

## 182. 2- und 6-Methyl-8-oxa-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien. Über den Verlauf der Ringöffnung bei der Thermolyse in der Gasphase

von Peter Schiess und Peter Fünfschilling

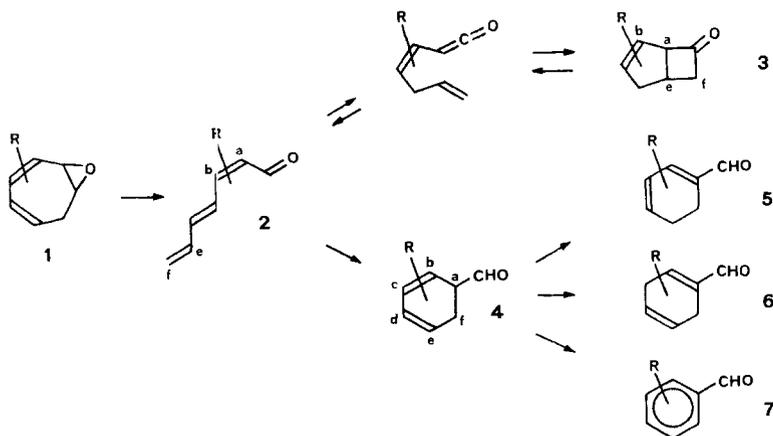
Institut für Organische Chemie der Universität, St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel

(8. III. 76)

**2- and 6-Methyl-8-oxabicyclo[5.1.0]octa-2,4-diene. Ring cleavage reaction upon flash pyrolysis.** – *Summary.* 6-Methyl-8-oxa-bicyclo[5.1.0]-octa-2,4-diene (**1a**) has been subjected to flash pyrolysis with the aim to elucidate the course of its thermal ring cleavage reaction. At 100° equilibrium between **1a** (6%) and its 2-methylisomer **1b** (94%) is reached through a remarkably facile [1,5]-hydrogen shift. Above 200° methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene-7-ones (**3**), dihydrotolualdehydes **5** and **6** and their aromatization products **7** are isolated. It is concluded that these products arise from 2-, 3- and 7-methyl-hepta-2,4,6-trienal **2a**, **2b** and **2f** which are formed from **1a/1b** by path C and D in *Scheme 2* involving a formal [2+6]-cycloreversion reaction of **1a/1b** and of its valence isomer, 1,2-homooxepine **11**. Two alternate pathways, A and B, involving cleavage of the C,C bond common to both rings in **1** concomitant or followed by hydrogen shifts are not operative.

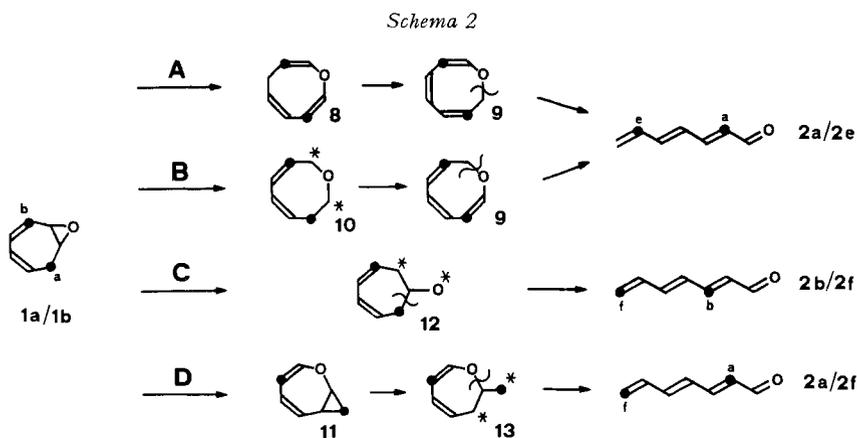
**Einleitung.** – Kürzlich haben wir gezeigt, dass 8-Oxa-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1**, R = H) beim Erhitzen in Lösung oder in der Gasphase eine Ringspaltung zum Hepta-2,4,6-trienal (**2**, R = H) erleidet, welches über eine nur indirekt nachweisbare Ketenzwischenstufe mit Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (**3**, R = H) im Gleichgewicht steht, und bei höherer Temperatur vom Aldehyd **4** (R = H) sich ableitende, stabile Produkte bildet (*Scheme 1*) [1].

