

16. Eine stereospezifische Synthese von *syn*-Bishomochinon über *p*-Benzochinon-bis(äthylen)ketal¹⁾

von **Jürg E. Heller** und **André S. Dreiding**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

B. R. O'Connor²⁾ und **H. E. Simmons**

Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours and Co.,
Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.

G. L. Buchanan, R. A. Raphael³⁾ und **R. Taylor**

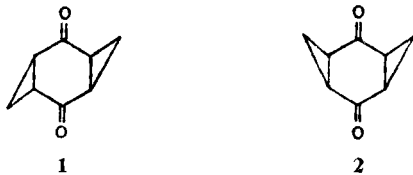
Chemistry Department, University of Glasgow, Glasgow G 12 8QQ, Scotland

(24. X. 72)

Summary. The bis(ethylene)ketal of *p*-benzoquinone (**6**) has been prepared from the bis(ethylene)ketal of cyclohexane-1,4-dione (**3**) by bromination with bromine in ether followed by dehydrobromination with potassium *t*-butoxide. Two intermediate dibromides (**4** and **5**) were isolated and their constitutions as well as their configurations determined from spectroscopic properties.

Partial hydrolysis of **6** furnished the mono(ethylene)ketal of *p*-benzoquinone (**9**), which was converted stereospecifically to *syn*-bishomoquinone (**2**) by the double addition of sodium dimethylsulfoxonium-methylide. The intermediate mono(ethylene)ketals of *syn*-bishomoquinone (**11**) as well as of the mono(methylene) addition product (**10**) were also isolated.

Während die erste Synthese [1] der Bishomochinone aus 2,4,6,8-Tetrabromcyclooctan-1,5-dion hauptsächlich das *anti*-Isomer **1** und nur wenig des *syn*-Isomers **2** ergab, lieferte eine zweite Methode [2] ausgehend von *p*-Benzochinon-mono(dimethyl)ketal ausschliesslich das *syn*-Bishomochinon (**2**). Wir beschreiben hier die Anwendung dieser zweiten Methode auf das neu synthetisierte *p*-Benzochinon-mono(äthylen)ketal (**9**).



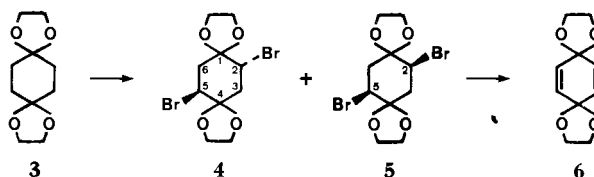
Bei der Bromierung von Cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (**3**) [3] mit Brom in Äther bildete sich in 77proz. Ausbeute ein Gemisch der zwei stereomeren 2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketale **4** und **5**. Durch fraktionierte Kristallisation konnten 40% des *trans*-Isomers **4**, Smp. 154°, und 17% des *cis*-Isomers **5**, Smp. 136°, abgetrennt werden. Ihre Konstitution und Konfigurationen wurden aus einer Analyse der NMR.-Spektren wie folgt abgeleitet: Die NMR.-Spektren beider Isomere **4** und **5** (siehe Fig. 1 und 2) zeigen neben einem komplexen Multipllett zwi-

1) Aus der Dissertation von J. E. Heller, Universität Zürich, 1972.

2) Gegenwärtige Adresse: Organic Chemicals Department, E. I. du Pont de Nemours and Co., Delaware 19898, U.S.A.

3) Gegenwärtige Adresse: Chemical Laboratory, University of Cambridge, Cambridge, England.

schen 4,3 und 3,9 ppm, das von den Protonen der Äthylenketalgruppierungen verursacht wird, ein AA'BB'XX'-Spektrum der Cyclohexanprotonen, deren NMR.-Parameter in Tab. 1 aufgeführt sind. Die Tieffeldlage des X-Teiles (4,3 – 4,2 ppm) erlaubt seine Zuordnung zu zwei geminal mit Brom befindlichen Methinprotonen (>CH-Br) und schliesst somit für beide Isomere eine Konstitution mit geminalen Bromatomen aus. Die Kopplungen zwischen den Protonen des AB- und des X-Teils,



welche im Bereich von 4,5 bis 13,5 Hz liegen, können nicht als Fernkopplungen gedeutet werden, so dass auch Konstitutionen mit vicinalen Bromatomen ausgeschlossen sind. Von den sieben denkbaren Dibromiden müssen also nur noch die vier Isomere mit den Bromatomen auf verschiedenen Ringseiten in Betracht gezogen werden.

