

3p., $J_{2,4} = 1,5$ Hz, $J_{5,6a} = 3,3$ Hz, $J_{5,6b} = 5,3$ Hz (H–C2, H–C4, H–C5); $\tau = 5,50$, *dd*, 1p., $J_{6a,6b} = 12,1$ Hz (Ha–C6); $\tau = 5,81$, *dd*, 1p. (Hb–C6); $\tau = 7,85$ et $7,92$, 2s, $2 \times 3p.$ (acétyles); $\tau = 8,57$, s, 6p. (isopropylidène). SM.: 43 (100), 145 (35,2), 181 (34), 59 (30,8), 123 (25), 103 (21,5), 310 (13,4) ($M^+ - 15$), 122 (11,5), 165 (7,7), 223 (7,1).

$C_{15}H_{19}NO_7$ (325,32) Calc. C 55,38 H 5,88 N 4,31% Tr. C 55,27 H 5,93 N 4,39%

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr *K. Eder* (Ecole de Chimie de l'Université, Genève) que nous remercions bien vivement. Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (n° 2123–69). Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. *A. Buchs* (Ecole de Chimie de l'Université, Genève) pour l'enregistrement des SM.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois & Br. Baehler*, *Helv.* **53**, 368 (1970).
- [2] *J. S. Brimacombe* in «Carbohydrate Chemistry», *Fortschr. chem. Forsch.* **14**, 367 (1970); *B. Capon*, *Chem. Reviews* **69**, 407 (1969).
- [3] *O. Theander*, *Acta chem. scand.* **17**, 1751 (1963).
- [4] *O. Theander*, *Acta chem. scand.* **18**, 2209 (1964).
- [5] *K. N. Slessor & A. S. Tracey*, *Canad. J. Chemistry* **48**, 2900 (1970).
- [6] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet*, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **C 269**, 420 (1969).
- [7] *J. M. J. Tronchet & J. M. Bourgeois*, *Helv.* **53**, 1463 (1970).
- [8] *K. N. Slessor & A. S. Tracey*, *Canad. J. Chemistry* **47**, 3989 (1969).
- [9] *A. S. Meyer & T. Reichstein*, *Helv.* **29**, 152 (1946); *K. Freudenberg, W. Dürr & H. von Hoch; stetter*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 1735 (1928); *E. Fischer & H. Noth*, *ibid.* **51**, 321 (1918); *H. Ohle & E. Dickhauser*, *ibid.* **58**, 2593 (1925).
- [10] *J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, J. M. Chalet, R. Graf, R. Gurny & J. Tronchet*, *Helv.* **54**, 687 (1971).
- [11] *R. J. Abraham, L. D. Hall, L. Hough & K. A. McLaughlan*, *J. chem. Soc.* **1962**, 3699.
- [12] *G. Zemplén & A. Kunz*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 1705 (1923).
- [13] *J. M. J. Tronchet & J. Tronchet*, *Helv.* **53**, 1174 (1970).
- [14] *P. J. Beynon, P. M. Collins & W. G. Overend*, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 342.
- [15] *W. Meyer zu Reckendorf*, *Angew. Chem.* **79**, 151 (1967).
- [16] *J. S. Brimacombe & D. A. Ching*, *Carbohydrate Research* **8**, 82 (1968).
- [17] *H. Paulsen & D. Stoye*, *Chem. Ber.* **102**, 820 (1969).

169. Hexamethyl-2-oxabicyclo [3.2.0] hepta-3,6-dien¹⁾

von **B. C. Baumann²⁾**, **M. Rey²⁾**, **J. Markert⁴⁾**, **H. Prinzbach⁴⁾**
und **André S. Dreiding.**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich, und
Chemisches Laboratorium der Universität, Albertstrasse 21, D-78 Freiburg i. Br.

(10. VI. 71)

Summary. Substance **X**, one of the three compounds obtained upon heating 5,6-*endo*-epoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-ene (**11**) and previously postulated by *Klaus et al.* [10] to be 5-acetyl-pentamethyl-bicyclo[2.1.0]pentene (**9**), is now shown to be hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]-hepta-3,6-diene (**10**) by reinterpretation and supplementation of the spectral data and by ozoniza-

¹⁾ Aus der Diplomarbeit von *B. C. Baumann*, Universität Zürich, 1971.

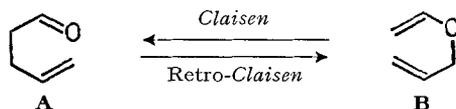
²⁾ Universität Zürich.

³⁾ Stipendiat des *Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie*.

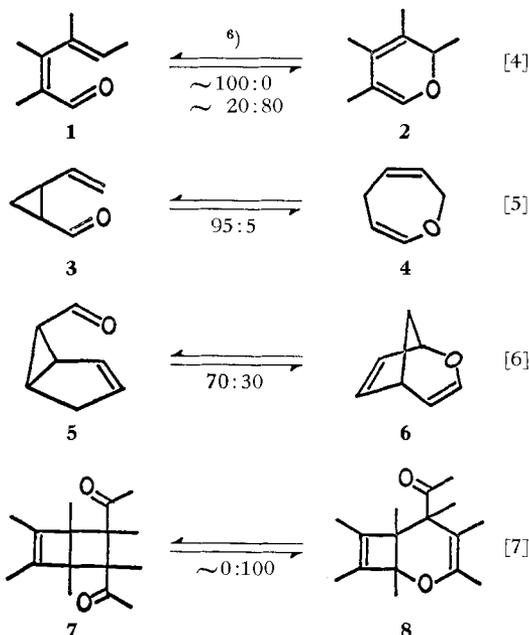
⁴⁾ Universität Freiburg.

tion of the dihydro derivative **16**, which yields 1-acetoxy-2-acetyl-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobutane (**17**). It is concluded that the *Claisen* equilibrium in this system lies entirely on the side of the enol ether **10**; even drastic LiAlH_4 conditions cannot force a reversal (**10** \rightarrow **9**). Tetracyanoethylene adds to the enolic double bond of **10** to form the cyclo-adduct **19**.

