (**10**). Eine Lösung von  $280\text{ mg}$  (2 mMol) 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd (**10**) in  $6\text{ ml}$  Äthanol wird mit  $300\text{ mg}$  Hydroxylamin-hydrochlorid und  $0,3\text{ ml}$  Pyridin versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Alkohol/Wasser kristallisiert:  $240\text{ mg}$  bräunliche Kristalle vom Smp.  $65-75^\circ$ . Nach Sublimation bei  $75^\circ/0,01$  Torr und Kristallisation aus Äther/Pentan: Farblose Nadeln vom Smp.  $79-81^\circ$ . IR. ( $\text{CHCl}_3$ ):  $3570\text{ cm}^{-1}$  scharf;  $3480-3120\text{ cm}^{-1}$  breit;  $1615\text{ cm}^{-1}$ ;  $1598\text{ cm}^{-1}$ ;  $975\text{ cm}^{-1}$ ;  $935\text{ cm}^{-1}$ ;  $915\text{ cm}^{-1}$ . UV. (EtOH):  $\lambda_{max}$   $273\text{ nm}$  ( $\epsilon = 23800$ ). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ) (vgl. Fig. 1):  $1,5-2,0\text{ m}$ , 4H (gesättigte  $\text{CH}_2$ );  $2,0-2,7\text{ m}$ , 4H (Allyl- $\text{CH}_2$ );  $5,17\text{ d}$  ( $J = 11\text{ Hz}$ ),  $5,30\text{ d}$  ( $J = 17\text{ Hz}$ ), 2H (Vinyl  $=\text{CH}_2$ );  $6,95\text{ dd}$  ( $J = 11\text{ Hz}$  bzw.  $17\text{ Hz}$ ), 1H ( $-\text{CH}=\text{C}$ );  $8,39\text{ s}$ , 1H ( $-\text{CH}=\text{N}-$ );  $9,02\text{ s}$ , 1H ( $=\text{N}-\text{OH}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$  (151,20) Ber. C 71,49 H 8,67 N 9,26% Gef. C 71,54 H 8,92 N 9,10%



1.6. 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd- $d_2$  (**13**). In 50 ml Hexan werden 2,05 g Äthynylaldehyd **9** über 580 mg Lindlar-Katalysator bei Normaldruck mit Deuterium hydriert. Nach Aufnahme von 1,0 Mol-Äquivalent Deuterium (nach 4 Std.) werden 25 mg 1,3-Dinitrobenzol in die Lösung gegeben. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen bei 25° wird der rohe Vinylaldehyd **13** in 2,5 ml absolutem Äthanol gelöst, in vier Portionen aufgeteilt und in Ampullen eingeschmolzen. Zur Analyse werden die einzelnen Portionen nach dem Erhitzen wie für **10** beschrieben ins Oxim übergeführt, welches wie **15** sublimiert und kristallisiert wird.

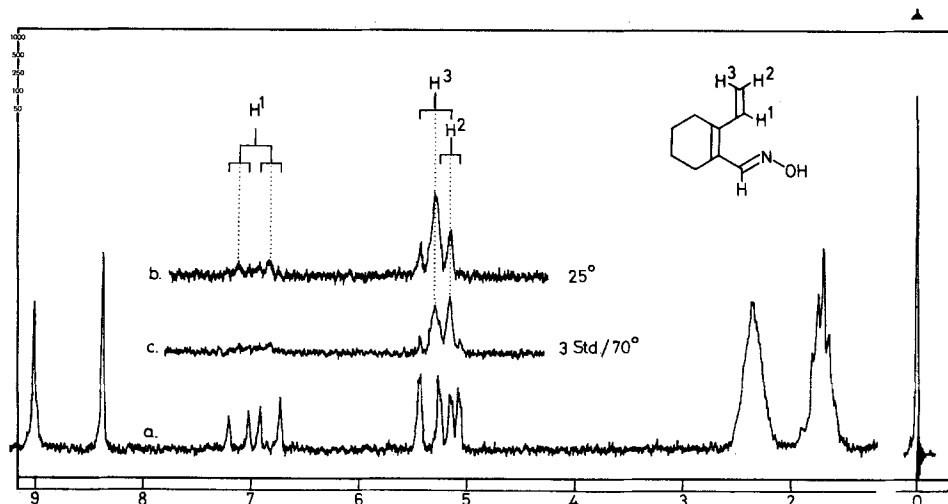


Fig. 1. NMR.-Spektrum von Vinylaldoxim **15** in  $CCl_4$

a) aus undeutertem Aldehyd **10**; b) aus deuteriertem Aldehyd **13**; c) aus während 3 Std. in Äthanol auf 70° erwärmtem deuteriertem Aldehyd **13**