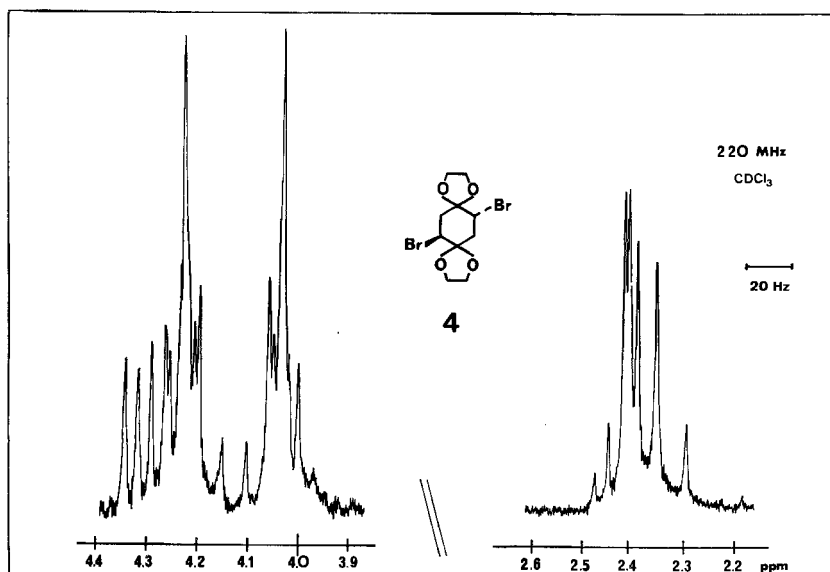


Fig. 1. NMR.-Spektrum von *trans*-2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (4)

Bei allen vier Isomeren ist ein rasches Gleichgewicht zwischen den beiden Sesselkonformeren vorauszusetzen (siehe Fig. 3). Während beim 2,5-*cis*- (B) und 2,6-*trans*-Isomer (D) die beiden Konformere energetisch gleichwertig sind, dürften beim 2,5-*trans*- (A) und 2,6-*cis*-Isomer (C) die Konformere mit beiden Bromatomen in äquatorialer Lage so stark bevorzugt sein, dass die beobachteten NMR.-Parameter praktisch ausschliesslich durch diese Konformere bestimmt werden.

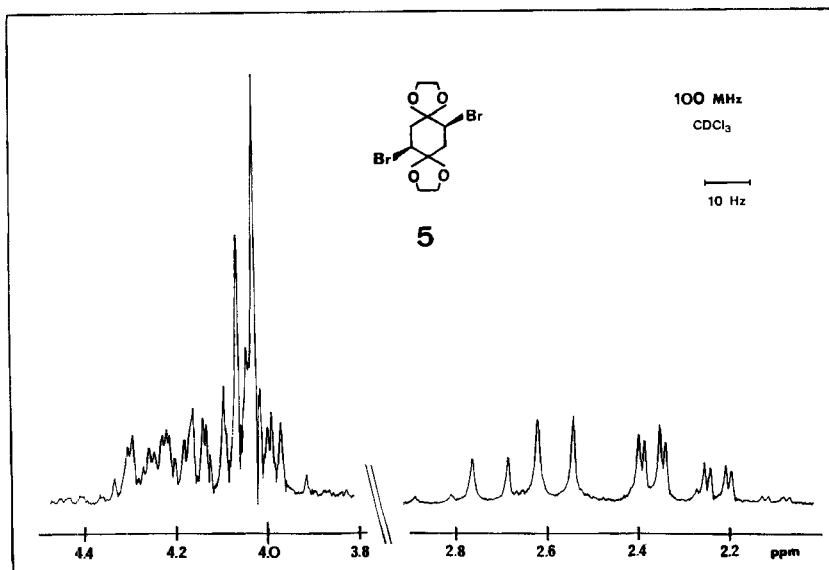


Fig. 2. NMR.-Spektrum von cis-2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (5)

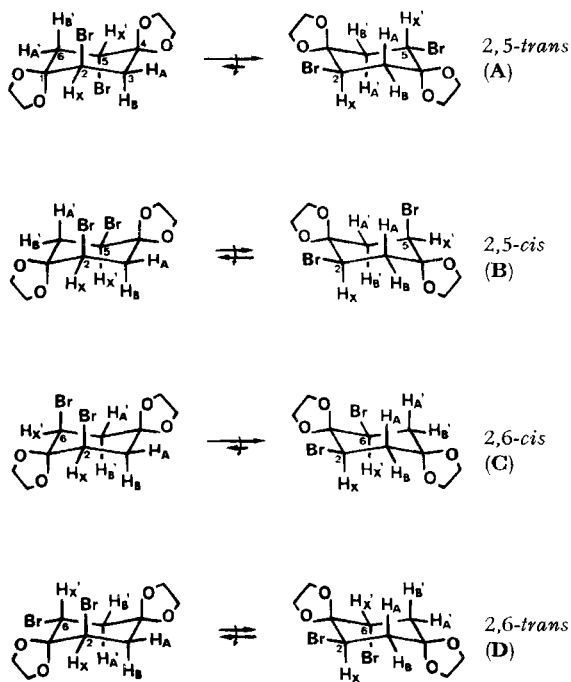


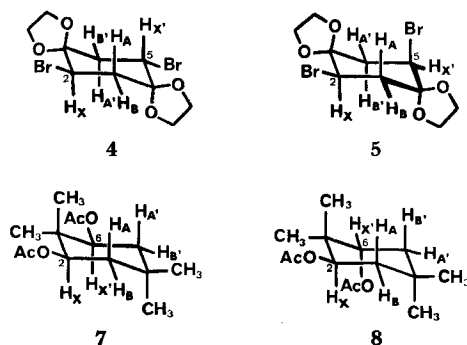
Fig. 3. Konformerengleichgewicht in cis- und trans-2,5- und 2,6-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal

