

181. Gasphasen-Thermolyse Methyl-substituierter Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one¹⁾

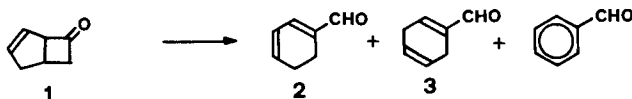
von **Peter Schiess** und **Peter Fünfschilling**

Institut für Organische Chemie, St.-Johannis-Ring 19, CH-4056 Basel

(8. III. 76)

Gas phase thermolysis of methyl-bicyclo [3.2.0] hept-2-en-7-ones. – *Summary.* Irradiation of methylbornenones **5a**, **5b**, **5c** and **5e** leads to the methyl-bicyclo-[3.2.0]hept-2-en-7-ones **4a**, **4b**, **4c** and **4e**, respectively. Upon flash thermolysis of these β,γ -unsaturated ketones dihydrotolualdehydes **9** and **10** and tolualdehydes **11** are formed as major products. The formation of these aldehydes is rationalized as involving methyl substituted ketenes **6** and conjugated heptatrienaldehydes **7** as intermediates. From the position of the methyl group in the stable pyrolysis products **9**, **10** and **11** the occurrence of a thermally induced [1,5]-sigmatropic shift of the formyl group in 1,2-dihydro-tolualdehyde **8** is inferred.

Wir haben kürzlich gezeigt, dass Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (**1**) beim Erhitzen in der Gasphase auf 400° in ein Gemisch übergeht, welches zur Hauptsache aus den Dihydrobenzaldehyden **2** und **3** sowie Benzaldehyd besteht [2].



Im Zusammenhang mit Untersuchungen, über welche in der nachfolgenden Mitteilung berichtet wird [3], haben wir das thermische Verhalten der durch eine Methylgruppe substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one **4a**, **4b**, **4c** und **4e** studiert. Hierbei zeigte sich, dass sich diese Verbindungen in grossen Zügen gleich verhalten wie der Grundkörper **1**. Durch die Anwesenheit der Methylgruppe am Molekelgerüst liessen sich aber noch zusätzliche Skelettlagerungen erkennen, welche auf einer [1,5]-sigmatropen Wanderung der Formylgruppe beruhen.

Synthese und Struktur der Methylbicyclo[3.2.0]heptenone 4a–4e. – Die Methylbicycloheptenone **4a–4e** wurden nach *Schuster* [4] durch Bestrahlung der entsprechenden Methylbornenone **5** [5] in Äther hergestellt. Da die entstehenden Photoprodukte selbst photolabil sind und bei längerer Belichtung wie der Grundkörper unter Abspaltung von Keten zerfallen, erwies es sich als optimal, die Bestrahlung nur bis zu einem Umsatz von 70 bis 80% an **5** zu führen. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **4a** und **4b** nach gas-chromatographischer Abtrennung von ihren Vorläufern **5a** bzw. **5b** als farblose Öle erhalten. Die Ketone **5c** und **5e** fallen

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, s. [1].

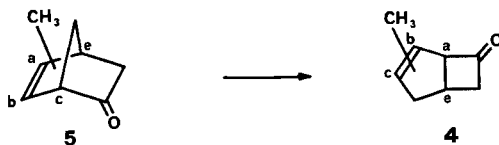
Tabelle 1. Spektrale Daten methylierter Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-3-one

Verbin- dung	IR. (Film) cm ⁻¹	UV. (C ₂ H ₅ OH) nm	Chem. Verschiebung			NMR. (CCl ₄)		Kopplungskonstanten (Hz) ^{a)}							
			H-C(1)	H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	J _{1,6}	J _{1,6'}	J _{5,6}	J _{5,6'}	J _{6,6'}		
			(δ)	(δ)	(δ)	(δ)	(δ)	(δ)							
4a	(1100) 1776	302	(286)	1,24 (CH ₃)	5,78	5,44	2,6 bis 2,9	2,65 3,12			2,8	3,2	8,5	6,5	17,0
4b	(1166) 1776	302	(308)	3,97 (CH ₃)	1,75	5,40	2,4 bis 2,9	2,8 3,2		4	3	9	5,5	5,5	17,5
4c	(1207) 1778	301	(339)	4,14	5,22	1,81 (CH ₃)	2,1 bis 2,9	2,8 3,1		4	3	8,5	5,5	5,5	18
4e ^{c)}	(1114) 1779			3,70	5,76	5,51	2,6	1,42 (CH ₃)	2,9						
2,4,4-Trimethyl- bicyclo[3.2.0]hept- 2-en-3-on [8]	1779	307	(289)	4,0	1,71 (CH ₃)	5,22	1,1 (CH ₃)	2,56	3,0	4	2,5	8	6	6	17,5

a) Bestimmt unter Zusatz von Eu(dpm)₃.

b) GC.-Retentionsindex nach Koozls [26]. Kapillarkolonne 50 m/0,2 mm, Castorwax, 120°.

c) Nur im Gemisch mit 1- und 4-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**5a** und **5e**) untersucht. (Anteil an **4e**: 40%.)



bei der Synthese nach *Krieger* [5] als destillativ und gas-chromatographisch nicht trennbares Gemisch an. Nach der Belichtung dieses Gemisches liess sich Keton **4c** leicht abtrennen, da es sich von den anderen Komponenten im Photolysat durch die längste gas-chromatographische Retentionszeit auszeichnet. Das vierte Keton **4e** konnte nicht rein erhalten werden. Es wurde in der Folge im Gemisch mit den Norbornenonen **5c** und **5e** untersucht, nachdem sich gezeigt hatte, dass diese Ketone gegenüber den angewandten Thermolysebedingungen stabil sind.