2. Pyrolyse von 3,4-Epoxycyclopent-1-en (**18**) [18]. – Das Epoxid wird bei 14 Torr über eine 1 m lange Drehbandkolonne destilliert, wobei die bei 36,4–36,6° übergehende Fraktion aufgefangen wird. Diese wird unmittelbar vor Gebrauch redestilliert. Zur Pyrolyse wird das Epoxycyclopenten bei 14 Torr langsam durch ein mit Glaswolle gefülltes, elektrisch auf 390–400° geheiztes Rohr von 34 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser destilliert. Die mittlere Verweilzeit im Rohr berechnet sich zu 1–2 s.

2.1. Reduktion des Pyrolyseproduktes. Die bei der Pyrolyse von 5,01 g Epoxid übergehenden Produkte werden in einer auf –60° gekühlten Lösung von 1,40 g Natriumborhydrid in 40 ml Methanol unter ständigem Rühren aufgefangen. Nach beendeter Pyrolyse wird noch 1 Std. bei 0° gerührt. Dann wird mit 1 ml Essigsäure versetzt und über 170 mg Platinoxid hydriert. Innert 14 Std. werden 1080 ml Wasserstoff (23°, 740 Torr) aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wird das Filtrat mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert (Badtemperatur 50°). Der dunkelbraune Rückstand liefert bei der Kugelrohrdestillation (80–130°/120 Torr) 2,13 g farbloses Öl, das nach dem Gas-Chromatogramm aus Pentan-1-ol (58%), Cyclopentanol (12%), Cyclopentanon (2%) sowie zwei weiteren, nicht identifizierten Substanzen A (5%) und B (23%) besteht. Bei einer Ofentemperatur von 50° zeigen diese auf einer Polyphenylätherkolonne gegenüber Pentan-1-ol relative Retentionszeiten von 0,52 (A) und 1,28 (B).

2.2. Abfangen der Pyrolyseprodukte mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Das Produkt der Pyrolyse von 1,32 g Epoxid wird unter Rühren in eine auf –30° gekühlte Lösung von 3,6 g Dinitrophenylhydrazin in 110 ml konzentrierter Phosphorsäure und 90 ml 90proz. Methanol eingeleitet. Das Gemisch wird innert 1 Std. auf Raumtemperatur erwärmt, dann mit 900 ml Wasser versetzt

und der gebildete Niederschlag abfiltriert und getrocknet (2,63 g). Bei der Chromatographie an 120 g Kieselgel lassen sich mit Äther-Benzol (2:98) und (4:96) 340 mg *cis*-Penta-2,4-dienal-dinitrophenylhydrazon (**19**-Dinitrophenylhydrazon) in roten Kristallen vom Smp. 126–135° eluieren, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol in Form roter Nadeln vom Smp. 147 bis 149° (NMR.-Spektrum: Fig. 2) vorliegen.

$C_{11}H_{10}N_4O_4$  (262,23) Ber. C 50,38 H 3,84 N 21,37% Gef. C 50,30 H 3,99 N 21,23%