Einleitung. Unter den reversiblen Synchronreaktionen wurde in letzter Zeit auch der *Claisen*-Umlagerung ($\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$) [1] einige Aufmerksamkeit geschenkt. Dabei ist einiges über den Einfluss struktureller Aspekte auf die Lage des Gleichgewichtes und auf die Geschwindigkeit der Reaktion bekannt geworden.



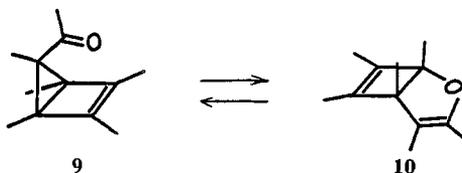
Ohne zusätzliche Faktoren liegt das **A-B**-Gleichgewicht auf der Seite der Carbonylkomponente **A** [1], wie sich auch durch Addition der Bindungsenergie-Beiträge approximativ berechnen lässt [2]. Durch die Einführung von Spannungen (z. B. kleinen Ringen), welche sich in **A** stärker auswirken als in **B**, oder von stabilisierenden Konjugationen mit den Doppelbindungen in **B** kann das Gleichgewicht der *Claisen*-Umlagerung mehr oder minder in Richtung der Enoläther-Komponente **B** verschoben werden [3]. Dazu einige ausgewählte⁵⁾ Beispiele⁶⁾:



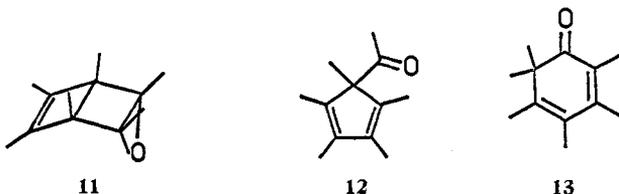
⁵⁾ Die Formel-Beispiele sollen das Charakteristische darstellen. Andere Beispiele finden sich in [8]. Weit verbreitet ist die Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung **B** bei den aromatischen *Claisen*-Umlagerungen, wo die «enolische» Doppelbindung zu einem *Hückel*-System gehört [9].

⁶⁾ Zum Vergleich der Spannungsverhältnisse wurde auch das Beispiel (**1** \rightleftharpoons **2**) aufgeführt, obwohl es nomenklatorisch zu den electrocyclischen Reaktionen gehört.

Resultate von Klaus, Prinzbach & Achenbach: Vor kurzem fanden Klaus, Prinzbach & Achenbach [10] den Eingang in ein weiteres System dieser Art (**9**, **10**): Aus den Thermolyseprodukten des Schäfer-Epoxids [11], (5,6-Epoxy-hexamethyl-bicyclo-[2.2.0]hex-2-en, wahrscheinlich *endo*-Isomeres, **11**) isolierten sie neben 5-Acetyl-



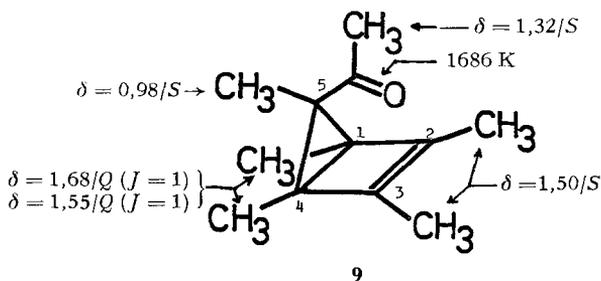
pentamethyl-cyclopentadien (**12**) und Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dienon (**13**) ein einheitliches öliges Produkt $C_{12}H_{18}O$, das nach seinen Spektraleigenschaften zum System



9, **10** gehören musste [10]. Dieses von uns vorläufig Substanz **X** genannte Produkt blieb beim Erwärmen bis 210° erhalten [10].

Ist Substanz **X** im Claisen-Gleichgewicht? Substanz **X** könnte nur dann die instabilere Komponente des Claisen-Systems $9 \rightleftharpoons 10$ sein, wenn der Umlagerung von **X** (**9** oder **10**) zu seinem Valenzisomeren **Y** (**10** oder **9**) eine sehr hohe Aktivierungsenergie im Weg stünde. (Die Rückreaktion $Y \rightarrow X$ müsste dann noch langsamer sein.) Da Claisen-Umlagerungen (sogar aromatische) nur sehr selten in beiden Richtungen so langsam sind [1] und da kein Grund erkennbar ist, warum sich **9**, **10** so drastisch von **5**, **6** und insbesondere von **7**, **8** (schnelle Umlagerung [6] [7]) unterscheiden sollte, kann diese Möglichkeit wohl ausgeschlossen werden. Substanz **X** ist also die stabilere Komponente des Claisen-Paares **9**, **10**, und zwar ist der Unterschied der freien Enthalpien so gross, dass das Valenzisomere **Y** nicht mehr nachweisbar ist.