In der Verbindung **4** schliesst das Auftreten einer vicinalen Kopplung von 13,5 Hz (siehe Tab. 1), welche einer antiperiplanaren Anordnung der gekoppelten Protonenpaare entspricht [4], die 2,5-*cis*-(**B**) und die 2,6-*trans*-Konfiguration (**D**) aus, da bei diesen beiden Isomeren wegen des raschen Gleichgewichtes zwischen den beiden isoenergetischen Konformeren keine so grossen vicinalen Kopplungen zu erwarten sind, indem jede antiperiplanare Anordnung eines vicinalen Protonenpaares in einem der Konformere in eine synclinale Anordnung im zweiten Konformer überführt wird. Umgekehrt schliesst das Fehlen einer grossen vicinalen Kopplung in **5** die 2,5-*trans*-(**A**) und die 2,6-*cis*-Konfiguration (**C**) aus, da dort die beiden Methinprotonen fast ständig in axialer Lage und damit antiperiplanar zu einem der vicinalen Methylenprotonen sein müssten. Damit muss **4** entweder der Konfiguration **A** oder **C**, **5** dagegen der Konfiguration **B** oder **D** entsprechen.

Tabelle 1. NMR.-Parameter der Cyclohexanprotonen in *trans*- und *cis*-2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (**4** bzw. **5**) und in *cis*- und *trans*-2,6-Diacetoxy-1,1,4,4-tetramethyl-cyclohexan (**7** bzw. **8**) [4]

	4 (s. Fig. 1)	5 (s. Fig. 2)	7	8
Anzahl isoenergetischer, günstiger Konformere	1	2	1	2
$\delta(\text{H}_A)$	2,36 (<i>a</i>)	2,64 (<i>a/e</i>)	1,27 (<i>a</i>)	1,35 (<i>a/e</i>)
$\delta(\text{H}_B)$	2,42 (<i>e</i>)	2,31 (<i>a/e</i>)	1,40 (<i>e</i>)	1,48 (<i>a/e</i>)
$\delta(\text{H}_X)$	4,30 (<i>a</i>)	4,24 (<i>a/e</i>)	4,68 (<i>a</i>)	4,82 (<i>a/e</i>)
J_{AB}	13,0 (<i>gem</i>)	14,4 (<i>gem</i>)	12,4 (<i>gem</i>)	12,4 (<i>gem</i>)
J_{AX}	13,5 (<i>ap</i>)	7,8 (<i>ap/sc</i>)	12,4 (<i>ap</i>)	7,6 (<i>ap/sc</i>)
J_{BX}	4,5 (<i>sc</i>)	4,6 (<i>sc/sc</i>)	4,3 (<i>sc</i>)	4,0 (<i>sc/sc</i>)
J_{BX^*}	–	1,4 (Fernk.)	–	–

a = axial, *e* = äquatorial, *ap* = antiperiplanar, *sc* = synclinal, Fernk. = Fernkopplung



Eine weitere Information kann bei **4** aus der Signalgruppe der Äthylenketalprotonen gewonnen werden. Die symmetrische Anordnung der beiden, selber nicht symmetrischen Multiplette bei ca. 4,02 und 4,22 ppm bezüglich einer Spiegelgeraden

bei 4,12 ppm (vgl. Fig. 1) weist darauf hin, dass es sich bei diesem Multipllett um eine AA'BB'-Signalgruppe handelt. Diese Interpretation ist aber nur möglich, wenn die beiden Äthylenketalgruppen einander äquivalent sind, was nur bei den 2,5-Isomeren (**A** und **B**) der Fall sein kann. Da **B** bereits auf anderer Basis für **4** ausgeschlossen wurde, ordnen wir dem Dibromid **4**, Smp. 154°, die 2,5-Konstitution und die *trans*-Konfiguration **A** zu.

In **5** zeigt das Signal der beiden Methinprotonen (>CHBr) eine zusätzliche Aufspaltung von 1,4 Hz mit dem Methylenprotonensignal bei höchstem Feld (siehe Fig. 2 und Tab. 1), so wie man sie oft bei Fernkopplungen über vier Bindungen in einer W-Anordnung findet. Ausser im energetisch ungünstigen Konformer von **A**, das bereits **4** zugeordnet wurde, ist nur in **B** eine solche Kopplung zu erwarten, wobei sich in jedem der beiden Konformere jeweils eines der so gekoppelten Protonenpaare in der dafür günstigen Anordnung befindet. Der Verbindung **5**, Smp. 135°, werden auf dieser Grundlage die 2,5-Konstitution und die *cis*-Konfiguration **B** zugeordnet.

