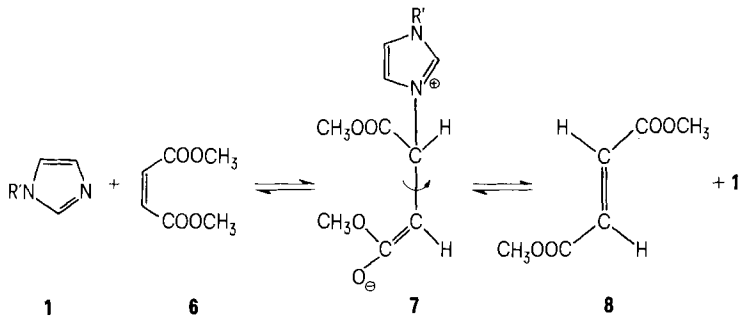


ionen-Struktur (7) gut erklärbar. Es ist darin die von der stereochemischen Umwandlung betroffene Äthylenbindung vorübergehend in eine einfache C–C-Bindung umgewandelt.



## LITERATURVERZEICHNIS

[1] *Th. Wagner-Jawegg & Q. Ahmed*, *Helv.* 56, 1406 (1973).

[2] a) *R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig & E. Brunn*, *Chem. Ber.* 100, 1094 (1967); b) *R. Huisgen*, *Z. f. Chemie* 1968, 290.

## 200. Automerisierung von 1,3,5,5-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von **Bruno C. Baumann**<sup>2)</sup> und **André S. Dreiding**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistr. 76, 8001 Zürich

(28. VIII. 74)

*Summary.* 1,3,5,5-Tetramethylcyclohexa-1,3-diene, specifically deuterated in all positions except the *gem.*-dimethyl groups (11), was synthesized and found to undergo a rearrangement in the gas phase at 560°, which leads to a statistical distribution of the 6 hydrogen atoms to all 16 positions. This shows that the title compound (2) automerizes under these conditions and that the reaction proceeds *via* a series of ring openings (to 5) followed by degenerate [1,7]-H-shifts and ring closures (back to 2) rather than *via* [1,5]-CH<sub>3</sub>-shifts. It is suggested that the previously studied rearrangement of 5,5-dimethylcyclohexa-1,3-diene (1) to 1,5-dimethylcyclohexa-1,3-diene (3) takes its course by the same reaction pathway.

In einer neueren Arbeit [1] untersuchten *Spangler & Boles* die bereits von *Pines & Kozlowski* [2] beschriebene thermische Umlagerung von 5,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dien (1) zu 1,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dien (3) und den daraus durch [1,5]-Wasserstoffverschiebung gebildeten Doppelbindungsisomeren 8 und 9 (vgl. *Schema 1*). Um zu entscheiden, ob die Reaktion über den von den früheren Autoren [2] vorgeschlagenen Weg B, nämlich Ringöffnung zu 4, [1,7]-Wasserstoffverschiebung zu 6<sup>3)</sup> und

<sup>1)</sup> Aus der geplanten Dissertation von *B. C. Baumann*.

