

- [8] J. Ramachandran, D. Chung & C.H. Li, J. Amer. chem. Soc. 87, 2696 (1965).  
 [9] P.A. Desaulles, B. Riniker & W. Rittel, *op. cit.* [7], S. 489.  
 [10] R. Schwyzer & P. Sieber, Helv. 49, 134 (1966), und dort zitierte, frühere Arbeiten.  
 [11] F.C. McKay & N.F. Albertson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4686 (1957); G.W. Anderson & A.C. McGregor, *ibid.* 79, 6180 (1957).  
 [12] R.W. Roeske, Chemistry & Ind. 1959, 1121; E. Taschner, B. Liberek, C. Wasielewsky & J. Bernal, Angew. Chem. 71, 743 (1959); G.W. Anderson & F.M. Callahan, J. Amer. chem. Soc. 82, 3359 (1960).  
 [13] R. Schwyzer & W. Rittel, Helv. 44, 159 (1961).  
 [14] R. Schwyzer & H. Kappeler, Helv. 44, 1991 (1961).  
 [15] J. Honzl & J. Rudinger, Coll. czechoslov. chem. Commun. 26, 2333 (1961).  
 [16] B. Iselin & R. Schwyzer, Helv. 44, 169 (1961).  
 [17] F. Weygand, D. Hoffmann & E. Wünsch, Z. Naturforsch. 21b, 426 (1966).  
 [18] G. Toennies & J. J. Kolb, J. biol. Chemistry 128, 399 (1939).  
 [19] P.A. Desaulles & W. Rittel, in: «The Investigation of Hypothalamic-Pituitary-Adrenal Function», S. 125, University Press, Cambridge (England) 1968.  
 [20] F. Reindel & W. Hoppe, Chem. Ber. 87, 1103 (1954).  
 [21] R. Schwyzer, W. Rittel & A. Costopanagiotis, Helv. 45, 2473 (1962).  
 [22] K. Hofmann, J. Rosenthaler, R. D. Wells & H. Yajima, J. Amer. chem. Soc. 86, 4991 (1964).  
 [23] D.H. Spackman, W.H. Stein & S. Moore, Analyt. Chemistry 30, 1190 (1958).  
 [24] G.H. Beaven & E.R. Holiday, Adv. Protein Chemistry 7, 319 (1952).

## 55. Push-pull-Cyclobutadiene<sup>1)</sup>

von M. Neuenschwander<sup>2)</sup> und A. Niederhauser

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

(13. II. 70)

*Summary.* Two push-pull-cyclobutadienes **10b** and **10c** are prepared by reaction of two eq. of the corresponding acetylenes having electrondonating and electronaccepting groups (**4**) with one eq. of HBF<sub>4</sub> to cyclic cyanine salts, followed by elimination of HBF<sub>4</sub> with KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. These cyclobutadienes, stable in crystalline form at room temperature respectively for a short time (**10b** R=CH<sub>3</sub>) or for several days (**10c** R=OCH<sub>3</sub>), are extremely reactive in solution towards various nucleophiles and electrophiles. Cleavage of the nascent cyclobutenes leads to butadienes. The cyclobutadienes **10** dimerise thermally to cyclooctatetraenes **18**.

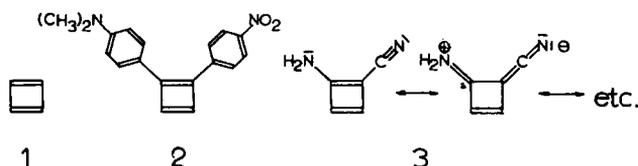
**Einleitung.** – Um die Jahrhundertwende beschäftigten sich Perkin [2] und Willstätter [3] erstmals vergeblich mit der Synthese von Cyclobutadienen, doch wurden nach dem Bekanntwerden der Regel von Hückel lange keine Versuche zur Darstellung des energetisch ungünstigen 4  $\pi$ -Systems **1** mehr unternommen. Erst nach der Entdeckung hochreaktiver Dienophiler zum Abfangen empfindlicher Cyclopolyene und nach dem Aufkommen leistungsfähiger spektroskopischer Methoden setzten nach 1955 intensive Bemühungen auf dem Cyclobutadien-Gebiet ein, die – durch die frühzeitige Postulierung [4] und Isolierung [5] stabiler Cyclobutadien-Metall-Komplexe gefördert – im Nachweis von Cyclobutadien (**1**) als reaktiver Zwischenstufe durch Pettit [6] gipfelten. In den letzten Jahren wurden mehrere Vorläufer des Grundkörpers

<sup>1)</sup> Kurzmitteilung, s. [1].

<sup>2)</sup> Institut für Organische Chemie der Universität, 3000 Bern, Freiestrasse 3.

[7] sowie einiger Alkyl- und Halogenderivate [8] bekannt. – Theoretische Berechnungen führten zunächst zu Widersprüchen: Während einfache HMO-Näherungsverfahren anfänglich einen Triplett-Grundzustand mit quadratischer Anordnung der vier C-Atome vermuten liessen [9], sollte nach verfeinerten Ansätzen [10] der Singlett-Grundzustand mit rechteckiger Anordnung der C-Atome energieärmer sein, eine Voraussage, die kürzlich [11] experimentell gestützt werden konnte.

Dagegen bereiteten Stabilisierungsversuche des reaktiven Grundkörpers durch geeignete Substituenten beträchtliche Schwierigkeiten: Während selbst Tetraphenylcyclobutadien [12] nur durch Abfangreaktionen und Strukturaufklärung des Dimers [13] nachgewiesen werden konnte, gelang bisher nur die Isolierung von Biphenylen und einiger anellierter Derivate [14]. Auf Grund theoretischer Unter-



suchungen postulierte Roberts [15] einen stabilisierenden push-pull-Effekt für **2**; analoge Berechnungen ergaben auch für 1-Amino-2-cyan-cyclobutadien (**3**) eine beträchtliche  $\pi$ -Elektronendelokalisierung [16], die sich im Sinne der Resonanztheorie in Formel **3** durch dipolare mesomere Grenzstrukturen andeuten lässt.

Trotz der günstigen theoretischen Ausgangslage hatten intensive Bemühungen zur Synthese von Cyclobutadienen des Typs **3** keinen Erfolg [17]. – Elektronische und sterische Faktoren sollten bei der Einführung von zwei push-pull-Paaren eine optimale Stabilisierung von Cyclobutadien bewirken. Eine elegante Synthese bietet sich in der Dimerisierung von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen [18] an, die Polarisierung der Acetylene **4** im Sinne eines 1,2-Dipols könnte sogar eine direkte thermische Reaktion zu Verbindungen des Typs **10** ermöglichen.