Die NMR.-Parameter und Zuordnungen der Cyclohexanprotonen von **4** und **5** sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Kopplungskonstanten in den beiden Stereoisomeren stehen in guter Übereinstimmung mit den bei *cis*- und *trans*-1,1,4,4-Tetramethyl-2,6-diacetoxy-cyclohexan (**7** bzw. **8**) gemessenen Werten [4] (vgl. Tab. 1). Wie bei anderen Cyclohexanderivaten [4] [5], so z. B. bei **7**, absorbieren die vorwiegend in äquatorialer Lage befindlichen Methylenprotonen in **4** bei tieferem Feld als ihre geminalen Nachbarn.

Die Massenspektren beider Isomere **4** und **5** sind einander sehr ähnlich; unter anderem zeigen sie eine analoge, ungewöhnliche Fragmentierung der Äthylenketal-funktionen, wie sie bereits von *Böhm, Bild & Hesse* [6] bei einem substituierten Äthylenketal von Methylphenylketon gefunden wurde. In verschiedenen Folgekombinationen werden Brom, Bromwasserstoff, Vinylbromid, Acetylen, 2-Carbena-1,3-dioxolan und Äthylenoxid abgespalten (siehe exp. Teil). Das Fragmentierungsverhalten steht im Einklang mit der zugeordneten Konstitution.

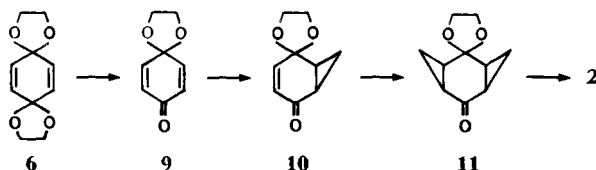
Das rohe Gemisch der zwei stereomeren 2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketale **4** und **5** wurde mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid zweifach dehydrobromiert. Dabei entstand rohes *p*-Benzochinon-bis(äthylen)ketal (**6**) in 86-proz. Ausbeute. Reines **6**, Smp. 233–234°, wurde über beide Stufen (**3** → **6**) ohne Reinigung der Dibromide **4** und **5** in 52-proz. Ausbeute gewonnen.

Benzochinon-Ketale sind durch klassische Ketalisierung nicht zugänglich. Das früher im Zusammenhang mit der hier behandelten Synthese verwendete [2] *p*-Benzochinon-bis(dimethyl)ketal wurde nach *Belleau & Weinberg* [7] durch anodische Oxydation von *p*-Dimethoxybenzol hergestellt. Der hier beschrittene Weg stellt eine neue Methode zur Synthese von *p*-Benzochinon-bisketal dar.

Die partielle Hydrolyse von **6** zum *p*-Benzochinon-mono(äthylen)ketal (**9**) gelang nur unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen⁴⁾. Nach 5¹/₂stdg. Erwärmen von **6** in einer 1-proz. Lösung von Eisessig in Aceton/Wasser 1:1 liess sich das Dienon **9**, Smp. 53°, in 93-proz. Ausbeute isolieren. Dass diese partiellen Hydrolysebedingungen heikel sind, zeigt ein Vergleich mit den im Falle des *p*-Benzochinon-bis(dimethyl)-

⁴⁾ Die Reaktionsbedingungen für die Partialhydrolyse wurden von *U. Gerber* am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgearbeitet.

ketals gemachten Erfahrungen [2] [8] [9]: Eine kinetische Untersuchung hatte ergeben [9], dass die Spaltung der zweiten Ketalgruppierung unter dem Einfluss der Dienonfunktion etwa 300mal langsamer verläuft als diejenige der ersten.



Die doppelte Methylenanlagerung an **9** verlief unter den von Corey [10] beschriebenen Bedingungen in Dimethylsulfoxid, aber mit einem Überschuss an Natriumhydrid und Trimethylsulfoxoniumjodid, unter Bildung von **11** in 74proz. Ausbeute (rein: 51%, Smp. 86°). Bei Verwendung der für das Diaddukt **11** stöchiometrisch notwendigen Mengen der Reagenzien enthielt das Rohprodukt ausser dem Edukt **9** nur das Monoaddukt **10**, Smp. 35°, welches sich in 43proz. Ausbeute isolieren liess. Unter sauren Hydrolysebedingungen wird das Diaddukt **11** fast quantitativ in *syn*-Bishomochinon (**2**), Smp. 100°, überführt.

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.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Reinheit der Produkte wurde durch Dünnschicht-Chromatographie (DC.) auf kommerziellen Kieselgel-Platten (Macherye-Nagel & Co.) mit Äther oder Äther/Aceton (Entwicklung mit Jod) überprüft. Die Smp. wurden auf einem Tottoli-Schmelzpunktapparat bestimmt und sind unkorrigiert. Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes (Leitung H. Frohofer). Die ¹H-NMR.-Spektren wurden in unseren Kernresonanz-Laboratorien (Leitung Prof. W. v. Philipsborn) und z. T. von K. Hermann, die Massenspektren in unserem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung Prof. M. Hesse) gemessen. Da bei den Massenspektren keine Hochauflösung durchgeführt wurde, sind die meisten der als Interpretation angegebenen Fragmente hypothetischer Natur. Über *m/e* = 100 sind alle Pike mit einer Intensität > 10% angegeben.