*Scheme 1*



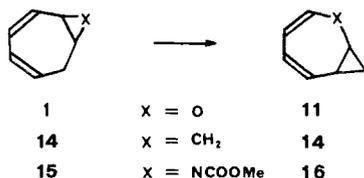
In seiner Reaktionsweise gleicht das gespannte Ringsystem **1** den homomorphen Verbindungen 1,2-Homotropyliden **14** [2] und Tropyldio[1,2-*b*]aziridine **15** [3], denn auch für diese führt der Weg zu thermostabilen Produkten über die Zwischenstufe eines acyclischen, dem Trienal **2** entsprechenden Octa-1,3,5,7-tetraens [2] [4].

Für die Ringöffnung von **1** zu **2** lassen sich die vier in *Schema 2* aufgeführten Reaktionswege A–D formulieren.



*Weg A.* Eine Sequenz zweier H-Verschiebungen könnte über **8** zum Oxocin **9**, als Vorläufer von **2** führen<sup>1)</sup>. Homo-[1,5]-H-Verschiebungen, wie sie hierbei auftreten müssten, werden bei bicyclischen Vinylcyclopropanen [6] und Vinylepoxiden [7] häufig beobachtet. *Weg B.* Spaltung der bicyclischen C,C-Bindung, gefolgt von einer [1,4]-H-Verschiebung, könnte über das gleiche Oxocin **9** Heptatrienal **2** ergeben. Die hierbei zu formulierende, disrotierende Ringöffnung von **1** zum Zwitterion oder Biradikal **10** entspräche allerdings einer symmetrieverbotenen Reaktion<sup>2)</sup>. *Weg C.* Heptatrienal könnte entweder direkt oder über das Zwitterion bzw. Biradikal **12** unter [6 + 2]-Cycloreversion aus **1** entstehen. *Weg D.* Schliesslich könnte sich **1** zunächst zu Homooxepin **11** isomerisieren und anschliessend unter [6 + 2]-Cycloreversion in **2** umwandeln.

Bei der Thermolyse von **1** (R = H) konnte zwar **11**, das Produkt einer Butadienyl/Oxiran-Umlagerung von **1**, nicht nachgewiesen werden [1]. Eine analoge Isomerisierung erfolgt jedoch im Tropyldio[1,2-*b*]aziridin **15** bereits bei 25° [3] und ist kürzlich auch im 1,2-Homotropyliden **11** bei 150° beobachtet worden [10].



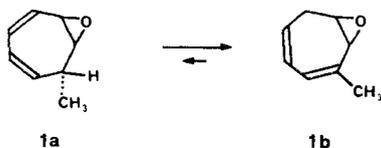
1) Eine entsprechende Reaktionssequenz ist für die Bildung von Octa-1,3,5,7-tetraen aus 1,2-Homotropyliden **14** angenommen worden [5].

2) Eine disrotierende Ringöffnung zu einem cyclischen Zwitterion mit nachfolgender 1,4-H-Verschiebung ist bei der thermischen Isomerisierung von 2,3-Homopyrol [8] bzw. 2,3-Homofuran [9] am Reaktionslauf beteiligt.

Die vier Reaktionswege A bis D und mechanistische Abarten derselben unterscheiden sich untereinander darin, dass das Kohlenstoffskelett des Siebenringes von **1** in unterschiedlicher Weise in die C,C-Kette des Heptatrienals **2** übergeht. Durch Markierung geeigneter C-Atome sollte eine Entscheidung zwischen den vier Möglichkeiten A bis D getroffen werden können. Die Thermolyse von 6-Methyl-8-oxa-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (**1a**), über welche in dieser Mitteilung berichtet wird, wurde unternommen in der Erwartung, aus der Stellung der Methylgruppe in den entstehenden Produkten eine Aussage über den Verlauf der Ringspaltung von **1a** und damit einen Hinweis auf diejenige von **1** zu erhalten.