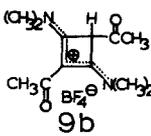
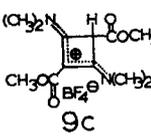
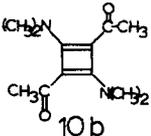
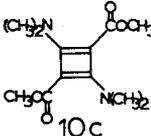
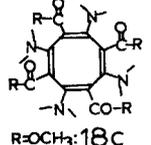
**Synthese von 2 Cyclobutadienen 10.**<sup>3)</sup> – Eingehende Versuche mit den reaktiven Acetylenen (**4**) [18] zeigten, dass Cyclobutadiene weder durch thermische oder photolytische Dimerisierung noch durch Katalyse mit nucleophilen oder elektrophilen Agenzien zugänglich sind. Wohl traten in einigen Fällen – direkt oder nach Addition des Lösungsmittels an die Acetylene – Cyclisierungen ein [19], doch konnten Cyclobutadiene als Zwischenstufen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Cyclisierungsversuche über **5** und **7** misslingen, da die durch Addition von HCl oder Eisessig an die Acetylene gewonnenen Verbindungen **5** sich bevorzugt zu Säureamiden **6** umlagern [20]. Dagegen ist eine Protonierung der Acetylene mit Säuren wie HBF<sub>4</sub> oder HClO<sub>4</sub> von Interesse<sup>4)</sup>, da im protonierten Acetylen **8** der elektrophile Charakter von C(3) gegenüber **4** erhöht wird, gleichzeitig aber die Umlagerungstendenz durch Abnahme des nucleophilen Charakters von N und O gegenüber **5** zurückgedrängt wird.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Prof. K. Hafner für die Erlaubnis, die Versuche zur Synthese von push-pull-Cyclobutadienen in Bern weiterzuführen.

<sup>4)</sup> Nach Viehe [21] lassen sich Inamine mit HBF<sub>4</sub> zu Cyclobutencyaninen umsetzen, die Cyclisierung gelingt nach Ficini [22] auch mit BF<sub>3</sub>/Phenol.



Daten der Cyclobutencyanine **9**, push-pull-Cyclobutadiene **10**, sowie des Cyclooctatetraens **18c**

Verbindung	Ausb. %	Smp. °C Habitus	UV. (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm); ε	IR. (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) ν <sub>C=O</sub> , ν <sub>N=C=C</sub> (cm <sup>-1</sup> )	NMR. (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) δ (ppm)	MS. M <sup>+</sup> , Hauptfragmente
 <b>9b</b>	15	60–61 <sup>a)</sup>	286; 25 400	1717 1664 1620	4,97/S/1H 3,58/S/6H 3,32/S/6H 2,47/S/6H (CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> , 37°)	222 (M – HBF <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> , 195, 180, 152, 138, 124, 69, 44 (daneben schwache Fragmente bis m/e = 444)
 <b>9c</b>	60	69–70 <sup>a)</sup>	285; 29 500	1745 1712 1633	4,89/S/1H 3,89/S/3H 3,80/S/3H 3,60/S/6H 3,29/S/6H (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 37°)	254 (M – HBF <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> , 228, 223, 199, 196, 128, 114, 72, 58, 45–42
 <b>10b</b>	80 <sup>b)</sup>	gelbe Krist. <sup>b)</sup>	273 348	während 3,63/S/12H der Auf- 2,20/S/6H nahme (CDCl <sub>3</sub> , –15°) Zers.		Dimer: 444 (M <sup>+</sup> ), 429, 426, 402, 401, 384, 372, 358, 356, 342, 340, 324, 115, 96, 82, 72, 58, 44–42
 <b>10c</b>	67 <sup>b)</sup>	gelbe <sup>b)</sup> Blättchen oder Quader	270; 18 600 302; 20 550	1662 1623 1598	3,48/S/6H 3,45/S/12H (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , 37°)	254 (M <sup>+</sup> ), 239, 223, 196, 195, 138, 96, 72, 59, 45–42
 <b>18c</b> R=OCH <sub>3</sub>	70	191–192 gelbe Stäbchen	302,5; 48 300 ca. 335; 27 000	1668 1533	3,62/S/12H 2,90/S/24H (CDCl <sub>3</sub> , 37°)	508 (M <sup>+</sup> ), 493, 477, 464, 450, 449, 363, 254, 154, 140, 85, 72, 58, 45, 44, 42

<sup>a)</sup> Bei Auflegen kurz vor Smp.; bei langsamem Aufheizen allmähliche Zers., verbunden mit grösseren Erweichungsintervallen bei tieferen Temperaturen.

<sup>b)</sup> Die Smp. sind wenig charakteristisch, da beim Aufheizen Zersetzung eintritt.

Absorption oberhalb 1710 cm<sup>-1</sup> zeigt, dass sich beide Methoxycarbonylgruppen in Konjugation zu einer Doppelbindung befinden. Im NMR.-Spektrum (Fig. 1) liegen zwei Singulette bei 3,48 und 3,45 ppm (**10c**, in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) bzw. 2,20 und 3,63 ppm (**10b**, in CDCl<sub>3</sub>) im Intensitätsverhältnis 1:2; Abkühlen der Lösungen auf –50° bewirkt Linienverbreiterung, jedoch keine weitere Aufspaltung. Die UV.-Spektren enthalten zwei intensive Banden ähnlicher Intensität, wobei auffällt, dass die langwellige Bande

