

68. Synthese und thermisches Verhalten von 6,8-Dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-enen; [3s, 3s]-sigmatropische Umlagerungen von 6-Allenyl- und 6-Propargyl-1-methylen-cyclohexa-2,4-dienen in aromatische Kohlenwasserstoffe als Beispiele für konzertierte Semibenzol → Benzol-Umlagerungen

von **Paul Gilgen**¹⁾, **Janos Zsindely** und **Hans Schmid**

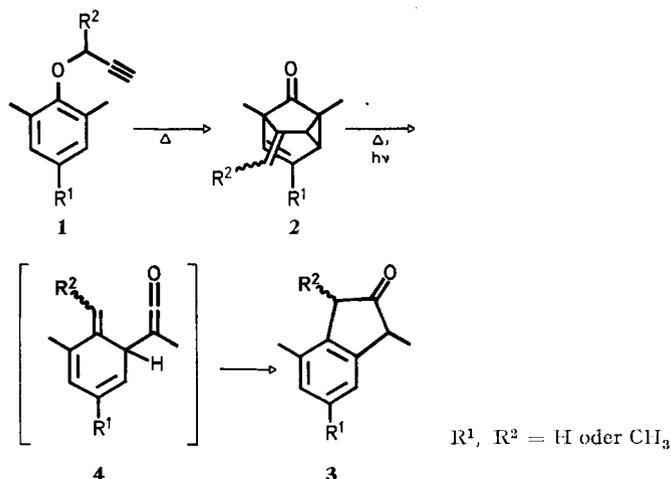
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76

(27. XII. 72)

Summary. The tricyclic dimethylene hydrocarbons **5**, **6**, **7**, **8** and d_2 -**5** (Scheme 2), which are prepared by *Wittig*-reaction from the corresponding ketones, are rearranged, by heating, to 4-aryl-but-1-yne derivatives *via* the unstable 6-allenyl-1-methylene-cyclohexa-2,4-diene intermediates (*e.g.* Scheme 14). Using the deuterium-labelled compound d_2 -**5**, it was shown that the allenyl moiety, formed by a retro-*Diels-Alder* reaction (cycloreversion) of the tricyclic dimethylene compound, migrates with complete inversion in the final *o*-semibenzene-benzene rearrangement (Schemes 11 and 14). Reaction of 6-propargyl-cyclohexa-2,4-dien-1-ones with triphenylphosphonium methylide gives 6-propargyl-1-methylene-cyclohexa-2,4-dienes, which immediately undergo a [3s, 3s]-rearrangement to form 4-aryl-but-1,2-dienes (Scheme 9). In contrast, the rearrangement of the corresponding 4-propargyl-1-methylene-cyclohexa-2,5-dienes proceeds by a radical mechanism (Schemes 10 and 13).

Wie wir bereits berichtet haben, lagern sich 2,6-dimethyl-substituierte Phenylpropargyl-äther (**1**) beim Erhitzen in 6-Methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on-Derivate (**2**) um [1]. Diese werden bei längerem Erhitzen oder beim Bestrahlen in 2-Indanon **3** übergeführt [2] [3] [4] (Schema 1).

Schema 1

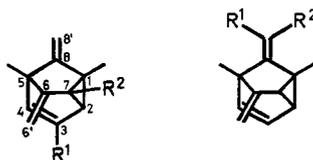


¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

Die Umwandlung **2** → **3** wird dabei durch eine retro-*Diels-Alder*-Reaktion eingeleitet, welche zum Zwischenprodukt **4** führt. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage nach dem thermischen Verhalten der **2** entsprechenden Dimethylenverbindungen ($>C=CH_2$ statt $>C=O$). In diesem System sollte eine retro-*Diels-Alder*-Reaktion ebenfalls möglich sein.

1. Herstellung und Umlagerung der Dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene. – Die für die Untersuchung bereiteten Dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene **5–8** und *d*₂-**5** sind in Schema 2 zusammengestellt. Ihre Synthese erfolgte jeweils aus den entsprechenden Methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-onen durch *Wittig*-Reaktion [5].

Schema 2



5: $R^1 = R^2 = H$

*d*₂-**5:** $R^1 = R^2 = D$

6: $R^1 = CH_3, R^2 = H$

8 a: $R^1 = H, R^2 = CH_3$

7: $R^1 = R^2 = CH_3$

8 b: $R^1 = CH_3, R^2 = H$

1,5-Dimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (**5**) wurde durch Umsetzung des Dimethylketons **2** ($R^1 = R^2 = H$) mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Butyllithium in 51proz. Ausbeute erhalten. Aus den spektroskopischen Daten lässt sich die Struktur eindeutig festlegen: Im IR.-Spektrum treten charakteristische Banden bei 1669, 1649, 1612 und 866 cm^{-1} auf. Die ersten zwei intensiven Banden rühren von den beiden *exo*-Methylengruppen an C(6) und C(8) her. Diese Gruppen verursachen auch die intensive Absorption bei 866 cm^{-1} (charakteristisch für exocyclische Methylengruppen, wie z. B. auch in der Ausgangsverbindung **2** ($R^1 = R^2 = H$) [1]). Die schwache Bande bei 1612 cm^{-1} wird der endocyclischen C,C-Doppelbindung zugeordnet. Das NMR.-Spektrum²⁾ (s. Tabelle S. 684) zeigt zwei Ein-Protonmultiplette bei 5,85–5,65 und 5,50–5,35 ppm, die von den Wasserstoffatomen an C(3) und C(4) verursacht werden, sowie vier je einem H entsprechende Singulette bei 4,64, 4,45 und 4,56, 4,54 ppm. Die ersten beiden stammen von der C(8)-Methylengruppe, die anderen von der C(6)-Methylengruppe³⁾. Im Multipllett zwischen 2,10 und 1,80 ppm liegen die Signale der zwei Cyclopropanprotonen. Schliesslich sind noch die Singulette bei 1,37 (CH_3 an C(1)⁴⁾) und 1,20 ppm (CH_3 an C(5)⁴⁾) zu erwähnen. Das Massenspektrum weist dominante Pike bei *m/e* 158 (M^+), 143, 128, 119 und 105 auf⁵⁾.

²⁾ NMR.-Spektren in CCl_4 bei 100 MHz (vgl. exp. Teil, allgemeine Bemerkungen, S. 699).

³⁾ Zuordnung auf Grund des NMR.-Spektrums der an C(8') dideuterierten Verbindung *d*₂-**5**.

⁴⁾ Zuordnung auf Grund des NMR.-Spektrums von **7** (siehe dort).

⁵⁾ Ein ähnliches Fragmentierungsverhalten zeigen die thermischen Umlagerungsprodukte dieser Substanz (**9** und **10**, siehe später), so dass angenommen werden muss, dass die thermische Reaktion von **5** bereits im Einlaßsystem des Massenspektrometers erfolgt und das gemessene Massenspektrum zumindest teilweise von den Umlagerungsprodukten herrührt. Das gleiche gilt für die Verbindungen **6**, **8** und *d*₂-**5**.

NMR.-Spektren der Dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octene **5-8** und **d₂-5^a**

	H an C(3)	H an C(4)	H ₂ an C(6')	H ₂ an C(8')	H an C(2) und C(7)	CH ₃ an C(1)	CH ₃ an C(5)	andere
5	5,75 m	5,43 m	4,56 s 4,54 s	4,64 s 4,45 s	1,96 m	1,37 s	1,20 s	-
6	-	5,12 m	4,53 } 4,53 } s	4,62 s 4,44 s	2,05-1,70 m	1,37 s	1,17 s	CH ₃ an C(3): 1,75 d (J _{3,4} = 1 Hz)
7	-	5,07 m	4,57 s 4,40 s	4,57 s 4,40 s	1,58 d (J _{8,4} = 3,2 Hz) nur H an C(2)	1,31 s	1,19 s	CH ₃ an C(3): 1,75 d (J _{3,4} = 1,5 Hz) CH ₃ an C(7): 1,31 s
8a^b	5,85-5,65 m	5,55-5,30 m	4,55 s 4,52 s	5,14 q ^c (J _{8,CH₃} = 7 Hz)	2,05-1,75 m	1,60 s	1,14 s	CH ₃ an C(8'): 1,76 d ^d (J _{8,CH₃} = 7 Hz)
8b^b	5,85-5,65 m	5,55-5,30 m	4,55 } 4,55 } s	4,90 q ^c (J _{8,CH₃} = 7 Hz)	2,05-1,75 m	1,46 s	1,30 s	CH ₃ an C(8'): 1,76 d ^d (J _{8,CH₃} = 7 Hz)
d₂-5	5,77 m	5,45 m	4,57 s 5,54 s	4,64 s } jeweils 4,45 s } ca. 0,15 H	1,96 m	1,38 s	1,21 s	-

a) Siehe Fussnote 2).

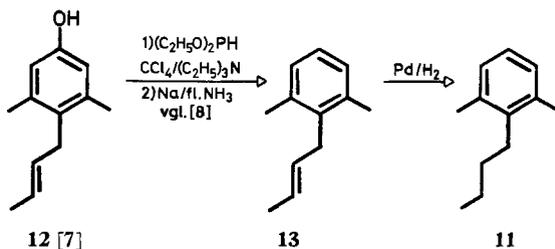
b) Daten aus dem Spektrum eines Gemisches von **8a** und **8b** entnommen.

c) Nur ein H an C(8').

d) In dem in Benzol-d₆ aufgenommenen Spektrum sind die Signale der Methylgruppen an C(8') für **8a** und **8b** voneinander getrennt.

endständigen C,C-Dreifachbindung (3282 und 2115 cm^{-1}) und bei 767 cm^{-1} die Absorption von drei benachbarten aromatischen Wasserstoffatomen. Im NMR.-Spektrum sind neben den Signalen von drei aromatischen Protonen ($6,85\text{ ppm}$, Singulett) und zwei aromatischen Methylgruppen ($2,28\text{ ppm}$, Singulett) ein triplettartiges Multiplett bei $2,95\text{--}2,65\text{ ppm}$ der C(4)-Methylengruppe und ein von den aromatischen Methylgruppen überdecktes Multiplett der C(3)-Methylengruppe ($2,40\text{--}2,05\text{ ppm}$) sowie das Triplett des C(1)-Protons ($J_{1,3} = 2,5\text{ Hz}$) bei $1,78\text{ ppm}$ erkennbar. Auch in dem in Benzol- d_6 aufgenommenen NMR.-Spektrum ist das Signal der C(3)-Protonen von denjenigen der aromatischen Methylgruppen teilweise überdeckt. Im Massenspektrum der Verbindung **9** gibt das 2,6-Dimethylbenzyl-Kation, das durch die begünstigte Spaltung der C(3), C(4)-Bindung entsteht, den Basispik bei m/e 119; der Molekelionen-Pik (m/e 158) ist relativ schwach (14%). – Zur Sicherung der Struktur wurde die Verbindung **9** katalytisch zu 1-(2',6'-Dimethylphenyl)-butan (**11**) hydriert, welches sich mit dem authentischen, auf dem im Schema 4 angegebenen Weg synthetisierten Kohlenwasserstoff **11** in jeder Beziehung als identisch erwies.

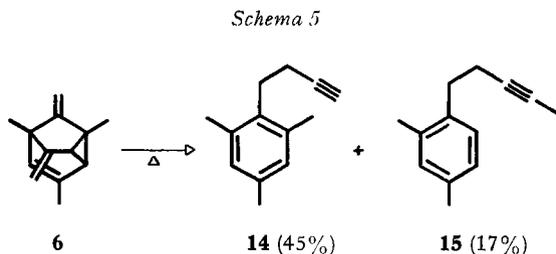
Schema 4



Das in kleinerer Menge aus **5** entstandene Umlagerungsprodukt **10** weist im IR.-Spektrum ausser einer Schwingung bei 745 cm^{-1} (Absorption von vier benachbarten aromatischen Wasserstoffatomen) keine für die Strukturzuordnung nützlichen Banden auf. Das Signal der C,C-Dreifachbindung bei ca. 2100 cm^{-1} fehlt infolge fast symmetrischer Substitution. Das NMR.-Spektrum enthält folgende Signale: Ein Singulett bei $7,00\text{ ppm}$ (vier aromatische Wasserstoffatome), ein Multiplett zwischen $2,85$ und $2,65\text{ ppm}$ (C(5)-Methylengruppe), ein von dem Signal der aromatischen Methylgruppe ($2,28\text{ ppm}$) teilweise überdecktes Multiplett zwischen $2,45$ und $2,15\text{ ppm}$ (C(4)-Methylengruppe) und das Triplett der C(1)-Methylgruppe bei $1,71\text{ ppm}$ ($J_{1,4} = 2,5\text{ Hz}$). Im Massenspektrum des Produktes **10** entsteht der Basispik m/e 105 wiederum durch Spaltung der sowohl benzylich wie propargylisch aktivierten C(4), C(5)-Bindung. Der Molekelionen-Pik (m/e 158) besitzt die relative Intensität von 22%. Zum Beweis der Struktur **10** wurde die Verbindung auch durch Kupplung der Grignard-Verbindung von 2-Brommethyl-toluol mit 4-Brom-but-2-in hergestellt.