Die Struktur der Ketone **4a–4e** ergibt sich aus ihrer Bildungsweise aus den entsprechenden Norbornenonen **5a–5e** unter lichtinduzierter [1,3]-Acylwanderung [6]. Die spektroskopischen Daten (s. *Tab. 1*) stützen diese Strukturzuordnung.

Die Verbindungen **4** weisen alle die für Cyclobutanone charakteristische IR.-Bande um 1780 cm^{-1} auf und zeigen im UV.-Spektrum die für β , γ -ungesättigte Ketone mit nicht ebenem Molekelbau zu erwartende [7], verstärkte n, π^* -Absorption bei 300 nm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das von Carbonylgruppe und Doppelbindung flankierte H-C(1) ein breites Signal um 4 ppm. Die H-Atome am C(6) erscheinen nach Zusatz des Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ durch Kopplung mit beiden Brückenkopfprotonen als *AB*-Teil eines *ABX*- bzw. *ABXY*-Signals. Die Kopplungskonstanten sind von der gleichen Grösse wie bei 2,4,4-Trimethylbicyclo-[3.2.0]hept-2-en-7-on [8]. Die Massenspektren von **4a–4c** sind praktisch deckungsgleich untereinander und mit denen der Methylnorbornenone **5**: Der Basispeak erscheint in allen Fällen bei einer Massenzahl 80, was einer Abspaltung von Keten aus dem M^+ -Ion entspricht. Die Stellung der Methylgruppe in den Verbindungen **4b** bzw. **4c** folgt aus der Synthese. Sie wird bestätigt durch die Verschiebung der NMR.-Signale nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (s. *Tab. 2*): So zeigt die Methylgruppe in **4b** einen grösseren $\Delta\delta$ -Wert als das Vinylproton und liegt damit näher beim Sauerstoffatom, während für **4c** das Umgekehrte zutrifft.






Tabelle 2. Europium-induzierte NMR.-Signalverschiebung von **4b** und **4c**^{a)}

	H–C(1)	C=CH	CH ₃	H–C(4)	H–C(6)
4b	3,7	1,0	1,5	1,0	3,0
4c	6,0	2,9	0,9	1,9	5,7

^{a)} $\Delta\delta$ -Werte nach Zugabe von $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ in CCl_4 bis zur Sättigung.

Ergebnis der Gasphasenthermolyse. – Die Verbindungen **4a–4e** wurden bei 11 Torr durch ein elektrisch geheiztes, mit Glaswolle gefülltes Pyrexrohr destilliert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Bei einer Kontaktdauer von *ca.* 1 Sek. beginnt die Zersetzung der Edukte bei etwa 300° und ist bei 450° zu über 95% abgelaufen. Die bei der Pyrolyse entstehenden Produktgemische (s. *Tab. 3*) wurden durch Kombination von Gas-Chromatographie und NMR.-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 3. Zusammensetzung der Pyrolysegemische^{a)} b)

Produkte:																										
	4a	4b	4c	5a	5b	5c	9a	9b	9c	9d	9e	9f	10a	10b	10c	10d	10e	11a	11b	11c	11d					
Edukte	53	5	4	4	4	1	2	2	15	9	11	15	15	9	11	1065	11	1065	974							
Pyrolyse-Temp.	380°	380°	400°	400°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°	420°			
Isoliertes Produkt (mg)	22	80	4	22	5	1	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27		
Pyrolysiertes Edukt (mg)	2	5	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
Andere																										
Isoliertes Produkt (mg)																										

a) Pyrolyse bei 11 Torr, Kontaktzeit 0,5-1 Sek.

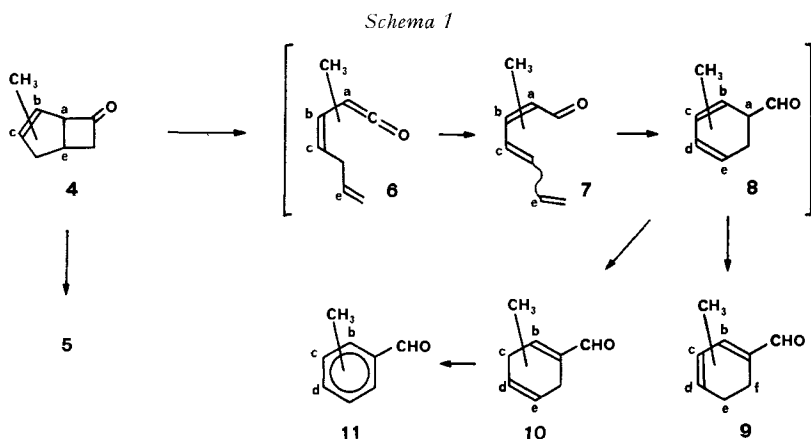
b) In %, bezogen auf isoliertes Pyrolysat.

c) Es wurde ein Gemisch aus **4e** (40%), **5c** (20%) und **5e** (40%) pyrolysiert.

d) 12% Benzaldehyd, 6% 2-Äthylphenol, je 1% 2,3- und 2,5-Dimethylphenol neben wenig Toluol und nicht identifizierten Produkten.