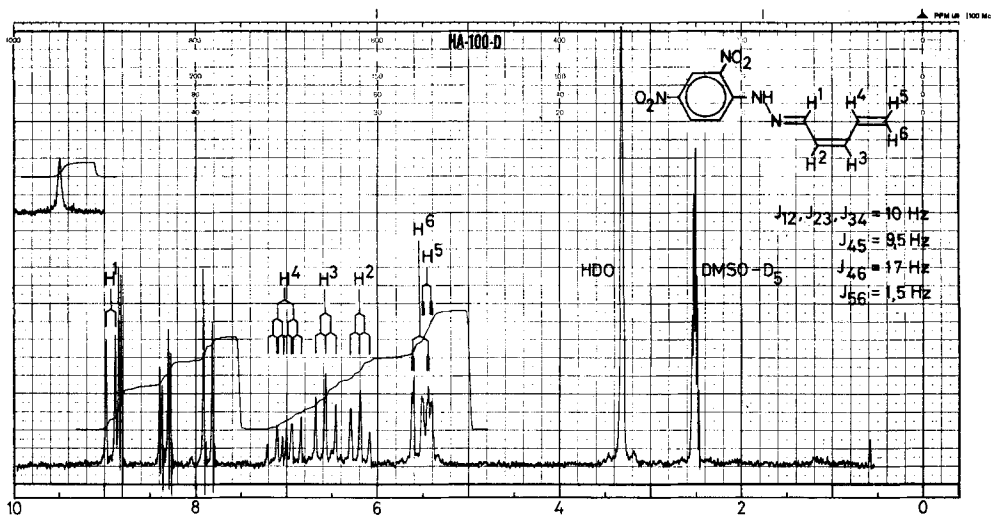


Fig. 2. NMR.-Spektrum des Dinitrophenylhydrazons von *cis*-Penta-2,4-dienal in  $(CD_3)_2SO^4$

Mit Äther-Benzol (6:94) werden 34 mg rotorange Kristalle eluiert, aus welchen man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol wenig Cyclopent-2-enon-dinitrophenylhydrazon (Smp. 167–169°, Misch-Smp. mit authentischem Material [22] 166–170°) erhält.

Bei einem Versuch wurden 1,26 g Epoxid bei  $500 \pm 10^\circ$  pyrolysiert und die Pyrolyseprodukte wie beschrieben bei  $-30^\circ$  in Dinitrophenylhydrazone übergeführt. Bei der Chromatographie des Rohprodukts (2,11 g) an 120 g Kieselgel liessen sich mit Äther-Benzol (4:96) 960 mg roter Kristalle vom Smp. 136–163° eluieren, die nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol 410 mg *trans*-Penta-2,4-dienal-dinitrophenylhydrazon in roten Prismen vom Smp. 175–177° lieferten. NMR. ( $(CD_3)_2SO$ ): 5,3–5,7 m, 2H ( $CH_2=C$ ); 6,4–7,0 m, 3H ( $C=CH-CH=CH-$ ); 8,39 d ( $J = 9 \text{ Hz}$ ), 1H ( $CH=N$ ); 7,90 d ( $J = 10 \text{ Hz}$ ), 1H; 8,37 dd ( $J = 10 \text{ Hz}$ , 3 Hz), 1H; 8,85 d ( $J = 3 \text{ Hz}$ ) 1H (AMX-System der Aryl-H); 11,5 s, 1H (NH).

$C_{11}H_{10}N_4O_4$  (262,23) Ber. C 50,38 H 3,84 N 21,37% Gef. C 50,64 H 4,06 N 21,38%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vorläufige Mitteilung: P. Schiess, H. L. Chia & Chr. Suter, *Tetrahedron Letters* 1968, 5747.
- [2] E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz, *Tetrahedron Letters* 1965, 385.
- [3] E. E. Boehm & M. C. Whiting, *J. chem. Soc.* 1963, 2541; E. E. Boehm, V. Thaller & M. C. Whiting, *ibid.* 1963, 2535; I. T. Harrison & B. Lythgoe, *ibid.* 1958, 837, 843.
- [4] A. T. Balaban, G. Mihai & C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron* 18, 257 (1962); Übersicht in: A. T. Balaban, W. Schroth & G. Fischer, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 10, 241 (1969).
- [5] S. Sarel & J. Rivlin, *Tetrahedron Letters* 1965, 821; *Israel J. Chemistry* 1, 221 (1963); J. C. Anderson, D. G. Lindsay & C. B. Reese, *Tetrahedron* 20, 2091 (1964).