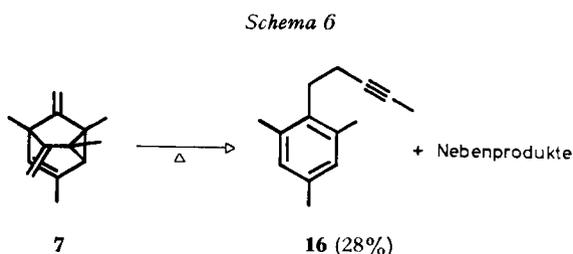
Die an C(3) eine zusätzliche Methylgruppe enthaltende tricyclische Dimethylenverbindung **6** ergab beim Erhitzen in Decanlösung auf 245° während 12 Std. ebenfalls zwei Produkte, nämlich 4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-but-1-in (**14**) und 5-(2',4'-Dimethylphenyl)-pent-2-in (**15**) in 45proz. bzw. 17proz. präparativer Ausbeute (Schema 5). Die Strukturzuordnung erfolgte wiederum auf spektroskopischem Wege. Im IR.-Spektrum der Verbindung **14** sind die Signale der endständigen C,C-Dreifach-

bindung bei 3310 und 2125 cm^{-1} sichtbar. Die Bande für isolierte aromatische Wasserstoffatome erscheint bei 851 cm^{-1} . Das NMR.-Spektrum entspricht weitgehend demjenigen der Verbindung **9**. Die zusätzliche Methylgruppe an C(4') absorbiert bei 2,16 ppm. Im Massenspektrometer verhält sich **14** analog wie **9**.



Das IR.-Spektrum der isomeren Verbindung **15** ist wenig informativ; im Bereich der «out-of-plane»-Schwingungen der aromatischen Wasserstoffatome zeigt es ähnliche Banden (874 und 808 cm^{-1}) wie 1,2,4-Trimethylbenzol (872 bzw. 803 cm^{-1}). NMR.- und Massenspektrum sind wiederum denjenigen von **10** analog (vgl. exp. Teil).

Der Kohlenwasserstoff **7**, bei dessen Thermolyse aus mechanistischen Überlegungen die Bildung eines einzigen Produktes (nämlich **16**) erwartet wurde (siehe Diskussionsteil), lieferte beim 10stdg. Erhitzen auf 260° ein komplex zusammengesetztes Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Hauptkomponente (35% bezogen auf den Standard⁶⁾), sowie fünf weiteren Produkten mit wesentlich kleineren Retentionszeiten im GC., deren relative Anteile in der Reaktionsmischung zwischen 3% und 8% liegen. Durch Säulenchromatographie an mit Silbernitrat beladenem Kieselgel gelang es, die Hauptkomponente, 5-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-pent-2-ynyl (**16**), im Gemisch soweit anzureichern, dass sie durch Umkristallisation gereinigt werden konnte (Ausbeute 28%) (Schema 6). Ihre Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten (vgl. exp. Teil).

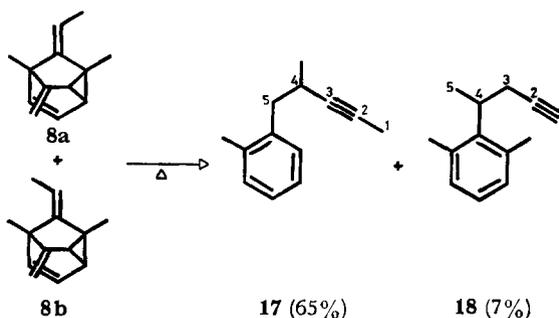


Über die Struktur der Nebenprodukte, die bei der Chromatographie teilweise zerstört wurden und sich bisher nicht trennen liessen, kann nichts ausgesagt werden⁷⁾.

Das Gemisch der beiden isomeren Äthylidenverbindungen **8a** und **8b** (Verhältnis 1:2,3) wurde bei der Thermolyse (in ca. 10proz. Decanlösung, 260°, 3,5 Std.) in ein 9,3:1-Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe **17** und **18** umgewandelt (Schema 7):

⁶⁾ Gas-chromatographisch bestimmt in einem analytischen Ansatz mit Hexadecan als Standard.

Schema 7

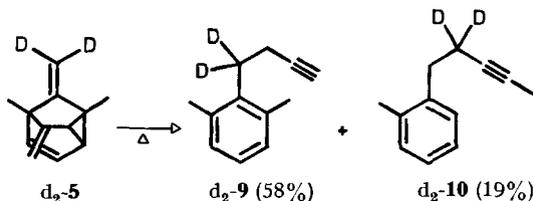


(8a:8b = 1:2,3)

Eine Auftrennung dieses Gemisches konnte durch verlustreiche Säulenchromatographie an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel erreicht werden. – Die den Verbindungen zugeteilte Struktur steht mit den spektroskopischen Eigenschaften im Einklang (vgl. exp. Teil).

Analog der Verbindung **5** ergab die deuterierte Substanz d_2 -**5** (Deuteriumgehalt 1,71 D/Molekel) bei der thermischen Umlagerung die Produkte (4,4- d_2)-4-(2',6'-Dimethylphenyl)-but-1-in (d_2 -**9**) und (4,4- d_2)-5-(2'-Methylphenyl)-pent-2-in (d_2 -**10**) (Schema 8):

Schema 8



Die Stellung der Deuteriumatome in d_2 -**9** bzw. d_2 -**10** konnte auf Grund der NMR.- und Massenspektren eindeutig bestimmt werden: Im Vergleich zum NMR.-Spektrum der nichtdeuterierten Verbindung **9** fehlt in demjenigen von d_2 -**9** das Signal der beiden Wasserstoffatome an C(4) bei 2,95–2,65 ppm weitgehend (Integralwert: 0,34 Restproton). Das Signal der C(3)-Methylengruppe bei 2,40–2,05 ppm, welches teilweise durch das Singulett der aromatischen Methylgruppen überdeckt ist, vereinfacht sich im Spektrum von d_2 -**9**, während das Triplett des Acetylenwasserstoffes bei 1,78 ppm unverändert bleibt. Das Massenspektrum von d_2 -**9** ($M^+ = m/e$ 160) zeigt das Fragment m/e 121 als Basispek gegenüber m/e 119 im Falle der nichtdeuterierten Verbindung ($M^+ = m/e$ 158). Da dieses Fragment-Ion durch Spaltung der C(3),C(4)-Bindung entsteht, zeigt die Gegenüberstellung, dass in der Substanz d_2 -**9** die beiden Deuteriumatome nicht in dem aus M^+ abgespaltenen C_3 -Fragment lokalisiert sind.

Das NMR.-Spektrum von d_2 -**10** zeigt im Vergleich mit demjenigen von **10** folgende Änderungen: Das triplettartige Multiplett der C(5)-Methylengruppe zwischen 2,85

7) Es sind nicht Folgeprodukte von **16**: Dieses wird nämlich beim 10stdg. Erhitzen auf 260° in Decan nicht verändert.

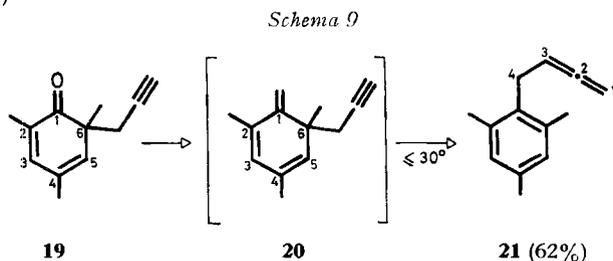
und 2,65 ppm vereinfacht sich zu einem breiten Singulett; das komplexe Signal, bestehend aus dem Multiplett der C(4)-Methylengruppe und dem Singulett der aromatischen Methylgruppe (2,45–2,15 ppm) wird zu einem Singulett (Integralwert 3,38 H; d.h. an C(4) befinden sich noch ca. 0,4 Protonen). Schliesslich verändert sich das Triplet der C(1)-Methylgruppe bei 1,71 ppm zu einem Singulett. In den Massenspektren der Substanzen d_2 -**10** ($M^+ = m/e$ 160) und **10** ($M^+ = m/e$ 158) liegt der Basispik bei m/e 105. Daraus geht hervor, dass sich die beiden Deuteriumatome von d_2 -**10** in dem aus M^+ abgespaltenen C_4 -Bruchstück befinden müssen.

Ein Vergleich des NMR.-spektroskopisch bestimmten Deuteriumgehaltes im Edukt d_2 -**5** (1,71 D/Molekel) und in den Produkten d_2 -**9** (1,66 D/Molekel) bzw. d_2 -**10** (1,62 D/Molekel) zeigt, dass bei der Umlagerung keine wesentliche Verminderung des D-Gehaltes eintritt.

2. Herstellung und Umlagerung der 6-Propargyl-1-methylen-cyclohexa-2,4-diene⁸⁾ 20 und 25 sowie der 4-Propargyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-diene⁸⁾ 23 und 28. – Da die Vermutung bestand, dass bei den voranstehend beschriebenen Umlagerungen (z. B. **5** → **9** und **10**) 6-Allenyl-1-methylen-cyclohexa-2,4-dien (*o*-Semibenzol)-Zwischenstufen auftreten (siehe Diskussionsteil), wurde versucht, aus 6-Propargyl-cyclohexa-2,4-dien-1-onen (*o*-Dienone) sowie aus den entsprechenden *p*-Dienonen umlagerungsfähige Semibenzole herzustellen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten *o*- und *p*-Dienone **19** und **24** bzw. **22** und **27** wurden nach [9] synthetisiert. Diese Dienone wurden in ätherischer Lösung mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Butyllithium umgesetzt (vgl. [10]).

Bei der Reaktion des Wittig-Reagens' mit 6-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**19**) bei 20° erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation (45–50°/10⁻² Torr) anstelle des primär erwarteten *o*-Semibenzols **20** dessen Umlagerungsprodukt, das 4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-buta-1,2-dien (**21**) in 62% Ausbeute⁹⁾ (Schema 9):



Die Konstitution von **21** wurde wiederum spektroskopisch ermittelt: Das Massenspektrum von **21** zeigt den Molekularionen-Pik M^+ bei m/e 172 ($C_{13}H_{16}$) mit einer

⁸⁾ 1-Methylen-cyclohexa-2,4-diene, für die wir dieselbe Bezifferung wählen wie für Cyclohexa-2,4-dien-1-one, werden wir in der Folge der Kürze wegen mit dem historischen Namen *o*-Semibenzole bezeichnen. Entsprechendes gilt für die 1-Methylen-cyclohexa-2,5-diene, die abgekürzt als *p*-Semibenzole benannt werden.