**6-Methyl-8-oxa-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1a), Stereochemie und [1,5]-H-Verschiebung.** – Oxylation von 7-Methyltropyliiden mit Peressigsäure in Gegenwart von Natriumcarbonat nach Korach [11] führt zu einem einzigen Monoepoxid, dem aufgrund der spektralen Eigenschaften die unsymmetrische Struktur **1a** zukommt (s. exper. Teil). Die Konfiguration dieser Verbindung ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum nach Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ : Das Signal für das H-C(6) neben der Methylgruppe wird durch das Reagens etwa gleich stark verschoben ( $\Delta\delta = 9,4$  ppm) wie dasjenige für die beiden Oxiranprotonen an C(1) und C(7) ( $\Delta\delta = 10,4$  ppm), während die Verschiebung für die olefinischen Protonen an C(2), C(3) und C(5) geringer ( $\Delta\delta = 3-4$  ppm) ist. H-C(1), H-C(6) und H-C(7) haben demnach ungefähr denselben Abstand vom Äther-Sauerstoffatom, was nur möglich ist, wenn die Methylgruppe zum Epoxidring *trans*-ständig angeordnet ist.

Beim Erhitzen des Epoxids **1a** auf  $100^\circ$  bildet sich unter [1,5]-H-Verschiebung ein Gleichgewicht mit dem isomeren Epoxid **1b** aus, in welchem letzteres überwiegt (94:6). Aus den in Heptan zwischen  $90$  und  $120^\circ$  bestimmten Reaktionsgeschwindig-



keiten lassen sich für die Isomerisierung **1a**  $\rightarrow$  **1b** die folgenden Aktivierungsparameter berechnen:  $E_a: 25,2 \pm 0,7$  kcal/mol,  $\log A: 11,2 \pm 0,2$ .

Die [1,5]-H-Verschiebung in **1a** erfolgt bei  $150^\circ$  etwa 400mal rascher als in 7-Methyltropyliiden<sup>3a)</sup>. Die hohe Reaktivität des Epoxids **1a** könnte auf eine durch den Dreiring induzierte, die Wasserstoffwanderung begünstigende Konformation des Siebenringes zurückzuführen sein<sup>3b)</sup>. Es ist allerdings denkbar, dass die Wanderung des zum Epoxidring *cis*-ständigen Wasserstoffatoms auch durch Ausbildung einer H-Brücke mit dem Äthersauerstoff im Übergangszustand erleichtert wird. Die Isomerisierung **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b** vergrössert den Kreis der bei der Pyrolyse zu erwartenden Produkte, denn es muss nun damit gerechnet werden, dass diese sich sowohl von **1a**

<sup>3a)</sup> Durch Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten für **1a** auf  $150^\circ$  und unter Korrektur der für 7-Methyltropyliiden gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit [12] um den Faktor 0,5 aus statistischen Gründen und 3 infolge des Lösungsmittelleffekts (s. Fussnote 22) in [12]).

<sup>3b)</sup> Die in 1,2-Homotropyliiden kürzlich nachgewiesene, degenerierte [1,5]-H-Wanderung [10] verläuft 90mal rascher als die [1,5]-H-Wanderung im Tropyliiden [13], was für den konformativen Effekt des annellierten Dreiringes spricht.

als auch von **1b** ableiten, auch wenn letzteres im Gleichgewicht stark überwiegt. Im *Schema 2* ist dargestellt, wo das durch die Methylgruppe markierte C-Atom entsprechend den verschiedenen Reaktionswegen A–D und unter Berücksichtigung der Isomerisierung **1a**  $\rightleftharpoons$  **1b** im Ringöffnungsprodukt **2** (R = CH<sub>3</sub>) zu erwarten ist.