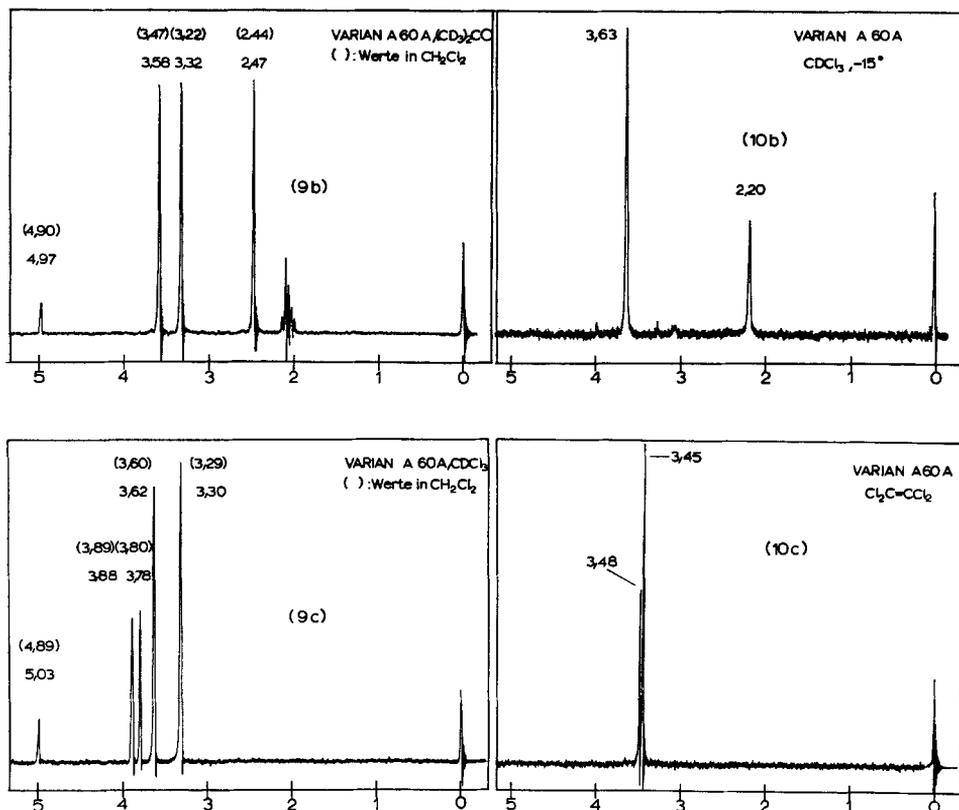


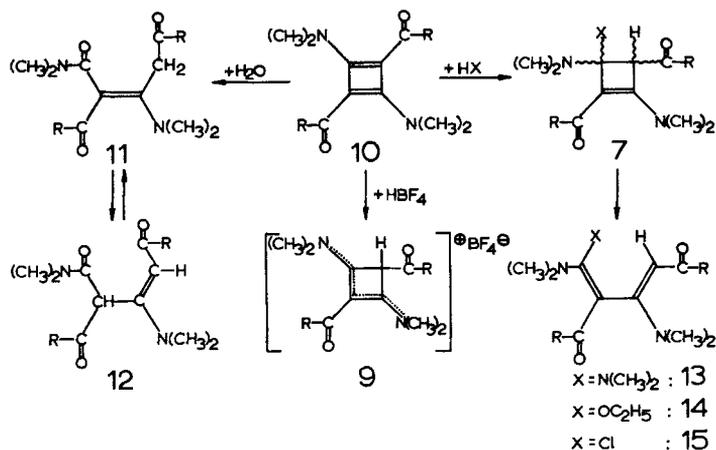
Fig. 1. NMR.-Spektren der Cyclobutencyaninsalze **9** und Cyclobutadiene **10**

im Gegensatz zur kurzwelligen Absorption (ca. 270 nm) beim Übergang von **10c** zu **10b** um rund 45 nm bathochrom nach 348 nm verschoben wird<sup>8)</sup>.

Die Verbindung **10c** ist thermisch stabiler als **10b**, wobei beide Cyclobutadiene in kristalliner Form wesentlich beständiger sind als in Lösung: Unter Feuchtigkeitsabschluss kann kristallines **10b** ca. 1 Stunde, kristallines **10c** vier Tage ohne wesentliche Zersetzung bei Raumtemperatur gehalten werden. Dagegen zersetzt sich **10b** in Lösung so rasch, dass die Aufnahme von Spektren Schwierigkeiten bereitet; die Halbwertszeit der Zersetzung einer 1-proz. Lösung von **10c** in absol. Tetrachloräthylen<sup>9)</sup> beträgt bei 37° rund 30 Stunden, bei 100° 40 Minuten, während Lösungen in absol. Methylenechlorid<sup>9)</sup> erheblich unbeständiger sind.

<sup>8)</sup> Eine HMO-Berechnung [24] ergibt für das «Kopf-Schwanz-Cyclobutadien» (**10a**) zwei ähnlich intensive Banden bei 275 und 323 nm, dagegen für das entsprechende «Kopf-Kopf-Cyclobutadien» nur eine intensive Bande bei 282 nm, begleitet von drei Banden schwacher Intensität bei 252, 300 und 428 nm.

<sup>9)</sup> Wie NMR.-Vergleiche zeigen, wird unter diesen Bedingungen aus **10c** nur in kleinem Ausmass das Cyclooctatetraen **18c** gebildet. Ob bei der Zersetzung polycyclische Dimere oder aber Lösungsmitteladdukte gebildet werden, wurde nicht näher untersucht.

Reaktionen der Cyclobutadiene 10b und 10c mit Säuren und Basen<sup>10)</sup>

Die Cyclobutadiene reagieren mit Wasser sehr leicht<sup>11)</sup> im Sinne einer *Michael*-Addition. Die cyclischen Primäraddukte erleiden eine Ringöffnung, wobei aus **10c** zunächst ausschliesslich (NMR.) **11c** entsteht, doch stellt sich bei Raumtemperatur langsam ein Gleichgewicht **11c**  $\rightleftharpoons$  **12c** ein. MS. und Elementaranalyse bestätigen die Summenformel von **11c**. Das IR.-Spektrum enthält im «Carbonylbereich» ausser zwei

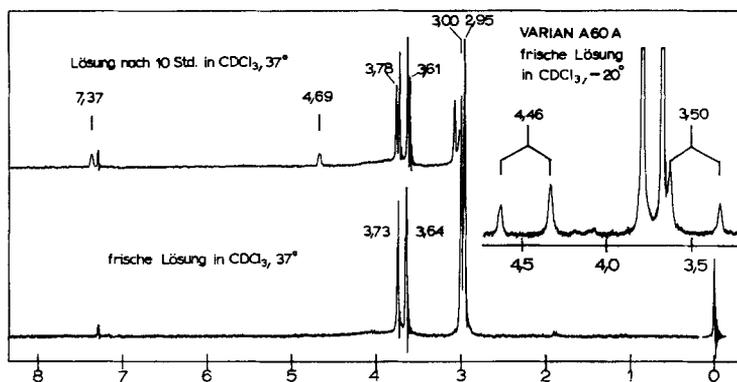


Fig. 2. NMR.-Spektrum des Wasser-Addukts **11c** bei 37° (unten) und -20° (Ausschnitt) (rechts), sowie des Isomergleichgewichts **11c**  $\rightleftharpoons$  **12c** (oben)

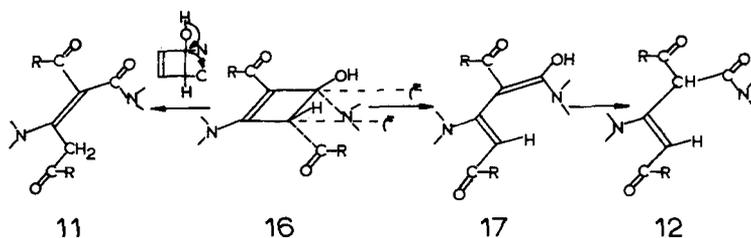
intensiven Banden bei 1740 und 1680  $\text{cm}^{-1}$ , die je einer Methoxycarbonylgruppe an einem  $\text{sp}^3$ - bzw.  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atom entsprechen, zwei Absorptionen bei 1620 und 1558  $\text{cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum (Fig. 2) liegen bei 37° vier Singulette im Intensitätsverhältnis 3:3:6:6 bei 3,73, 3,64, 3,00 und 2,95 ppm, während ein sehr breites,

<sup>10)</sup> Die Konfiguration der offenkettigen Verbindungen kann spektroskopisch nicht eindeutig festgelegt werden und ist daher bei **11**, **12**, **13**, **14**, **15** willkürlich gezeichnet.