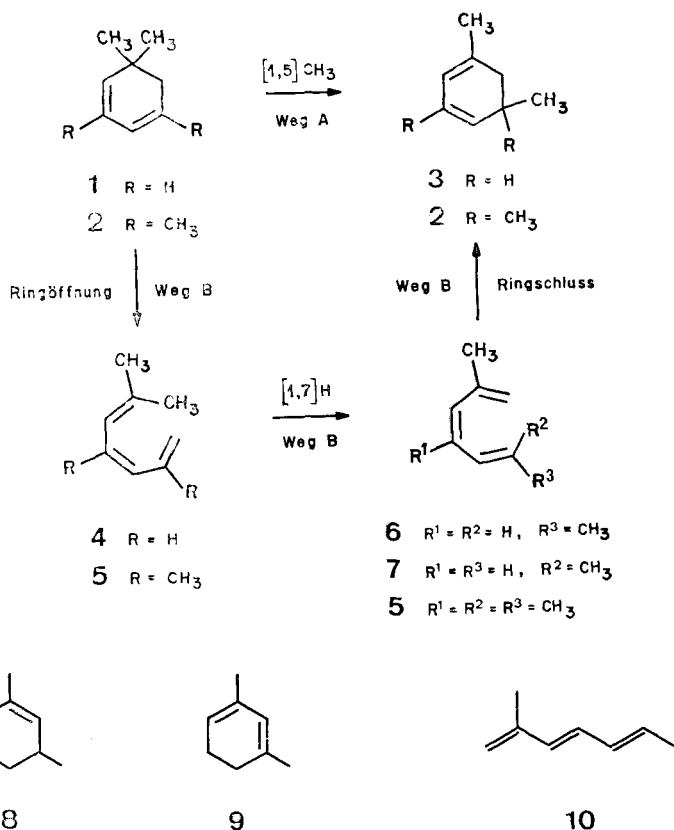
<sup>2)</sup> Stipendiat des Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie.

<sup>3)</sup> Die von *Spangler & Boles* [1] (nach *Pines & Kozlowski* [2]) formulierte Bildung von 6 aus 4 durch eine [1,7]-Wasserstoffverschiebung ist unwahrscheinlich. Vielmehr würde man die symmetrieeerlaubte Umwandlung von 4 zum (*Z,Z*)-Isomeren 7 über einen spiralförmigen Übergangszustand [4] erwarten. 6 könnte aber bei einer nochmaligen Ringöffnung von bereits gebildetem 3 entstehen.

abschliessenden Ringschluss zu **3**, oder über eine sigmatrope [1,5]-Methylverschiebung (Weg A) verläuft, versuchten *Spangler & Boles*, die bei Weg B als Zwischenprodukte erwarteten Triene **4** und **6** im Produktengemisch nachzuweisen. Da dies nicht gelang, haben sie durch Pyrolyse eines speziell synthetisierten Gemisches von 2-Methylhepta-1,3*Z*,5*E*-trien (**6**) und 2-Methylhepta-1,3*E*,5*E*-trien (**10**) gezeigt, dass **6** unter den für die Pyrolyse von **1** verwendeten Bedingungen in einer für den Nachweis genügend grossen Konzentration überlebt. Sie schlossen daraus, dass während der Reaktion von **1** nach **3** keine Triene gebildet werden und dass diese Umwandlung somit eine sigmatrope [1,5]-Methylverschiebung (Weg A) darstellt.

Diese Schlussfolgerung ist aus folgendem Grund nicht zwingend: 1,3-Cyclohexadien ist bei 400° um  $\Delta G = 12$  kcal/mol stabiler als (*Z*)-Hexatrien [3]. Da der entspre-

Schema 1

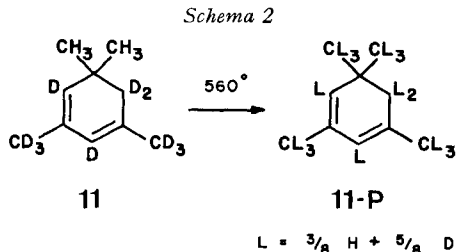


chende Wert der Dimethylderivate kaum sehr verschieden sein kann, lässt sich abschätzen, dass, ausgehend von **1**, der Anteil der Triene **4**, **6** und **7**<sup>3)</sup> am Produktengemisch sogar im Gleichgewicht 0.05% nicht übersteigen wird und diese somit kaum direkt nachweisbar sein werden. Die von *Spangler & Boles* durchgeführten Pyrolyseversuche mit dem Trien **6** haben offenbar nicht zum Gleichgewicht geführt, und das

Zurückbleiben von etwas **6** nach der Pyrolyse darf deshalb nicht als Argument gegen Weg B gewertet werden.

