

155. Ein *meta*-Xylylen durch Bamford-Stevens-Reaktion eines Fulven-Keten-Addukts

von Heinz Stadler¹⁾, Max Rey und André S. Dreiding*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

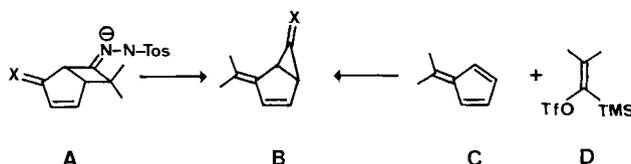
(7.V.84)

A *meta*-Xylylene by Bamford-Stevens Reaction of a Fulvene-Ketene-Adduct

Summary

Heating the sodium salt **8** of the tosylhydrazone **4** of 4-isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one (**3**; obtained by the addition of dimethylketene to 6,6-dimethylfulvene (**1**)), in diglyme at 130° led to the octamethyl-[2.2]metacyclophane **10** (17%). The latter probably was formed by dimerization of the non-Kékulé molecule *m*-xylylene **14**, which, in turn, could have arisen *via* the homofulvene **13** from the carbene **12**. A second product in the thermolysis of **8** was the tricycle **9** (9%), as a result of an intramolecular insertion of the carbene C-atom in **12** into a methyl C,H-bond. Further products were the azines **11a**, **11b** (50%), of the type known as by-products in Bamford-Stevens reactions. Heating dry **8** afforded **9** (9%) and the two benzene derivatives **15** (9%) and **16** (3%). The tosylhydrazone **4** could be recovered by reaction of **11a**, **11b** with *p*-toluenesulfonylhydrazide.

1. Einleitung. – In früheren Arbeiten [1] [2] fanden wir bei der thermischen Zersetzung des Natriumsalzes von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-tosylhydrazon (**A**, X=H₂) mehrere Kohlenwasserstoffe, darunter das Homofulven **B**, X=H₂. Vor kurzem postulierten Gajewski *et al.* [3a] das Homofulven **B**, X=C(CH₃)₂, als Zwischenprodukt bei der Bildung von 1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl[2.2]metacyclophan aus 6,6-Dimethylfulven (**C**) und dem Silyltriflat **D**²⁾. Wir beschreiben hier unsere Versuche, **B** aus **A** mit X=C(CH₃)₂ herzustellen.

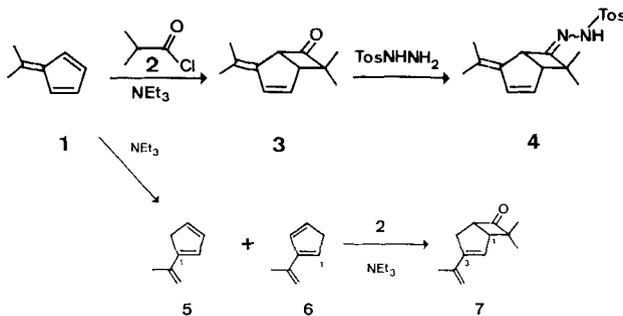


¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von H. St.

²⁾ Vor kurzem berichteten Goodman & Berson [3b] über die Erzeugung, Matrixisolierung und einige Reaktionen des unsubstituierten *m*-Xylylens.

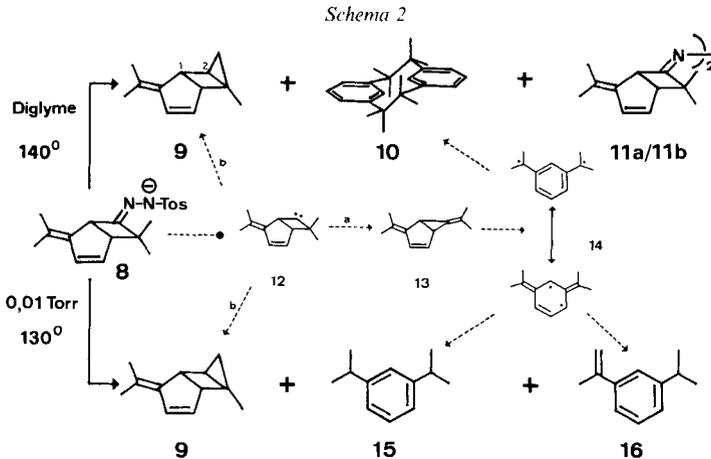
2. 4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (3) und sein Tosylhydrazon 4. – Die Addition von Dimethylketen (hergestellt *in situ* aus Isobuttersäurechlorid (2) und Et_3N) an 6,6-Dimethylfulven (1) in siedendem Hexan lieferte 65% 4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (3), das mit 5% 7 verunreinigt war (Schema 1). Während 3 (IR: 1776 cm^{-1}) das erwartete [4] Produkt der [2+2]-Cycloaddition von Dimethylketen an 1 ist, ziehen wir für die Bildung von 7 (IR: 1765 cm^{-1}), eine durch Et_3N katalysierte Isomerisierung von 1 zu einem Gemisch von 1- und 2-Isopropenyl-1,3-cyclopentadien (5 bzw. 6) [5] in Betracht, von dem dann 5 bevorzugt eine [2+2]-Cycloaddition mit Dimethylketen eingeht. Die Stellung der Isopropenylgruppe an C(2) oder C(3) in 7 kann zwar aus den vorhandenen Spektren nicht eindeutig abgeleitet werden; da aber im Hauptprodukt [2] [6] der [2+2]-Cycloaddition von Dimethylketen an ein *ca.* (1:1)-Gemisch von 1- und 2-Methylcyclopentadien die CH_3 -Gruppe an C(3) sitzt, nehmen wir die gleiche Lage der Isopropenylgruppe in 7 an (s. Schema 1).