Alte Interpretation: Klaus, Prinzbach & Achenbach [10] interpretierten die Eigenschaften von Substanz **X** im Sinne der Struktur **9**, so wie es in Fig. 1 zusammenge-



IR.: als Film; UV.: 290 nm ($\epsilon = 26$); NMR.: in C_6D_6

Fig. 1. Interpretation der Spektraldaten der Substanz **X** nach Klaus, Prinzbach & Achenbach [10]

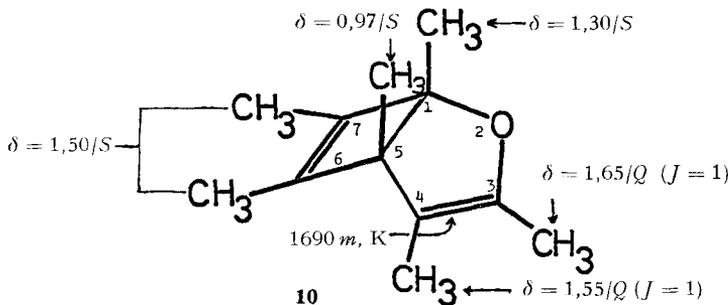
fasst ist. Entsprechend den obigen Erwägungen wäre also **9** viel stabiler als **10**. Dies widerspricht aber früheren Beobachtungen: 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene (z. B. **14** [12], siehe auch [13]) sind durchaus stabil und zeigen keine Tendenz zu einer

**14****15**

Claisen-Umlagerung; Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene (**15**), andererseits, sind sehr gespannt und neigen zu Umlagerungen [14], sogar ohne die Carbonylgruppe, welche die Retro-Claisen-Reaktion ermöglicht.

Die Interpretation von Klaus, Prinzbach & Achenbach [10] erschien uns somit als überprüfungswürdig, insbesondere da auch gewisse spektroskopische Zuordnungen (IR.-Bande bei 1686 K und die zwei koppelnden Methylsignale um 1,6 ppm, siehe Fig. 1) nicht überzeugend waren.

Neue Interpretation: Eine Wiederholung der Thermolyse des Epoxids **11** bestätigte im grossen Ganzen die beschriebenen [10] experimentellen Befunde. Wir fanden die gleichen drei Produkte **12**, **13** und **X** in ähnlichen Ausbeuten ($\sim 5\%$, 70% , 15%) auch bei Thermolyse in der Gasphase bei 335° ; es handelt sich also tatsächlich um eine nichtkatalysierte Reaktion. Die sorgfältig gereinigte Substanz **X**, Sdp. $68\text{--}72^\circ/10$ Torr, zeigte jedoch nur Endabsorption im UV.-Spektrum. Wir ziehen es deshalb vor, ihre spektroskopischen Eigenschaften im Sinne der Struktur **10** (s. Fig. 2) zu interpretieren, wie es im Folgenden kurz besprochen ist:



IR.: als Film; NMR.: in C_6D_6 ; UV. (C_6H_{14}): $\epsilon_{220} = 2900$, Endabsorption

Fig. 2. Neue Interpretation der Spektraldaten der Substanz **X**

Da die IR.-Bande bei 1690 K nur mittelstark ist (s. Fig. 3) entspricht sie eher einer enolischen Doppelbindung als einer Carbonylgruppe⁷⁾, was auch durch die Abwesenheit des UV.-Maximums bei 290 nm bestätigt wird. Die Protonen ($\delta = 1,55$ und $1,65$ ppm) der zwei vicinalen Methylgruppen (an C3 und C4) koppeln nun über zwei trigonale Kohlenstoffatome ($J = 1$ Hz) und ihre chemische Verschiebung ähnelt erwartungsgemäss derjenigen ($\delta = 1,50$ ppm) der beiden anderen vinyllischen Methyl-

⁷⁾ Enolische Doppelbindungen erzeugen IR.-Vibrationsbanden in Intensität intermediär zwischen denjenigen von gewöhnlichen Doppelbindungen und von Carbonylgruppen [15]. Gelegentlich ist ihre Absorption bis in den Bereich der Carbonylgruppenfrequenz verschoben [16].

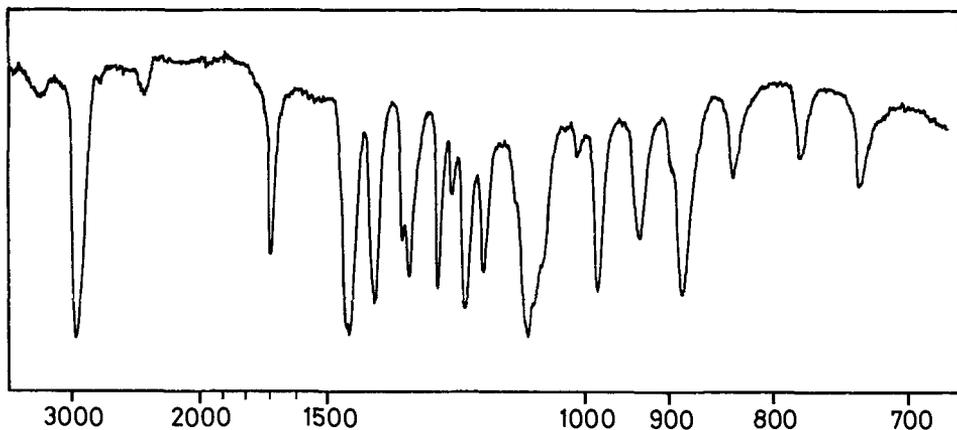


Fig. 3. IR-Spektrum von Hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**10**) (Film)

gruppen (an C6 und C7). In C_6D_6 -Lösung fallen diese zwei Signale zusammen und erscheinen somit als 6-Protonen-Singlett; in $CDCl_3$ -Lösung werden sie jedoch etwas auseinandergezogen, so dass die auch hier zu erwartende Kopplung sichtbar wird: Das NMR.-Spektrum von **10** in $CDCl_3$ -Lösung (s. Fig. 4) zeigt vier Quartette (alle mit