Beschreibung der spektroskopischen Daten: IR.-Spektren (Perkin-Elmer 257 Spektrometer): IR. (Aufnahmetechnik): Wellenzahl in K, Intensität s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter (Interpretation). ¹H-NMR.-Spektren (Varian T-60, HA-100 und HR 220 Spektrometer): NMR. (Frequenz; Lösungsmittel): δ-Wert in ppm (Tetramethylsilan (TMS) intern = 0 ppm)/Multiplizität s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = nicht interpretierbares Multiplett (Kopplungskonstanten in Hz), aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl Pr (Interpretation). Massenspektren (CEC Spektrometer Typ 21-110b): MS.: Masse des Ions *m/e* (Intensität in % des Basispiks, Interpretation).

trans- und cis-2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (4 bzw. 5). Zur Lösung von 63,8 g (0,32 Mol) Cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (**3**) [3] in 600 ml Äther unter gutem Rühren und Stickstoffbegasung während 1 Std. 102,5 g (0,64 Mol = 2 Mol-Äqu.) Br₂ zutropft. Gemisch nach weiteren 20 Min. Rühren bei 20° zu einer Aufschlammung von 170 g Soda in 400 ml Hexan gegeben. Nach Zugabe von 400 ml H₂O zum Lösen der anorganischen Salze abgesaugt, der feste Rückstand mit 4 × 200 ml H₂O und 3 × 100 ml Hexan gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet: 70 g (61,5%) Gemisch von **4** und **5**, Smp. 150–155° (Zers., Gasentw.). Im Filtrat neu entstandene Fällung abgesaugt, mit H₂O und Hexan gewaschen und getrocknet: 17,7 g (15,5%) Gemisch von **4** und **5**, Smp. 105–115° (Zers., Gasentw.); Totalausbeute des rohen Dibromidgemisches 77%.

2 g der 1. Ernte aus 50 ml Benzol/Hexan 1:1 umkristallisiert: 940 mg *trans*-2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (**4**), Smp. 153–155°. Nach Behandlung mit Norit und 2maligem Umkristallisieren aus Benzol Smp. 153–154° (Zers., Gasentw.). IR. (KBr): 2968 m & 2892 m (CH); 1156 s & 1096 s & 1067 s (C—O). NMR. (220 MHz; CDCl₃) (vgl. Fig. 1): $\delta = 4,30$ /X-Teil eines ABX-Spektrums ($J = 13,5$ & $4,5$), 2 Pr (H—C(2), H—C(5)); 4,3–3,9/m, 8 Pr ($2 \times -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 2,42/B-Teil eines ABX-Spektrums ($J = 4,5$ & $-13,0$), 2 Pr (H—C(3), H—C(6)), beide *trans* zu *vic*-Br); 2,36/A-Teil eines ABX-Spektrums ($J = 13,5$ & $-13,0$), 2 Pr (H—C(3), H—C(6)), beide *cis* zu *vic*-Br). MS.: 360/358/356 (0,1/0,2/0,1, M⁺); 279/277 (43/43, M⁺—Br); 207/205 (14/14, 279/277—C₃H₄O₂); 197 (6, 279/277—HBr); 181/179 (34/34, C₅H₈BrO₂); 171 (13, C₈H₁₁O₄); 153 (13, 197—C₂H₄O); 99 (100, 171—C₃H₄O₂); 55 (95, 99—C₂H₄O).

C₁₀H₁₄Br₂O₄ (358,04) Ber. C 33,55 H 3,91 Br 44,65% Gef. C 33,84 H 3,91 Br 42,99%

In der Mutterlösung der Benzol/Hexan-Kristallisation von **4** beim Stehen ausgefallener Festkörper abgesaugt, mit Hexan gewaschen und getrocknet: 170 mg *cis*-2,5-Dibrom-cyclohexan-1,4-dion-bis(äthylen)ketal (**5**), Smp. 133–134°, nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzol Smp. 135,5–136,5° (Zers., Gasentw.). IR. (KBr): 2981 w & 2959 w & 2900 w (CH), 1126 m & 1100 m & 1088 m (C—O). NMR. (100 MHz; CDCl₃) (vgl. Fig. 2): $\delta = 4,24/d \times d \times d$ ($J = 7,8$ & $4,6$ & $1,4$), 2 Pr (H—C(2), H—C(5)); 4,3–3,9/m, 8 Pr ($2 \times -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 2,64/ $d \times d$ ($J = 7,8$ & $-14,4$), 2 Pr (H—C(3), H—C(6)), beide *cis* zu *vic*-Br); 2,31/ $d \times d \times d$ ($J = 4,6$ & $1,4$ & $-14,4$), 2 Pr (H—C(3), H—C(6)), beide *trans* zu *vic*-Br). MS.: 360/358/356 (1/2/1, M⁺); 279/277 (41/41, M⁺—Br); 207/205 (15/15, 279/277—C₃H₄O₂); 197 (5, 279/277—HBr); 181/179 (54/54, C₅H₈BrO₂); 171 (18, C₈H₁₁O₄); 153 (10, 197—C₂H₄O); 99 (100, 171—C₃H₄O); 55 (71, 99—C₂H₄O). Für folgende Fragmentierungsschritte wurden bei den erwarteten Stellen metastabile Pike gefunden: 277 → 205 (ca. 151,7); 277 → 197 (ca. 140,1); 197 → 153 (ca. 118,8); 171 → 99 (ca. 57,3); 99 → 55 (ca. 30,5).