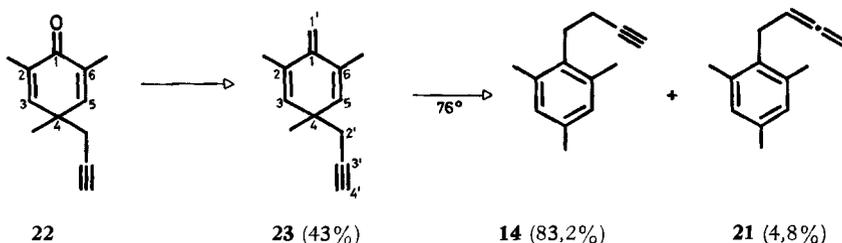
⁹⁾ Die gas-chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches vor der Chromatographie zeigte die Anwesenheit von 9,6% nicht umgesetztem **19**, 89,9% **21** und drei Nebenprodukten, deren Gesamtmenge 0,5% nicht überstieg, an. Das Acetylderivat **14** war im Gemisch nicht (< 0,2%) enthalten.

relativen Intensität von 30%. Das zum Basispik (m/e 133) führende Fragment-Ion entsteht durch Brechung der C(3),C(4)-Bindung. Das IR.-Spektrum lässt bei 1953 cm^{-1} eine Allenschwingung erkennen. Im NMR.-Spektrum erscheint das Singulett der zwei aromatischen Protonen bei 6,68 ppm, das Quintett des Allenylprotons an C(3) bei 5,05 ppm mit den Kopplungskonstanten $J_{1,3}$ und $J_{3,4} = 6,5$ Hz. Das Signal der endständigen Allenylwasserstoffatome (an C(1)) erscheint als ein aus fünf äquidistanten Linien bestehendes Multipllett bei 4,55 ppm. Es entsteht durch Überlagerung zweier Triplette, wobei die eine Kopplungskonstante ($J_{1,3} = 6,5$ Hz) doppelt so gross ist wie die andere ($J_{1,4} = 3,2$ Hz). Ebenfalls ein Multipllett mit fünf äquidistanten Linien ist das Signal der C(4)-Methylengruppe bei 3,24 ppm ($J_{3,4} = 6,5$ Hz, $J_{1,4} = 3,2$ Hz). Die aromatischen Methylgruppen absorbieren bei 2,21 ppm (an C(2') und C(6')) sowie bei 2,18 ppm (an C(4'))¹⁰.

Um zu zeigen, dass die Umlagerung des primär gebildeten Semibenzols **20** bereits unter den Herstellungsbedingungen und nicht erst bei der Chromatographie oder Destillation erfolgte, wurde bei einem anderen Ansatz das NMR.-Spektrum des Rohproduktes ohne vorherige Reinigungsoperationen (Arbeitstemperaturen von 25° wurden nicht überschritten) aufgenommen. Es stimmte bis auf wenige, vom noch nicht umgesetzten Edukt stammende Signale mit demjenigen der reinen Verbindung **21** überein.

Die Umsetzung des Wittig-Reagens' mit 4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**22**) ergab, im Gegensatz zu der Reaktion mit **19** (bei gleichen Arbeitsbedingungen), das gewünschte 4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**23**). Nach chromatographischer Reinigung erhielt man **23** in 43proz. Ausbeute (Schema 10). Die Substanz konnte nicht unzersetzt destilliert (50–55°/10⁻² Torr) werden, da dabei teilweise Umlagerung zu **14** (siehe später) erfolgte. Im UV.-Spektrum (EtOH) von **23** liegt das Maximum bei 247 nm ($\log \epsilon = 4,20$). Vergleichsweise sei erwähnt, dass 2,4,4,5-Tetramethyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dien ein $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ bei 248 nm ($\log \epsilon = 3,63$) aufweist [11]. Das IR.-Spektrum zeigt folgende charakteristische Banden: 3310 und 2120 cm^{-1} (Propargyl), 876 cm^{-1} (*exo*-Methylen). Im NMR.-Spektrum erscheinen die Vinlyprotonen des Cyclohexadienringes bei 6,60 ppm als breites Singulett, während die Protonen der *exo*-Methylengruppe ein tripllettartiges

Schema 10



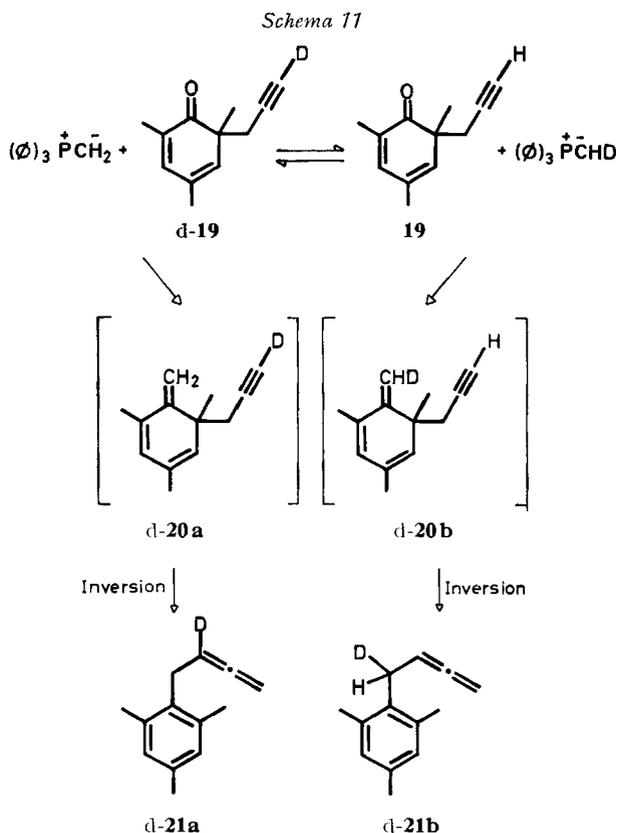
Multipllett bei 4,96 ppm geben. Von den Signalen der Propargylgruppe ist nur das Dublett bei 2,13 ppm ($J_{2',4'} = 2,5$ Hz) sichtbar; das Signal des endständigen Acety-

¹⁰) Die Kopplungsverhältnisse wurden durch Doppelresonanzexperimente sichergestellt.

lenprotons wird vom Singulett der beiden Methylgruppen (an C(2) und C(6)) bei 1,87 ppm überdeckt. Die Methylgruppe an C(4) absorbiert als Singulett bei 1,16 ppm.

45 min. Erhitzen von **23** in ca. 2proz. Tetrachlorkohlenstofflösung auf 76° lieferte, neben 4,8% **21** und drei nicht identifizierten Nebenprodukten (Gesamtanteil: 12%), 83,2% einer Substanz, die sich nach Reinigung als identisch mit dem aus der Umlagerung von **6** hervorgegangenen Acetylderivat **14** erwies (Schema 10).

Um die Inversion der Propargylgruppe bei der Umlagerung von **20** in **21** sicherzustellen¹¹⁾, wurde für die Wittig-Reaktion das am Ende der Propargylgruppe spezifisch mit Deuterium markierte *o*-Dienon d-**19** [9] eingesetzt. Bei sauberem Verlauf der Umlagerung von d-**20** müsste im Produkt d-**21** das Deuterium an C(3) lokalisiert sein und die Stellung 1 dürfte kein Deuterium enthalten. Diese Voraussage wurde, nicht ganz unerwartet, nur teilweise erfüllt (siehe Schema 11). Zwar wurde an C(1) kein Deuterium gefunden; markiert war aber nicht nur die Stellung 3 (mit 0,46 D), sondern auch die Stellung 4 (mit 0,52 D) (NMR.-Analyse)¹²⁾. Diese D-Verteilung ist



¹¹⁾ Im Prinzip wäre eine basenkatalysierte Isomerisierung von **14** in **21** unter den Reaktionsbedingungen denkbar. Durch einen Kontrollversuch konnte dieser Entstehungsweg für **21** ausgeschlossen werden: **14** wurde unter den Bedingungen der Wittig-Reaktion nicht verändert.

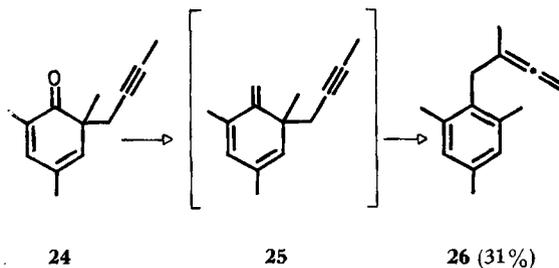
¹²⁾ Auf Grund des Massenspektrums liegen d₀-, d₁- und d₂-**21**-Molekeln im Verhältnis ca. 1 : 2:1 vor.

offensichtlich auf einen basenkatalysierten D-H-Austausch zwischen dem sauren Acetylen-D in d-**19** und den Methylenprotonen des Ylids zurückzuführen. Dieser Austausch muss in der Geschwindigkeit vergleichbar mit der *Wittig*-Reaktion sein¹³⁾. Bekannt ist, dass bei der Umsetzung von (2,2,5,5-d₄)-Cyclopentanon mit Triphenylmethylphosphoniumbromid und Natriumhydrid als Base in bis-2-Äthoxyäthyläther-Lösung ein Methylencyclopentan resultiert, in dem 20% des ursprünglichen Deuteriumgehaltes sich in der exocyclischen Methylengruppe befindet [12]. Auch in diesem Fall ist die Austauschgeschwindigkeit der sauren Deuteronen im Edukt mit den Methylenprotonen des Ylids vergleichbar mit der Geschwindigkeit der eigentlichen *Wittig*-Reaktion.

Das Experiment mit d-**19** zeigt aber eindeutig, dass bei der Umwandlung von **19** via **20** in **21** der Propargylrest unter Inversion des Kohlenstoffskelettes wandert.

Ähnlich wie die Dienone **19** und **22** verhielten sich die Butinyldienone **24** und **27** bei der Umsetzung mit Triphenylphosphoniummethylid (Schemata 12 und 13). Aus dem *o*-Dienon **24** erhielt man analog zur Reaktion **19** → **21**, wenn auch in schlechterer Ausbeute (GC: 31%) und weniger einheitlich (Nebenprodukte: 4%), *3-Methyl-4-(2',4',6'-trimethylphenyl)-buta-1,2-dien* (**26**). Wiederum konnte das *o*-Semibenzol **25** nicht gefasst werden (Schema 12). **26** musste durch präparative Gas-Chromatographie gereinigt werden; seine Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten (vgl. exp. Teil). Auch bei der Überführung von **24** in **26** via das *o*-Semibenzol **25** wandert somit der Propargylrest unter Inversion und *nicht* unter Erhalt des Kohlenstoffskelettes mit nachfolgender prototroper Isomerisierung. Das isomere *5-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-pent-2-in* (**16**) wurde nicht gebildet (GC.: < 0.2%).

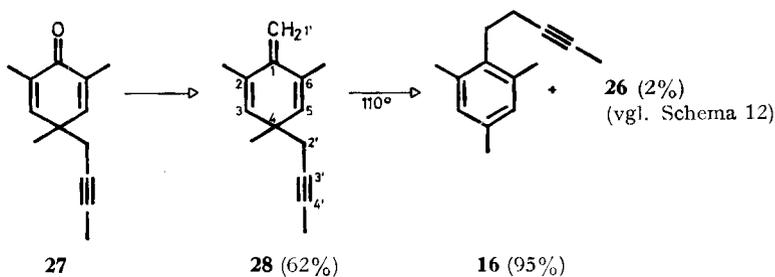
Schema 12



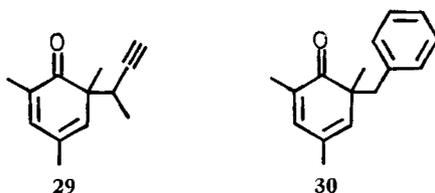
Beim Umsatz des Triphenylphosphoniummethylids mit dem *p*-Dienon **27** liess sich – wie mit dem *p*-Dienon **22** – das entsprechende *p*-Semibenzol **28** isolieren (Ausbeute 62%). Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung sind denjenigen von **23** sehr ähnlich (vgl. exp. Teil). Beim Erwärmen von **28** in Tetrachlorkohlenstoff (6proz. Lösung, Bombenrohr) auf 110° während 4 Std. entstand hauptsächlich das aus der thermischen Isomerisierung von **7** bereits bekannte **16** (95%), neben 2% **26** und 3% zweier nicht identifizierter Verbindungen (Schema 13).

¹³⁾ Wäre der Austausch viel rascher, so müssten aus statistischen Gründen im Produkt d-**21** ein Drittel des Deuteriums an C(3) und zwei Drittel an C(4) lokalisiert sein.