**Thermolyse des Gemisches 1a/1b.** – Zur Thermolyse wurde das Epoxidgemisch **1a/1b** bei 12 Torr durch ein heisses, mit Glaswolle gefülltes Pyrexrohr destilliert (Kontaktdauer: 0,5–1 Sek.). Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden, komplexen Produktgemische (*Tab. 1*) konnte durch Kombination von Kapillar-Gaschromatographie, Säulenchromatographie und spektroskopischen Methoden weitgehend aufgeklärt werden.

Tabelle 1. Prozentuale Zusammensetzung des Pyrolysats eines Gemisches der Epoxide **1a/1b**<sup>a)</sup>

Pyrolyse-Temp.																		Andere <sup>b)</sup>					
	a	b	a	b	c	f	b	c	d	e	f	b	d	e	b	c	d		a	b	a	x	
315°	3	32	1	22	+	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3	15	8
350°	–	3	2	30	+	2	1	–	3	1	3	+	+	+	3	2	4	+	+	+	2	30	3
380°	–	–	+	11	+	+	8	+	22	3	9	+	1	+	5	4	5	+	3	1	12	5	
425°	–	–	–	1	+	–	10	2	35	3	9	+	1	+	6	4	6	+	3	–	–	10	
500°	–	–	–	–	–	–	3	2	34	1	8	+	2	+	7	5	8	+	4	–	–	17	

<sup>a)</sup> Bestimmt durch Integration entsprechender Signale im NMR.-Spektrum bzw. Kapillar-Gaschromatogramm des bei –78° aufgefangenen Pyrolysats; (+: Anteil zwischen 0,1 und 0,5%).

<sup>b)</sup> 315°: 7% Methylheptatrienal **2** (R = CH<sub>3</sub>) unbestimmter Struktur (s. Fussnote 4) und 1% Toluol. Ab 350°: Toluol, Benzaldehyd, 2-Äthylphenol und 2,5-Dimethylphenol; die Differenz zu 100% entspricht nichtidentifizierten Verbindungen.

Die Verbindungen **1a/1b** unterscheiden sich vom unmethylierten Grundkörper **1** (R = H) darin, dass die als Primärprodukte erwarteten Methylheptatrienale **2** (R = CH<sub>3</sub>) im Pyrolysats nicht in nennenswerter Menge auftreten<sup>4)</sup>. Die Struktur dieser Aldehyde und damit der Verlauf der thermisch induzierten Ringöffnung von **1a/1b** lässt sich jedoch indirekt ermitteln aus der Stellung der Methylgruppe in den weiteren bei der Pyrolyse entstandenen Produkten.

Oberhalb 400° finden sich im Pyrolysats von **1a/1b** hauptsächlich *o*-, *m*- und *p*-Dihydrotolualdehyde **5** und **6** (R = CH<sub>3</sub>) sowie deren Dehydrierungsprodukte **7** (R = CH<sub>3</sub>). Nach Aromatisierung des Gemisches mit Chloranil in Toluol konnte der Anteil der *o*-, *m*- und *p*-Aldehyde im Pyrolysats gas-chromatographisch aus dem Verhältnis **7b**:**7c**:**7d** leicht ermittelt werden (s. *Tab. 2*). Hierbei zeigte sich, dass das *o/p*-Verhältnis temperaturabhängig ist: Bei hoher Temperatur nimmt der Anteil der *p*-Aldehyde auf Kosten der *o*-Verbindungen zu, während der Anteil der *m*-Isomeren unabhängig von der Pyrolysetemperatur ist und 10–12%, bezogen auf die Summe der isolierten Aldehyde, beträgt. Wie in der voranstehenden Mitteilung [14] gezeigt worden ist, lässt sich die *o/p*-Isomerisierung auf eine in Dihydrobenzaldehyden in

<sup>4)</sup> Ein Dublett (*J* = 7,5 Hz) bei 10,07 ppm im NMR.-Spektrum des 315°-Pyrolysats könnte dem Aldehyd-Proton eines Methylheptatrienals entsprechen (7%). Versuche zur Abtrennung blieben jedoch erfolglos, so dass über die Struktur dieser Verbindung nichts ausgesagt werden kann.

der Wärme leicht erfolgende, unkatalysierte, sigmatrope [1,5]-Verschiebung der Formylgruppe zurückführen<sup>5)</sup>).