Die Strukturzuordnung für die Aldehyde **9b-9e** beruht einerseits auf der Aromatisierung mittels Chloranil zum entsprechenden Toluolaldehyd und andererseits auf den spektralen Eigenschaften gas-chromatographisch angereicherter Substanzproben. Die übrigen Pyrolyseprodukte wurden alle mit unabhängig hergestellten Vergleichsproben identifiziert.

Die Entstehung der durch Pyrolyse der Ketone **4c** und **4e** gebildeten Aldehyde lässt sich zwanglos erklären durch die für den Grundkörper **1** aufgestellte Reaktionssequenz [2] (*Schema 1*): Unter [2 + 2]-Cycloreversion bilden sich aus **4c/4e** die

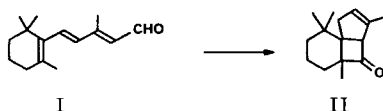


entsprechenden Ketene **6c/6e**, welche sich durch [1,5]-H-Verschiebung [10] mit den offenkettigen Aldehyden **7c/7e** ins Gleichgewicht setzen¹⁾. Elektrocyclischer Ringabschluss führt zu den Dihydrotolualdehyden **8c/8e**, aus welchen **9c/9e** unter [1,5]-H-Verschiebung hervorgehen. Die Aldehyde **10c/10e**, welche die Vorläufer von *meta*-Toluolaldehyd **11c** darstellen [2], können unter Enolisierung aus **8c/8e** entstanden sein. Bis auf die Isomerisierung **8** \rightarrow **10** entsprechen alle auf *Schema 1* formulierten Reaktionsschritte erlaubten pericyclischen Prozessen.

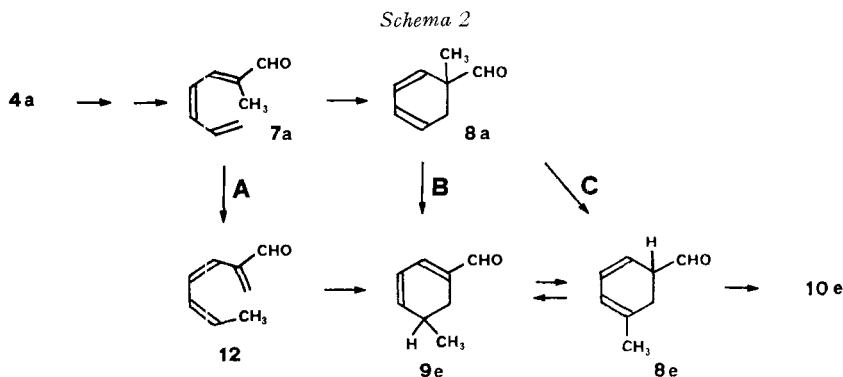
Bei der Pyrolyse von **4c** bilden sich neben **9c** und **10c** zu einem geringen Anteil die Aldehyde **9e** und **10e** mit der Methylgruppe an der «falschen» *meta*-Stellung. In gleicher Weise entstehen aus **4e** neben **9e** und **10e** wenig von den «falschen» Aldehyden **9c** und **10c**. Das zeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen die Doppelbindungen in den Aldehyden **8** und/oder **9** unter [1,5]-H-Verschiebung zu wandern vermögen, dass sich aber das Gleichgewicht zwischen **8c** und **8e** bzw. **9c** und **9e** noch nicht vollständig einstellt.

Gemäss *Schema 1* wäre zu erwarten gewesen, dass das Keton **4a** über **6a** und **7a** in den Aldehyd **8a** hätte übergehen sollen. Diese Verbindung (Synthese im exper.

¹⁾ Eine ähnliche Reaktionsfolge wird bei der Isomerisierung von Jonyldenacetaldehyd I zum tricyclischen Keton II in umgekehrter Richtung durchlaufen [9].

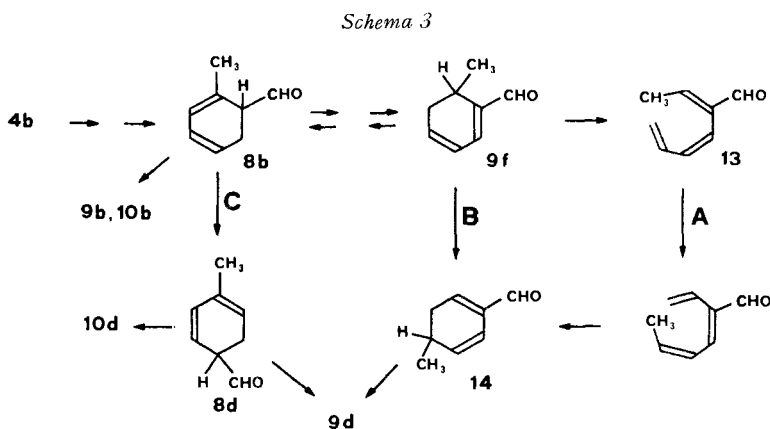


Teil) konnte im Pyrolysat von **4a** jedoch nicht nachgewiesen werden. Statt dessen traten die Aldehyde **9e**, **10e** und **11c** neben wenig **9c** auf, d.h. dieselben Verbindungen, welche auch aus **4e** entstehen. Im Verlauf der Pyrolyse muss somit eine Isomerisierung des Kohlenstoffgerüsts stattgefunden haben. In *Schema 2* sind drei mögliche Reaktionswege für diese Isomerisierung aufgezeichnet:



Der als Zwischenprodukt zu formulierende Aldehyd **7a** könnte eine [1,7]-H-Verschiebung zu **12** erleiden, woraus durch electrocyclischen Ringschluss **9e** hervorgeht (Weg A). **9e** könnte auch aus **8a** entstanden sein unter [1,5]-Verschiebung der Methylgruppe (Weg B). Schliesslich könnte **8a** unter [1,5]-Verschiebung der Formylgruppe reagieren. Hierbei würde **8e** entstehen (Weg C), welches als direkter Vorläufer von **9e** und **10e** in Frage kommt.

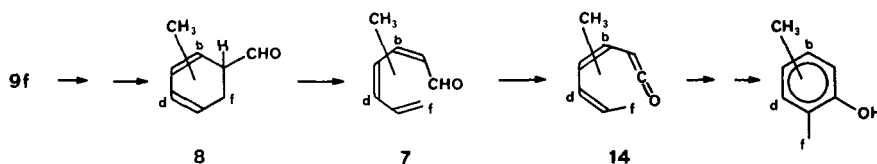
Der Beweis für das Auftreten einer thermischen [1,5]-Formylverschiebung ergibt sich beim Studium der aus **4b** entstehenden Pyrolyseprodukte: Im Pyrolysat dieses Ketons treten hauptsächlich *ortho*- und *para*-substituierte Aldehyde **9b/11b** und **9d/11d** auf. *meta*-Aldehyde (**9c/11c** oder **9e/11e**) sind vollständig abwesend, wie sich aus Dehydrierungsversuchen ergab. Die Entstehung der *ortho*-Aldehyde **9b/11b** versteht sich gemäss *Schema 1* ausgehend von dem als Zwischenprodukt zu erwartenden Aldehyd **8b** (s. *Schema 3*).



Für die Bildung der *para*-Aldehyde **9d**–**11d** sind wiederum drei Reaktionswege in Betracht zu ziehen. Hierbei erfolgt im entscheidenden Schritt entweder eine [1,7]-H-Verschiebung aus dem offenkettigen Aldehyd **13** (Weg A) oder eine [1,5]-Methylverschiebung (**9f** → **14**, Weg B) oder eine [1,5]-Formylverschiebung (**8b** → **8d**, Weg C). Es zeigt sich, dass der Aldehyd **9f**, welcher zu einem geringen Anteil im Pyrolysat von **4b** enthalten ist, bei 420° stabil ist. Bei dieser Temperatur wird jedoch das Keton **4b** zu 95% umgesetzt. Der Aldehyd **9f** kann demnach bei der beobachteten Skelettisomerisierung nicht als Zwischenprodukt durchlaufen werden. Damit muss diese auf dem Reaktionsweg C, d.h. unter [1,5]-Verschiebung der Formylgruppe, erfolgt sein.

Bei 540° tritt auch der Aldehyd **9f** in Reaktion und geht in ein Gemisch von **9d** und **10d** sowie *ortho*- und *para*-Tolualdehyd (**11b** und **11d**) über. Das zeigt, dass sich bei erhöhter Temperatur entweder **9f** mit **8b**, dem Vorläufer der isolierten Produkte gemäss *Schema 3*, ins Gleichgewicht setzt oder dass Reaktionsweg A und B bei 540° mit C erfolgreich in Konkurrenz zu treten vermögen. Da eine Isomerisierung $9f \rightleftharpoons 8b$ über [1,5]-H-Verschiebungen erfolgen kann, welche bei der hohen Pyrolysetemperatur rasch erfolgen dürften, geben wir der ersten Erklärung den Vorzug. Der Aldehyd **9f** reagiert bei 540° aber auch zu einem geringen Teil unter Ringöffnung weiter. So wurden neben den in *Tabelle 3* aufgeführten Carbonylverbindungen 2-Äthylphenol (6%) und 2,3- bzw. 2,5-Dimethylphenol (je 1%) gebildet. Das sind diejenigen Phenole, die durch Cyclisierung und Aromatisierung der Ketene **14b**, **14d** bzw. **14f** entstehen, welche ihrerseits gemäss *Schema 4* durch Ringöffnung und [1,7]-H-Verschiebung über die Verbindungen **8b**, **8d** bzw. **8f** aus **9f** hervorgehen können²⁾.