Schema 13



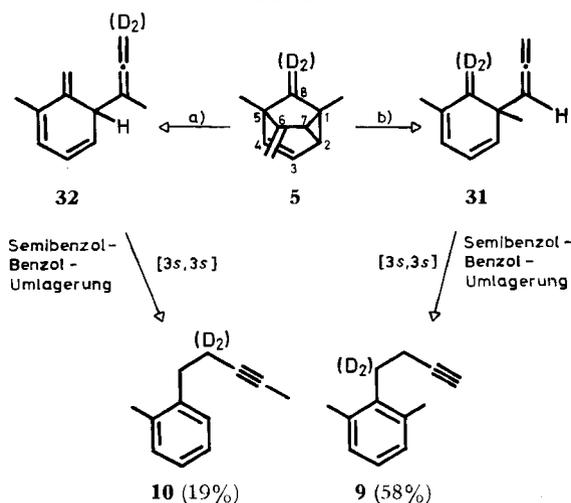
o-Dienone wie **29** [9] und **30** [13], in denen die Carbonylgruppe sterisch stärker abgeschirmt ist als in **19** und **24**, liessen sich unter den angeführten Bedingungen nicht mit Triphenylphosphoniummethylid umsetzen. **29** reagiert hingegen mit Methylolithium (cf. [14]). Beim Behandeln



des rohen Reaktionsproduktes mit basischem Aluminiumoxid in siedendem Benzol resultierte ein Gemisch, das als eine Hauptkomponente *5*-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-*penta*-2,3-dien (IR., NMR.-spektroskopische Evidenz) enthält. In ähnlicher Weise reagiert das *o*-Dienon **19** mit Methylolithium, gefolgt von Wasserabspaltung mit Aluminiumoxid unter Bildung von **21** als Hauptprodukt.

3. Diskussion. – Zur Rationalisierung der thermischen Umwandlungen von Dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-enen in Butinylbenzole ($5 \rightarrow 9 + 10$; $6 \rightarrow 14 + 15$; $7 \rightarrow 16$) kann der im Schema 14 für die Verbindung **5** wiedergegebene Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden:

Schema 14

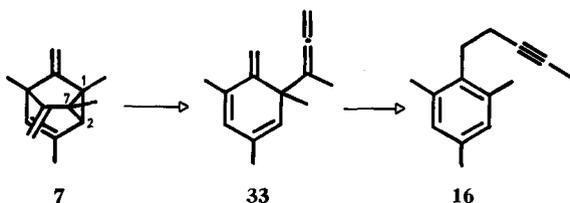


Die tricyclische Verbindung **5** kann zwei alternative retro-*Diels-Alder*-Reaktionen (Cycloreversionen) a) oder b) eingehen¹⁴). Die so entstehenden *o*-Semibenzole, nämlich *6-Allenyl-2,6-dimethyl-1-methylen-cyclohexa-2,4-dien* (**31**) und das isomere Methylallenyl-Derivat **32** erleiden nun eine rasche, irreversible aromatische [17] [3s, 3s]-*Cope*-Umlagerung zu den Butinylbenzolen **9** bzw. **10**. Bei den Umwandlungen **31** → **9** bzw. **32** → **10** handelt es sich somit um pericyclische *o*-Semibenzol → Benzol-Umlagerungen. Geschwindigkeitsbestimmend für die Umwandlung **5** → **9** + **10** ist die Ringöffnung des tricyclischen Kohlenwasserstoffes zu den Semibenzolen **31** bzw. **32**. Die Ringöffnung ist regioselektiv, indem **31** mit Methyl- und Allenylgruppe in Stellung 6 im Verhältnis 3:1 gegenüber dem Isomeren **32** gebildet wird. Eine stichhaltige Erklärung für diese Regioselektivität können wir zur Zeit nicht geben. Sie wird auch bei der Umwandlung der Verbindung **6** beobachtet.

Anders wird das Tricyclen-Gemisch **8a** und **8b** mit der Äthyliden- statt Methylene-Gruppe in Stellung 8, geöffnet (Schema 20, Seite 697). Bevorzugt ist jetzt die Bildung desjenigen Methylene-cyclohexadiens, das in Stellung 6 monosubstituiert ist, nämlich **51**. Das Isomere **52** enthält eine Äthylidengruppe, deren Methylrest entweder mit der Methylgruppe an C(2) oder mit den Substituenten an C(6) interferiert. In diesem Fall scheint das Verhältnis **51**:**52** durch ihren Energieunterschied bestimmt zu sein.

Beim Tricyclus **7** sind die beiden Cycloreversionswege entartet, so dass nur ein einziges Semibenzol-Zwischenprodukt **33** resultiert (Schema 15). Gerade bei **7** hätte

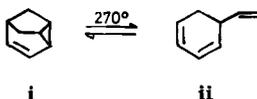
Schema 15



man einen besonders glatten Reaktionsverlauf erwartet. Das Hauptprodukt **16** (ca. 30%) wird aber hier von einer grösseren Zahl Nebenprodukten begleitet. Es scheint möglich, dass wegen der sterischen Überladung in **7** nicht nur die zur Cycloreversion führende Öffnung der C(1),C(2)- bzw. C(2),C(7)-Bindung stattfindet, sondern auch eine radikalische Spaltung der C(1),C(7)-Bindung. Von dem so gebildeten Diradikal könnten sich die Nebenprodukte ableiten.

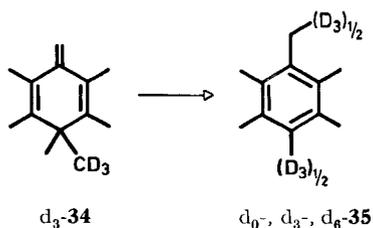
Die Umwandlung **31** → **9** bzw. **32** → **10** haben wir als konzertierte [3s,3s]-Umlagerung formuliert. Für alle bisher untersuchten thermischen Semibenzol-Benzol-Umlagerungen wurde hingegen ein Radikal-Kettenmechanismus nachgewiesen. Dies

¹⁴) Als Beispiele für intramolekulare Cycloreversionen in tricyclischen Systemen können u.a. die Umwandlung von **2** in **4** (Schema 1) und die reversible Umwandlung **i** ⇌ **ii** [15] (vgl. auch [16]) angeführt werden.



wurde zuerst für die Di- und Trihalogen-methyl-*p*-semibenzole gezeigt [18]. Für uns von besonderem Interesse ist die von *Hart & DeVrieze* [19] studierte Umlagerung des 2,3,4,5,6-Pentamethyl-4-methyl- d_3 -1-methylen-cyclohexa-2,5-diens (d_3 -**34**), das beim Erhitzen auf 165° ein Gemisch von Äthylpentamethylbenzol- d_0 -, d_3 - und $-d_6$ (**35**) liefert (Schema 16). Wäre das Äthylpentamethylbenzol durch sigmatropische [1s,5s]-

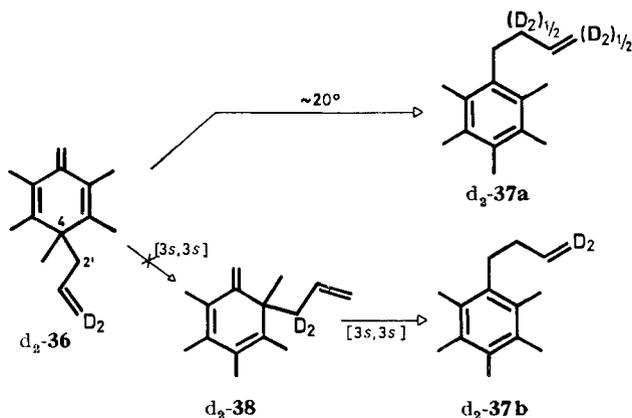
Schema 16



CH_3 - bzw. $-CD_3$ -Wanderung entstanden, hätte sich nur d_3 -**35** bilden dürfen. Allerdings sind aus sterischen Gründen in solch transoiden Pentadienylsystemen [1s,5s]-Wanderungen sehr unwahrscheinlich. Die Semibenzol-Benzol-Umlagerung von **33** erfolgt somit nach einem Freien-Radikal-Kettenmechanismus.

Dasselbe trifft – wie *Miller & Lai* [14] gezeigt haben – für die Umlagerung von 4-Allyl-2,3,4,5,6-pentamethyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**36**) in 4-(Pentamethylphenyl)-but-1-en (**37**) zu, wie vor allem Experimente mit d_2 -**36** zeigen (Schema 17). Ausgehend von d_2 -**36** würde eine zweimalige [3s, 3s]-Umlagerung *via* das Semi-

Schema 17

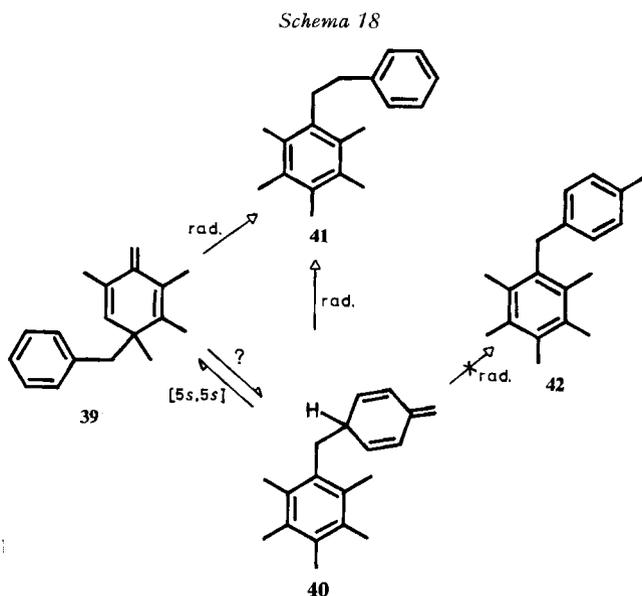


benzol d_2 -**38** zu einem (1,1- d_2)-4-(Pentamethylphenyl)-but-1-en (d_2 -**37b**) führen. Die radikalische Spaltung der C(2'), C(4)-Bindung muss aber rascher sein als eine allfällige [3s,3s]-Umlagerung, weil ausschliesslich d_2 -**37a**, das Produkt der Intervention freier Allylradikale, gefunden wurde. Ähnliche Resultate zeitigte die Untersuchung des deuterierten 4-Allyl-2,6-di-*t*-butyl-4-methyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-diens; die Umlagerung erfordert hier eine Temperatur von 160° [14].

Radikalisch verläuft nach [14] auch die schon bei Raumtemperatur und darunter ablaufende Umwandlung von 4-Benzyl-2,3,4,5,6-pentamethyl-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**39**) in 2-Pentamethylphenyl-1-phenyl-äthan (**41**) (Schema 18).

Es ist allerdings unserer Ansicht nach nicht ganz ausgeschlossen, dass diese radikalische Reaktion von einer reversiblen pseudo-entarteten (Semibenzol + Benzol) \rightarrow (Benzol + Semibenzol)-Umlagerung $39 \rightleftharpoons 40 \rightarrow 41$ begleitet wird¹⁵). Eine radikalische Umwandlung von **40** in **42** würde schon wegen der gegenüber der C,C-Bindung grösseren C,H-Bindungsenergie eine höhere Aktivierungsenergie erfordern als die Umwandlung von **40** in **41** (cf. auch die reversible Dimerisierung von Triphenylmethylradikalen in 4-Triphenylmethyl-1-benzhydryliden-cyclohexa-2,5-dien [21]. Letzteres geht nicht in 1-Diphenylmethyl-4-triphenylmethyl-benzol über). Das Nichtauffinden von **42** stellt deshalb kein Argument gegen das Vorliegen einer reversiblen Umlagerung $39 \rightleftharpoons 40$ dar.