<sup>11)</sup> Die Hydrolysierbarkeit der Cyclobutadiene **10** ist derart ausgeprägt, dass Lösungen unter wasserfreien Bedingungen umgefüllt und verdünnt werden müssen.

ca. zwei Protonen entsprechendes Signal zwischen 4,5 und 3,5 ppm mit den Singulettten der Methoxycarbonylgruppen überlappt. Dieses breite Signal ist bei  $-20^\circ$  als *AB*-System mit einer grossen Kopplung von 17,5 Hz erkennbar, womit alle möglichen Isomeren ausser **11c**<sup>10)</sup> ausgeschlossen werden, wo eine Kopplung zwischen den beiden Protonen der Methylengruppe diesen Wert annehmen kann. Die spektroskopischen Daten zeigen, dass sich **11c** thermisch in **12c** umlagert. Im NMR.-Spektrum von **12c** (Fig. 2) liegt das Vinylproton infolge des Einflusses der Dimethylaminogruppe bei 4,69 ppm, dagegen ist das allylständige Methinproton nach recht tiefem Feld<sup>12)</sup> (7,37 ppm) verschoben.

Die Ringöffnung des durch Addition von Wasser an **10c** gebildeten Primäraddukts **16c** kann entweder in einer konrotatorischen electrocyclischen Reaktion [25], oder aber durch eine (z. B. basenkatalysierte) Mehrstufenreaktion eintreten. Die Tatsache, dass zunächst direktiospezifisch (NMR.) **11c** entsteht, legt nahe, dass die Ringöffnung



in diesem Fall über einen Mehrstufenprozess erfolgt: Eine electrocyclische Ringöffnung müsste nämlich nach rascher prototroper Umlagerung von **17c** zunächst **12c** liefern.

Die Cyclobutadiene **10** reagieren sehr leicht mit sekundären Aminen und Alkoholen, aber auch mit Säuren. Beim Umsatz mit  $\text{HBF}_4$  werden die Cyaninsalze **9** quantitativ zurückgebildet. Bei allmählicher Zugabe eines Äquivalents Dimethylamin, Äthanol oder HCl zu **10c** lässt sich nur je ein Butadien (**13c** bis **15c**) isolieren<sup>13)</sup>, dessen Konfiguration aus den spektroskopischen Daten nicht eindeutig abgeleitet werden kann. Dagegen ergibt die Addition von Diäthylamin sowohl bei Zugabe des Amins zu **10c** wie bei umgekehrter Reaktionsführung dasselbe Gemisch zweier Isomeren, deren Verhältnis sich auch nach mehrstündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  nicht ändert<sup>14)</sup>. Dies legt den Schluss nahe, dass in den untersuchten Fällen bei Raumtemperatur eine genügend rasche Äquilibrierung eintritt, so dass nur Gleichgewichtsgemische isoliert werden, über die Stereochemie der Ringöffnung dagegen keine zuverlässigen Schlüsse gezogen werden können.

<sup>12)</sup> Die tiefe Lage des Methinprotons weist darauf hin, dass es sich annähernd in der durch das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylsystem festgelegten Ebene befindet; übereinstimmend damit ist die Allylkopplung sehr klein und ohne Entkopplungsexperimente nicht zu erkennen.

<sup>13)</sup> Die rasche Isomerisierung der cyclischen Primäraddukte **7** zu Butadienen lehrt, dass die ursprünglich angestrebte Synthese von Cyclobutadienen über die Cyclobutene **7** selbst bei erfolgreicher Cyclisierung nicht gelungen wäre.

<sup>14)</sup> Dass bei dieser Temperatur eine Rotation um die  $\text{N}-\text{C}=\text{C}$ -Bindung eintreten sollte, zeigt das NMR.-Spektrum von **13c**, dessen Signale der terminalen Dimethylaminogruppen einen Koaleszenzpunkt von  $100^\circ$  aufweisen.

**Dimerisierung der Cyclobutadiene  $10^{15}$** , Kristallines Cyclobutadien  $10c^{16}$  kann durch kurzes Erhitzen unter Stickstoff auf  $110^\circ$  in guter Ausbeute in ein Dimer überführt werden, dessen Summenformel durch Elementaranalyse und Massenspektrum bewiesen wird. Zu unterscheiden ist zwischen  $18c$  und den bi- bzw. polycyclischen Valenzisomeren  $19c$ ,  $20c$  und  $21c^{17}$ . Das NMR.-Spektrum (Fig. 3) zeigt bei  $37^\circ$  zwei Singulette bei 3,62 und 2,90 ppm im Verhältnis 1:2, was bereits – abgesehen von zufälliger magnetischer Äquivalenz chemisch unterschiedlicher Gruppen – für  $10c$  oder  $18c$  spricht<sup>18</sup>). Beweisend ist auch in diesem Fall das IR.-Spektrum (Fig. 3), welches

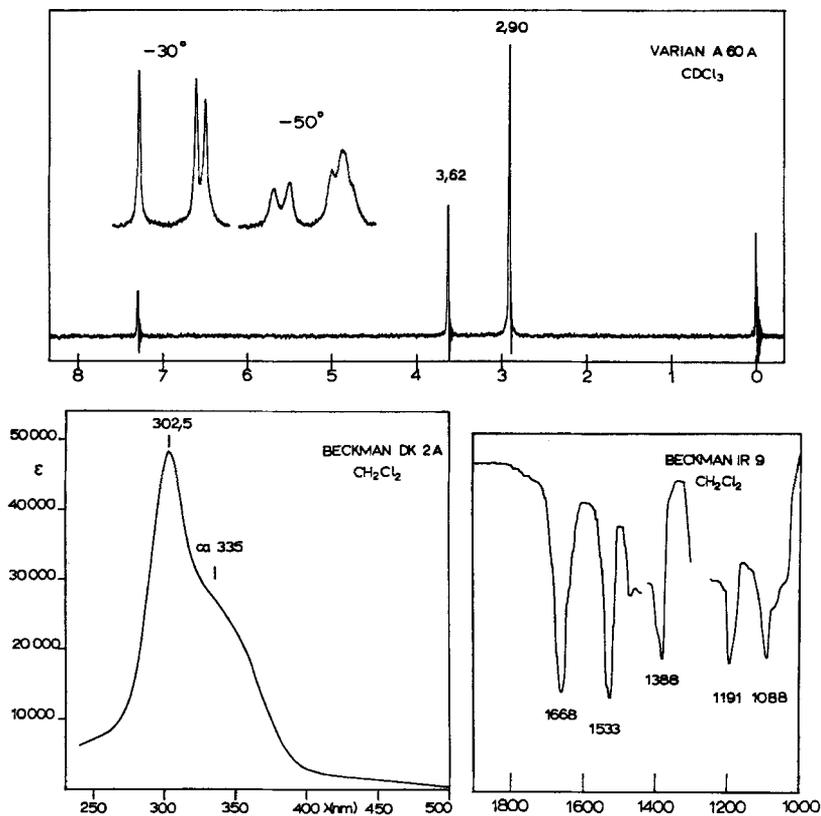
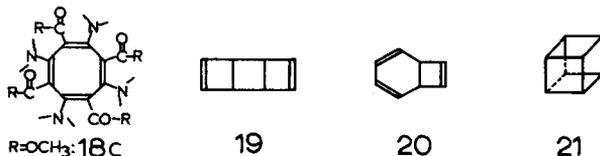


Fig. 3. NMR.-IR.- (Bereich zwischen  $1900$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) und UV.-Spektrum des Cyclooctatetraens  $18c$