Wir entschlossen uns daher, das thermische Verhalten von 1,3,5,5-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien (**2**) [5] zu untersuchen; für **2** würde die entsprechende Reaktion über beide Wege eine Automerisierung darstellen. In der Absicht, zunächst die Existenz dieser Automerisierung nachzuweisen und dann zwischen den zwei Wegen A und B zu unterscheiden, synthetisierten wir 1,3-Di(trideuteriomethyl)-5,5-dimethyl-2,4,6,6-tetradeuteriocyclohexa-1,3-dien (**11**) [UV. ( $C_2H_5OH$ ): 262 nm/ $\epsilon = 4000$ . IR. (Film): Nur Hauptbanden; 2955 s, 2865 s (C–H); 2240 s, 2200 m, 2138 m, 2068 m (C–D); 1645 m, 1597 w (C=C); 1470 m, 1380 m, 1360 s ( $CH_3$ ); 1304 m; 1043 m; 668 m;  $cm^{-1}$ . NMR. (60 MHz,  $CCl_4$ ): Keine Signale ausser  $\delta = 0,90$  ppm/s ( $CH_3$ ). MS. (70 eV): 146/23 ( $M^+$ ); 145/3; 131/100 ( $M^+ - CH_3$ ); 130/11; 128/12 ( $M^+ - CD_3$ ); 114/13; 111/24;  $|w/e| \%$ ; keine andern Pike  $> 7\%$  in diesem Bereich]. Dazu wendeten wir in leicht modifizierter Form die Methode von *Jefford et al.* [5] auf Octadeuterioisophoron [6] und Trideuteriomethyljodid an.

Die in unserer Arbeit benützten Pyrolysebedingungen (Kontaktdauer von *ca.* 3 Sek. der unverdünnten Gasphase in einem mit *Raschig*-Ringen gefüllten Quarzrohr bei  $560 \pm 10^\circ/10$  Torr) lassen die Automerisierung voll ablaufen (siehe unten), ohne dass die damit konkurrierenden Aromatisierungen allzu viel Material verbrauchen. Unter diesen Bedingungen entstand (90% Ausbeute) aus **2** ein Gemisch von 19% Edukt **2**, 50% Mesitylen und 24% einiger anderer Alkylbenzole (daneben noch höchstens 3% 1,5,5-Trimethyl-3-methyliden-cyclohexen (**13**), siehe unten). Beim gleichen Versuch mit der deuterierten Verbindung **11** (vgl. *Schema 2*) wurde der