Diese kurze Übersicht zeigt, dass nicht-radikalische neutrale Semibenzol-Benzol-Umlagerungen bisher nicht nachgewiesen werden konnten. Dass es sich bei den von uns beobachteten thermischen Umlagerungen von 6-Allenyl-*o*-semibenzolen in Butylnylbenzole (z. B. **31** \rightarrow **9**, **32** \rightarrow **10**; Schema 14) und bei den 6-Propargyl-*o*-semibenzol

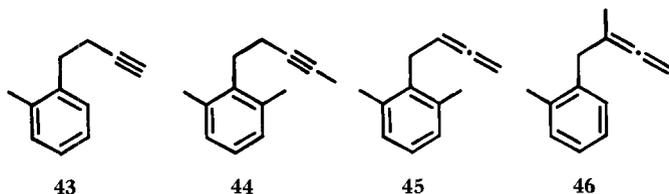


\rightarrow Butadienylbenzol-Umlagerungen (z. B. **20** \rightarrow **21**; Schema 9) um konzertierte pericyclische *o*-Semibenzol-Benzol-Umlagerungen handelt, folgt aus den nachstehend zusammengefassten Befunden:

1). Bei der Pyrolyse des Tricyclus **5** treten nur die Verbindungen **9** und **10** (vgl. Schema 14), und nicht 4-(2'-Methylphenyl)-but-1-in (**43**) oder 5-(2',6'-Dimethylphenyl)-pent-2-in (**44**) auf, die man als Kreuzprodukte eines radikalischen Reaktionsverlaufes erwarten müsste. Ebenso fehlen im Reaktionsgemisch Produkte mit 1,2-

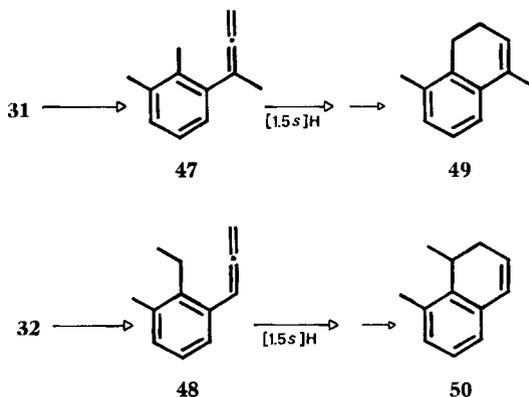
¹⁵) Bezüglich [5s, 5s]-Umlagerungen von Quinol-acetalen, die isoelektronisch sind mit **39** bzw. **40**, vgl. [20].

Butadienyl-Seitenkette, nämlich **45** bzw. **46**¹⁶⁾. Damit ist die intramolekulare Natur der Umlagerung gesichert.



2). In den Semibenzol-Zwischenprodukten (im Falle von **5** sind es **31** und **32**; vgl. Schema 14) wandert ausschliesslich die Allenylgruppe. Eine radikalische Wanderung (konzertierte sind «symmetrieverboten») von CH_3 in **31** zu **47** bzw. von H in **32** zu **48** tritt nicht auf (siehe Schema 19). Die Umlagerungsprodukte **47** und **48** würden bei den angewandten Temperaturen unter [1,5s]-H-Verschiebung, gefolgt von Elektrocyclisierung, in die Dihydronaphthaline **49** bzw. **50** übergehen [22]; diese sind bei 250° stabil [23]. Im Pyrolysat von **5** liessen sich aber weder **49** noch **50** nachweisen.

Schema 19

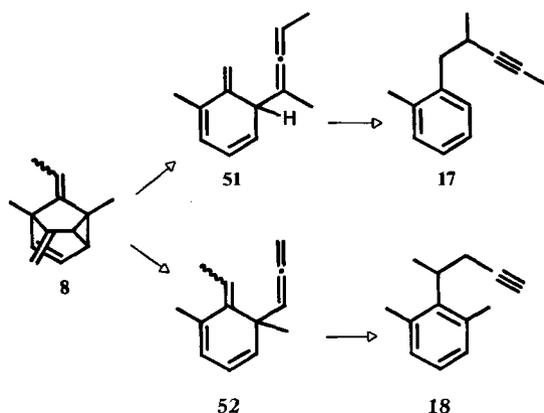


3). Die saubere Skelett-Inversion der Allenylgruppe bei der Umlagerung der postulierten Semibenzole **31** und **32** ergibt sich aus den Experimenten mit d_2 -**5**, deren Resultate in Schema 14 zusammengefasst sind. Dieser Befund wird bestätigt durch die Umlagerungsreaktionen von **8**, die im nachstehenden Schema 20 dargestellt sind. Die Konstitution der Produkte **17** und **18** steht nur mit einer [3s, 3s]-Umlagerung der Semibenzol-Zwischenprodukte **51** und **52** im Einklang.

Die für die Erklärung des Umlagerungsverlaufes der tricyclischen Kohlenwasserstoffe **5–8** obligatorischen 6-Allenyl-*o*-semibenzol-Zwischenprodukte liessen sich erwartungsgemäss nicht isolieren oder direkt nachweisen, da ihre Bildung bei zu hohen

¹⁶⁾ 4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-buta-1,2-dien (**21**) gab nach 10stdg. Erhitzen in Decanlösung auf 250° neben 72% unverändertem Ausgangsmaterial nur 3% zweier flüchtiger, bisher nicht identifizierter Verbindungen. Das Propargylderivat **14** stellte keine dieser Verbindungen dar und liess sich nicht nachweisen (GC.-Analyse).

Schema 20



Temperaturen (245–260°) erfolgte. Auf der anderen Seite erschien es aussichtslos, diese 6-Allenyl-*o*-semibenzole auf anderem Wege herzustellen. Deshalb haben wir uns für die Synthese der äquivalenten Propargyl-methylen-cyclohexadiene (Propargyl-semibenzole) entschlossen. Falls diese Stoffe Umlagerungen eingehen, bei denen der Propargylrest nach dem [3s,3s]-Modus verschoben wird, müssen Produkte mit Allenyl-Partialstruktur resultieren. Wie in Kapitel 2 ausgeführt, haben wir die Propargyl-methylen-cyclohexadiene durch Umsetzung der Propargyl-cyclohexadienone mit Triphenylphosphoniummethylenid gewonnen. Die beim Umsatz der *o*-Dienone **19** und **24** primär resultierenden 6-Propargyl-*o*-semibenzole **20** bzw. **25** lagern sich aber schon bei Temperaturen unter 25° zu den 4-Trimethylphenyl-buta-1,2-dienen **21** bzw. **26** um und konnten deshalb wiederum nicht gefasst werden. Aus der Edukt-Produkt-Korrelation ergibt sich aber zwingend ihr intermediäres Auftreten und die [3s,3s]-Natur ihrer Umlagerung.

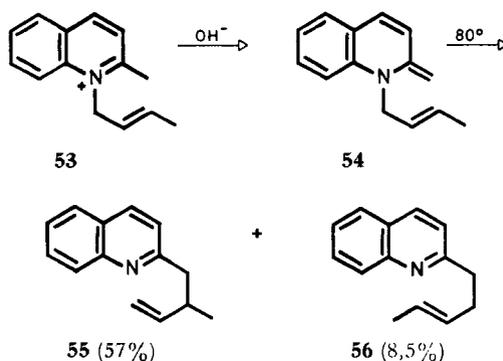
Die propargylierten *p*-Dienone **22** und **27** lieferten unter gleichen Bedingungen mit dem Wittig-Reagens die 4-Propargyl-*p*-semibenzole **23** und **28**, die bei Raumtemperatur weitgehend stabil sind. Beim Erwärmen auf 70–110° erleiden auch diese Stoffe eine Umlagerung (siehe Schemata 10 und 13), wobei im Produktgemisch die formalen 2 × [3s,3s]-Produkte, nämlich die Propargylverbindungen **14** und **16**, zwar sehr stark überwiegen, aber doch von kleinen Mengen der Allenylverbindungen **21** und **26** begleitet werden. Dieser Befund lässt an der konzertierten Natur der Umlagerung Zweifel aufkommen, zumal 6-Propargyl- und 6-Allenyl-1-methylen-cyclohexa-2,4-diene sich ausschliesslich nach dem [3s,3s]-Modus umlagern. Nun haben Miller & Lai [14] gezeigt, dass das 4-Allyl-2,3,4,5,6-pentamethyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**36**) sich schon bei 20° nach einem radikalischen Mechanismus in 4-Pentamethylphenyl-but-1-en (**37**) umlagert (Schema 17). Nach unseren Erfahrungen gehen 4-Allyl-*p*-dienone die thermische [3s,3s]-Umlagerung um mindestens eine Zehnerpotenz rascher ein als 4-Propargyl-*p*-dienone, d. h. die Allylgruppe wandert [3s,3s]-artig leichter als die Propargylgruppe. Da das Allylderivat **36** keine [3s,3s]-Umlagerung zum 6-Allyl-2,3,4,5,6-pentamethyl-1-methylen-cyclohexa-2,4-dien (**38**) eingeht, ist diese Reaktion für die Propargylderivate **23** und **28** erst recht unwahr-

scheinlich. Für die Umlagerung dieser Verbindungen ist deshalb ein ähnlicher radikalischer Mechanismus anzunehmen, wie er für die Umwandlung von **36** in **37** vorgeschlagen worden ist [14].

Die bisherigen Befunde haben ergeben, dass Semibenzole sich nur dann konzentriert in Benzole umlagern, wenn ein [3s,3s]-Schritt *direkt* zum aromatischen Endprodukt führt. Erfüllt ist dies nur in *o*-Semibenzolen mit 6-ständigem Allenyl- oder Propargyl-Rest, und sehr wahrscheinlich, aber noch nicht nachgewiesen, mit 6-ständiger Allylgruppe¹⁷⁾. Die Aktivierungsenergie der [3s,3s]-Umlagerung bei der Umwandlung der erwähnten *o*-Semibenzole in die korrespondierenden Benzolderivate ist somit geringer als die für eine radikalische Spaltung der Semibenzole. Dies ist nicht mehr der Fall für 1-Methylen-cyclohexa-2,5-dien (*p*-Semibenzol) \rightleftharpoons 1-Methylen-cyclohexa-2,4-dien (*o*-Semibenzol)-Umwandlungen. Anders verhalten sich die 6-Allyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one (*o*-Dienone) und die 4-Allyl-cyclohexa-2,5-dien-1-one (*p*-Dienone) und, soweit untersucht, auch die Allenyl- und Propargyl-Analoga, die thermisch keine Radikalreaktionen, sondern [3s,3s]-Umlagerungen eingehen. Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Dienone gegenüber den Semibenzolen ist sicherlich die wesentlich grössere thermodynamische Stabilität der ersteren.

Mit der konzentrierten *o*-Semibenzol \rightarrow Benzol Umlagerung vermutlich verwandt ist die thermische Umwandlung von **54** (in benzolischer Lösung aus **53** erzeugt) in das Chinolin **55** (Schema 21) [24]. Dass diese Reaktion zum Teil radikalisch verläuft

Schema 21



zeigt die Anwesenheit von 8,5% **56** im Reaktionsgemisch. Die nicht aromatische Variante der Amino-Claisen-Umlagerung benötigt Temperaturen im Bereich von 200°.

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. v. Philipsborn* für Hilfe und Ratschläge bei NMR.-spektroskopischen Problemen, Herrn Prof. *K. Grob* für die Beratung bei der Gas-Chromatographie, und der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. – Den Herren *P. Übelhart* und *B. Arnet* danken wir für experimentelle Mithilfe.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den *Schweizerischen Nationalfonds* und durch die *Dr. Helmut Legerlotz-Stiftung* unterstützt.

¹⁷⁾ Entsprechende Versuche sind im Gange.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – *Smp.* mit dem Schmelzpunktapparat *Mettler* FP-2. *UV-Spektren* in Alkohol, Angaben in nm ($\log \epsilon$). *IR-Spektren* in CCl_4 oder als Film; Angaben in cm^{-1} . *NMR-Spektren* in CCl_4 bei 100 MHz; chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett, *se* = Sextett und *m* = Multiplett. *Massenspektren* (*MS.*) an einem *CEC*-Gerät Typ 21-110B bei 70 eV; Angaben der Pike in *m/e* (%).

Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 25–40°/12 Torr. *Destillation* kleiner Substanzmengen im Kugelrohr (Luftbad). *Analytische Dünnschichtchromatogramme* (*DC.*) an Kieselgel *Merck* HF₂₅₄ mit Pentan, Pentan/Äther oder Benzol. Sprühreagenzien: 1proz. soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung und 10proz. alkoholische Phosphormolybdänsäurelösung. *Präparative Dünnschichtchromatogramme* (*präp. DC.*) an *Merck* PSC-Fertigplatten, Kieselgel F₂₅₄. *Säulenchromatographie* an Kieselgel *Merck* 0,05–0,2 mm. Mit Silbernitrat imprägniertes Kieselgel wurde hergestellt durch Verrühren von Kieselgel *Merck* 0,05–0,2 mm mit 5proz. wässriger Silbernitratlösung, Abdampfen des Wassers und anschließende Trocknung bei 140°/12 Torr.