Schema 4



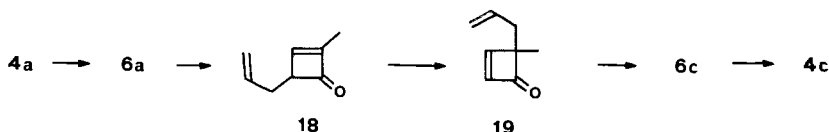
Neben Aldehyden lässt sich im Pyrolysat der Ketone **4a**, **4b** bzw. **4c** je zu etwa 10% das entsprechende, strukturisomere Methyl-norbornanon **5a**, **5b** bzw. **5c** nachweisen. Kontrollversuche ergaben, dass diese Ketone unter den Pyrolysebedingungen stabil sind. Ihre Entstehung zeigt, dass den Cyclobutanonen **4** zwei Reaktionswege zu thermodynamisch stabileren Verbindungen offenstehen: 1. Sie können unter Cycloreversion ins Keten **6** übergehen. Diese für **4** bevorzugte Reaktionsweise wird dirigiert durch die Anwesenheit der Doppelbindung im Fünfring. Bekanntlich zerfällt nämlich das zu **4** isomere Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on in der Hitze ausschliesslich in Keten und Cyclopentadien [14], d.h. bei dieser Verbindung werden die zum Fünfring exocyclischen Cyclobutanbindungen gebrochen. Für die Reaktion $4 \rightleftharpoons 6$ lässt sich ein konzertierter Verlauf mit einem unsymmetrischen, polaren

²⁾ Eine Skelettisomerisierung alkylysubstituierter Cyclohexa-1,3-diene durch eine Sequenz von electrocyclischer Ringöffnung, [1,7]-H-Verschiebung und electrocyclischem Ringschluss ist vor längerer Zeit von *Pines* [11] vorgeschlagen und neuerdings von *Dreiding* [12] und von uns [13] nachgewiesen worden.

Übergangszustand formulieren, bei welchem die Spaltung der zur Carbonylgruppe β -ständigen Bindung durch die benachbarte Doppelbindung erleichtert wird [15].
 2. Die Ketone **4** können sich unter [1,3]-Verschiebung der Carbonylgruppe zu **5** isomerisieren. Infolge fehlender stereochemischer Markierung des wandernden Zentrums lässt sich nicht entscheiden, ob es sich bei dieser Reaktion um einen Symmetrie-erlaubten oder -verbotenen Prozess handelt. Angesichts der geringen Tendenz von Acylgruppen zu thermisch induzierter [1,3]-Wanderung³⁾ neigen wir dazu, für die Isomerisierung **4** \rightarrow **5** ein 1,4-Diradikal als Zwischenprodukt anzunehmen. Dieses erleidet anscheinend rascher Ringschluss zum Methyl-norbornenon **5** als Fragmentierung zu Keten und Methylcyclopentadien.

Unerwarteterweise lagert sich das Keton **4a** beim Erhitzen teilweise ins Isomere **4c** um. Von verschiedenen möglichen Reaktionswegen [15] für diese Skelettisomerisierung scheint uns der im *Schema 5* aufgezeichnete der plausibelste. Er zeichnet sich dadurch aus, dass alle Einzelschritte Orbitalsymmetrie-erlaubten Reaktionen entsprechen, von welchen aus anderen Beispielen bekannt ist, dass sie bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen rasch ablaufen⁴⁾.

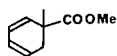
Schema 5



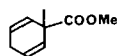
Die vorliegende Untersuchung liefert einen Indizienbeweis dafür, dass die Formylgruppe in 1,2-Dihydrobenzaldehyden eine [1,5]-Verschiebung eingehen kann⁵⁾. Über [1,5]-Verschiebungen, bei welchen das wandernde Zentrum ein C-Atom ist, ist in neuerer Zeit verschiedentlich berichtet worden [20] [21]. Unsere eigenen Arbeiten in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Wir danken der Firma *Ciba-Geigy AG* sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.396.70) für die Unterstützung dieser Arbeit. *P. F.* dankt der Firma *Sandoz AG* für ein Ausbildungsstipendium.

³⁾ Der Ester **III** beispielsweise reagiert bei 500° (1 Sek.) zu 95% unter [1,5]-Wanderung der Carbomethoxygruppe, während die Verbindung **IV** bei 550° (1 Sek.) stabil ist und nur zu einem geringen Teil unter Spaltung von CC-Bindungen zerfällt [16].



III



IV

⁴⁾ Isomerisierung Cyclobutenon \rightleftharpoons Vinylketen [17]; *Cope*-Umlagerung: s. z. B. [18].

⁵⁾ Eine solche [1,5]-Formylverschiebung ist wohl auch bei der Bildung von 2,2,4-Trimethyl-2,3-dihydrobenzaldehyd aus 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on beim Erhitzen auf 340° [19] mit im Spiele. Auch am Indengerüst ist kürzlich eine erstaunlich leicht verlaufende [1,5]-Formylverschiebung beobachtet worden [20].

Experimenteller Teil

1. Allgemeines: s. [10].

2. Synthese der Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one 4a–4e. – Die Belichtungen erfolgten unter Verwendung eines Hg-Hochdruckbrenners HQ 81 (Quarzlampengesellschaft m. b. H., Hanau) unter Wasserkühlung durch einen Pyrexglasfilter und Stickstoffspülung.