Schema 1



Das aus 3 mit *p*-Toluolsulfonohydrazid hergestellte (76%) Tosylhydrazon 4 kristallisierte bei -20° aus EtOH ausschliesslich in Form des thermodynamisch unstabileren Stereoisomeren 4a. In einer CDCl_3 -Lösung bei RT. isomerisierte sich 4a zum grossen Teil in 4b; mit einer Halbwertszeit von *ca.* 8 Std. entstand ein (1:5)-Gemisch 4a/4b.

Nach *Bunzel & Fuchs* [7] kann die Konfiguration (*cis* oder *trans*) von Ketimin-*N*-Derivaten $\text{RR}'\text{C}=\text{NX}$ (wie z. B. von Tosylhydrazonen $\text{X} = \text{NHTos}$) aus den chemischen Verschiebungen der beiden α -ständigen C-Atome $\text{C}(\alpha)$ und $\text{C}(\alpha')$ des Ketons (K) und des entsprechenden Imin-*N*-Derivates (I) abgeleitet werden. Die Methode beruht darauf, dass das ^{13}C -NMR-Signal des zu X *cis* gelegenen $\text{C}(\alpha)$ im Imin ($\delta_{\alpha\text{-cis}}^{\text{I}}$) gegenüber demjenigen des entsprechenden $\text{C}(\alpha)$ im Keton ($\delta_{\alpha}^{\text{K}}$) eine stärkere Hochfeld-Verschiebung ($\Delta\delta_{\alpha\text{-cis}} = 12\text{--}15\text{ ppm}$) erfährt als dies für das zu X *trans* gelegene $\text{C}(\alpha')$ der Fall ist ($\delta_{\alpha}^{\text{K}} - \delta_{\alpha'\text{-trans}}^{\text{I}} = \Delta\delta_{\alpha'\text{-trans}} = 3\text{--}6\text{ ppm}$). Dies impliziert mindestens, dass sowohl $\Delta\delta_{\alpha\text{-cis}} / \Delta\delta_{\alpha'\text{-trans}}$ in einem der Stereoisomeren von $\text{RR}'\text{C}=\text{NX}$ als auch $\Delta\delta_{\alpha'\text{-cis}} / \Delta\delta_{\alpha\text{-trans}}$ im anderen grösser als 1 sein muss. Da dies bei 4 nicht zutrifft (für 4a $\Delta\delta_{\text{C}(5)} = 14,8$ und $\Delta\delta_{\text{C}(7)} = 11,1\text{ ppm}$; für 4b $\Delta\delta_{\text{C}(5)} = 13,2$ und $\Delta\delta_{\text{C}(7)} = 11,1\text{ ppm}$), ist die Regel von [7] in unserem Fall nicht anwendbar; d. h. 4 gehört zu den in [7] erwähnten Ausnahmen. Da die *Bamford-Stevens*-Reaktion (s. Kap. 3) mit den Isomeren 4a und 4b dieselben Produkte lieferte (s. auch [8]), haben wir die Konfigurationszuordnung nicht weiter vorangetrieben.



3. Bamford-Stevens-Reaktion. – Die Thermolyse (140°) des Natriumsalzes **8** [9] in Diglyme lieferte 1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl[2.2]metacyclophan (**10**, 17%), 8-Isopropyliden-4-methyl-*anti*-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]oct-6-en (**9**, 9%), und 4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-azin (**11**, 50%) als 1:1 Gemisch von zwei Stereoisomeren **11a** und **11b** (s. *Schema 2*). Ein fünftes Produkt (1,4 Gew.-%) wurde nicht gereinigt.