Analytische Gas-Chromatogramme (*GC.*) an einem *C. Erba*-Gerät GI (FID) mit Glaskapillarkolonnen nach *Grob* [25], beladen mit XE 60/F sowie PZ 101 (22 m × 0,35 mm bzw. 45 m × 0,37 mm); Trägergas Wasserstoff. Quantitative Auswertung mit elektronischem Integrator (*Infotronics* CRS-101). Die angegebenen Werte stellen Mittel aus drei bis fünf Chromatogrammen dar; besondere Eichkurven wurden nicht erstellt. *Präparative Gas-Chromatographie* (*präp. GC.*) an einem *C. Erba*-Gerät an einer mit 15proz. XE 60 auf Chromosorb W (60–80 mesh) gefüllten Glassäule (2 m × 1 cm).

1. Synthese der Dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-ene 5,6,7,8, d₃-5. – 1.1. *1,5-Dimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (**5**). In einen Dreihals-Sulfierkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr, den man vor Reaktionsbeginn während 30 Min. mit getrocknetem Argon spülte, wurden 2,80 g (7,8 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid eingewogen und 20 ml Äther (frisch über basisches Alox filtriert) dazugegeben. Dann tropfte man unter Rühren 2,5 ml Butyllithium (20–25proz. Lösung in Hexan) hinzu. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 30 Min. gerührt und schliesslich eine Lösung von 0,96 g (6 mmol) 1,5-Dimethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on (**2**; R¹ = R² = H) [1] [2] in 30 ml Äther während 10 Min. unter Rühren und Durchleiten von Argon zugetropft. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemperatur konnte im DC. kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Die Reaktionslösung wurde über ca. 15 g Kieselgel filtriert, mit Äther nachgewaschen und eingedampft. Nach Chromatographie an 50 g Kieselgel mit Benzol/Hexan 1:2 und Destillation bei 90–95°/12 Torr erhielt man 530 mg (55%) **5** als farbloses Öl. UV.: λ_{max} 226 (3,82). IR. (Film): 1669, 1649 und 1612 (C=C), 866 (>C=C< $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$). NMR.: s. Tab. MS.: 158 (M⁺, 60), 143 (67), 128 (31), 119 (100), 105 (59), 91 (15), 77 (19), 51 (14), 39 (20).

C₁₂H₁₄ (158,23) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 90,84 H 9,14%

1.2. *1,3,5-Trimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (**6**). Wie unter 1.1. beschrieben, wurde 1,3,5-Trimethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on (**2**; R¹ = CH₃, R² = H) [2] mit Triphenylphosphoniummethylid umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Destillation (45–50°/10⁻² Torr) erhielt man **6** in 57proz. Ausbeute als farbloses Öl. IR. (Film): 1670 und 1650 (C=C), 869 (>C=C< $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$). NMR.: s. Tab. MS.: 172 (M⁺, 57), 157 (100), 142 (57), 133 (90), 119 (96), 91 (29), 77 (23), 39 (33).

C₁₃H₁₆ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,42 H 9,31%

1.3. *1,3,5,7-Tetramethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (**7**). Diese Verbindung wurde ausgehend von 1,3,5,7-Tetramethyl-6-methylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en-8-on [2] ebenfalls nach dem unter 1.1. angegebenen Verfahren hergestellt. Ausbeute nach Destillation bei 90–95°/12 Torr: 51% (farbloses Öl). IR. (Film): 1668, 1648 (C=C), 863 (>C=C< $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$). NMR.: s. Tab. MS.: 186 (M⁺, 62), 171 (100), 156 (33), 133 (41), 91 (11), 77 (10).

C₁₄H₁₈ (186,28) Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 90,39 H 9,93%

1.4. *1,5,8'-Trimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (**8a** und **8b**). Das benötigte Wittig-Reagens wurde durch Umsatz von Butyllithium und Äthyltriphenylphosphoniumbromid in den unter 1.1. beschriebenen molaren Verhältnissen hergestellt. Anschliessende Reaktion des Ylids mit dem Keton **2** ($R^1 = R^2 = H$) [2] und Aufarbeitung analog 1.1. lieferte nach Destillation bei 45–50°/10⁻² Torr in 49proz. Ausbeute ein Gemisch der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe **8a** und **8b** im Verhältnis 1:2,3 (NMR.). **8a** und **8b** konnten bisher nicht getrennt werden. Die angegebenen spektroskopischen Daten stammen vom Gemisch: IR. (CCl₄): 1654, 1615 (C=C), 870 ($\text{>C=C}\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$). NMR.: s. Tab. MS.: 172 (M^+ , 35), 157 (41), 142 (13), 133 (12), 105 (100), 77 (14).

$C_{13}H_{16}$ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,74 H 9,55%

1.5. (*8',8'-d₂*)-*1,5-Dimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (*d₂*-**5**). Nach dem gleichen Verfahren wie für die undeutierete Verbindung (siehe 1.1.) wurde *d₂*-**5** hergestellt, wobei man Methyl-*d₃*-triphenylphosphoniumbromid [5] für die Ylidbildung verwendete. NMR.-spektroskopisch bestimmter Deuteriumgehalt: 1,71 D/Molekel. MS.: $M^+ = 160$, Basispek 121; 1,70 D/Molekel. Verbrennungsanalyse: 1,58 D/Molekel.

2. Thermische Umlagerungen der Dimethylen-tricyclene **5**, **6**, **7**, **8** und *d₂*-**5**. –

2.1. *Umlagerung von 1,5-Dimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (**5**). 520 mg **5** in 20 ml Decan wurden in einem entgasten Bombenrohr 9 Std. auf 250° erhitzt. Hierbei entstanden zwei neue Produkte (**9** und **10**) im Verhältnis 3:1 (GC.). Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch über 50 g Kieselgel filtriert und mit Hexan nachgewaschen, um die Hauptmenge des Decans abzutrennen. Hierauf wurden die Produkte mit Essigester aus der Säule gewaschen, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand nochmals an 40 g Kieselgel mit Hexan chromatographiert. Neben Mischfraktionen (20 mg) erhielt man nach Destillation der ersten Fraktion (45–50°/10⁻² Torr) 240 mg (48%) *4-(2',6'-Dimethylphenyl)-but-1-in* (**9**) als farbloses Öl, das bei längerem Stehenlassen in der Kälte erstarrte. Umkristallisation aus Pentan ergab Prismen vom Smp. 32–33°. IR. (Film): 3282 (C≡C–H), 2115 (C≡C), 1589 (aromat. C=C), 767 (3 benachbarte aromat. C–H). NMR.: 6,85 (s; 3 aromat. H), 2,95–2,65 (*t*-artiges *m*; 2H and C(4)), 2,40–2,05 (*m*, teilweise überdeckt vom *s* der aromat. CH₃; H an C(3)), 2,28 (s; 2 aromat. CH₃), 1,78 (*t*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(1)). MS.: 158 (M^+ , 14), 143 (6), 119 (100), 91 (15), 77 (10).

$C_{12}H_{14}$ (158,23) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 91,10 H 8,99%

Hydrierung von 100 mg **9** mit 100 mg 5proz. Pd/Kohle in 20 ml Hexan ergab in quantitativer Ausbeute *1-(2',6'-Dimethylphenyl)-butan* (**11**), welches nach Destillation bei 85–95°/13 Torr als farbloses Öl erhalten wurde. Es erwies sich als identisch mit dem auf unabhängigem Wege synthetisierten Kohlenwasserstoff (IR., NMR., MS., GC.; siehe 6.3.).

Destillation der zweiten Fraktion ergab als weiteres Umlagerungsprodukt von **5** 82 mg (17%) *5-(2'-Methylphenyl)-pent-2-in* (**10**) als farbloses Öl. IR. (Film): 1607 (aromat. C=C), 745 (4 benachbarte aromat. C–H). NMR.: 7,00 (s; 4 aromat. H), 2,85–2,65 (*m*; 2H an C(5)), 2,45–2,15 (*m*, teilweise überdeckt vom *s* des aromat. CH₃; 2H an C(4)), 2,28 (s; aromat. CH₃), 1,71 (*t*, $J_{1,4} = 2,5$ Hz; 3H an C(1)). MS.: 158 (M^+ , 22), 143 (14), 105 (100), 79 (7), 77 (11).

$C_{12}H_{14}$ (158,23) Ber. C 91,08 H 8,92% Gef. C 91,04 H 9,00%

Bei einem analytisch ausgeführten Umlagerungsversuch mit Tetradecan als internem Standard wurden durch GC. folgende Ausbeuten ermittelt: 58% für **9** und 19% für **10**; andere flüchtige Substanzen wurden nicht gefunden (< 1%).

2.2. *Umlagerung von 1,3,5-Trimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en* (**6**). Wie unter 2.1. für **5** beschrieben, wurden 405 mg **6** in Decan während 12 Std. auf 245° erhitzt. Dabei entstanden die nachstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffe **14** und **15** im Verhältnis 2,9:1 (GC.), die nach der wie unter 2.1. erfolgten Aufarbeitung rein erhalten wurden.

4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-but-1-in (**14**) wurde nach Destillation bei 45–55°/10⁻² Torr in 45proz. Ausbeute (182 mg) als farbloses Öl erhalten. IR. (CCl₄): 3310 (C≡C–H), 2125 (C≡C), 1618 (aromat. C=C), 851 (isolierte aromat. C–H). NMR.: 6,69 (s; 2 aromat. H), 2,90–2,66 (*t*-artiges *m*; 2H an C(4)), 2,45–2,00 (*m*, teilweise überdeckt vom *s* der aromat. CH₃; 2H an C(3)), 2,23 und 2,16 (s, s; 2 und 1 aromat. CH₃), 1,77 (*t*, $J_{1,3} = 2,0$ Hz; H an C(1)). MS.: 172 (M^+ , 14), 133 (100), 91 (10).

$C_{13}H_{18}$ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,40 H 9,09%

5-(2',4'-Dimethylphenyl)-pent-2-in (15) erhielt man nach Destillation bei 50–55°/10⁻² Torr in 17proz. Ausbeute (69 mg) als Öl. IR. (Film): 1620 (aromat. C=C), 874, 810 (aromat. C—H). NMR.: 7,00–6,70 (*m*; 3 aromat. H), 2,80–2,50 (*t*-artiges *m*; 2H an C(5)), 2,45–2,10 (*m*, teilweise überdeckt vom *s* der aromat. CH₃; 2H an C(4)), 2,12 (*s*; 2 aromat. CH₃), 1,71 (*t*, $J_{1,4} = 2,0$ Hz; 3H an C(1)). MS.: 172 (*M*⁺, 17), 157 (6), 119 (100), 91 (21), 77 (13), 53 (16), 51 (11).

C₁₃H₁₆ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,73 H 9,63%

2.3. *Umlagerung von 1,3,5,7-Tetramethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (7)*. 890 mg **7** wurden analog 2.1. in Decan während 10,5 Std. auf 260° erhitzt. Durch Chromatographie an einer Säule, die im unteren Teil aus 20 g gewöhnlichem Kieselgel, im oberen Teil aus 20 g mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel bestand, liessen sich mit Hexan das Decan und ein Teil der Nebenprodukte abtrennen. Mit Hexan/Äther 50:1 wurde *5-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-pent-2-in (16)* soweit angereichert eluiert, dass es nach Destillation bei 60–65°/10⁻² Torr auskristallisierte. Aus Äthanol erhielt man 250 mg (28%) farblose Kristalle vom Smp. 47,5–48,5°. IR. (CCl₄): 1615 (aromat. C=C), 850 (isolierte aromat. C—H). NMR.: 6,66 (*s*; 2 aromat. H), 2,85–2,60 (*t*-artiges *m*; 2H an C(5)), 2,30–1,95 (*m*, teilweise überdeckt von den beiden *s* der aromat. CH₃; 2H an C(4)), 2,26 (*s*; aromat. CH₃ an C(2') und C(6')), 2,18 (*s*; aromat. CH₃ an C(4')), 1,73 (*t*, $J_{1,4} = 2,0$ Hz; 3H an C(1)). MS.: 186 (*M*⁺, 21), 133 (100), 91 (8), 77 (5), 53 (7).

C₁₄H₁₈ (186,28) Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 90,54 H 9,68%

Bei einem analytischen Ansatz wurde gas-chromatographisch (mit Hexadecan als Standard) folgende Zusammensetzung des Produktgemisches gefunden: 35% **7** und fünf Nebenprodukte mit Anteilen von 3–8%. Die Struktur der Nebenprodukte wurde nicht aufgeklärt.