2.1. *1-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (4a).* Eine Lösung von 5,30 g 3-Methyl[2.2.1]bicyclohept-2-en-6-on (**5a**) [5] und 0,47 g *n*-Nonan (interner Standard) in 140 ml abs. Äther wurde während 16 Std. bei 0° bis zu einem Umsatz von 75% bestrahlt (Kontrolle durch GC.). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 0°/15 Torr wurden 3,90 g eines gelben Öls erhalten. Präp. Gas-Chromatographie und anschließende Destillation bei 12 Torr und 60–70° im Kugelrohr lieferte 1,30 g (25%) Keton **4a** als farbloses Öl. – MS.: 122 (*M*⁺) (4), 107 (3), 93 (8), 91 (10), 81 (9), 80 (90), 79 (100), 78 (5), 77 (28). Weitere spektrale Daten s. *Tab. 1*.

C₈H₁₀O (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,38 H 8,42%

Dinitrophenylhydrazon: Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Chloroform: Gelbe Prismen vom Smp. 152–154°.

C₁₄H₁₄N₄O₄ (302,29) Ber. C 55,62 H 4,67% Gef. C 55,95 H 4,72%

2.2. *3-Methyl- und 5-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (4c und 4e).* Die Belichtung von 10,4 g eines (1:1)-Gemisches von 1-Methyl- und 4-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**5c** und **5e**) in 130 ml abs. Äther in Gegenwart von 1,4 g *n*-Nonan bei 0° lieferte ein Gemisch, welches mittels präp. Gas-Chromatographie aufgetrennt wurde. Eine erste Fraktion ergab nach der Destillation im Kugelrohr bei 50–60°/12 Torr 2,5 g eines farblosen Gemisches, das nach dem NMR.-Spektrum 20% **5c**, 40% **5e** und 40% 5-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (**4e**) enthielt.

Aus einer zweiten Fraktion wurden nach Destillation im Kugelrohr bei 60–70°/12 Torr 1,05 g Keton **4c** als farbloses Öl erhalten. – **4c**: MS. (75 eV): 122 (*M*⁺) (5), 93 (4), 91 (6), 81 (8), 80 (100), 79 (66), 78 (5), 77 (18) usw. Weitere spektrale Daten s. *Tab. 1*.

C₈H₁₀O (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,94 H 8,49%

Dinitrophenylhydrazon: Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester: orange Prismen vom Smp. 153–155°.

C₁₄H₁₄N₄O₄ (302,29) Ber. C 55,62 H 4,67 N 18,54% Gef. C 55,42 H 4,57 N 18,65%

2.3. *2-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (4b).* Eine Lösung von 8,50 g 2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**5b**) und 0,80 g *n*-Nonan in 130 ml abs. Äther wurde während 23 Std. bis zu einem Umsatz von 76% bestrahlt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 0°/15 Torr verblieben 5,40 g gelbes Öl, aus welchem gas-chromatographisch das Keton **4b** abgetrennt wurde. Destillation im Kugelrohr bei 55–65°/12 Torr lieferte 0,90 g farbloses Öl bestehend aus **4b** (98%), **5b** (1%) und einer unbekannt Komponente mit dem Retentionsindex 1175 (1%). – MS. von **4b**: 122 (*M*⁺) (7), 107 (1), 93 (3), 91 (3), 81 (8), 80 (100), 79 (89), 78 (5), 77 (20) usw. Weitere spektrale Daten s. *Tab. 1*.

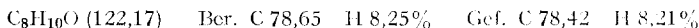
Mit Dinitrophenylhydrazin-Reagens nach [22] resultierte kein kristallines Derivat.

3. Herstellung der Methylidihydrobenzaldehyde. – 3.1. *1-Methyl-1,2-dihydrobenzaldehyd (8a).* In einem 0,3-l-Stahlautoklaven mit Pyrexinsatz wurden 120 g (1,54 mol) 90proz. Methacrolein, 85 g (1,57 mol) Butadien und 1 g Hydrochinon während 6 Std. auf 140° erhitzt. Destillation des öigen Reaktionsgemisches unter Stickstoff lieferte bei 53–54°/13 Torr 134,4 g (70,4%) 1-Methyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzaldehyd [23] als farblose Flüssigkeit. – IR. (Film): 2701, 1725, 660. – NMR. (CCl₄): 1,04 s, 3H (CH₃); 1,3–2,5 komplex, 6H (H an C(2), C(5), C(6)); 9,38 s, 1H (CHO).