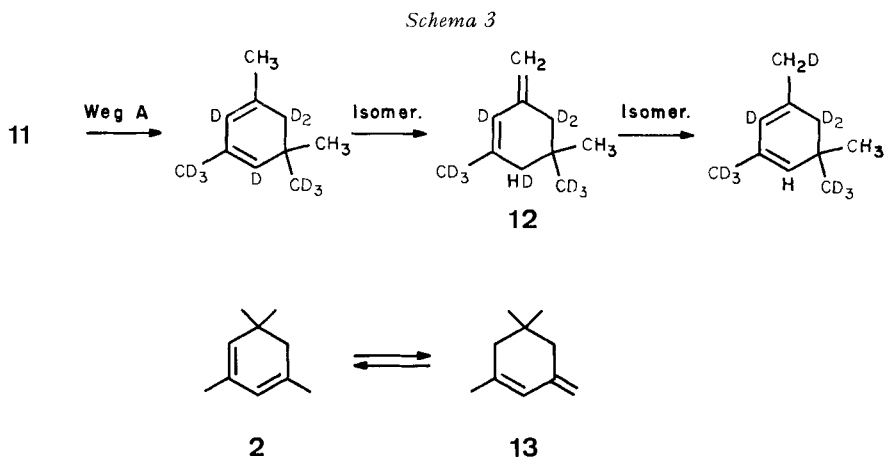


Eduktanteil des Pyrolysates (wir nennen ihn **11-P**) durch präparative GC. isoliert (Reinheit:  $> 97\%$ ). Er lieferte ein NMR.-Spektrum, welches mit dem Spektrum der undeuterierten Verbindung **2** identisch ist, mit Ausnahme der Kopplungen und der Signalform<sup>4)</sup>. Das Massenspektrum von **11-P** zeigt im Vergleich zu **11** keine Änderung des Molekulargewichtes (146/37; 145/6;  $m/e | \%$ ); an Stelle des ( $M^+ - CH_3$ )-Piks von **11** erscheint aber bei **11-P** eine Serie von Piken (131/30; 130/72; 129/100; 128/78;  $m/e | \%$ ) entsprechend der Abspaltung von  $CH_3$ ,  $CH_2D$ ,  $CHD_2$  und  $CD_3$ .

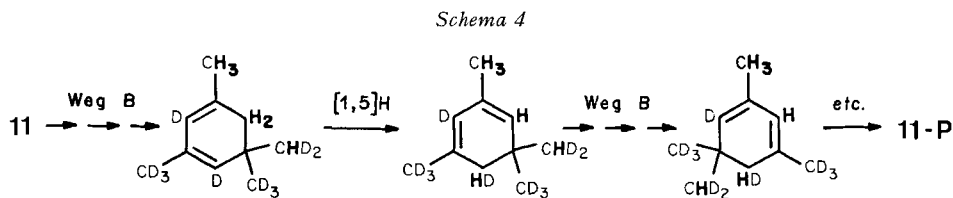
Diese Spektraldaten von **11-P** beweisen, dass während der Pyrolyse von **11** eine nahezu statistische intramolekulare Verteilung der 6 Wasserstoffatome auf alle

<sup>4)</sup> Die bei **2** vorhandenen allylischen H-H-Kopplungen sind bei **11-P** zum Teil durch kleinere H-D-Kopplungen ersetzt; zusätzlich treten geminale H-D-Kopplungen ( $J = 2$  Hz [7] [8]) auf. Die Methylene- und Methylsignale erhalten durch den Isotopieeffekt [8] eine asymmetrische Form.

16 Stellen (vgl. *Schema 2*) stattgefunden hat und dass folglich auch **2** unter den gleichen Bedingungen eine Automerisierung eingeht. Der Einbau von Wasserstoff in Ringstellungen bei der Pyrolyse von **11** lässt sich aber nicht mit [1,5]-Methylverschiebungen (Weg A) allein erklären; dazu wäre eine zusätzliche reversible Isomerisierung über ein intermediäres D<sub>10</sub>-1,5,5-Trimethyl-3-methyliden-cyclohexen (z. B. **12**) nötig, durch welche pro Reaktionsfolge 1 Wasserstoffatom von den Methylgruppen in den Ring hineingebracht werden kann (vgl. *Schema 3*). Eine solche extrannulare [1,5]- oder gar [1,3]-Wasserstoffverschiebung schliessen wir aber aus folgendem Grund aus:



Der beobachtete, dem statistischen Mittel entsprechende Einbau von einem Viertel des Gesamtwasserstoffes in Ringstellungen von **11-P** zeigt, dass die Automerisierung unter unseren Pyrolysebedingungen (siehe oben) bis zum Gleichgewicht der dabei auftretenden Umwandlungen abgelaufen ist. Wir haben den Ablauf der Isomerisierung  $2 \rightleftharpoons 13$  unter den gleichen Bedingungen untersucht. Ausgehend von **2** erhielt man nach der Pyrolyse ein Verhältnis von  $2:13 = 19:3$  (siehe oben), ausgehend von **13** war es sogar nur  $1:100^5$ ). Da die von *Egger & Jola* [9] bestimmte Gleichgewichtskonstante von  $2:13$  etwa 1,6 beträgt, muss eine Automerisierung von **2** *via* **13** wesentlich langsamer sein als die von uns beobachtete Automerisierung von **11** (vgl. auch [9]). Die Wasserstoffverschiebung  $2 \rightleftharpoons 13$  kann also für die Einführung von Wasserstoff in den Ring bei der Pyrolyse von **11** nicht verantwortlich sein.