Die Eigenschaften des Cyclophans **10** stimmen mit den in [3a] beschriebenen überein. Seine ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren offenbaren zwei Klassen von CH_3 -Gruppen, wie es entsprechend der bekannten [10] konformativen Starrheit von [2.2] Metacyclophanen zu erwarten ist. Die Konstitution der tricyclischen Verbindung **9** folgt aus den charakteristischen ^1H -NMR-Signalmustern für ein 1,1,2-Trialkylcyclopropan und für den Rest des Moleküls, der sich wie in **3** und **7** präsentiert. Die *anti*-Lage des Dreiringes bezüglich des Fünfringes am Vierling in **9** folgt aus der kleinen Kopplungskonstanten (< 2 Hz) zwischen $\text{H}-\text{C}(1)$ und $\text{H}-\text{C}(2)$. Die Struktur der voneinander getrennten Azine **11a** und **11b** folgt aus den IR-Banden bei 1682 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$) und aus den ^1H -NMR-Spektren, welche alle Signale des Bicyclo[3.2.0]heptenyliden-Gerüsts und seiner Substituenten zeigen. Da diese Signale in beiden ^1H -NMR-Spektren nur einmal auftreten, was für beide Azine ein Symmetrieelement impliziert, dürfte es sich bei diesen (aus racemischem **3**) abgeleiteten Produkten um eine *meso*- (*meso*-**11**) und eine *racemo*-Form (*rac*-**11**) handeln, wobei jedes als nur ein ($\text{C}=\text{N}$)-Stereoisomeres, entweder (*E,E*) oder (*Z,Z*), auftritt. Aufgrund der vorliegenden Daten ist eine Zuordnung der Konfiguration zu diesen Diastereomeren nicht möglich.

Nach [11] verlaufen *Bamford-Stevens*-Reaktionen in aprotischen Medien über Carbene. In unserem Fall kann sich das Carben **12** auf zwei Wegen stabilisieren (s. *Schema 2*). Im *Weg a* findet zunächst eine Cyclobutanringverengung, wie in [12], zu 4,6-Diisopropylidenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (Homofulven **13**) statt. Danach wird das Metacyclophan **10** auf dem schon von *Gajewski et al.* [3a] vorgeschlagenen Weg durch Dimerisierung des «kreuzkonjugierten» π -Diradikals **14** gebildet. Das Diradikal **14** ist ein tetra- α -methyliertes *m*-Xylylen, das zu den non-*Kékulé* molecules [13] gezählt wird und das nach ESR-Spektroskopie [14] und Berechnungen [15] einen Triplett-Grundzustand hat. Im *Weg b* abstrahiert das carbenoide C(6) ein H-Atom von der «*exo*» (und nicht der «*endo*») ständigen CH_3 -Gruppe an C(7), wonach die *anti*-konfigurierte tricyclische Verbindung **9** entsteht. Offenbar ist der Übergangszustand dieser Insertion mit der pseudo-äquatorialen [16] «*endo*»- CH_3 -Gruppe stereoelektronisch (vgl. [17]) wesentlich ungünstiger.

Das Azin **11** dürfte auf dem in *Bamford-Stevens*-Reaktionen oft beobachteten Weg (s. [9] [18]) entstanden sein; zum Vergleich wurde **11** als (1:1)-Gemisch von **a** und **b** auch aus **3** und Hydrazin hergestellt. Das Tosylhydrazon **4** kann aus einem Gemisch der Azine **11a/11b** durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonohydrazid in 1% HCl/EtOH zurückgewonnen werden (68%) und ist somit für die *Bamford-Stevens*-Reaktion wieder verwendbar.

Die *Bamford-Stevens*-Reaktion von **8** wurde auch ohne Lösungsmittel im Vakuum durchgeführt, wobei wohl 9% der tricyclischen Verbindung **9**, aber kein Metacyclophan **10** entstand. Das bei -196° aufgefangene Produktgemisch enthielt aber daneben 1,3-Diisopropylbenzol (**15**, 9%) und 1-Isopropenyl-3-isopropylbenzol (**16**, 3%). Offenbar bildet sich das Carben **12** auch unter diesen Bedingungen, wie das Auftreten des Insertionsproduktes **9** nach *Weg b* (s. *Schema 2*) zeigt. Auch dürfte **12** durch Ringverengung und Fragmentierung nach *Weg a* in das erwartete Diradikal **14** umgewandelt worden sein. Während sich **14** aber in kondensierter Phase dimerisieren kann, neigt es in der Gasphase zu H-Abstraktionen, wobei keine Produkte der Quelle der zusätzlichen H-Atome in **15** gefunden werden konnte.