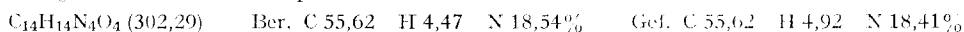
24,4 g (0,204 M) dieses Aldehyds, 32,6 g (0,22 mol) Orthoameisensäuretriäthylester und 35 ml Äthanol wurden mit zwei Tropfen konz. Salzsäure versetzt, wobei die Temp. rasch auf 50° stieg. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde auf dem Dampfbad während 5 Min. unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit Kalium-*t*-butylat neutral gestellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Orthoesters bei 30°/15 Torr verblieben 35,4 g (90,8%) rohes 1-Methyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzaldehyddiäthylacetal als gelbes Öl [IR. (Film): 1174 und 1063 cm⁻¹]. Dieses wurde in 200 ml abs. CCl₄ gelöst und nach Zugabe von 33,4 g *N*-Bromsuccinimid und 6 mg Dibenzoylperoxid während 40 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom

Succinimid abfiltriert und das Filtrat mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. V. bei 20° eingengt. Fraktionierung des Rückstandes bei 0,7 Torr über eine *Vigreux*-Kolonnen (10 × 1,8 cm) lieferte nach einem Vorlauf (7,2 g, 30–47°) bei 65–85° 26,1 g Bromacetal als farbloses Öl, welches sich bereits während der Destillation verfärbte [IR. (Film): 1114, 1063, 780 und 729 cm⁻¹].

14,7 g dieses Öls wurde mit 14,7 g Diäthylanilin während 40 Min. auf 140° erhitzt. Das nach dem Abkühlen zu einer dunklen Masse erstarrte Gemisch wurde in 150 ml Wasser/Äther 1:2 gelöst und die organische Phase mehrmals mit 2N Salzsäure, mit Wasser und mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels verblieben 7,90 g braunes Öl, das mit Silbernitrat keine positive Reaktion zeigte [IR. (Film): 1114, 1063, 750 und 695 cm⁻¹]. Dieses Öl wurde in 75 ml Aceton gelöst, mit 13 ml 2N Schwefelsäure und 13 ml Wasser versetzt und während 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Aceton bei 0° entfernt und der Rückstand mit 100 ml Petroläther versetzt. Die organische Phase wurde mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und das Lösungsmittel bei 0° i. V. entfernt. Der Rückstand, 4,0 g eines dunkelgelben Öls, lieferte bei der Destillation (50–52°/12 Torr) 2,9 g 1-Methyl-1,2-dihydrobenzaldehyd (**8a**) als farblose, intensiv riechende Flüssigkeit. – UV. (Äthanol): 259 (3950). – IR. (Film): 2710, 1723 und 686. – NMR. (CCl₄): 1,11 s, 3H (CH₃); 2,0–2,8 m, 2H (CH₂); 5,5–6,2 komplex, 4H (Vinyl-H); 9,41 s, 1H (CHO). – MS. (75 eV): 122 (M⁺) (5), 94 (8), 93 (100), 92 (12), 91 (46), 79 (3), 78 (5), 77 (46), 65 (5) usw.



Dinitrophenylhydrazon von **8a**: Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester: Orange Nadeln vom Schmelzpunkt 122–123°.



3.2. 6-Methyl-5,6-dihydrobenzaldehyd (**9f**). Kondensation von Crotonaldehyd nach *Grundmann* [24] lieferte nach Destillation (69–75°/12 Torr) ein leicht gelbes Öl (nach GC. zu 90% aus **9f** bestehend). Gas-chromatographisch wurde **9f** abgetrennt.

3.3. 4-Methyl- und 5-Methyl-3,6-dihydrobenzaldehyd (**10d** und **10e**) nach [25]. 5stdg. Erhitzen von 11,5 g (0,17 m) Isopren und 7,5 g Propargylaldehyd in 30 ml Toluol unter Rückfluss lieferte

Tabelle 4. Charakterisierung der durch Pyrolyse gebildeten und zum Vergleich hergestellten Aldehyde

Verbindung	RI. ^{a)}	NMR. CHO	(CCH ₃) CH ₃	(f) [Hz]	IR. [cm ⁻¹]
9b ^{b)}	1331	10,07	2,16 s		1663
9c ^{c)}	1276	9,44	1,92 d	(2)	
9d ^{b)}	1313	9,38	1,97 d	(1)	1662
9e ^{b)}	1229	9,45	1,10 d	(7)	1672
9f [24]	1213	9,42	0,97 d	(7)	1672
10b [27]	1358	10,12	2,22 s		1665
10c [25]	1220	9,39	1,27 d	(7)	
10d [25]	1304	9,42	1,75 d	(1)	1687
10e [25]	1296	9,39	1,77 d	(1)	1687
10f [25]	1213	9,36	1,14 d	(7)	1687
8a ^{d)}	1090	9,41	1,11 s		1729
11b	1260	10,18	2,68 s		1693
11c	1265	9,91	2,46 s		1700
11d	1283	9,89	2,46 s		1702

a) Retentionsindex nach *Kováts* [26], Kapillarkolonnen 50 m/0,2 mm, stationäre Phase: Castorwax (*Perkin Elmer*), 120°.

b) Strukturzuordnung aufgrund der spektralen Daten [3] und der Dehydrierung mit Chloranil zum Toluolaldehyd **11b**, **11c** bzw. **11d**.

c) Strukturzuordnung unsicher.

d) Herstellung voranstehend beschrieben.

ein öliges Gemisch (Sdp. 88–89°/15 Torr) von **10d** und **10e** im Verhältnis 4:1. Durch Dehydrierung mit Chloranil entstanden daraus *para*- und *meta*-Tolualdehyd (4:1).