- <sup>15</sup>) Nach einer Absprache mit Herrn Prof. *Gompper*, Universität München, wurden ausser der Dimerisierung keine weiteren Cycloadditionen untersucht.
- <sup>16</sup>) Dieser Versuch wurde durch das Verhalten der Cyclobutadiene im Massenspektrometer angeregt: Durch Aufheizen des Probееinlasses auf ca.  $110^\circ$  erhält man die Massenspektren der Dimeren von  $10b$  und  $10c$ , bei schonendem Arbeiten das Spektrum des Monomeren  $10c$ .
- <sup>17</sup>)  $19$ ,  $20$  und  $21$  enthalten als Substituenten abwechselungsweise Dimethylamino- und Methoxycarbonylgruppen.
- <sup>18</sup>) Die Aufspaltung der Signale der Aminogruppen bei  $-30^\circ$  dürfte auf die Blockierung der Rotation um die N-C-Bindung, die weitere Aufspaltung bei  $-50^\circ$  auf das Einfrieren des Konformergleichgewichts zurückzuführen sein.

im «Carbonylbereich» nur zwei intensive Banden bei 1668 ( $\nu_{C=O}$ ) und 1533 ( $\nu_{N-C-C}$ )  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Durch das Fehlen von C=O-Streckschwingungen oberhalb von 1710  $\text{cm}^{-1}$  werden alle Strukturen, die Methoxycarbonylgruppen an  $sp^3$ -Zentren ent-



halten, ausgeschlossen. Für die Struktur **18c** spricht ebenfalls das langwellige UV.-Spektrum in Methylenchlorid mit einer sehr intensiven Bande bei 302,5 nm ( $\epsilon = 48300$ ) und einer breiten Bande bei ca. 335 nm, deren Ausläufer sich bis gegen 500 nm erstreckt.

#### Experimenteller Teil<sup>19)</sup>

Die Smp. wurden auf einem *Leitz*-Heiztisch-Mikroskop 350 bestimmt und sind nicht korrigiert. UV.-, IR.-, NMR.- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: *Beckman* DK 2A; IR.: *Beckman* IR9; NMR.: *Varian* A-60A; MS.: CEC 21-110C (direkter Probeneinlass, Elektronenenergie 70 eV). Spektroskopische Abkürzungen: *S* Singulett, *D* Dublett, *T* Triplett, *Q* Quartett, *b* breit, (*s*) stark, (*vs*) sehr stark, *Sch* Schulter. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. *K. Eder*, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf.

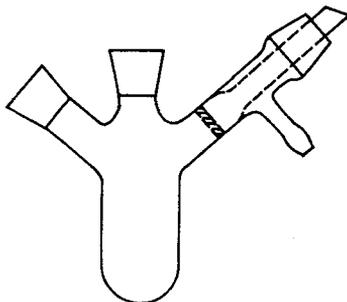


Fig. 4. Zweihalskolben mit seitlichem Vakuumvorstoss und Fritte

**Fluoroborat 9b aus 4b:** Zu einer Lösung von 2,22 g (20 mMol) 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**4b**) in 40 ml Tetrahydrofuran gibt man unter Stickstoff und Rühren bei 20° innerhalb von 10 Min. eine frische Lösung von 1,37 g (10 mMol)  $\text{HBF}_4/\text{Äther}$  in 10 ml Tetrahydrofuran. Man rührt 15 Min. bei 20°, zentrifugiert, löst in Methylenchlorid und chromatographiert an Silicagel (*Merck* Nr. 7734, über Bunsenflamme getrocknet) zunächst mit Methylenchlorid, dann mit Äthanol/Methylenchlorid 1:6. Die noch braune Zone wird eingeengt und zweimal mit Aceton/Methylenchlorid 1:3 chromatographiert<sup>20)</sup>: 470 mg (15%) gelbbraunes Öl. Man löst in Aceton/Essigester 1:3, versetzt mit Impfkristallen<sup>21)</sup>, kühlt langsam auf  $-80^\circ$  und saugt nach 4 Std. die Mutterlauge ab: Nach

<sup>19)</sup> Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig absolutiert. Äther und Tetrahydrofuran wurden über Na und NaH, andere Lösungsmittel über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. Besonders wichtig ist die Abtrennung von Äthanol, das Methylenchlorid meist zur Stabilisierung zugesetzt wird.

<sup>20)</sup> Reinheitsprüfung im NMR.

<sup>21)</sup> Bereitung von Impfkristallen: Chromatographisch vorgereinigtes öliges Fluoroborat (**9b**) wird mit kleiner Durchlaufgeschwindigkeit an Silicagel (*Merck* 7734) mit Aceton/Methylenchlorid 1:3 chromatographiert, eine Mittelfraktion abgetrennt, in wenig Aceton gelöst und mit Essigester versetzt, bis sich die entstehende Trübung gerade noch auflöst. Man kühlt auf  $-80^\circ$ , saugt nach 2 bis 4 Tagen die Mutterlauge ab und trocknet bei  $10^{-4}$  Torr/20°.

dreimaliger Kristallisation ca. 200 mg (6–7%) **9b**, Smp. 60–61°. NMR., IR., UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle.

$C_{12}H_{19}O_2N_2BF_4$  Ber. C 46,48 H 6,17 N 9,03% Gef. C 46,46 H 6,08 N 9,01%

*1,3-Bis-dimethylamino-2,4-diacetyl-cyclobutadien (10b) aus 9b*: In einem 10-ml-Kolben mit seitlichem Vakuumvorstoss und Fritte (Fig. 4) werden 50 mg (0,16 mMol) Fluoroborat **9b** in 3 ml Methylenchlorid<sup>19</sup> gelöst und auf –50° gekühlt. Unter Stickstoff und Rühren wird in einem Guss mit 17,5 mg (97%) Kalium-*t*-butylat-Pulver versetzt, wobei sich die Lösung blassgelb färbt. Man lässt die Temperatur langsam (innerhalb von 30 Min. auf –20°) ansteigen. Bei ca. –30° beginnt  $KBF_4$  flockig auszufallen. Nach 10 Min. Stehen bei –20° wird die Mischung bei –50° filtriert und das Filtrat bei  $10^{-4}$  Torr/–60° eingedampft. Man wäscht die gelben Kristalle bei –50° zweimal mit 1 ml Essigester und trocknet bei  $10^{-4}$  Torr/–30°: 29 mg (81%) gelbe Kristalle, die bei Raumtemp. ca. 1 Std. stabil sind. **10b** zersetzt sich in Lösung oberhalb –20°. NMR., UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle

$C_{12}H_{18}O_2N_2$  Ber. C 64,84 H 8,16 N 12,60% Gef.<sup>22)</sup> C 65,09 H 8,36 N 12,87%

*Fluoroborat 9c aus 4c*: In einer Stickstoff-Fritte [26] werden 1,02 g (8 mMol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**4c**) in 4 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff und Rühren bei  $-40 \pm 5^\circ$  innerhalb von 30 Min. mit einer frischen Lösung von 0,62 g (4 mMol)  $HBF_4$ /Äther in 4 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 30 Min. bei –30° wird der gelbe Niederschlag abgenutscht, dreimal mit 1 ml Tetrahydrofuran/Aceton 2:1 ausgewaschen und zunächst bei 10 Torr/–30° dann bei  $10^{-4}$  Torr/20° getrocknet: 0,82 g (60%) praktisch farbloses feinkristallines Salz. Smp. (bei Auflegen kurz vor dem Smp.) 69–70°, bei langsamem Erhitzen Zusammensintern bei 51–54°. NMR., IR., UV- und Massenspektren vgl. Tabelle.