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

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Chromatographische Methoden: LC (A) = Säulenchromatographie auf Kieselgel (40–63 μ) *Merck LiChroprep Si 60* mit 2–6 bar. GC (A) = Gaschromatographie auf *WCOT*-Säulen (12–25 m \times 0,2–0,3 mm), H₂ als Trägergas, FI-Detektor. GC (B) = Gaschromatographie auf gepackten Säulen (3 m \times 10 mm), 10–20% stationäre Phase auf 60–80 mesh *Chromosorb W/AW-DMCS*, N₂ als Trägergas, FI-Detektor mit Split. Selektive ¹H-NMR-Entkopplungen werden folgendermassen beschrieben: Eine Zahl in eckigen Klammern hinter einer Kopplungskonstanten gibt die chemische Verschiebung an, wo beim Einstrahlen diese Kopplung verschwindet.

2. *4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (3)*. Zu einer Lösung von 50,0 g (471 mmol) 6,6-Dimethylfulven (= 5-Isopropyliden-1,3-cyclopentadien; **1**) [19] und 41,5 g (410 mmol) Et₃N in 200 ml trockenem Hexan tropfte man im Verlauf von 45 Min. 42,6 g (400 mmol) Isobutyrylchlorid (**2**) in 50 ml trockenem Hexan und erhitze darauf 48 Std. unter Rückfluss. Danach wurde das ausgefallene Et₃N·HCl abfiltriert, das Filtrat mit 150 ml H₂O und 2mal 150 ml ges. NaHCO₃ gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes über eine kurze *Vigreux*-Kolonne ergab bei 95°/2 Torr 45,8 g (65%) gelbliches Öl, das nach GC (A; *SP 2100*, 50–218°) aus 95% **3** und 5% **7** (s. unten) bestand. Dieses Produkt wurde für weitere Reaktionen verwendet. Zur Charakterisierung wurde ein Teil davon chromatographisch (LC (A), Hexan/Et₂O 9:1) aufgetrennt.

Fraktion 1 enthält **3**: UV (EtOH): 253 (13820). IR (Film): 3026w, 2960m, 2930m, 2860m, 1776s, 1665w, 1461m, 1442m, 1372m, 1360m, 1290w, 1250w, 1215m, 1190m, 1140m, 1076w, 1073m, 1015m, 956w, 946w, 918m, 870w, 820w, 791w, 772m, 760m. ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): 6,50 (*dd*, *J* = 6, 2, 1H, H–C(3)); 5,90 (*dd*, *J* = 6, 3, 1H, H–C(2)); 4,6–4,3 (*m*, 1H, H–C(5)); 3,4–3,1 (*m*, 1H, H–C(1)); 1,81 (*br. s*, 6H, (CH₃)₂C=C(4)); 1,26 (*s*, 3H, CH₃–C(7)); 1,00 (*s*, 3H, CH₃–C(7)). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 216,6 (*s*, C(6)); 135,1 (*s*); 134,3 (*d*); 133,2 (*d*); 126,1 (*s*); 62,8 (*s*); 62,0 (*d*, C(5)); 48,9 (*d*, C(1)); 24,4 (*q*); 22,2 (*q*); 20,9 (*q*); 17,9 (*q*). MS. (70 eV): 176 (10), 161 (3), 133 (12), 106 (100), 91 (56), 77 (11), 65 (10), 57 (11), 43 (14). Anal. ber. für C₁₂H₁₆O (176,26): C 81,77, H 9,15; gef.: C 81,08, H 9,22.

Fraktion 2 enthält *3-Isopropenyl-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (7)*: UV (EtOH): 234 (18060). IR (CHCl₃): 3085w, 3060w, 2980m, 2912m, 2880w, 1765s, 1625w, 1592w, 1460m, 1440m, 1380m, 1360w, 1290m, 1190w, 1170w, 1115w, 1052w, 1040w, 975m, 985m. ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃): 5,70 (aufgespaltenes *s*, 1H, H–C(2)); 4,95, 4,90 (2 *br. s.* je 1H, CH₂=C–C(3)); 3,95 (*ddd*, *J* = 10, 8 [3,2], 2, 1H, H–C(5)); 3,3–3,2 (*m*, 1H,

H–C(1)); 2,83 (*dddd*, $J = 17, 3$ [3,24], 2 [3,95], 2 [5,70], 1H, H_{endo} –C(4)); 2,75 (*dddd*, $J = 17, 10$ [3,95], 2 [3,24], 2 [5,70], 1H, H_{exo} –C(4)); 1,90 (*s*, 3H, CH_3 –C(3)); 1,28 (*s*, 3H, CH_3 –C(7)); 0,96 (*s*, 3H, CH_3 –C(7)). MS (70 eV): 176 (1), 160 (10), 133 (5), 106 (35), 91 (100), 77 (13), 70 (21), 65 (21), 51 (13), 41 (37), 38 (38). Anal. ber. für $C_{12}H_{16}O$ (176,26): C 81,77, H 9,15; gef.: C 79,95, H 9,16.