C₁₀H₁₄Br₂O₄ (358,04) Ber. C 33,55 H 3,91 Br 44,65% Gef. C 33,34 H 3,96 Br 44,47%

Mutterlösung der Kristallisation von **5** eingengt. Nach Abkühlen der Lösung ausgefallenes Produkt abgesaugt, mit Benzol und Pentan gewaschen und getrocknet: Nebeneinander und mechanisch gut trennbar 85 mg rhombisch aussehende Kristalle von **4**, Smp. 145–147°, und 270 mg feine wollige Nadeln von **5**, Smp. 123–125°.

p-Benzochinon-bis(äthylen)ketal (**6**). 85,7 g (0,24 Mol) rohes Gemisch von **4** und **5** in 535 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgeschlämmt und in Abständen von 45 Min. fünf Portionen von 14,4 g (total 0,64 Mol = 2,7 Mol-Äqu.) Kalium-*t*-butylat (fest) zugegeben. Gemisch weitere 90 Min. gerührt, zu 450 ml NaCl aq. ges. gegeben, abgesaugt, mit 3×50 ml H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet: 39,2 g (86%) rohes *p*-Benzochinon-bis(äthylen)ketal (**6**). In 1 l Benzol mit 8 g Norit aufgekocht, filtriert, nach Abkühlen der Lösung abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet: 26,0 g (57%) farbloses **6**, Smp. 235–236°. Nach Einengen der Mutterlösung auf 150 ml weitere 5,5 g (12%) **6**, Smp. 233–234°. Totalausbeute über beide Stufen (rein): 53%. IR. (KBr): 2995 m & 2960 m & 2895 m & 2881 m (CH); 1144 s & 1120 s & 1077 s (C—O). NMR. (60 MHz; CDCl₃): $\delta = 5,96/s$, 4 Pr (H—C(2), H—C(3), H—C(5), H—C(6)); 4,06/s, 8 Pr ($2 \times -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$).

C₁₀H₁₂O₄ (196,21) Ber. C 61,22 H 6,16% Gef. C 61,52 H 6,31%

p-Benzochinon-mono(äthylen)ketal (**9**). Lösung von 4,0 g *p*-Benzochinon-bis(äthylen)ketal (**6**) in 180 ml Aceton mit 180 ml 2proz. wässriger Essigsäure versetzt und während 5½ Std. bei 50° gehalten. Nach Eindampfen und Trocknen bei 10⁻² Torr kristalliner Rückstand in 10 ml Äther aufgenommen und mit 2×10 ml H₂O ausgeschüttelt, wässrige Phasen mit 10 ml Äther gewaschen, organische Lösung über MgSO₄ getrocknet, eingedampft und bei 10⁻² Torr getrocknet. 2,9 g (93%) leicht gelbliches *p*-Benzochinon-mono(äthylen)ketal (**9**), Smp. 51–52°, nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan Smp. 52–53°. IR. (CCl₄): 3054 w (=CH); 2980 w & 2956 w & 2885 m ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$); 1690 s & 1676 s & 1639 s (Dienon); 1113 s (C—O). NMR. (60 MHz; CCl₄): $\delta = 6,44$ /A-Teil eines AB-Spektrums ($J = 10$), 2 Pr (H—C(2), H—C(6)); 6,00/B-Teil eines AB-Spektrums ($J = 10$), 2 Pr (H—C(3), H—C(5)); 4,05/s, 4 Pr ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$).

C₈H₈O₃ (152,15) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 62,91 H 5,41%

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-dion-mono(äthylen)ketal (**10**). 230 mg NaH (55–60proz. Dispersion in Öl; 10,5 mMol = 2,1 Mol-Äqu.) 3mal mit Petroläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