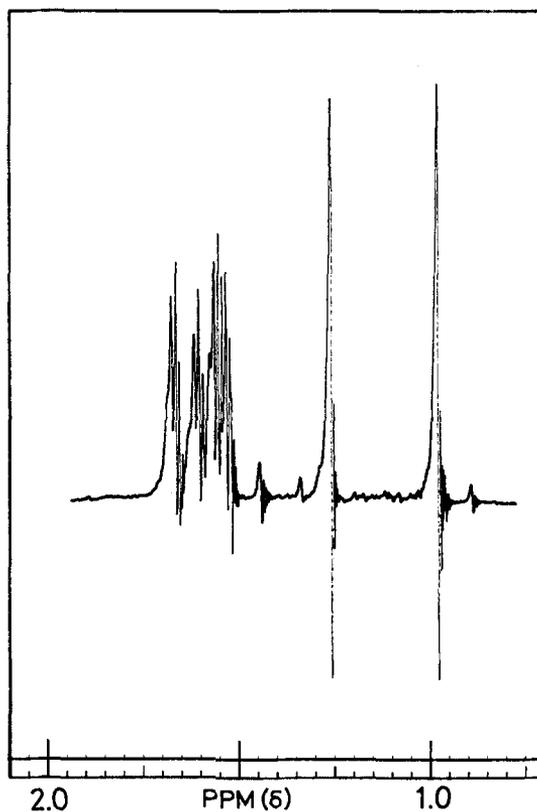
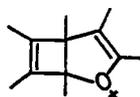


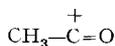
Fig. 4. NMR.-Spektrum von Hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**10**) in $CDCl_3$ Lösung

$J = \sim 1$ Hz) zwischen $\delta = 1,7$ und $1,5$ und nur noch zwei Singlette ($\text{CH}_3\text{-C1}$ und $\text{CH}_3\text{-C5}$) bei $\delta = 1,26$ und $\delta = 0,98$ ppm. – Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt Struktur **10** und schliesst Struktur **9** aus, und zwar durch die folgenden Aspekte: 1. Die elf verschiedenen Signale (eines davon in doppelter Intensität) zeigen das Fehlen eines Symmetrieelementes. 2. Die Abwesenheit eines Signals zwischen -10 und $+10$ ppm schliesst eine Carbonylgruppe aus. 3. Vier Signale im Bereich von 45 bis 85 ppm bestätigen die Gegenwart von zwei C–C-Doppelbindungen.

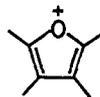
Die wichtigsten massenspektrometrischen Spitzen lassen sich durch die folgenden Fragmente erklären:



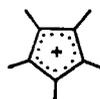
$m/e = 178$



$m/e = 43$

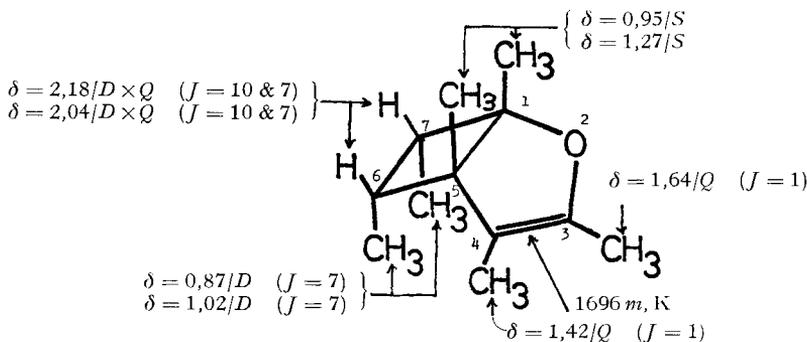


$m/e = 124$



$m/e = 135$

Ozonolyse von Dihydro-X: Ein Beweis der Struktur **10** für Substanz **X** ergab sich aus dem Verlauf der Ozonolyse des Hydrierungsproduktes. Dem schon von *Klaus, Prinzbach & Achenbach* [10] beschriebenen Hydrierungsprodukt wird nun die Formel **16** zugeordnet. Die neue Interpretation der spektroskopischen Eigenschaften ist in Fig. 5 zusammengestellt. Die enolische Doppelbindung lässt sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht hydrieren, doch wird ihre Gegenwart durch die mittelstarke IR.-Bande bei 1696 K und durch das im Folgenden beschriebene Oxydationsexperiment bestätigt.



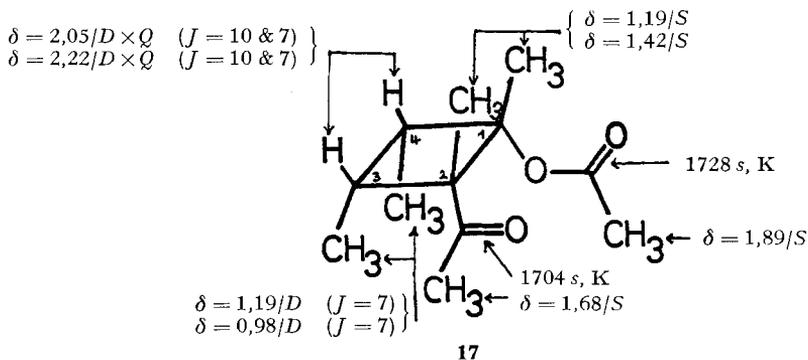
16

IR.: als Film; NMR.: in C_6D_6

Fig. 5. Neue Interpretation der Spektraldaten des Hydrierungsproduktes **16**

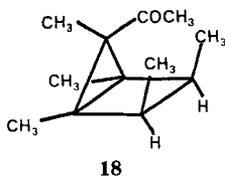
Einwirkung von 1 Mol-Äqu. Ozon bei 0° auf das Dihydroprodukt **16** und nachfolgende katalytische Hydrierung des Ozonids ergab in 65% Ausbeute ein öliges Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$, dessen Eigenschaften auf die Gegenwart einer Acetyl- und einer Acet-

oxy-Gruppe hinweisen. Die spektroskopischen Eigenschaften, welche gut auf 1-Acetoxy-2-acetyl-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobutan (**17**) passen, sind in Fig. 6 aufgeführt. Ein Acetoxy-acetyl-cyclobutan-Derivat kann wohl aus **16**, nicht aber aus **18** [10] entstanden sein.