$C_{12}H_{19}O_4N_2BF_4$  Ber. C 42,13 H 5,60 N 8,19% Gef. C 42,36 H 5,69 N 8,28%

*1,3-Bis-dimethylamino-2,4-dimethoxycarbonyl-cyclobutadien (10c) aus 9c*: In einem 10-ml-Kolben mit seitlichem Vakuumvorstoss und Fritte (Fig. 4) werden 137 mg (0,4 mMol) Fluoroborat **9c** in 4 ml Methylenchlorid<sup>19</sup> gelöst, auf –50° gekühlt und unter Stickstoff und Rühren in einem Guss mit 42,5 mg (95%) Kalium-*t*-butylat-Pulver versetzt. Man lässt die Temperatur innerhalb von 1 Std. auf –20° ansteigen, bis die Farbe von blassgelb nach dunkelgelb umschlägt (oft fällt gleichzeitig  $KBF_4$  grobflockig aus), hält 10 Min. bei –20°, filtriert bei –50° und dampft das Lösungsmittel bei  $10^{-4}$  Torr/–80° bis –60° ab: 97 mg (100% bez. auf Kalium-*t*-butylat) gelbe Kristalle. Man löst im Minimum Essigester (ca. 0,3 ml) bis auf wenige Kristalle auf, kühlt die Lösung langsam auf –80°, saugt nach 1 Tag die Mutterlauge mit ausgezogener Pipette bei –80° ab und trocknet bei  $10^{-4}$  Torr: 65,5 mg (67% bez. auf Kalium-*t*-butylat) gelbe Blättchen oder Quader, Smp. nach dreimaliger Umkristallisation ca. 136° (bei kurzem Auflegen auf die Kofler-Bank kurz vor dem Smp.; bei langsamem Erhitzen beginnende Zersetzung bei ca. 60°). NMR., IR., UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle.

$C_{12}H_{18}O_4N_2$  Ber. C 56,68 H 7,13 N 11,02% Gef. C 56,57 H 7,03 N 10,81%

*1,3,5,7-Tetrakis-dimethylamino-2,4,6,8-tetramethoxycarbonyl-cyclooctatetraen (18c) aus 10c*: 25 mg (0,1 mMol) umkristallisiertes **10c** werden unter Stickstoff 15 Min. auf 110° erhitzt, dann auf Raumtemp. gekühlt. Man löst die rote, teilweise kristalline Masse im Minimum Essigester/Äther 1:1, kühlt langsam auf –80°, saugt nach 1 Tag die Mutterlauge mit ausgezogener Pipette ab, trocknet bei  $10^{-4}$  Torr/20° und erhält 17,8 mg (70%) **18c**. Nach dreimaliger Umkristallisation gelbe Stäbchen, Smp. 191–192°. NMR., IR., UV.- und Massenspektren<sup>23)</sup> vgl. Tabelle.

$C_{24}H_{36}O_8N_4$  Ber. C 56,68 H 7,13 N 11,02% Gef. C 56,66 H 6,99 N 11,05%

**12b** durch Addition von Wasser an **10b**: 50 mg (0,16 mMol) Fluoroborat **9b** werden nach vorstehender Vorschrift zum Cyclobutadien **10b** umgesetzt; die filtrierte Lösung wird bei –30° mit ca. 10 mg Wasser versetzt und 2 Std. bei –30° gehalten. Man trocknet bei Raumtemp. mit Magnesiumsulfat und dampft ab: 40 mg blassgelbes Öl, das laut NMR. nur wenige Prozent Verunreinigungen enthält. Zur Aufnahme der Spektren chromatographiert man an Silicagel (Merck Nr. 7734) mit Tetrahydrofuran. NMR. ( $CDCl_3$ , 37°): 3,08/S und 3,05/S/total 12H; 2,28/bS und 2,22/bS/total

<sup>22)</sup> Analyse nach Korrektur von 4%  $KBF_4$ , das als KF (Asche) ausgewogen wurde.

<sup>23)</sup> Das MS. des Dimers stimmt mit dem durch 20min. Aufheizen des Cyclobutadiens **10c** im Massenspektrometer erhaltenen MS. überein.

6H. – 20°: zusätzlich 8,04/bS/ca. 1H; 5,25/bS/ca. 1H. IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): «Carbonylbereich» 1720 (s), 1646 (vs), 1552 (vs) cm<sup>-1</sup>. UV. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε) = 336 (ca. 17200) nm. MS.: 240 (M<sup>+</sup>), Hauptfragmente 197, 196, 180, 168, 154, 152, 138, 112, 72, 58, 44, 43.

**11c** durch Addition von Wasser an **10c**: 100 mg (0,32 mMol) Fluoroborat **9c** in 5 ml Methylenchlorid werden nach vorstehender Vorschrift zu **10c** umgesetzt; die filtrierte Lösung wird mit 20 mg Wasser in 0,5 ml Tetrahydrofuran bei –30° versetzt, 3 Std. bei 0° gehalten und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abnutschen und Eindampfen verbleiben 100 mg zähes Öl<sup>24)</sup>. Man versetzt bei Raumtemp. mit 1 ml Essigester: nach wenigen Min. erste Kristalle. Nach 10 Std. nutschts man ab: 51,5 mg **11c** (68%). Smp. (nach zweimaliger Umkristallisation) 131–132°. NMR. (frische Lösung in CDCl<sub>3</sub>, 37°): 3,73/S/3H, 3,64/S/3H, darunter ca. 4,5–3,5/sehr bS/2H, 3,00 und 2,95/S/12H, NMR. (frische Lösung in CDCl<sub>3</sub>, –20°): 4,46/D (J = 17,5)/1H, 3,79/S/3H, 3,67/S/3H, 3,50/D (J = 17,5)/1H, 3,06/S, 3,04/S und 3,00/S/total 12H. IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): «Carbonylbereich» 1740 (s), 1680 (s), 1620 (s), 1558 (s) cm<sup>-1</sup>. UV. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε) = 299,5 (18200) nm. MS.: 272 (M<sup>+</sup>), Hauptfragmente 241, 228, 213, 209, 196, 168, 164, 128, 96, 72, 58, 45–42.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 52,94 H 7,41 N 10,29% Gef. C 53,17 H 7,53 N 10,19%

*Isomerisierung von 11c zu 12c*: Lösungen von **11c** in CDCl<sub>3</sub> bzw. C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> werden 15 Min. unter Rückfluss gekocht, dann abgekühlt: Verhältnis **11c**/**12c** (NMR.): in CDCl<sub>3</sub> ca. 3:2, in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> ca. 3:17. Daten von **12c**: NMR. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 37°): 7,38/S/1H, 4,55/S/1H, 3,66/S/3H, 3,53/S/3H, 3,03/bS, ca. 2,91/bS, 2,89/S/total 12H. IR. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): «Carbonylbereich» 1740 (s), 1675 (s), 1660 (s), 1580 (s) cm<sup>-1</sup>. UV. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): λ<sub>max</sub> = 289 nm.