2,31 g (10,5 mMol = 2,1 Mol-Äqu.) Trimethyl-sulfoxonium-jodid zugegeben, Reaktionsgefäss mit N_2 gefüllt und aus abgeschlossenem Tropftrichter 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Std. Rühren bei 20° leicht gelbliche klare Lösung mit wenig suspendiertem Material. Durch eine Gummimembran mit einer Injektionsspritze Lösung von 0,76 g (5 mMol) *p*-Benzoquinon-mono(äthylen)ketal (**9**), Smp. 52–53°, in 3 ml DMSO zugegeben und 2 Std. bei 20°, dann 1 Std. bei 50° gerührt. Gemisch zu 80 ml H_2O gegeben, mit 8 × 50 ml Äther ausgeschüttelt, Extrakte mit 50 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Aus dem öligen Rückstand (0,65 g Gemisch von **9** und **10**) nach Abtrennen des Eduktes **9** mittels präparativer DC. (Kieselgel; Elution mit Äther) 0,36 g (43%) Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-2,5-dion-mono(äthylen)ketal (**10**) als leicht gelbliches Öl. Beim Stehen farblose Kristalle, nach Waschen mit CCl_4 und Pentan, Smp. 34–35°. IR. (CCl_4): 3094 w (Cyclopropan); 3046 w (=CH); 3018 w (Cyclopropan), 2982 w & 2958 w & 2884 m ($-OCH_2CH_2O-$); 1683 s & 1670 sh & 1630 m (Enon); 1117 s (C–O); 1030 s & 1021 s & 1003 s (Cyclopropan). NMR. (100 MHz; CCl_4): $\delta = 6,11/d \times d$ ($J = 10,4$ & 2,0), 1 Pr (H–C(3)); 5,70/ $d \times d$ ($J = 10,4$ & 1,9), 1 Pr (H–C(4)); 4,03/s, 4 Pr ($-OCH_2CH_2O-$); 2,1–1,6/m, 2 Pr (H–C(1), H–C(6)); 1,24/ $t \times d$ ($J = 8,6$ & –5,0), 1 Pr (*exo*-H–C(7)); 1,01/ $d \times d \times d$ ($J = 5,8$ & 5,0 & –5,0), 1 Pr (*endo*-H–C(7)). MS.⁵⁾: 166 (30, M^+); 138 (29, $M^+ - CO$); 137 (13); 112 (48, $M^+ - CO - C_2H_2$); 111 (18); 106 (16); 94 (23, $M^+ - CO - C_2H_4O$); 31 (100).

$C_9H_{10}O_3$ (166,18) Ber. C 65,05 H 6,07%
Gef. 1. C 64,43 H 5,70%⁵⁾ 2. C 65,91 H 6,64%⁶⁾

syn-Bishomochinon-mono(äthylen)ketal (**11**). 1,38 g NaH (55–60proz. Dispersion in Öl; 63 mMol = 6,3 Mol-Äqu.) mit 3 × 15 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. 9,24 g (42 mMol = 4,2 Mol-Äqu.) Trimethyl-sulfoxonium-jodid zugegeben, Reaktionsgefäss mit N_2 gefüllt und aus abgeschlossenem Tropftrichter während 15 Min. 40 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) zugegeben. Nach $\frac{1}{2}$ Std. Rühren bei 20° durch eine Gummimembran mit einer Injektionsspritze Lösung von 1,50 g (10 mMol) rohem *p*-Benzoquinon-mono(äthylen)ketal (**9**) (Smp. 51–52°) in 8 ml DMSO zugegeben, 2 Std. bei 20°, dann 1 Std. bei 50° gerührt. Dunkelgelbe klare Lösung mit 700 ml H_2O versetzt und über Nacht im Perforator mit Äther extrahiert. Ätherphase eingedampft und Rückstand bei 20–50°/10^{–2} Torr vom H_2O und DMSO befreit. Rückstand (1,36 g gelbes Öl) bei 100–110°/10^{–2} Torr destilliert; 1,33 g (74%) *syn*-Bishomochinon-mono(äthylen)ketal (**11**) als leicht gelbliches Öl, das beim Stehen kristallisierte (Smp. 60–80°). Nach Umkristallisieren aus CCl_4 /Cyclohexan 923 mg (51%) gelblicher Nadeln, Smp. 85–86°. IR. ($CHCl_3$): 3100 w & 3026 sh (Cyclopropan); 2988 w & 2960 sh & 2884 w ($-OCH_2CH_2O-$); 1670 s (C=O); 1118 s (C–O); 1013 m & 1001 m (Cyclopropan). NMR. (100 MHz; $CDCl_3$): $\delta = 4,12/s$, 4 Pr ($-OCH_2CH_2O-$); 1,88/ $d \times d^7$) ($J = 9,6$ & 5,0), 4 Pr (H–C(1), H–C(3), H–C(5), H–C(7)); 1,39/ $t \times d$ ($J = 5,0$ & –6,4), 2 Pr (*endo*-H–C(4), *endo*-H–C(8)); 1,02/ $t \times d$ ($J = 9,6$ & –6,4), 2 Pr (*exo*-H–C(4), *exo*-H–C(8)). MS.: 180 (9, M^+); 152 (3, $M^+ - CO$); 125 (11); 112 (100); 108 (21, $M^+ - CO - C_2H_4O$); 107 (11); 99 (24); 55 (54). $C_{10}H_{12}O_3$ (180,21) Ber. C 66,65 H 6,71% Gef. C 66,84 H 6,77%