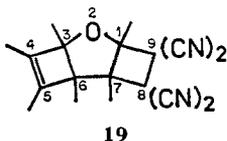


IR.: als Film; NMR.: in C_6D_6

Fig. 6. Spektroskopische Eigenschaften von 1-Acetoxy-2-acetyl-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobutan (**17**)



Tetracyanäthylen-Addukt: Zuletzt haben wir noch versucht, das Gleichgewicht **9** \rightleftharpoons **10** mittels einer Abfangreaktion in Richtung Carbonylkomponente **9** zu verschieben. Im Falle der Valenztautomeren (**5** \rightleftharpoons **6**) liess sich [6] das Gleichgewicht durch Reduktion der Carbonylgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid nach der einen Seite (**5**) und durch Cycloaddition von Tetracyanäthylen an die enolische Doppelbindung nach der anderen Seite (**6**) verschieben. In dem vorliegenden Falle gelang dies nicht. Wohl addierte sich Tetracyanäthylen an die Hauptkomponente **10**; bei der Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid (auch unter drastischen Bedingungen) blieb **10** jedoch unverändert. Wahrscheinlich ist die Reduktion der Carbonylgruppe von **9** aus sterischen Gründen zu langsam und/oder die stationäre Konzentration von **9** im Claisen-Gleichgewicht (**9**, **10**) zu klein.

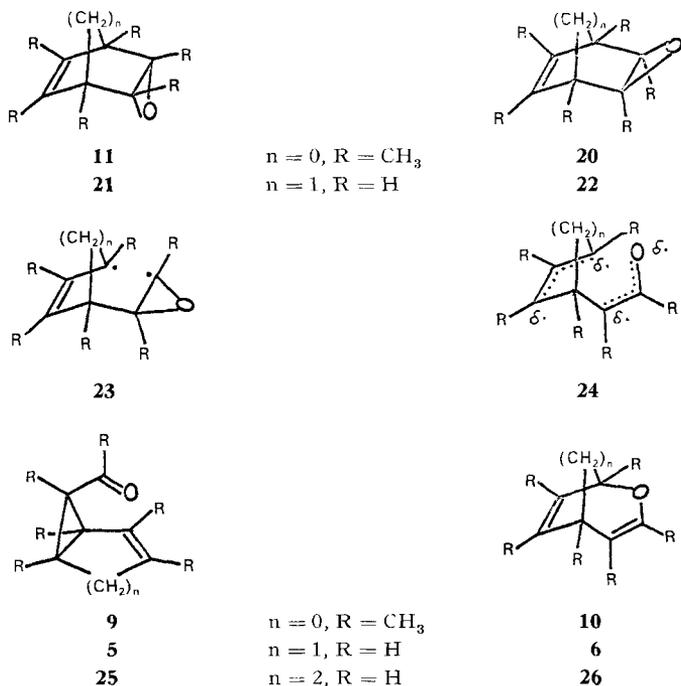


Dass das Tetracyanäthylenaddukt $C_{18}H_{18}N_4O$, Smp. 121–123°, durch Cycloaddition an die enolische Doppelbindung entstanden war, zeigt die Abwesenheit einer mittelstarken IR.-Bande um 1690 K. Im NMR.-Spektrum in $CDCl_3$ -Lösung produzieren die vier Brückenkopf-Methylgruppen Singlette bei $\delta = 1,62, 1,58, 1,55$ und

1,33 ppm. Diese chemische Verschiebung nach relativ tiefem Feld ist vermutlich der Proximität der CN-Gruppen zuzuschreiben und lässt die *anti*-Konfiguration von **19** als wahrscheinlicher erscheinen. Die Signale der vinyllischen Methylgruppen (an C4 und C5) liegen ebenfalls zwischen $\delta = 1,5$ und $1,7$ ppm. Ihre Quartettstruktur ist im Spektrum in Benzollösung ($\delta = 0,96$ und $1,03$ ppm) klarer ersichtlich. Der wegen der polaren CN-Gruppen relativ starke Lösungsmittelleffekt ($\text{CDCl}_3 \rightarrow \text{Benzol-d}_6$) bewirkt auch eine Verschiebung der Signale der anderen vier Methylgruppen nach höherem Feld (Singulette bei $\delta = 1,30, 1,06, 1,00$ und $0,83$ ppm). Die Daten sind somit nicht in Widerspruch mit der Struktur des Adduktes als 8,8,9,9-Tetracyano-1,3,4,5,6,7-hexamethyl-2-oxatricyclo[5.2.0.0^{3,6}]non-4-en (**19**). - In zwei Versuchen führte die Addition von Tetracyanäthylen an **6** zu anderen Produkten, welche noch nicht aufgeklärt sind.

Zur thermischen Umlagerung des Schäfer-Epoxids (**11**): Im Gegensatz zum *exo*-Bicyclohepten-epoxid **22**, dessen Umlagerung zu **5** \rightleftharpoons **6** wahrscheinlich säurekatalysierbar ist [17] [18], und zum *endo*-Bicyclohepten-epoxid **21**, welches thermisch bis 400° stabil ist [18], wird das Schäfer-Epoxid **11** in einer rein thermischen Reaktion partiell in **10** umgewandelt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um einen radikalischen Mechanismus. Dem von Klaus, Prinzbach & Achenbach [10] vorgeschlagenen Reaktionsverlauf, der spezifisch zu **9** (neben **12** und **13**) führt, müsste eine schnelle Retro-Claisen-Umlagerung (zu **10**) folgen.