3. 4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on-tosylhydrazon (**4**). Eine Lösung von 10,0 g (56,7 mmol) **3** (verunreinigt mit 5% **7**) und 11,2 g (60,2 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 100 ml Benzol wurde 7 Std. unter dem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der erstarrte hellbraune Rückstand in EtOH gelöst und bei -20° der Kristallisation überlassen, wobei 14,8 g (76%) des Isomeren **4a** als farblose Nadeln. Schmp. 146–148°, anfielen. Dieses Produkt wurde gewöhnlich für weitere Reaktionen verwendet. Beim Stehenlassen einer $CDCl_3$ -Lösung bei RT. wandelte sich **4a** mit einer Halbwertszeit von ca. 8 Std. in ein (1:5)-Gemisch (1H -NMR) der (C=N)-Stereoisomeren **4a** und **4b** um. Eindampfen dieser Lösung und Umkristallisation aus einer ges. EtOH-Lösung ergab reines **4b** als farblose Nadeln. Schmp. 122–124°. Eigenschaften von **4a**: UV (EtOH): 233 (19250). IR ($CDCl_3$): 3560w, 3300w, 3240w, 3030w, 2960w, 2924m, 2860w, 1670w, 1600m, 1492w, 1460m, 1375m, 1342m, 1290w, 1185m, 1170s, 1120w, 1095m, 1075w, 1020m, 985w, 920w, 900w. 1H -NMR (60 MHz; $CDCl_3$): 7,76, 7,26 (*2d*, je $J = 8, 4H$, H-Ar); 7,26 (*br. s*, 1H, NH, austauschbar mit D_2O); 6,43 (*dd*, $J = 6, 2$, 1H, H–C(3)); 5,73 (*dd*, $J = 6, 3$, 1H, H–C(2)); 4,1–3,8 (*m*, 1H, H–C(5)); 3,1–2,8 (*m*, 1H, H–C(1)); 2,41 (*br. s*, 3H, CH_3 -Ar); 1,76 (*br. s*, 6H, $(CH_3)_2C=C(4)$); 1,35 (*s*, 3H, CH_3 –C(7)); 1,06 (*s*, 3H, CH_3 –C(7)). ^{13}C -NMR (25,2 MHz; $CDCl_3$): 169,4 (*s*, C(6)); 144,2 (*s*); 138,0 (*s*); 134,9 (*d*); 133,9 (*s*); 132,6 (*d*); 129,3 (*d*); 128,0 (*d*); 125,9 (*s*); 51,7 (*s*, C(7)); 50,6 (*d*, C(1)); 47,2 (*d*, C(5)); 24,4 (*q*); 22,4 (*q*); 21,8 (*q*); 21,0 (*q*); 19,7 (*q*). MS (70 eV): 344 (1), 189 (100), 174 (11), 172 (11), 159 (16), 145 (16), 132 (64), 117 (16), 106 (27), 105 (27), 91 (72), 77 (15), 65 (22), 58 (25), 53 (12), 42 (12), 40 (35), 37 (26). Anal. ber. für $C_{19}H_{24}N_2O_2S$ (344,47): C 66,24, H 7,02, N 8,13, S 9,30; gef.: C 66,31, H 7,15, N 8,16, S 10,93.