syn-Bishomochinon (*syn*-Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-2,6-dion) (**2**). Lösung von 0,50 g (2,8 mMol) *syn*-Bishomochinon-mono(äthylen)ketal (**11**), Smp. 85–86°, in 5 ml Aceton mit 5 ml 1/10 *n* HCl aq. versetzt und $\frac{1}{2}$ Std. bei 20° stehengelassen. Gemisch eingedampft und bei 60–70°/10^{–3} Torr Äthylenglycol abdestilliert. Rückstand in Aceton gelöst und mit Aktivkohle aufgekocht. Nach Eindampfen der filtrierten Lösung 370 mg (98%) *syn*-Bishomochinon (**2**) als gelblicher kristalliner Rückstand, Smp. 92–94°. Nach Wiederholung der Kohlebehandlung und Umkristallisieren aus CCl_4 farblose Nadeln, Smp. 99–100°, Misch-Smp. mit authentischem **2** [1] 99–100°. Reinausbeute nach Umkristallisieren: 81% bezogen auf **11**, 38% bezogen auf **6**. Nach IR. identisch mit authentischem **2**. $C_8H_8O_2$ (136,15) Ber. C 70,58 H 5,92% Gef. C 70,56 H 5,78%

⁵⁾ Farbloses Öl nach weiterer Reinigung des oben beschriebenen Rohproduktes durch 2malige präparative DC. (Kieselgel; Elution mit Äther) und anschließende Kugelrohrdestillation bei 70°/10^{–3} Torr.

⁶⁾ Im öligen Rohprodukt gewachsene Kristalle, Smp. 34–35°; eine Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisation gelang nicht.

⁷⁾ Schlechte Auflösung des Signals; vermutlich Überlagerung von zwei Signalgruppen mit praktisch gleicher chemischer Verschiebung.

LITERATURVERZEICHNIS

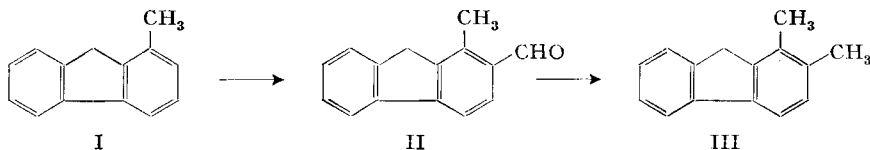
- [1] *A. Yogev, J. Heller & A. S. Dreiding*, *Chimia* **23**, 411 (1969); *J. Heller, A. Yogev & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 1003 (1972).
 [2] *G. L. Buchanan, R. A. Raphael & R. Taylor*, *J. chem. Soc. Perkin I*, im Druck.
 [3] *P. Courtot*, *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 1493.
 [4] *J. I. Musher*, *J. chem. Physics* **34**, 594 (1961).
 [5] *R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein & W. G. Schneider*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6098 (1958); *J. A. Pople, W. G. Schneider & H. J. Bernstein*, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw-Hill Book Co., New York, 1959, S. 390.
 [6] *R. Böhm, N. Bild & M. Hesse*, *Helv.* **55**, 630 (1972).
 [7] *B. Belleau & N. L. Weinberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2525 (1963).
 [8] *N. L. Weinberg & E. A. Brown*, *J. org. Chemistry* **31**, 4054 (1966).
 [9] *R. K. Chaturvedi, J. Adams & E. H. Cordes*, *J. org. Chemistry* **33**, 1652 (1968).
 [10] *E. J. Corey & M. Chaykovsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 867 (1962); **87**, 1353 (1965).

17. Sur l'acylation des méthylfluorènes VI¹⁾Formylation du méthyl-2-fluorène et du méthyl-3-fluorène selon Rieche
par Louis Chardonens et François Noël

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg
(23 XI 72)

Summary. The formylation of 2-methylfluorene and of 3-methylfluorene according *Rieche* yields 2-methyl-7-fluorene-carbaldehyde and 3-methyl-2-fluorene-carbaldehyde respectively. The constitution of the obtained aldehydes is proved by their conversion into the known 2,7-dimethylfluorene and 2,7-dimethyl-9-fluorenone, respectively into the known 2,3-dimethylfluorene and 2,3-dimethyl-9-fluorenone.

Nous avons montré récemment [1] que la formylation du méthyl-1-fluorène (I) selon *Rieche* se fait en position 2, comme sa benzoylation selon *Friedel-Crafts*, et conduit donc au méthyl-1-fluorène-carbaldéhyde-2 (II), réductible en diméthyl-1,2-fluorène (III).



La benzoylation et l'acétylation du méthyl-2-fluorène (IV) selon *Friedel-Crafts* se faisant en position 7 [2], on pouvait prévoir, par analogie, que sa formylation selon *Rieche* se ferait dans la même position et conduirait au méthyl-2-fluorène-carbaldéhyde-7 (V). C'est ce que l'expérience a prouvé.

En soumettant IV à la formylation selon *Rieche* dans les mêmes conditions que pour la formylation de I [1], on obtient, avec un rendement de 81% de la théorie, un produit unique, de F. 107–108°, dont le caractère d'aldéhyde est établi par la

¹⁾ Ve Communication, voir [1].