<sup>5)</sup> Diese Verhältniszahlen entsprechen nicht den aus der Gleichgewichtskonstante [9] ableitbaren relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von  $2 \rightarrow 13$  und  $13 \rightarrow 2$ , da, wie wir separat feststellten, **2** sich viel schneller aromatisiert als **13**.

Wir sind daher der Ansicht, dass bei der Pyrolyse von **2** und **11** der von *Pines* & *Kozłowski* [2] für **1** vorgeschlagene Weg B durchlaufen wird. Diese Reaktionsfolge in Kombination mit intraannularen [1,5]-Wasserstoff- bzw. Deuterium-Verschiebungen führt bei **11** zu einer Verteilung der 6 Wasserstoffatome auf alle Stellen (vgl. *Schema 4*).

In Analogie zu den dargelegten Beobachtungen ziehen wir in Betracht, dass auch die Isomerisierung von **1** zu **3** über Weg B verläuft und dass keine [1,5]-Methylverschiebung vorliegt. Weitere Untersuchungen dazu sind im Gange.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. W. Spangler & D. L. Boles*, *J. org. Chemistry* **37**, 1020 (1972).  
 [2] *H. Pines & R. H. Kozłowski*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3776 (1956).  
 [3] *S. W. Benson & H. E. O'Neal*, *Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*, National Bureau of Standards (1970).  
 [4] *J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot & E. Havinga*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **83**, 1173 (1964).  
 [5] *C. W. Jefford, R. McCreadie, P. Müller & J. Pfylfer*, *J. chem. Educ.* **50**, 181 (1973).  
 [6] *C. Arnaud & J. Huet*, *Bull. Soc. chim. France* **1972**, 4170.  
 [7] *H. J. Bernstein & N. Sheppard*, *J. chem. Physics* **37**, 3012 (1962).  
 [8] *G. V. D. Tiers*, *J. chem. Physics* **29**, 963 (1958), vgl. auch: *C. G. Macdonald, J. S. Shannon & S. Sternhell*, *Austral. J. Chemistry* **17**, 38 (1964).  
 [9] *K. W. Egger & M. Jola*, *Helv.* **52**, 449 (1969).

## 201. Tetrahalo-*anti*-bis-homoduroquinones<sup>1)</sup> by addition of dihalocarbenes to duroquinone

by **Christopher B. Chapleo**, **Charles E. Dahl** and **André S. Dreiding**

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

**Rita Grieb** and **Alfred Niggli**

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Sonneggstrasse 5, 8006 Zürich

(26. VIII. 74)

*Zusammenfassung.* Doppelte Anlagerungen von Dichlorcarben und von Dibromcarben an Durochinon (**1**) ergaben 4,4,8,8-Tetrachlor-(**3**) und 4,4,8,8-Tetrabrom-1,3,5,7-tetramethyl-*anti*-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2,6-dion (**4**) (= Tetrachlor- und Tetrabrom-*anti*-bis-homodurochinon).

Die *anti*-Konfiguration der beiden Diketone **3** und **4** wurde aus einfachen röntgenographischen Daten abgeleitet: Zwei Molekeln in der Elementarzelle und die Raumgruppe  $P2_1/n$  verlangen Zentrosymmetrie für die beiden Molekeln **3** und **4** im Kristallgitter, was die *syn*-Konfiguration ausschliesst.

**1. Introduction.** – The two principally different methods known for the preparation of bis-homo-*p*-quinones are: 1) Debrominative as well as dehydrobromi-

<sup>1)</sup> The systematic names according to the IUPAC rules are 4,4,8,8-tetrahalo-1,3,5,7-tetramethyl-*anti*-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octane-2,6-diones and these names are included in the summary and the experimental section.