Eigenschaften von **4b**: UV (EtOH): 235 (18540). IR ($CHCl_3$): 3560w, 3250w, 3020w, 2962m, 2985m, 2860m, 1670w, 1600m, 1492w, 1450m, 1400m, 1376m, 1342m, 1308w, 1290w, 1185m, 1170s, 1120w, 1095m, 1075w, 1020m, 985w, 920w, 900w. 1H -NMR (60 MHz; $CDCl_3$): 7,60, 7,20 (*2d*, je $J = 8, 4H$, H-Ar); 7,35 (*br. s*, 1H, NH, austauschbar mit D_2O); 6,06 (*dd*, $J = 6, 2$, 1H, H–C(3)); 5,70 (*dd*, $J = 6, 3$, 1H, H–C(2)); 4,2–3,9 (*m*, 1H, H–C(5)); 3,2–2,9 (*m*, 1H, H–C(1)); 2,40 (*br. s*, 3H, CH_3 -Ar); 1,95, 1,76 (*2s*, je 3H, $(CH_3)_2C=C(4)$); 1,30 (*s*, 3H, CH_3 –C(7)); 0,90 (*s*, 3H, CH_3 –C(7)). ^{13}C -NMR (25,2 MHz; $CDCl_3$): 167,5 (*s*, C(6)); 144,1 (*s*), 135,5 (*s*); 134,1 (*d*); 133,3 (*s*); 132,4 (*d*); 129,1 (*d*); 127,4 (*d*); 125,1 (*s*); 51,7 (*s*, C(7)); 51,0 (*d*, C(1)); 48,8 (*d*, C(5)); 26,1 (*q*); 22,1 (*q*); 21,8 (*q*); 21,0 (*q*); 19,5 (*q*). MS (70 eV): 189 (100), 181 (46), 174 (6), 159 (8), 145 (8), 140 (16), 132 (24), 106 (26), 91 (81), 77 (16), 65 (28), 58 (15), 53 (15), 42 (10), 40 (30). Anal. ber. für $C_{19}H_{24}N_2O_2S$ (344,47): C 66,24, H 7,02, N 8,13, S 9,30; gef.: C 66,11, H 6,88, N 8,24, S 9,15.

4. Zersetzung des Natriumsalzes **8** von **4**. 4.1. Herstellung des Natriumsalzes **8**. Zu einer Suspension von 2,88 g (60 mmol) 50proz. NaH-Dispersion (Mineralöl) in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde während 1 Std. eine Lösung von 10,0 g (29 mmol) **4a** in 40 ml 1,2-Dimethoxyethan zugegeben. Nachdem sich kein H_2 mehr bildete (ca. 90 Min.) wurde durch *Hyflo* abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand i. HV. getrocknet, wobei 10,6 g (100%) **8** als amorphes bräunliches Pulver anfielen.

4.2. Zersetzung des Natriumsalzes **8** in Diglyme. Eine Lösung von 10,6 g (29 mmol) fein pulverisiertem Salz **8** (hergestellt aus **4a**) in 50 ml Diglyme wurde 3 Std. auf 130° erhitzt. Darauf versetzte man die Lösung mit 100 ml H_2O und extrahierte 4mal mit 100 ml Hexan. Die vereinigten Hexanphasen wurden 3mal mit 100 ml H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Der dunkelrote, ölige Rückstand (4,26 g) bestand nach GC (A; *SP 2100*, 50–218°) zu über 80% aus den Komponenten **9**, **11a/11b**, **10** und einem weiteren, nicht identifizierten Produkt **X** im Verhältnis 20:60:15:5 (Reihenfolge zunehmender Retentionszeit), die durch Chromatographie (LC (A), Hexan/ Et_2O 4:1) voneinander getrennt wurden (aufgeführt in ihrer Elutionsfolge). Fraktion 1 enthielt 0,426 g (9%) 8-Isopropyliden-4-methyl-anti-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]oct-6-en (**9**), nach GC(A; *SP 2100*, 50–218°) 91% rein. UV (EtOH): 252 (13480). IR ($CHCl_3$): 3042w, 2960s, 2910s, 2860s, 1445m, 1375m, 1360m, 1155w, 1125w, 1080w, 1020w. 1H -NMR (200 MHz; $CDCl_3$): 6,54 (*d*, $J = 6$, 1H, H–C(7)); 5,96 (*dd*, $J = 6, 3$ [2,88], 1H, H–C(6)); 2,9–2,8 (*m*, 1H, H–C(5)); 2,8–2,7 (*m*, 1H, H–C(1)); 1,77, 1,70 (*2s*, je 3H, $(CH_3)_2C=C(8)$); 1,34 (*dm*, $J = 6$ [0,59], 1H, H–C(2)); 1,11 (*s*, 3H, CH_3 –C(4)); 0,76 (*d*, $J = 4$ [0,59], 1H, H_{endo} –C(3)); 0,59 (*dd*, $J = 6, 4$, 1H, H_{exo} –C(3)). GC/MS (70 eV): 160 (32), 145 (100), 128 (10), 117 (20), 105 (24), 91 (31), 77 (12), 59 (11), 45 (17).