2.4. *Umlagerung von 1,5,8'-Trimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (8a/8b)*. 780 mg eines 1:2,3-Gemisches von **8a** und **8b** wurden in 10 ml Decan gelöst und im Bombenrohr während 3,5 Std. auf 260° erhitzt, wobei zwei neue Produkte (**17** und **18**) im Verhältnis 9,3:1 (GC.) gebildet wurden. Aufarbeitung und Chromatographie nach 2.1. ergab als erste Fraktion den reinen Kohlenwasserstoff **17** neben 200 mg einer Mischfraktion von **17** und **18**. Destillation der ersten Fraktion bei 95–100°/12 Torr lieferte 255 mg (33%) *4-Methyl-5-(2'-methylphenyl)-pent-2-in (17)* als farbloses Öl. IR. (Film): 1605 (aromat. C=C), 740 (4 benachbarte aromat. C—H). NMR.: 7,00 (*s*; 4 aromat. H) 3,00–2,35 (*m*; 1H an C(4) und 2H an C(5)), 2,28 (*s*; aromat. CH₃), 1,70 (*d*, $J_{1,4} = 2,0$ Hz; 3H an C(1)), 1,11 (*d*, $J_{4,CH_3} = 6,0$ Hz; CH₃ an C(4)). MS.: 172 (*M*⁺, 15), 157 (20), 105 (100), 77 (12).

C₁₃H₁₆ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,35 H 9,45%

Die 200 mg Mischfraktionen aus **17** und **18** wurden an 10 g mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel mit Hexan/Äther 5:1 chromatographiert, wobei weitere 132 mg (17%) gas-chromatographisch reines **17** eluiert wurden. Die im oberen Teil der Säule haftende Acetylenverbindung **18** wurde durch folgendes Verfahren rein erhalten: Das Kieselgel aus der Säule wurde mit 30 ml 30proz. Salzsäure und mit ca. 30 ml Äther überschichtet. Nach kräftigem Rühren während 30 Min. wurde durch eine Fritte filtriert, mit wässriger Natronlauge neutralisiert, anschliessend die Ätherphase des Filtrates abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (90–95°/12 Torr). Man erhielt 29 mg (4%) *4-(2',6'-Dimethylphenyl)-pent-1-in (18)* als farbloses Öl. IR. (CCl₄): 3305 (C≡C—H), 2120 (C≡C), 1580 (aromat. C=C). NMR.: 6,86 (*s*; 3 aromat. H), 3,48 (*se*, $J_{3,4} = J_{4,5} = 7,0$ Hz; H an C(4)), 2,63–2,45 (*m*; 2H an C(3)), 2,36 (*s*; 2 aromat. CH₃), 1,77 (*t*, $J_{1,3} = 2,5$ Hz; H an C(1)), 1,41 (*d*, $J_{4,5} = 7,0$ Hz; 3H an C(5)). Doppelresonanzexperimente: 1,41 → 3,48 (*t*); 2,50 → 1,77 (*s*). MS.: 172 (*M*⁺, 14), 133 (100), 115 (9), 105 (9), 91 (11).

C₁₃H₁₆ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,38 H 9,21%

Gemäss GC. eines analytischen Ansatzes entstanden die Verbindungen **17** und **18** zu 65% bzw. 7% (9,3:1); andere flüchtige Verbindungen (< 1%) liessen sich nicht nachweisen.

2.5. *Umlagerung von (8',8'-d₂)-1,5-Dimethyl-6,8-dimethylen-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]oct-3-en (d₂-5)*. Umlagerung und Aufarbeitung erfolgten nach 2.1. und ergaben die beiden Verbindungen d₂-**9** und d₂-**10**.

(*4,4-d₂*)-*4-(2',6'-Dimethylphenyl)-but-1-in (d₂-9)*. Eigenschaften und Spektren entsprechen weitgehend denjenigen der undeutierten Verbindung **9** (siehe 2.1.). NMR.: Integralwert für die

Restprotonen an C(4) (2,95–2,65): 0,34H → Deuteriumgehalt 1,66 D/Molekel. Das vereinfachte Signal der beiden C(3)-Protonen (in der undeuterten Verbindung bei 2,40–2,05) wird praktisch vollständig vom *s* der arom. CH₃ überdeckt. MS.: *M*⁺ = 160, Basispik 121; 1,74 D/Molekel. Verbrennungsanalyse: 1,53 D/Molekel.

(4,4-*d*₂)-5-(2'-Methylphenyl)-pent-2-*in* (*d*₂-10). Eigenschaften und Spektren stimmen weitgehend mit denen der undeuterten Verbindung **10** (siehe 2.1.) überein. NMR.: Integralwert für die Restprotonen an C(4) (2,45–2,15): 0,38 → Deuteriumgehalt: 1,62 D/Molekel. Das Signal der C(5)-Protonen vereinfacht sich zu einem verbreiterten *s* bei 2,72 und die 3H an C(1) ergeben ein *s* bei 1,71. MS.: *M*⁺ = 160, Basispik 105; 1,71 D/Molekel. Verbrennungsanalyse: 1,57 D/Molekel.

3. Synthese der Dienone 19, 22, 24, 27 und d-19. – Die nachfolgend aufgezählten Dienone wurden alle nach [9] hergestellt: 2-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (**19**), 4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**22**), 2-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (**24**), 4-(3'-Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**27**) und 2-(3'-*d*-Propargyl)-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on (**d-19**).

4. Umsetzung der Dienone 19, 22, 24, 27 und d-19 mit Triphenylphosphoniummethyld (Wittig-Reaktion). – 4.1. Wittig-Reaktion der *o*-Dienone **19, 24, d-19.** – 4.1.1. 4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-buta-1,2-dien (**21**). 202 mg *o*-Dienon **19** wurden analog zu 1.1. mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Butyllithium in Äther umgesetzt. Nach 5 Std. Reaktionszeit bestand das Gemisch (GC.-Analyse) aus 9,6% Edukt **19**, 90,1% **21** und 0,3% eines nicht identifizierten Nebenproduktes. Der Ansatz wurde wie unter 1.1. beschrieben aufgearbeitet und die Rohprodukte auf einer Kieselgelplatte mit Pentan/Äther 10:1 aufgetrennt. (Rf-Werte: **21** > Nebenprodukt > **19**). Elution des Hauptproduktes und anschließende Destillation (40–50°/10⁻³ Torr) gab 123 mg (62%) **21** als farbloses Öl. IR. (Film): 1953 (C=C=C), 1615 (aromat. C=C), 842 (isolierte arom. C–H). NMR.: 6,68 (*s*; 2 arom. H), 5,05 (*qi*, *J*_{3,4} = *J*_{1,3} = 6,5 Hz; H an C(3)), 4,55 (5 äquidistante Linien (*t* × *d*), *J*_{1,3} = 6,5 Hz, *J*_{1,4} = 3,2 Hz; 2H an C(1)), 3,24 (5 äquidistante Linien (*t* × *d*), *J*_{3,4} = 6,5 Hz, *J*_{1,4} = 3,2 Hz; 2H an C(4)), 2,21 (*s*; 2 arom. CH₃), 2,18 (*s*; arom. CH₃). Doppelresonanzexperiment: 3,24 → 4,55 (*d*, *J*_{1,3} = 6,5 Hz); 5,05 (*t*, *J*_{1,3} = 6,5 Hz); 4,55 → 3,24 (*d*; *J*_{3,4} = 6,5 Hz). MS.: 172 (*M*⁺, 30), 157 (53), 142 (19), 133 (100), 115 (18), 91 (18), 77 (15). C₁₃H₁₆ (172,26) Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,71 H 9,42%

Eine NMR.-Analyse des rohen Produktgemisches zeigte, dass **21** schon bei der Wittig-Reaktion (bei Raumtemperatur) und nicht während der Chromatographie oder Destillation gebildet wurde.

4.1.2. 3-Methyl-4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-buta-1,2-dien (**26**). 1,13 g *o*-Dienon **24** wurden mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und Butyllithium in Äther wie unter 1.1. bei Zimmertemperatur umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Auf Grund eines Vorversuches zeigte es sich, dass die Hauptkomponente durch präp. DC. oder Säulenchromatographie nicht in reiner Form zu erhalten war. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch, das gemäss GC. aus 12% Edukt **24**, 76% **26** und 11% Nebenprodukten bestand, bei 90–125°/14 Torr destilliert und anschliessend aus den 454 mg (41%) Destillat durch präparative Gas-Chromatographie reines **26** gewonnen. IR. (Film): 1965 (C=C=C), 1615 (aromat. C=C), 845 (isolierte arom. C–H). NMR.: 6,65 (*s*; 2 arom. H), 4,34 (*se*, *J*_{1,CH₃} ≈ *J*_{1,4} ≈ 3,5 Hz; 2H an C(1)), 3,17 (*t*, *J*_{1,4} = 3,5 Hz; 2H an C(4)), 2,18 (*s*; 3 arom. CH₃), 1,65 (*t*, *J*_{1,CH₃} = 3,5 Hz; CH₃ an C(3)). Doppelresonanzexperimente: 4,35 → 3,17 (*s*), 1,65 (*s*); 3,18 → 4,34 (*q*), 1,65 (*t*, unverändert); 1,67 → 4,34 (*t*), 3,17 (*t*, unverändert). MS.: 186 (*M*⁺, 46), 171 (69), 156 (24), 133 (100), 115 (19), 91 (23), 77 (16).

C₁₄H₁₈ (186,28) Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 90,28 H 9,80%

Das NMR.-Spektrum des Rohgemisches zeigte, dass **26** bereits unter den Bedingungen der Wittig-Reaktion gebildet wurde.

4.1.3. (4-*d*)-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-buta-1,2-dien (*d*-**21**). **d-19** (0,99 D/Molekel) wurde wie die undeuterte Verbindung (4.1.1.) mit dem Wittig-Reagens umgesetzt und der Ansatz in gleicher Weise aufgearbeitet. Eigenschaften und Spektren von **d-21** entsprechen weitgehend denjenigen von undeutertem **21**. NMR.: 0,46 D an C(3) und 0,52 D an C(4) → Deuteriumgehalt: 0,98 D/Molekel. MS.: Das deutierte Reaktionsprodukt stellte ein Gemisch aus *d*₀-, *d*₁- und *d*₂-**21** im Verhältnis von 1:2:1 dar. Verbrennungsanalyse: 1,05 D/Molekel.

4.2. Wittig-Reaktion der *p*-Dienone **22** und **27**. - 4.2.1. 4-Propargyl-2,4,6-trimethyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**23**) (*p*-Propargyl-semibenzol). 480 mg **22** wurden genau wie das entsprechende *o*-Dienon **19** (siehe 4.1.1.) der Wittig-Reaktion unterworfen. Gemäss GC. enthielt das Reaktionsprodukt vor der Aufarbeitung 93,5% **23**, 5,6% Edukt **22** und 0,9% Nebenprodukte. Nach Aufarbeitung und präp. DC. mit Pentan/Äther 15:1 erhielt man als raschest wandernde Komponente 205 mg (43%) **23**, das noch 3% **14** enthielt (GC.-Evidenz). **23** liess sich nicht ohne teilweise Umlagerung (siehe 5.1.) destillieren. UV.: λ_{\max} 247 (4,25). IR. (CCl₄): 3310 (C≡C-H), 2120 (C≡C), 875 ($\text{>C=C}<\frac{\text{H}}{\text{H}}$). NMR.: 5,60 (verbreitertes s; je 1 H an C(3) und C(5)), 4,96 (*t*-artiges *m*; 2 H an C(1')), 2,13 (*d*, $J_{2,4} = 2,5$ Hz; 2 H an C(2')), 1,87 (*s*; je 1 CH₃ an C(2) und C(6) sowie 1 H an C(4')), 1,16 (*s*; CH₃ and C(4)).