3.4. *3-Methyl- und 6-Methyl-3,6-dihydrobenzaldehyd (10c und 10f) nach* [25]. In gleicher Weise bildete sich aus 15 g Piperin und 6,5 g Propargylaldehyd 5,2 g eines (92:8)-Gemisches von **10c** und **10f** als blassgelbes Öl (Sdp. 75–76°/15 Torr). Dehydrierung mit Chloranil in Toluol lieferte *ortho*- und *meta*-Tolualdehyd (92:8).

4. **Thermolyseversuche, allgemeines Vorgehen.** – Zur Thermolyse wurden die Verbindungen bei 12 Torr unter Stickstoff durch ein senkrecht stehendes, mit Glaswolle gefülltes und elektrisch geheiztes Pyrexrohr (40 cm × 1,5 cm) destilliert. Das Pyrolysat wurde in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage kondensiert. Die mittlere Verweildauer im heissen Rohr, aus Druck, Volumen und Destillationsdauer berechnet, lag zwischen 0,5 und 1 Sek. Nach beendeter Thermolyse wurde das Produkt mit Äther aus der Vorlage gespült und nach Entfernung des Lösungsmittels bei 0°/15 Torr gewogen und analysiert.

4.1. *Beispiel einer Thermolyse.* Aus 1,065 g Keton **4a** wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 380° 0,974 g aufgefangen. Die Zusammensetzung des Pyrolysats (s. Tab. 3) wurde gas-chromatographisch anhand der Retentionsindices [26] auf einer Kapillarkolonnen (50 m/0,2 mm, Castorwax 120°) und NMR.-spektroskopisch anhand der Signale für Aldehyd- und Methylgruppen ermittelt (s. Tab. 4). Durch präparative Gas-Chromatographie liessen sich Fraktionen abtrennen, in welchen das Edukt **4a**, die Ketone **4c** und **5a** sowie die Aldehyde **9e**, **10e** und **11c** je zu etwa 80% angereichert waren und spektroskopisch identifiziert werden konnten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Schiess & P. Fünfschilling, *Tetrahedron Letters* 1972, 5191.
- [2] P. Schiess & M. Wisson, *Tetrahedron Letters* 1971, 2389; *Helv.* 57, 1692 (1974).
- [3] P. Schiess & P. Fünfschilling, *Helv.* 59, 1756 (1976).
- [4] D. I. Schuster, M. Axelrod & J. Auerbach, *Tetrahedron Letters* 1963, 1911; G. O. Schenck & R. Steinmetz, *Chem. Ber.* 96, 520 (1963).
- [5] H. Krieger & S. E. Masar, *Suom. Kem.* 43 B, 318 (1970).
- [6] W. G. Dauben, G. Lodder & J. Ipaktschi, *Topics in current Chemistry* 54, 73 (1975).
- [7] H. Labhart & G. Wagnière, *Helv.* 42, 2219 (1959).
- [8] W. F. Erman, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3828 (1967).
- [9] A. Smil, J. G. J. Kok & H. W. Geluk, *Chem. Soc. Commun.* 1975, 513.
- [10] P. Schiess & P. Radimerski, *Helv.* 57, 2583 (1974).
- [11] H. Pines & R. H. Kozlowski, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3776 (1956); H. Pines & C. T. Chen, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 928 (1959).
- [12] B. C. Baumann & A. S. Dreiding, *Helv.* 57, 1872 (1974).
- [13] P. Schiess & R. Dinkel, *Tetrahedron Letters* 1975, 2503.
- [14] K. W. Egger & A. T. Cocks, *J. chem. Soc. Perkin II*, 1972, 211.
- [15] A. T. Cocks & K. W. Egger, *J. chem. Soc. Perkin II*, 1973, 835.
- [16] P. Schiess & P. Fünfschilling, *Tetrahedron Letters* 1972, 5195 und unveröffentlichte Versuche.
- [17] E. F. Jenny & J. D. Roberts, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2005 (1956); E. F. Silversmith, Y. Kitahara & J. D. Roberts, *ibid.* 80, 4088 (1958); J. E. Baldwin & M. C. McDaniel, *ibid.* 90, 6119 (1968); H. Mayr, *Angew. Chem.* 87, 491 (1975).
- [18] G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, S. 47 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [19] J. J. Beereboom, *J. org. Chemistry* 30, 4230 (1965).
- [20] D. J. Field, D. W. Jones & G. Kneen, *Chem. Soc. Commun.* 1975, 754.
- [21] L. A. Paquette & M. J. Carmody, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 5841 (1975).
- [22] R. L. Shriner, R. C. Fuson & D. Y. Curtin, *Systematic Identification of Organic Compounds*, Wiley NY, 5th Ed. 1964, S. 253.
- [23] H. Pines, F. J. Pavlik & V. N. Ipatieff, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5738 (1951).
- [24] C. Grundmann, *Chem. Ber.* 81, 513 (1948).
- [25] A. A. Petrow & N. P. Sopov, *J. gen. Chem. U.S.S.R.* 25, 485 (1955) nach *Chem. Abstr.* 50, 3292c (1956).
- [26] A. Wehrli & E. Kovats, *Helv.* 42, 2709 (1959).
- [27] J. C. Lunt & F. Sondheimer, *J. chem. Soc.* 1950, 3361.