Man könnte aber auch einen Weg in Betracht ziehen, bei dem die diradikalischen Zwischenprodukte **23** und **24** eine Rolle spielen und der zu **9** und/oder **10** führen kann, wobei die Aktivierungsenergie des Ringschlusses zu **10** tiefer liegen dürfte.



Wahrscheinlich läuft die Retro-Claisen-Umlagerung **9** → **10** schneller als die (als schnell bekannte [6]) Umlagerung **5** → **6**. Weitere Information über den Einfluss der Ringspannung auf das Claisen-Gleichgewicht wäre aus dem Verhalten des homolog weitergeführten Systems **25** ⇌ **26** zu erwarten.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Legerlotz-Stiftung für die Anschaffung von Forschungsgeräten und der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimentelles. – *Allgemeines.* Die Reinheit der hier beschriebenen Substanzen wurde durch Gas-Chromatographie festgestellt und durch die Klarheit der NMR.-Spektren bekräftigt. Die Elementaranalysen ergaben bei allen hier beschriebenen Verbindungen Werte, welche innerhalb $\pm 0,3\%$ mit den berechneten übereinstimmen. Die Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes (Leitung H. Frohofer). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in unserem Kernresonanzlaboratorium (Leitung Prof. W. v. Philipsborn), die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bei der Firma Varian AG und die Massen-Spektren in unserem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung Prof. M. Hesse) gemessen. Die spektroskopischen Daten sind folgendermassen beschrieben: *UV.-Spektren:* UV. (Lösungsmittel): Endabsorption, Wellenlänge in nm (Extinktionskoeffizient ϵ). *IR.-Spektren* (gemessen mit Perkin-Elmer 257 Spektrometer): IR. (Aufnahmetechnik): Wellenzahl in Kaiser (K), Intensität $s = \text{stark}$, $m = \text{mittel}$, $w = \text{schwach}$ (Interpretation). *$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:* (gemessen mit einem Varian HA-100 Spektrometer): NMR. (Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (Tetramethylsilan als interner Standard)/Multiplizität ($S = \text{Singlett}$, $D = \text{Dublett}$, $Q = \text{Quartett}$) (Kopplungskonstante in Hz, Anzahl Protonen (Interpretation)). *$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum* (gemessen mit einem Varian HA-100 Spektrometer bei 25,2 MHz, protonenrauschenkoppelt mit 180 computer-akkumulierten Durchgängen). *$^{13}\text{C-NMR}$.* (Lösungsmittel): δ -Werte in ppm (CS_2 als Standard = 0,0) (Interpretation). *Massen-Spektren* (gemessen mit CEC Spektrometer Typ 21-110 b): *MS.*: Masse des Ions m/e (Intensität) (Interpretation).

Gas-Chromatographie (GC.) GC.-A: Analytisch, 1520-B (Varian-Aerograph), Flammenionisationsdetektor, 80° Ofentemperatur; Säule: 5% Silicon SE-30 auf Chromosorb W100-120 mesh, 5 Fuss $\times \frac{1}{8}$ Inch, ~ 25 ml/Min., Stickstoff. GC.-B (Ofentemperatur): Präparativ, 1520-B (Varian-Aerograph), Hitzdrahtdetektor; Säule: 20% Silicon SE-30 auf Chromosorb, W 60/80 mesh, 20 Fuss $\times \frac{3}{8}$ Inch, ~ 200 ml/Min., Helium.

5,6-Epoxy-hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**11**) wurde nach der Methode von Junker, Schäfer & Niedenbrück [11] aus Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien⁸⁾ hergestellt.

Hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**10**). 89,1 g (0,5 Mol) **11** wurden in Portionen von 15 g in einem Rundkolben während 4 Std. auf 190° erhitzt. Destillation der vereinigten Pyrolysate, nach GC.-A bestehend aus 25% **10**, 23% 5-Acetyl-pentamethyl-cyclopentadien (**12**) [11] und 52% Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dienon (**13**) [19], lieferte als 1. Fraktion 13,9 g (16%) **10** vom Sdp. $68-72^\circ/10$ Torr als farblose Flüssigkeit (Reinheit nach GC.-A: 95%). Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde **10** durch präparative GC. (GC.-B, 170°) weiter gereinigt, Reinheit 99% (GC.-A). UV. (C_6H_{14}): Endabsorption 220 (2920) nm (ϵ); die Gegend zwischen 265 und 300 nm wurde in $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Lösung gemessen. IR. (Film): 1690 m ($\text{C}=\text{O}$); 1297 m ; 1234 m ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1181 m ; 1149 m ; 1076 m ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 979 m ; 881 m ; K. NMR. (C_6D_6): 1,65/ Q ($J = 1$), 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}3$); 1,55/ Q ($J = 1$), 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}4$); 1,50/ S , 6 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}6$, $\text{CH}_3-\text{C}7$); 1,30/ S , 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}1$); 0,97/ S , 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}5$); δ (Hz). NMR. (CDCl_3): 1,66/ Q ($J = 1$), 3 Pr., 1,60/ Q ($J = 1$), 3 Pr., 1,56/ Q ($J = 1$), 3 Pr., und 1,53/ Q ($J = 1$), 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}3$, $\text{CH}_3-\text{C}4$, $\text{CH}_3-\text{C}6$, $\text{CH}_3-\text{C}7$); 1,25/ S , 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}1$); 0,97/ S , 3 Pr. ($\text{CH}_3-\text{C}5$); δ (Hz). $^{13}\text{C-NMR}$. (ohne Lösungsmittel): 45, 48, 58 (C3, C6, C7); 84,5 (C4); 106 (C1); 134 (C5); 178, 180, 182, 184, 186 (C-C1, C-C3, C-C4, C-C5, C-C6, C-C7); δ . Zehn der elf Signale zeigen fast vergleichbare Intensitäten, das Signal bei 184 ppm ist ungefähr doppelt so intensiv. MS.: 178 (57) (M^+); 136 (63); 135 (80) ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 124 (100) ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$); 121 (44); 119 (42); 43 (75); m/e (%).