Fraktion 2 enthielt 0,780 g (17%) 1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl[2.2]metacyclophan (= 2,2,3,3,9,9,10,10-Tetramethyltricyclo[9.3.1.1^{4,8}]hexadeca-1(15),4,6,8(16),11,13-hexaen; **10**), Schmp. 220–223°. MS, 1H -NMR: mit den in [3a] beschriebenen identisch. ^{13}C -NMR (20 MHz; $CDCl_3$): 142,9 (*s*); 131,9 (*s*); 124,9 (*d*); 124,0 (*d*); 46,9 (*s*); 23,1 (*q*); 22,0 (*q*).

Fraktion 3 enthielt 1,35 g (26%) des Stereoisomeren **11a** von 4-Isopropyliden-7,7-dimethylbicyclo-[3.2.0]hept-2-en-6-on-azin (**11**), Schmp. 85,0–86,3°. UV (EtOH): 247 (30610), 220 (28820). IR (CHCl₃): 3050_w, 2960_s, 2925_s, 2860_s, 1682_s, 1570_w, 1455_w, 1445_w, 1372_m, 1360_m, 1285_w, 1178_w, 1158_m, 1080_w, 1023_w, 960_w, 870_w. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 6,43 (*dd*, *J* = 6, 2, 1H, H-C(3)); 5,83 (*dd*, *J* = 6, 3, 1H, H-C(2)); 4,2–4,0 (*m*, 1H, H-C(5)); 3,1–2,9 (*m*, 1H, H-C(1)); 1,85, 1,76 (2_s, je 3H, (CH₃)₂C=C(4)); 1,36 (*s*, 3H, CH₃-C(7)); 1,01 (*s*, 3H, CH₃-C(7)). MS (70 eV): 348 (35), 333 (8), 174 (49), 160 (28), 159 (31), 147 (33), 132 (47), 106 (100), 91 (87), 77 (16), 65 (12), 43 (12), 41 (50). Anal. ber. für C₂₄H₃₂N₂ (348,35): C 82,77, H 9,25, N 8,03; gef.: C 83,11, H 8,94, N 8,33.

Fraktion 4 enthielt 1,28 g (24%) des Stereoisomeren **11b**, Schmp. 134,5–135,0°. UV (EtOH): 247 (26450), 221 (24770). IR (CHCl₃): 3050_w, 2960_s, 2925_s, 2860_s, 1682_s, 1570_w, 1455_m, 1445_m, 1372_m, 1360_m, 1285_w, 1178_w, 1158_m, 1080_w, 1023_w, 960_w, 870_w. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 6,50 (*dd*, *J* = 6, 2, 1H, H-C(3)); 5,85 (*dd*, *J* = 6, 3, 1H, H-C(2)); 4,2–4,0 (*m*, 1H, H-C(5)); 3,2–2,9 (*m*, 1H, H-C(1)); 1,85, 1,78 (2_s, je 3H, (CH₃)₂C=C(4)); 1,30 (*s*, 3H, CH₃-C(7)); 1,12 (*s*, 3H, CH₃-C(7)). MS (70 eV): 348 (18), 333 (4), 174 (47), 160 (14), 159 (14), 147 (16), 132 (27), 106 (45), 91 (38), 77 (7), 43 (31), 41 (100), 39 (50). Anal. ber. für C₂₄H₃₂N₂ (348,35): C 82,77, H 9,25, N 8,03; gef.: C 82,44, H 8,66, N 8,23.

Fraktion 5 enthielt 0,061 g bräunlicher Plättchen, die nicht weiter untersucht wurden.

Bei der analogen Zersetzung des aus **4b** hergestellten Natriumsalzes **8** entstanden nach GC (A; *SP* 2100, 50–218°) der Reaktionslösung die gleichen Produkte im gleichen Verhältnis.

4.3. Zersetzung des Natriumsalzes **8** ohne Lösungsmittel. In einem Rundkolben wurden 2,82 g (8,2 mmol) fein pulverisiertes Salz **8** (aus **4a**) während 4 Std. bei 0,01 Torr von 110 auf 130° erhitzt, wobei die flüchtigen Verbindungen in einer mit flüssigem N₂ gekühlter Falle aufgefangen wurden. Auftauen auf RT. ergab ein rötliches Öl (0,35 g), das nach GC (A; *SP* 2100, 50–218°) aus 11 Komponenten im Verhältnis 10:1:2:2:2:16:1:4:53:1:26 bestand (Reihenfolge zunehmender Retentionszeit). Die drei Hauptkomponenten (nämlich die sechste, die neunte und die elfte) wurden durch GC (B; *Carbowax*, 100–200°) abgetrennt. Fraktion 1 enthielt 0,117 g (9%) 1,3-Diisopropylbenzol (**15**; ¹H-NMR-Vergleich mit [20]). Fraktion 2 enthielt 0,121 g (9%) nach ¹H-NMR identisch mit dem in *Exper.* 4.2 beschriebenen Produkt. Fraktion 3 enthielt 0,039 g (3%) 1-Isopropenyl-3-isopropylbenzol (**16**): ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,40–7,12 (*m*, 4H, 4 H-Ar); 5,38, 5,08 (2 br. *s*, je 1H, CH₂=C-C(1)); 2,94 (*sept.*, *J* = 7, 1H, CH-C(3)); 2,18 (br. *s*, 3H, CH₃-C(1)); 1,28 (*d*, *J* = 7, 6H, (CH₃)₂C-C(3)).