Gemäss *Schema 2* ist je nach dem Reaktionsweg A, B, C und D mit dem Auftreten von Methyl-heptatrienal **2a**, **2b**, **2e** oder **2f** als Primärprodukt von **1a/1b** zu rechnen. Von diesen Verbindungen kommen **2b** und **2f** als Vorläufer der *o*- und, infolge der [1,5]-Formylverschiebung, auch der *p*-Aldehyde in Frage. Die *m*-Aldehyde können sowohl aus **2e** als auch aus **2a** hervorgegangen sein, denn 1-Methyl-1,2-

Tabelle 2. Prozentuale Zusammensetzung<sup>a)</sup> des nach Aromatisierung<sup>b)</sup> der Pyrolysate von **1a/1b** entstehenden Gemisches isomerer Toluualdehyde

	Pyrolysetemperatur (°)				
	315°	350°	378°	450°	500°
<i>o</i> -( <b>7b</b> )	80	73	47	30	28
<i>m</i> -( <b>7c</b> )	11	11	12	11	10
<i>p</i> -( <b>7d</b> )	9	16	41	59	62

<sup>a)</sup> Bestimmt durch Integration der Gas-Chromatographiesignale.

<sup>b)</sup> Durch Behandeln mit Chloranil in siedendem Toluol.

dihydrobenzaldehyd (**4a**), das im Pyrolysat in geringer Menge nachweisbare Cyclisierungsprodukt von **2a**, kann durch Wanderung der Formylgruppe in einen *m*-substituierten Aldehyd übergehen [14] [16]. Die Bildung von Bicyclo[3.2.0]heptenon **3** aus **2** erfolgt nach *Schema 1* ohne Spaltung von C,C-Bindungen. Unter der Voraussetzung, dass die Methylheptatrienale **2** (R = CH<sub>3</sub>) in ähnlichem Ausmass in die entsprechenden Methylbicyclo[3.2.0]heptenone **3** (R = CH<sub>3</sub>) übergehen, sollte sich demnach aus dem Anteil der isomeren Ketone **3** (R = CH<sub>3</sub>) im Pyrolysat auf die Stellung der Methylgruppe in den Primärprodukten **2** schliessen lassen. Im 350° Pyrolysat treten die folgenden drei Ketone auf (s. *Tab. 1*): **3a** (2%), **3b** (30%) und **3f** (2%)<sup>6)</sup>. Somit können wir annehmen, dass als Primärprodukte von **1a/1b** hauptsächlich **2b** neben wenig **2a** und **2f** auftreten. Der Anteil der Verbindung **3e** liegt unterhalb der analytischen Nachweisgrenze von 0,02%. Daraus schliessen wir, dass **2e** nicht gebildet wird und dass somit die Reaktionswege A und B in *Schema 2* nicht durchlaufen werden. Von den drei isomeren Methylheptatrienalen **2a**, **2b** und **2f** kommt nur **2a** als Vorläufer von *m*-Toluualdehyd (**7c**) in Betracht. Dieser Aldehyd, der sich zu 10–12% im dehydrierten Pyrolysat findet, muss somit über **2a** und damit auf dem Reaktionsweg D aus **1b** entstanden sein. Der hohe Anteil von **3b** im 350° Pyrolysat macht es wahrscheinlich, dass *o*- und *p*-Toluualdehyd **7b** bzw. **7d** (88–90%) mehrheitlich über **2b** und damit auf dem Reaktionsweg C aus **1b** entstanden sind. Der Aldehyd **2f** kommt ebenfalls als Vorläufer der bei hoher Temperatur entstehenden *o*- und *p*-Aldehyde **7b** und **7d** in Frage. Er muss aus dem im Gleichgewicht **1a** ⇌ **1b** zu nur 6% enthaltenen Isomeren **1a** auf einem der beiden Reaktionswege C oder D hervorgegangen sein.