4.2.2. 4-(Methylpropargyl)-2,4,6-trimethyl-1-methylen-cyclohexa-2,5-dien (**28**) (*p*-Methylpropargyl-Semibenzol). 564 mg **27** wurden unter denselben Bedingungen wie für das *o*-Dienon **24** (4.1.2.) mit Triphenylphosphoniummethyrid umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie (Pentan/Äther 15:1) erhielt man 340 mg (62%) **28** mit ca. 4% **16** (GC.-Evidenz). Auch dieses *p*-Semibenzol liess sich nicht ohne teilweise Umlagerung (siehe 5.2.) destillieren. UV.: λ_{\max} 248 (4,38). IR. (CCl₄): 1593 (C=C), 870 ($\text{>C=C}<\frac{\text{H}}{\text{H}}$). NMR.: 5,58 (verbreitertes *s*; je 1 H an C(3) und C(5)), 4,94 (*t*-artiges *m*; 2 H an C(1')), 2,05 (*q*, $J_{2,5} = 2,5$ Hz; 2 H an C(2')), 1,85 (*s*; je 1 CH₃ an C(2) und C(6)), 1,76 (*t*, $J_{2,3} = 2,5$ Hz; CH₃ an C(4')), 1,10 (*s*; CH₃ an C(4)).

5. Thermische Isomerisierung der *p*-Semibenzole **23** und **28**. - 5.1. Isomerisierung von **23**. 151 mg **23** in 4 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden während 45 Min. unter Rückfluss gekocht. Gemäss GC. entstand ein Gemisch folgender Zusammensetzung: 83,2% **14**, 4,8% Allen **21** und 12% Gemisch aus drei nicht identifizierten Nebenprodukten. Die Hauptkomponente wurde durch folgende Aufarbeitung in reiner Form erhalten: Nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs wurde der Rückstand an 10 g mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel mit Pentan/Äther 5:1 chromatographiert, wobei alle Verbindungen mit nicht terminaler Acetylengruppe eluiert wurden. Hierauf wurde das Kieselgel mit 20 ml 20proz. Salzsäure und 30 ml Äther versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschliessend wurde filtriert, mit wässriger Natronlauge neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand auf einer Kieselgelplatte mit Pentan chromatographiert. Man erhielt nach Destillation 75 mg (50%) einer Verbindung, die sich in allen Belangen mit dem schon beschriebenen Kohlenwasserstoff **14** (2.2.) als identisch erwies (GC., IR., NMR., MS.).

5.2. Isomerisierung von **28**. 362 mg **28** in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden im entgasten Bombenröhrchen während 4 Std. auf 110° erhitzt. Nach dieser Zeit setzte sich das Reaktionsgemisch gemäss GC. aus 95% **16**, 2% Allen **26** und 3% eines Gemisches zweier nicht identifizierter Verbindungen zusammen. Zur Reinigung des Hauptproduktes wurde auf einer Kieselgelplatte mit Pentan chromatographiert und anschliessend bei 125-130°/12 Torr destilliert. Man erhielt 324 mg (89%) eines farblosen Öls, das beim Stehenlassen kristallisierte. Aus Äthanol erhielt man farblose Prismen vom Smp. 47-48°. Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem schon beschriebenen Kohlenwasserstoff **16** (GC., IR., NMR., MS.; siehe 2.3.).

6. Synthese von 1-(2',6'-Dimethylphenyl)-butan (**11**) und von 5-(2'-Methylphenyl)-pent-2-in (**10**). - 6.1. 4-Crotyl-3,5-dimethyl-phenol (**12**) wurde wie unter [7] beschrieben hergestellt. Smp. 77-79° (Lit.: Smp. 79° [7]).

C₁₂H₁₆O (176,25) Ber. C 81,77 H 9,08% Gef. C 81,67 H 8,87%

6.2. 1-(2',6'-Dimethylphenyl)-but-2-en (**13**). Entsprechend der Vorschrift in [8] wurden 4,42 g **12** mit 3,35 ml Diäthylphosphit und 3,6 ml Triäthylamin umgesetzt. Nach Reduktion mit 1,15 g Natrium in 80-90 ml fl. Ammoniak erhielt man nach Destillation (85-95°/12 Torr) 1,9 g (48%) **13** als farbloses Öl. IR. (Film): 1590 (aromat. C=C), 966 (*trans* HC=CH), 7,67 (3 benachbarte aromat. C-H). NMR.: 6,85 (*s*; 3 aromat. H), 5,60-4,95 (*m*; je 1 H an C(2) und C(3)), 3,35-3,10 (*m*; 2 H an C(1)), 2,22 (*s*; 2 aromat. CH₃), 1,60 (*d* mit Feinaufspaltung, $J_{3,4} = 6,0$ Hz; 3 H an C(4)). MS.: 160 (*M*⁺, 67), 145 (100), 131 (24), 118 (24), 91 (15), 77 (12).

C₁₂H₁₆ (160,25) Ber. C 89,94 H 10,06% Gef. C 90,00 H 10,25%

6.3. 1-(2',6'-Dimethylphenyl)-butan (**11**). Hydrierung von 120 mg **13** in 25 ml Hexan mit 125 mg 5proz. Pd/Kohle ergab nach Destillation bei 95–100°/12 Torr (Lit.: Sdp. 106–108°/13 Torr [26]) 110 mg reines **11** als farbloses Öl, das sich in allen Eigenschaften mit dem Hydrierungsprodukt von **9** (2.1.) als identisch erwies. IR. (Film): 1586 (aromat. C=C), 762 (3 benachbarte aromat. C–H), 740, 725 (Lit.: IR.: 769, 740, 727 [26]). NMR.: 6,83 (s; 3 aromat. H), 2,70–2,40 (m; 2H an C(1)), 2,25 (s; 2 aromat. CH₃), 1,70–1,20 (m; je 2H an C(2) und C(3)), 0,97 (t-artiges m; 3H an C(4)). MS.: 162 (M⁺, 16), 119 (100), 91 (9), 77 (6).

C₁₂H₁₈ (162,26) Ber. C 88,82 H 11,18% Gef. C 88,60 H 11,44%

6.4. 5-(2'-Methylphenyl)-pent-2-in (**10**). 5,5 g (0,03 mol) 2-Brommethyl-toluol wurden mit 7,25 g (0,3 mol) Magnesium-Spänen in 50 ml Äther in der üblichen Weise umgesetzt. Zu dem Grignard-Reagens wurden 3,2 g (0,024 mol) 1-Brom-but-2-in in 20 ml Äther gegeben und anschliessend 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Anfarbeitung und Chromatographie an 60 g Kieselgel mit Hexan konnten neben Mischfraktionen 0,73 g (20%) des gewünschten **10** gewonnen werden. Das bei der Säulenchromatographie als langsamer laufende Komponente anfallende Produkt stellte 2,2'-Dimethyl-bibenzyl dar (GC.-Evidenz). Ausbeute: 1,7 g (55%).

7. Kontrollversuche. – Die folgenden Versuche dienten der Abklärung der Stabilität einiger Umlagerungsprodukte. Sie wurden alle nur in kleinem Maßstab durchgeführt (GC.-Analyse).

7.1. 5-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-pent-2-in (**16**). Nach 10stdg. Erhitzen einer ca. 1proz. Lösung von **16** in Decan im Bombenröhrchen auf 260° wurde quantitativ unverändertes Edukt zurückgehalten. (Interner Standard: Hexadecan).

7.2. 4-(2',4',6'-Trimethylphenyl)-buta-1,2-dien (**21**). Nach 10stdg. Erhitzen von **21** in ca. 1proz. Decanlösung auf 250° waren im Reaktionsgemisch 72% Edukt (bezogen auf Pentadecan als internem Standard) und 3% zweier flüchtiger, nicht identifizierter Verbindungen nachweisbar. Eine Isomerisierung in das Acetylderivat **14** wurde nicht beobachtet (< 0,5%).

7.3. 4-(2',6'-Dimethylphenyl)-but-1-in (**9**). (Stabilität von terminalen Acetylenverbindungen unter Wittig-Reaktionsbedingungen.) Die Acetylenverbindung **9** wurde zu Triphenylphosphoniummethylid in Äther gegeben und das Gemisch 5 Std. bei Raumtemperatur gehalten. Nach Aufarbeitung wurde quantitativ unverändertes **9** zurückisoliert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1510 (1968).
- [2] J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich 1971.
- [3] P. Gilgen, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971.
- [4] H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA, 1971, Vol. 1, S. 251.
- [5] A. Maercker in «Organic Reactions», Vol. 14, p. 270, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1965.
- [6] M. Pomerantz & G. W. Gruber, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 6615 (1971).
- [7] Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **52**, 335 (1969).
- [8] G. W. Kenner & N. R. Williams, *J. chem. Soc.* 1955, 522.
- [9] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 1113 (1972).
- [10] K. M. Baker, K. H. Bell & B. R. Davis, *Austral. J. Chemistry* **21**, 2945 (1968).
- [11] H. Hart & R. M. Lange, *J. org. Chemistry* **31**, 3776 (1966).
- [12] Th. B. Malloy, Jr., R. M. Hedges & F. Fisher, *J. org. Chemistry* **35**, 4256 (1970).
- [13] R. Barner, J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 14 (1973).
- [14] B. Miller & K. H. Lai, *Tetrahedron Letters* 1971, 1617; *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 3472 (1972).
- [15] W. v. E. Doering & W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- [16] P. Heimbach, K.-J. Ploner & F. Thömel, *Angew. Chem.* **83**, 285 (1971).
- [17] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chemistry in Britain* **5**, 111 (1969); *Chimia* **24**, 89 (1970).
- [18] M. S. Newman & R. M. Layton, *J. org. Chemistry* **33**, 2338 (1968); C. W. Bird & R. C. Cookson, *ibid.* **24**, 441 (1959).
- [19] H. Hart & J. D. DeVrieze, *Tetrahedron Letters* 1968, 4257.
- [20] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* **53**, 269 (1970).

- [21] H. Lankamp, W. Th. Nauta & C. MacLean, *Tetrahedron Letters* 1968, 249.
 [22] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 53, 1212 (1970).
 [23] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1385 (1972).
 [24] R. K. Hill & G. R. Newhorne, *Tetrahedron Letters* 1968, 5059.
 [25] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [26] F. E. Condon & A. A. Zavitsas, *J. org. Chemistry* 30, 1901 (1965).

69. The Nature of the Azonium Cation as Evidenced by X-Ray Photoelectron Spectroscopy¹⁾

by Edwin Haselbach*), Anita Henriksson^{2)*)}, Andreas Schmelzer*)
 and Hervé Berthou**)

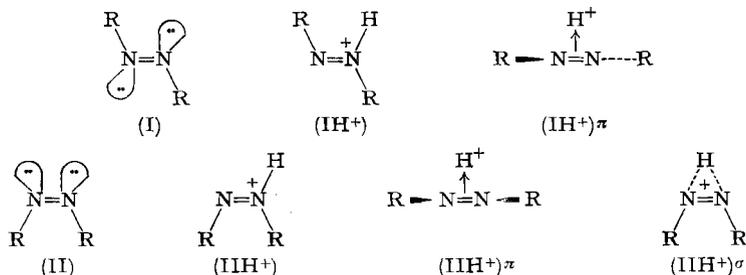
*) Physikalischem-Chemisches Institut der Universität Basel and

***) Institut de Chimie Physique, Université de Genève

(16. 11. 72)

Summary. The question of the classical or non-classical nature of aryl-substituted azonium cations as well as of the pyridazinium cation has been settled by X-ray photoelectron spectroscopy in favour of the classical structure. The relative magnitude of the observed N1s binding energies is reasonably well reproduced on the basis of the theoretically calculated charge structure of these ions. The relative magnitude of the crucial intramolecular potential terms, appearing in the theoretical treatment, is also suggested from PMR.-investigations on protonated azo-compounds. The electronic structure of these species is compared with that implied by commonly accepted classical valence structures and parallels to carbo-cations are drawn. MINDO/2 calculations of the proton affinities of azo-compounds, considering structurally different conjugate acids, also support a classical azonium cation structure. The gas phase basicity of azobenzene is predicted to be higher than that of azomethane.

Introduction. - The structure of the azo group in *mono*-protonated *trans*-azo-benzene ((I), R = Ph) has been the subject of considerable debate. (For a detailed list of references see [1]). In summary: Based on various indirect experimental observations, some authors favour a *non-classical* structure for the conjugate acid of (I), where the acidic proton is shared in a symmetrical manner by both N-atoms. Two structures have been invoked for this species: the π -complex (IH⁺) π [2] and the



1) Electronic structure and physico-chemical properties of azo compounds, part XVI. Part XV: ref. [1].

2) On leave of absence from the Department of Physical Chemistry, University of Helsinki (Finland).