<sup>4</sup>) Die Aufnahme dieses Spektrums verdanken wir der physikalischen Abteilung der Firma CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

- [6] *A. Roedig, H.G. Kleppe, G. Märkl & M. Schlosser*, Chem. Ber. 102, 1610 (1969); *A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt & M. Schlosser*, *ibid.* 100, 2730 (1967); *A. Roedig, M. Schlosser & H.A. Renk*, Angew. Chem. 78, 448 (1966); *A. Roedig & G. Märkl*, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962).
- [7] *R. Gompper & O. Christmann*, Chem. Ber. 94, 1784 (1961); *K. Dimroth, K. Wolf & H. Kroke*, Liebigs Ann. Chem. 678, 183 (1964); *G. Köbrich & D. Wunder*, *ibid.* 654, 131 (1962); *J. P. Griot, J. Royer & J. Dreux*, Tetrahedron Letters 1969, 2195; *J. P. Montillier & J. Dreux*, Bull. Soc. chim. France 1969, 3638; *J. Royer & J. Dreux*, Tetrahedron Letters 1968, 5589; C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 258, 5895 (1964); *J. P. Schirmann & J. Dreux*, Bull. Soc. chim. France 1967, 3896; C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 262, 652 (1966); *P. Rouillier, D. Gagnaire & J. Dreux*, Bull. Soc. chim. France, 1966, 689; *A. Hinnen & J. Dreux*, *ibid.* 1964, 1492.
- [8] *E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink & G. Zimmer*, J. Amer. chem. Soc. 88, 619 (1966); *T. A. Gosink*, Dissertation, Oregon State University 1966 [Diss. Abstr. 27, 3852 (1967)].
- [9] *G. Büchi & N. C. Yang*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2318 (1957).
- [10] *G. Maier & M. Wiessler*, Tetrahedron Letters, 1969, 4987.
- [11] *P. Seifert & H. Schinz*, Helv. 34, 728 (1951).
- [12] *A. Eschenmoser, J. Schreiber & S. A. Julia*, Helv. 36, 482 (1953).
- [13] *G. M. Pilling & F. Sondheimer*, J. Amer. chem. Soc. 90, 5610 (1968).
- [14] *H. Lindlar*, Helv. 35, 446 (1952).
- [15] *G. V. Smith & R. L. Burwell Jr.*, J. Amer. chem. Soc. 84, 925 (1962).
- [16] *G. O. Schenck & R. Steinmetz*, Liebigs Ann. Chem. 668, 19 (1963).
- [17] *J. Novak & F. Šorm*, Coll. czechosl. chem. Commun. 23, 1126 (1958).
- [18] *M. Korach, D. R. Nielsen & W. H. Rideout*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4328 (1960).
- [19] *J. Meinwald, S. S. Labana, L. L. Labana & G. H. Wahl Jr.*, Tetrahedron Letters 1965, 1789.
- [20] *M. Rey & A. S. Dreiding*, Helv. 48, 1985 (1965).
- [21] *J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins & J. P. Arrington*, J. org. Chemistry 33, 423 (1968).
- [22] *E. Dane & K. Eder*, Liebigs Ann. Chem. 539, 207 (1939).
- [23] *H. Kristinsson, R. A. Mateer & G. W. Griffin*, Chem. Commun. 1966, 415.

### 53. Synthese von terpenartigen bicyclischen Systemen über die Cycloaddition von Dimethylketen an Methylcyclopentadien<sup>1)</sup>

von **Ulrich A. Huber**<sup>2)</sup> und **André S. Dreiding**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. II. 70)

*Summary.* The structure of the cyclo-addition products of ketenes (**2**) and methylcyclopentadiene could not be predicted, since this ketenophile exists as a rapidly equilibrating 45:54:1 mixture of the 1- (**4**), 2- (**5**) and 5-methyl (**6**) isomers. We studied this reaction using dimethylketene (**2a**) with a view to monoterpene synthesis. Only two (**A** and **B**) of the many possible cyclo-adducts were formed in good yield. Using three methods to generate dimethylketene, the ratios of **A**:**B** were 90:6, 77:16 and 55:31 respectively.

The structures of **A** and **B** were proved without making use of the known ketene cyclo-addition rules: Of the many possibilities, all but **7**, **8**, **9** and **10** were excluded by the C=O and C=C-CH<sub>3</sub> IR.-

<sup>1)</sup> Zum Teil aus der Dissertation von *Huber* [1]. Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Stanford University, Californien.

<sup>2)</sup> Stipendiat des Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie, 1966 bis 1967.