Aus der Struktur der bei 350° gebildeten bicyclischen Ketone **3** (R = CH<sub>3</sub>) lässt sich erkennen, dass **1** (R = CH<sub>3</sub>) bevorzugt aus der thermodynamisch stabileren Form **1b** reagiert. Zum überwiegenden Teil erfolgt die Spaltung des Epoxidringes

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu auch [15].

<sup>6)</sup> Das im Pyrolysat in Spuren (ca. 0,1%) nachweisbare Keton **3c** ist als Produkt einer Skelettisomerisierung von **3a** (2%) anzusehen [14].

nach Reaktionsweg C in *Schema 2* unter Bildung von **2b**. Das entspricht formal einer [6 + 2]-Cycloreversion. Zu einem geringeren Teil erleidet **1** (R = CH<sub>3</sub>) Isomerisierung zum 1,2-Homooxepin **11** (Reaktionsweg D in *Schema 2*), welches unter [6 + 2]-Cycloreversion zu **2a** zerfällt. Ob die Ringöffnungsreaktionen konzertierte Prozesse darstellen oder ob diradikalische bzw. ionische Zwischenstufen wie **12** oder **13** durchlaufen werden, bleibt offen.

Wie die beiden homomorphen Verbindungen 1,2-Homotropyliden **14** [10] und Tropyrido[1,2-*b*]aziridin **15** [3], reagiert das Epoxid **1** (R = CH<sub>3</sub>) und demnach vermutlich auch der Grundkörper **1** (R = H) unter [1,5]-Verschiebung der bicyclischen C,C-Bindung. Allerdings nimmt die Tendenz zur Isomerisierung unter [1,5]-C-Wanderung ab in der Sequenz **15** > **14** > **1** und steht für **1** in Konkurrenz zur Ringspaltung. Das vorliegende Beispiel zeigt einmal mehr, dass Epoxidringe eine geringere Neigung aufweisen, sich an pericyclischen Reaktionen zu beteiligen als Cyclopropan- oder Aziridinringe<sup>7)</sup>. Ob hierfür elektronische oder Ringspannungseffekte verantwortlich sind, ist unklar.

Die vorliegende Arbeit wurde unterstützt vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.396.70) sowie von der Firma *Ciba-Geigy AG*, Basel. Der Firma *Sandoz AG* wird gedankt für ein Stipendium an P. F.

## Experimenteller Teil

### 1. Allgemeines: s. [18].

**2. Herstellung der untersuchten Verbindungen.** – 2.1. *6-Methyl-8-oxa-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1a)*. 60 g (0,56 mol) 7-Methyltropylden [19], 250 g (2,36 mol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 850 ml Methylchlorid werden in einem 2,5-l-Sulfierkolben vorgelegt. Zu dieser Suspension werden unter starkem Rühren bei 27–33° während 90 Min. 129 g 44proz. Peressigsäure (0,75 mol) getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel durch Destillation über eine *Vigreux*-Kolonnen (20 × 1,8 cm) entfernt. Fraktionierung des Rückstandes über eine *Vigreux*-Kolonnen (10 × 1,8 cm) liefert in einer ersten Fraktion bei 50°/45 Torr 34,6 g Edukt und in einer zweiten Fraktion bei 61–62°/12 Torr 13,3 g Epoxid **13** (19,3% bezogen auf eingesetztes Methyltropylden) als farbloses Öl, welches beim Aufbewahren über Trockeneis erstarrt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther bei –50° und Destillation im Kugelrohr bei 60–70°/12 Torr liefert analysenreines **1a**, Smp. unterhalb –40°. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 245 (3500). – IR. (Film): 1444, 1380, 1041, 1006, 960, 882, 818, 776 und 681. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,34, *d*, *J* = 7, 3H und 2,36, *m*, 1H (CH<sub>3</sub>–CH); 2,98, *m*, 2H (H–C(1), H–C(7)); 5,62–6,36, *m*, 4H, (H–C(2)–H–C(5)).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O (122,17) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,78 H 8,44%