⁸⁾ Freundlicherweise von Dr. W. Schäfer, Chemische Werke Hüls AG, überlassen.

3,08 g (17,3 mMol) **11** wurden bei 15 Torr während 30 Min. durch ein senkrecht stehendes, mit *Raschig*-Ringem gefülltes, auf einer Länge von 30 cm auf 335° erhitztes Rohr (Durchmesser 15 mm) destilliert und das Pyrolysat in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Ausbeute: 2,81 g (91%) einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die nach GC.-A neben 12% Edukt **11** aus einem Gemisch von 16% **10**, 6% **12** [11] und 78% **13** [19] bestand.

1,3,4,5,6,7-Hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hept-3-en (**16**). Über 200 mg 10-proz. Pd/C wurden 2,6 g (15 mMol) **10** in 70 ml Essigester mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 3 Std. waren 372 ml (14,6 mMol) H₂ aufgenommen. Kugelrohrdestillation bei 70–75°/10 Torr ergab 2 g (75%) **16** von 90-proz. Reinheit. Durch präparative GC. (GC.-B, 160°) wurde **16** in 98-proz. Reinheit (GC.-A) erhalten. IR. (Film): 1696 m (C=C—O); 1233 s (=C—O—C); 1204 w; 1188 w; 1131 m; 1060 w (=C—O—C); 1014 w; 981 w; 922 w; K. NMR. (C₆D₆): 2,18/D × Q (J = 10 u. 7), 1 Pr., 2,04/D × Q (J = 10 u. 7), 1 Pr. (H—C6, H—C7); 1,64/Q (J = 1), 3 Pr. (CH₃—C3); 1,42/Q (J = 1), 3 Pr. (CH₃—C4); 1,27/S, 3 Pr., 0,95/S, 3 Pr. (CH₃—C1, CH₃—C5); 1,02/D (J = 7), 3 Pr., 0,87/D (J = 7), 3 Pr. (CH₃—C7, CH₃—C6); δ (Hz). MS.: 180 (<1) (M⁺); 162 (1); 147 (1); 124 (96) (M⁺—CH₃—CH=CH—CH₃); 123 (100) (M⁺—CH₃—CH=CH—CH₃—H); 109 (68); 41 (79); m/e (%).

1-Acetoxy-2-acetyl-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobutan (**17**). Auf 580 mg (3,2 mMol) **16** in 20 ml trockenem Äthanol liess man bei 0° 160 mg (3,3 mMol) Ozon einwirken und reduzierte das Ozonid sofort mit 50 mg 10-proz. Pd/C unter H₂ [20]. Nach der Kugelrohrdestillation bei 80–90°/10 Torr erhielt man **17** in einer Ausbeute von 455 mg (65%), Reinheit (GC.-A) 85%. Durch präparative GC. (GC.-B, 200°) liess sich eine Reinheit (GC.-A) von 99% erreichen. IR. (Film): 1728 s (C=O Ester); 1704 s (C=O Keton); 1266 s (C—O); 1243 s (C—O); 1205 m; 1190 m; 1140 m; 1098 m; 1023 s; 964 w; K. NMR. (C₆D₆): 2,22/D × Q (J = 10 u. 7), 1 Pr., 2,05/D × Q (J = 10 u. 7), 1 Pr. (H—C4, H—C3); 1,89/S, 3 Pr. (CH₃—CO—O); 1,68/S, 3 Pr. (CH₃—CO—C2); 1,42/S, 3 Pr., 1,19/S, 3 Pr. (CH₃—C1, CH₃—C2); 1,19/D (J = 7), 3 Pr., 0,98/D (J = 7), 3 Pr. (CH₃—C4, CH₃—C3); δ (Hz). MS.: 170 (<1) (M⁺—CH₂=C=O); 152 (7) (M⁺—CH₃COOH); 137 (22); 43 (100) (CH₃CO⁺); m/e (%).

Reduktionsversuche von Hexamethyl-2-oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (**10**) mit LiAlH₄. 0,900 g (5 mMol) **10** und 0,200 g (5 mMol) LiAlH₄ wurden in 20 ml Tetrahydrofuran 12 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde mit 5-proz. HCl versetzt, dreimal mit Äther extrahiert und der gesamte Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,75 g) bestand nach GC.-A und IR.-Spektrum ausschliesslich aus dem Edukt **10**.