5. Umwandlung des Ketons **3** in das Azin **11**. Eine Lösung von 2,50 g (14,2 mmol) **3** (verunreinigt mit 5% **7**) und 0,400 g (8 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml EtOH wurde mit 2 Tropfen konz. HCl versetzt und 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Abkühlen und Abnutschen ergaben 3,46 g (70%) **11a/11b** (1:1) als gelbliche Nadeln, identifiziert durch GC (A; *SP* 2100, 50–218°) und ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃); gleich starke *s* bei 1,36, 1,01, 1,30 und 1,12.

6. Umwandlung des Azins **11** in das Tosylhydrazon **4**. Eine Lösung von 1,08 g (3,1 mmol) **11a/11b** (1:1) und 2,79 g (15 mmol) *p*-Toluolsulfonhydrazid in 25 ml 1% HCl/EtOH wurde 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Eindampfen und Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (AcOEt/Hexan 4:1) lieferten, nach Umkristallisation aus EtOH bei –20°, 1,47 g (68%) **4a** als farblose Nadeln, Schmp. 146–148°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Rey, U. A. Huber & A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3583.
- [2] U. A. Huber, Dissertation Universität Zürich, 1970.
- [3] a) J. J. Gajewski, M. J. Chang, P. J. Stang & T. E. Fisk, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2096 (1980); b) J. L. Goodman & J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 1867 (1984).
- [4] K. N. Houk, J. K. George & R. E. Duke, jr., *Tetrahedron* 30, 523 (1974).
- [5] J. Hine & D. B. Knight, *J. Org. Chem.* 35, 3946 (1970); D. B. Knight, R. L. Hartless & D. A. Jarvis, *J. Org. Chem.* 37, 688 (1972).
- [6] U. A. Huber & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 53, 495 (1970).
- [7] C. A. Bunnell & P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* 42, 2614 (1977).
- [8] G. L. Closs, L. E. Closs & W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3796 (1963).
- [9] W. R. Bamford & T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1952, 4735; R. H. Shapiro, *Org. React.* 23, 405 (1976).

- [10] *V. Boekelheide*, Topics in Curr. Chem. 113, 87 (1983).
- [11] *L. Friedmann & H. Shechter*, J. Am. Chem. Soc. 81, 5512 (1959); *J. W. Powell & M. C. Whiting*, Tetrahedron 7, 305 (1959).
- [12] *L. Friedmann & H. Shechter*, J. Am. Chem. Soc. 82, 1002 (1960).
- [13] *M. Rule, A. R. Matlin, D. E. Seeger, E. F. Hilinski, D. A. Dougherty & J. E. Berson*, Tetrahedron 38, 787 (1982); *M. S. Platz, G. Carrol, F. Pierrat, J. Zayas & S. Auster*, Tetrahedron 38, 777 (1982).
- [14] *B. B. Wright & M. S. Platz*, J. Am. Chem. Soc. 105, 628 (1983).
- [15] *M. Gisin & J. Wirz*, Helv. Chim. Acta 66, 1556 (1983); *S. Kato, K. Morokuma, D. Feller, E. R. Davidson & W. T. Borden*, J. Am. Chem. Soc. 105, 1791 (1983).
- [16] *M. Rey, S. M. Roberts, A. S. Dreiding, A. Roussel, H. Vanlierde, S. Toppet & L. Ghosez*, Helv. Chim. Acta 65, 703 (1982).
- [17] *E. A. Hill*, J. Org. Chem. 37, 4008 (1972); *D. Skare & Z. Majerski*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 1000.
- [18] *J. Casanova & B. Waegell*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1289.
- [19] *W. Freiestleben*, Angew. Chem. 75, 576 (1962).
- [20] 'The Aldrich Library of NMR Spectra', Ch. J. Pouchert and J. R. Campbell, Eds., Vol. 4, 1974.