2.2. *2-Methyl-8-oxa-bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1b)*. 850 mg **1a** werden während 25 Min. unter Stickstoff auf 135° erhitzt. Destillation im Kugelrohr liefert bei 60–70°/12 Torr 610 mg (72%) eines Gemisches, das nach dem NMR.-Spektrum aus 94% **1b** und aus 6% **1a** besteht. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 246 (5440). – IR. (Film): 1455, 1436, 1378, 1311, 996, 952, 901, 808, 801 und 704. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,04, *s*, 3H (CH<sub>3</sub>); 2,09, *m*, 1H und 2,74, *m*, 1H (H–C(6)); 2,92, *d*, *J* = 4, 1H und 3,25, *m*, 1H (H–C(1), H–C(7)); 5,6–6,0, *m*, 3H (H–C(3), H–C(4), H–C(5)). – MS. (75 eV): 122 (*M*<sup>+</sup>) (12), 107 (5), 105 (5), 94 (36), 93 (15), 91 (20), 80 (10), 79 (100), 78 (11), 77 (50).

2.3. *Kinetik der Umlagerung 1a → 1b*. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine 1proz. Lösung von **1a** in Heptan in Ampullen eingeschmolzen und im Thermostaten erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde gas-chromatographisch anhand der Eduktabnahme verfolgt. Pro Temperatur wurden vier Ampullen nach einem Umsatz von 30–70% analysiert. Aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung (*k* (89,65°): 1,01 · 10<sup>–4</sup> s<sup>–1</sup>; *k* (98,85°): 2,23 · 10<sup>–4</sup> s<sup>–1</sup>; *k* (111,70°): 7,16 · 10<sup>–4</sup> s<sup>–1</sup>; *k* (120,70°): 16,0 · 10<sup>–4</sup> s<sup>–1</sup>) ergeben sich die folgenden Aktivierungsparameter: E<sub>a</sub> = 25,2 ± 0,7 kcal/mol; log A = 11,2 ± 0,2 (95% Vertrauensgrenze).

7) Für ähnliche Beobachtungen s. [17].

### 3. Thermolyseversuche. – Allgemeines Vorgehen, s. [14].

3.1. *Beschreibung eines Versuchs.* 2,73 g des Epoxids **1a** wurden innert 15 Min. durch das auf 475° erhitzte Rohr destilliert, wobei sich 2,41 g hellbraunes Öl in der auf –78° gekühlten Vorlage kondensierten. Durch Kombination von präp. Gas-Chromatographie und wiederholter Chromatographie an Kieselgel liessen sich die im Gemisch enthaltenen Komponenten so weit anreichern, dass sie sich IR.- und NMR.-spektroskopisch sowie durch ihren GC.-Retentionsindex<sup>8)</sup> (s. [14]) mit authentischen Vergleichsproben identifizieren liessen. Die folgenden bis jetzt noch nicht beschriebenen 5,6-Dihydrotolualdehyde wurden in angereicherter Form isoliert und spektroskopisch sowie durch ihre Dehydrierung zu **7b** bzw. **7d** charakterisiert. *2-Methyl-5,6-dihydrobenzaldehyd (5b)*: IR. (CCl<sub>4</sub>): 1662; NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,26, s, ca. 3H (CH<sub>3</sub>); 2,1–2,5, m, ca. 4H (H–C(5), H–C(6)); 5,92, d, 1H (H–C(3)); 6,25, m, 1H (H–C(4)); 10,08, s, 1H (CHO); RI.<sup>8)</sup>: 1331. – *4-Methyl-5,6-dihydrobenzaldehyd (5d)*: IR. (Film): 1660; NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,97, d, J = 1,5, 3H (CH<sub>3</sub>); 2,1–2,6, m, ca. 4H (2H–C(5), 2H–C(6)); 5,96, d × q, J = 5,5; 1,5, 1H, (H–C(3)); 6,67, d, J = 5,5, 1H, (H–C(2)); 9,40, s, 1H (CHO); RI.<sup>8)</sup>: 1313.