*Fluoroborat 9c durch Addition von HBF<sub>4</sub> an 10c*: Eine Lösung von 20 mg (0,08 mMol) **10c** in 2 ml Methylenchlorid wird bei 0° mit einem Äquivalent HBF<sub>4</sub>/Äther in 1 ml Methylenchlorid versetzt. Wie NMR-, IR.- und UV.-Spektren zeigen, entsteht **9c** praktisch quantitativ.

**13c** durch Addition von Dimethylamin an **10c**: Eine Lösung von 28 mg (0,11 mMol) **10c** in 0,5 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemp. mit 0,15 ml 2M Dimethylamin in Tetrahydrofuran versetzt, wobei sich die gelbe Lösung rasch entfärbt. Nach 1 Std. Stehen bei Raumtemp. dampft man ab, löst den Rückstand in wenig Essigester und bläst trockenen Stickstoff ein, bis sich durch Anreiben mit der Pipette Kristalle erzeugen lassen. Man verdünnt mit wenig Essigester bis nur noch wenige Kristalle vorhanden sind, kühlt auf –80°, saugt nach 1 Tag Stehen bei dieser Temperatur die Mutterlauge bei –80° ab und trocknet bei 10<sup>-4</sup> Torr/20°: 28,6 mg (87%), Smp. (nach zweimaliger Umkristallisation) 105,5–106,5°. NMR. (CDCl<sub>3</sub>, 37°): 4,56/S/1H, 3,67/S/3H, 3,50/S/3H, 3,00/bS, 2,92/S, 2,87/bS/total 12H, 2,60/S/6H. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 37°): 4,46/S/1H, 3,56/S/3H, 3,39/S/3H, 2,97 und 2,78/bS/total 6H, 2,88/S/6H, 2,53/S/6H. NMR. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 110°): 4,52/S/1H, 3,56/S/3H, 3,40/S/3H, 2,87/S/6H, überlappt mit 2,70/sehr bS/12H: Koaleszenzpunkt ca. 100°. IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): «Carbonylbereich» 1676 (s) und 1544 (s) cm<sup>-1</sup>. UV. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε) = 259 Sch (13500), 285,5 (30400), 335 (8550) nm. MS.: 299 (M<sup>+</sup>), Hauptfragmente 268, 255, 223, 195, 152, 138, 128, 85, 82, 72, 44–42.

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 56,17 H 8,42 N 14,04% Gef. C 56,24 H 8,51 N 13,85%

**14c** durch Addition von Äthanol an **10c**: Eine Lösung von 65 mg (0,25 mMol) **10c** in 4 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemp. in 10 Min. mit 1 Äquivalent Äthanol in 1 ml Methylenchlorid versetzt. Man hält 2 Std. bei Raumtemp., engt ein und chromatographiert an Silicagel (Merck 7734) mit Methylenchlorid/Tetrahydrofuran 10:1. Die blassgelbe Zone wird eingengt (75,2 mg; 99%) und aus Essigester bei –80° umkristallisiert: 66 mg (86%) blassgelbe Kristalle. Smp. (nach zweimaliger Umkristallisation) 71–73°. NMR. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 37°): 4,52/S/1H, –O–CH<sub>2</sub>–Gruppe nicht erkennbar, 3,55/S/3H, 3,43/S/3H, 2,88/S und ca. 2,83/bS/total 12H, ca. 1,29/bS/3H. NMR. (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 115°): 4,57/S/1H, 4,05/Q (J = 7)/2H, 3,55/S/3H, 3,43/S/3H, 2,84/S/12H, 1,25/T (J = 7)/3H. IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): «Carbonylbereich» 1681 (s) und 1562 (s) cm<sup>-1</sup>. UV. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub>(ε) = 281,5 (32600), ca. 322 Sch (9750) nm. MS.: 300 (M<sup>+</sup>), Hauptfragmente 269, 256, 242, 224, 196, 182, 168, 164, 152, 139, 128, 72.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 55,98 H 8,05 N 9,33% Gef. C 56,02 H 7,90 N 9,43%

**15c** kann entweder durch Addition von HCl an **10c** (analog zu den vorstehenden Umsetzungen) oder durch Umsetzung des Fluoroborats **9c** mit Triäthylammonium-hydrochlorid erhalten werden:

<sup>24)</sup> Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs im NMR. zeigt, dass direktiospezifisch **11c** entsteht.