8,8,9,9-Tetracyano-1,3,4,5,6,7-hexamethyl-2-oxatricyclo[5.2.0.0^{3,6}]non-4-en (**19**). Eine Lösung von 384 mg (3 mMol) Tetracyanoäthylen in 15 ml trockenem Benzol wurde mit 535 mg (3 mMol) **10** versetzt. Die gelbe Lösung wurde zunächst braunschwarz und hellte sich dann langsam wieder auf. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum. Das zurückbleibende Öl wurde in 20 ml Äthanol bei 50° gelöst. Bei –5° kristallisierten 415 mg (45%) des farblosen Adduktes **19**; Smp. 121–123° (unkorr.). IR. (KBr): 2250 w (C≡N); 1699 w (C=C); 1304 m; 1131 s (C—O—C); 1093 m; 1060 m; 950 s; 884 m; 842 w; 791 w; 730 w; 675 w; K. NMR. (C₆D₆): 1,30/S, 3 Pr., 1,06/S, 3 Pr., 1,00/S, 3 Pr., 0,83/S, 3 Pr. (CH₃—C1, CH₃—C3, CH₃—C6, CH₃—C7); 1,03/Q (J = 1), 3 Pr., 0,96/Q (J = 1), 3 Pr. (CH₃—C4, CH₃—C5); δ (Hz). NMR. (CDCl₃): 1,65/Q (J = 1), 3 Pr., 1,59/Q (J = 1), 3 Pr. (CH₃—C4, CH₃—C5); 1,62/S, 3 Pr., 1,58/S, 3 Pr., 1,55/S, 3 Pr., 1,33/S, 3 Pr. (CH₃—C1, CH₃—C3, CH₃—C6, CH₃—C7); δ (Hz).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Claisen, Chem. Ber. 45, 3157 (1912); D. S. Tarbell, Organic Reactions 2, 1 (1944); R. H. de Wolfe & H. G. Young, Chem. Reviews 56, 753 (1956); E. Vogel, Angew. Chem. 74, 834 (1962); A. Jefferson & F. Scheinmann, Quart. Reviews 22, 391 (1968).
- [2] J. D. Roberts & M. C. Caserio, «Basic Principles of Organic Chemistry», S. 77, Benjamin, New York 1965.
- [3] E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962).
- [4] E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink & G. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 88, 619 (1966); P. Schiess & H. L. Chia, Helv. 53, 485 (1970).
- [5] S. J. Rhoads & R. D. Cockroft, J. Amer. chem. Soc. 91, 2815 (1969); E. Vogel, R. Erb, G. Lenz & A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965); J. Wiemann & Sa-Le Thi Thuan, Bull. Soc. chim. France 1958, 199.

- [6] *M. Rey & A. S. Dreiding*, *Helv.* **48**, 1985 (1965).
[7] *G. Maier & M. Wiessler*, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4987.
[8] *M. T. Hughes & R. O. Williams*, *Chem. Commun.* **1968**, 587; *G. Descotes, A. Menet & P. Robbe*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2331; *P. Schiess, R. Seeger & Chr. Suter*, *Helv.* **53**, 1713 (1970).
[9] *D. Y. Curtin & R. J. Crawford*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3156 (1957); *M. F. Ansell & V. J. Leslie*, *Chem. Commun.* **1967**, 949; *H.-I. Hansen & H. Schmid*, *Chimia* **24**, 89 (1970); *A. Wunderli, T. Winkler, H.-I. Hansen & H. Schmid*, unveröffentlichte Arbeiten; siehe auch Diplomarbeit *A. Wunderli*, Universität Zürich 1969.
[10] *M. Klaus, H. Prinzbach & H. Achenbach*, *Angew. Chem.* **81**, 899 (1969).
[11] *H.-N. Junker, W. Schäfer & H. Niedenbrück*, *Chem. Ber.* **100**, 2508 (1967); *L. A. Paquette & G. R. Krow*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2139.
[12] *L. H. Paquette & J. H. Barrett*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1718 (1966).
[13] *E. Vogel & H. Günther*, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967).
[14] *J. I. Brauman, L. E. Ellis & E. E. van Tamelen*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 846 (1966); *J. I. Brauman & D. M. Golden*, *ibid.* **90**, 1920 (1968); *J. E. Baldwin & A. H. Andrist*, *Chem. Commun.* **1970**, 1561.
[15] *D. H. Williams & J. Fleming*, «Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie», S. 68, Thieme, Stuttgart 1968; *A. Kirrmann & P. Chancel*, *Bull. Soc. chim. France* **1954**, 1338; *E. M. Popov, N. S. Andreev & G. J. Kagan*, *Optics and Spectroscopy* **12**, 17 (1962); *C. N. R. Rao* «Chemical Application of Infrared Spectroscopy», S. 148, Academic Press, London 1963.
[16] *J. A. Hartman, A. J. Tomaszewski & A. S. Dreiding*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5662 (1956).
[17] *J. Meinwald, S. S. Labana & M. S. Chadha*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 582 (1963); *J. Meinwald, S. S. Labana, L. L. Labana & G. H. Wahl jr.*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 1789.
[18] *M. Rey, G. Ohloff & A. S. Dreiding*, unveröffentlichte Arbeiten.
[19] *H. Hart, P. M. Collins & A. J. Waring*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1005 (1966).
[20] *U. Schmidt & P. Grafen*, *Liebigs Ann. Chem.* **656**, 97 (1962).

170. Pyrrolidide als Derivate für die Strukturaufklärung aliphatischer und alicyclischer Carbonsäuren mittels Massenspektrometrie

von **W. Vetter**, **W. Walther** und **M. Vecchi**

Abteilung für Physik und physikalische Chemie der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, Schweiz

(17. VI. 71)

Summary. The pyrrolidide group is, in contrast to the carboxy- and ester groups, capable of inducing strong electron impact fragmentation at the β - and γ -bonds in complicated alicyclic and aliphatic compounds. The fragments so formed allow certain conclusions concerning the structure in the neighbourhood of the functional group.

In komplizierten aliphatischen und alicyclischen Molekeln kann man oft durch die Einführung bestimmter funktioneller Gruppen starke und charakteristische Fragmentierungsreaktionen im Kohlenstoffgerüst in Nachbarschaft zur funktionellen Gruppe auslösen. Die häufigen funktionellen Gruppen, Hydroxylgruppe, Carbonylgruppe oder Olefin, haben jedoch nur in Sonderfällen diese Wirkung. Im allgemeinen ist es erforderlich, diese Gruppen gegen wirksamere zu ersetzen, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Für Ketone zum Beispiel ist die Umsetzung mit Glykol zu den entsprechenden Äthylenacetalen ein bewährtes Verfahren [1]. Da solche Fragmentierungen für Strukturaufklärungen wichtig sein können [2], wäre es wünschenswert, für alle ge-läufigen funktionellen Gruppen derartige Derivate zu kennen.