3.2. *Identifizierung von 4f.* Eine im 315°-Pyrolysat zu 2% enthaltene Verbindung wurde aufgrund folgender Eigenschaften einer gas-chromatographisch abgetrennten Probe als 6-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on (**4f**) angesprochen: IR. (CCl<sub>4</sub>): 1780 (Cyclobutanon); NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,37, d, J = 7, ca. 3H (CH<sub>3</sub>–CH); 2,4–3,1, m, ca. 3H (H–C(3), H–C(6)); 3,75, m, 1H (H–C(5)); 4,20, m, 1H (H–C(1)); 5,65, m, 1H und 5,80, m, 1H (H–C(2), H–C(3)); MS. (70 eV): 122 (18 (M<sup>+</sup>); 94 (25) (M<sup>+</sup>–CO); 79 (52); 72 (24); 66 (100) (M<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>CH=C–O).

3.3. *Dehydrierung der Aldehydgemische mit Chloranil.* Ein Aliquot des Pyrolysats wird in der 3fachen Menge Toluol gelöst und mit der doppelten Menge Chloranil während 15 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0° wird filtriert und gas-chromatographisch analysiert.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Schiess & M. Wisson, *Tetrahedron Letters* 1971, 2389; *Helv.* 57, 1692 (1974).
- [2] W. v. E. Doering & W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963).
- [3] W. H. Okamura, W. H. Snider & T. J. Katz, *Tetrahedron Letters* 1968, 3367; L. A. Paquette & R. J. Haluska, *J. org. Chemistry* 35, 132 (1970); *Chem. Commun.* 1968, 1370.
- [4] W. H. Okamura, *Tetrahedron Letters* 1969, 4717.
- [5] W. v. E. Doering & W. R. Roth, *Angew. Chem.* 75, 27 (1963).
- [6] D. S. Glass, R. S. Boikess & S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 1966, 999; W. Grimme, *Chem. Ber.* 98, 756 (1965). W. R. Roth, *Liebigs Ann. Chem.* 671, 10 (1964).
- [7] J. K. Crandall & R. J. Watkins, *Tetrahedron Letters* 1967, 1717.
- [8] S. R. Tanny, J. Grossman & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 6495 (1972); S. R. Tanny & R. W. Fowler, *J. org. Chemistry* 39, 2715 (1974).
- [9] J. Wolfhugel, A. Maujean & J. Chucho, *Tetrahedron Letters* 1973, 1635.
- [10] W. Grimme & W. v. E. Doering, *Chem. Ber.* 106, 1765 (1973); s. a. K. Heger & W. Grimme, *Angew. Chem.* 88, 62 (1976).
- [11] M. Korach, D. R. Nielsen & W. H. Rideout, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4328 (1960).
- [12] A. P. ter Borg, E. Razenberg & H. Kloosterziel, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 84, 1230 (1965); K. W. Egger, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3688 (1967).
- [13] A. P. ter Borg, H. Kloosterziel & N. van Meurs, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 82, 717 (1963).
- [14] P. Schiess & P. Fünfschilling, *Helv.* 59, 745 (1976).
- [15] D. J. Field, D. W. Jones & G. Kneen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 754.
- [16] P. Schiess & P. Fünfschilling, *Tetrahedron Letters* 1972, 5195.
- [17] W. Grimme & K. Seel, *Angew. Chem.* 85, 514 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed.* 12, 505 (1973); J. C. Pommelet, N. Manisse & J. Chucho, *Tetrahedron* 28, 3929 (1972).
- [18] P. Schiess & P. Radimerski, *Helv.* 57, 2583 (1974).
- [19] K. Conrow, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2343 (1961).
- [20] A. Wehrli & E. Kováts, *Helv.* 42, 2709 (1959).

<sup>8)</sup> Retentionsindex nach Kováts [20], Kapillarkolonne 50 m × 0,2 mm, Castorwax als stationäre Phase, 120°.