Eine Aufschlammung von 68 mg (0,2 mMol) **9c** in 5 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-20^{\circ}$  mit 41 mg (0,3 mMol) Triäthylammonium-hydrochlorid versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei  $-20^{\circ}$  filtriert und dampft man ab: Der Rückstand enthält laut NMR. neben wenig Triäthylammonium-fluorborat die Verbindungen **15c** und **9c** im Verhältnis 9:1. Zur Entfernung von Triäthylammoniumfluorborat und **9c** extrahiert man mehrmals mit je 0,2 ml Methylenchlorid/Essigester 1:3 und dampft die Extrakte ein: 50 mg rohes **15c**. Man versetzt mit ca. 0,4 ml Essigester, gibt tropfenweise Methylenchlorid zu, bis sich der Niederschlag gerade auflöst und kristallisiert bei  $-80^{\circ}$ . Nach zweimaliger Umkristallisation 42 mg farblose Kristalle (75% bez. auf umgesetztes **9c**). Smp. (nach viermaliger Umkristallisation)  $75-76^{\circ}$ . Die Verbindung bildet sehr leicht ein Hydrat. – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,99/S/1H, 4,15/S/3H, 3,78/S/3H, 3,32/S und 3,28/S/total 12H. IR. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): «Carbonylbereich» 1708 (s), 1660 (s), 1646 (s), 1612 (s), 1584 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . UV. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 260,5$  (27600), 314,5 (9060) nm. MS.: Zersetzung. Bruchstück höchster Masse: 254 ( $M - \text{HCl}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  Ber. C 45,21 H 6,64 N 8,79% Gef. C 45,13 H 6,89 N 8,63%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Neuenschwander & A. Niederhauser, *Chimia* 22, 491 (1968).
- [2] W. H. Perkin, *J. chem. Soc.* 1894, 950.
- [3] R. Willstätter & W. von Schmädell, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38, 1992 (1905); R. Malachowski, Diss. ETH Zürich 1911.
- [4] H. C. Longuet-Higgins & L. E. Orgel, *J. chem. Soc.* 1956, 1969.
- [5] R. Criegee & G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 1 (1959); *Angew. Chem.* 71, 70 (1959).
- [6] L. Watts, J. D. Fitzpatrick & R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3253 (1965); *ibid.* 88, 623 (1966); P. Reeves, J. Henery & R. Pettit, *ibid.* 91, 5888 (1969).
- [7] W. Schäfer & H. Hellmann, *Angew. Chem.* 79, 566 (1967); W. Tymerman, M. Kato, P. Kebarle, S. Masamune, O. Strausz & H. Gunning, *Chem. Comm.* 1967, 497; E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, F. P. D'Angelo & P. Schissel, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1875 (1969).
- [8] R. Criegee & F. Zanker, *Chem. Ber.* 98, 3838 (1965); *Angew. Chem.* 76, 716 (1964); G. L. Closs & V. N. M. Rao, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4116 (1966); G. Maier & U. Mende, *Angew. Chem.* 81, 114 (1968); 80, 532 (1968); *Tetrahedron Letters* 1969, 3155; G. Maier, U. Mende & G. Fritschi, *Angew. Chem.* 81, 932 (1969); R. Criegee, W. Eberius & H.-A. Brune, *Chem. Ber.* 101, 94 (1968); P. R. Story, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 2398 (1969); K. V. Scherer, T. J. Meyers, *ibid.* 90, 6253 (1968).
- [9] J. D. Roberts, A. Streitwieser & C. M. Regan, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 4579 (1952); S. L. Manatt & J. D. Roberts, *J. org. Chemistry* 24, 1336 (1959).
- [10] N. L. Allinger, C. Gilardeau & L. W. Chow, *Tetrahedron* 24, 2401 (1968); R. J. Buenker & S. D. Peyerimhoff, *J. chem. Physics* 48, 354 (1968); M. J. S. Dewar & G. J. Gleicher, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3256 (1965).
- [11] P. Reeves, T. Devan & R. Pettit, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5890 (1969).
- [12] H. H. Freedman & D. P. Peterson, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2837 (1962); P. M. Maitlis & F. G. A. Stone, *Proc. chem. Soc.* 1962, 330; G. Büchi, C. W. Penny & E. W. Robb, *J. org. Chemistry* 27, 4106 (1962); R. C. Cookson & D. W. Jones, *J. chem. Soc.* 1965, 1881.
- [13] G. S. Pawley, W. N. Lipscomb & H. H. Freedman, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4725 (1964).
- [14] W. C. Lothrop, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 1187 (1941); M. P. Cava, B. Hwang & J. P. van Meter, *ibid.* 85, 4032 (1963); J. W. Barton & S. A. Jones, *J. chem. Soc.* 1967, 1276.
- [15] J. D. Roberts, zit. in *J. chem. Soc. spec. Publ. Nr. 12*, 111 (1958).
- [16] H. E. Simmons & A. G. Anastassiou, in M. P. Cava & M. J. Mitchell, «Cyclobutadiene and related Compounds», S. 395, Academic Press, New York 1967.
- [17] R. Breslow, D. Kivelevich, M. J. Mitchell, W. Fabian & K. Wendel, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5132 (1965); R. Breslow & T. Eicher, zitiert in M. P. Cava & M. J. Mitchell, «Cyclobutadiene and related Compounds», S. 41, Academic Press, New York 1967.
- [18] K. Hafner & M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 80, 443 (1968), internat. Edit. 7, 459 (1968); H.-J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander, *Helv.* 52, 2641 (1969).
- [19] K. Hafner & M. Neuenschwander, unveröffentlicht, vgl. M. Neuenschwander, Habilitationsschrift, Bern, in Vorbereitung.

- [20] *M. Neuenschwander & K. Hafner*, *Angew. Chem.* **80**, 444 (1968); *internat. Edit.* **7**, 460 (1968); vgl. auch *R. B. Woodward & R. A. Olofson*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1007 (1961); *Tetrahedron Suppl.* Nr. 7, 415 (1966).
- [21] *H. G. Viehe, R. Buijle, R. Fuks, R. Merenyi & J. M. F. Oth*, *Angew. Chem.* **79**, 53 (1967); *L. Ghosez, B. Haveaux & H. G. Viehe*, *ibid.* **81**, 468 (1969).
- [22] *J. Ficini & C. Barbara*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 6425.
- [23] *R. Gompper & G. Seybold*, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968).
- [24] *U. Müller-Westerhoff*, unveröffentlicht.
- [25] *R. B. Woodward & R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); dort weitere Zitate.
- [26] *K. Hafner, A. Stephan & C. Bernhard*, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 42 (1961).

## 56. Über eine ungewöhnliche Cyclisationsreaktion bei der Umsetzung von (+)-Epoxy- $\alpha$ -dihydrojonon mit Hydrazinhydrat

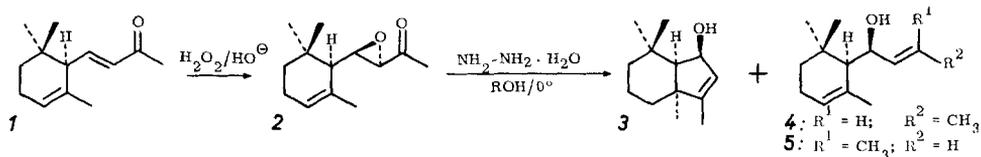
von G. Ohloff und G. Uhde

*Firmenich & Cie*, Laboratoire de Recherches, Genève

(20. II. 70)

*Summary.* (+)-Epoxy- $\alpha$ -dihydrojonone (**2**) is formed completely stereospecifically from (+)- $\alpha$ -ionone (**1**). Under the conditions of the *Wharton* reaction this epoxide gives the expected isomeric allyl alcohols **4** and **5** and, surprisingly, the bicyclic allyl alcohol **3**. The structure and absolute configuration of the reaction products have been established. A common intermediate for the formation of compounds **3**, **4** and **5** is probably the vinyl anion C.

Die Umsetzung einer methanolischen Lösung von (+)-Epoxy- $\alpha$ -dihydrojonon (**2**) mit Hydrazinhydrat (98–100 proz.) bei 0° führte unter lebhafter Stickstoffentwicklung zu einem in etwa 50 proz. Ausbeute destillierbaren Gemisch, das nach gas-chromatographischer Analyse (s. Fig. 2) unter vollständigem Verschwinden des Ausgangsmaterials in drei Umlagerungsprodukte übergegangen war. Als Hauptprodukt (60%) wurde ein bicyclischer Allylalkohol **3** gefasst, der von den zu erwartenden [1] [2] [3] monocyclischen Allylalkoholen **4** und **5** (40% im Verhältnis von  $\sim 1:1$ ) begleitet war.



Nach dem Molekularpik seines Massen-Spektrums ( $M^+ = 194$ ) und seiner Elementaranalyse hat die in langen Nadeln kristallisierende (Smp. 56–58°), linksdrehende ( $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$ ) Verbindung **3** die Bruttozusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ . Auf Grund der Absorption im IR.-Spektrum bei 3610 und 3400  $\text{cm}^{-1}$  tritt der Sauerstoff in dieser Molekel als allylständige Hydroxylgruppe auf. Ausserdem gibt sich dort eine trisubstituierte Doppelbindung durch Banden bei 820 und 1660  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Zwei scharfe Signale im NMR.-Spektrum bei 1,06 und 1,17 ppm entsprechen 9 Protonen, die aus drei tert. Methylgruppen stammen. Eine vierte Methylgruppe sollte