

bindung (7) hat ein strukturiertes UV-Spektrum: λ_{max} (in Hexan) = 741 m μ . (log ϵ = 3,21), 702 (3,04), 666 (3,08), 633 (2,87), 614 (2,77), 451 (5,10), 426 (4,60), 316 (5,29).

Mit Maleinsäureanhydrid erfolgt keine Diels-Alder-Addition an (7). Der grüne Kohlenwasserstoff (7) (Blättchen, Fp = 184 °C) zeigt bei wesentlich größerer Basizität viele Verwandtschaften mit Azulen. So wird (7) durch Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid in 1-Stellung zu einem violetten Formiminiumsalz substituiert. Mit Aceton in mineral-saurer alkoholischer Lösung bildet (7) ein karmesinrotes Carbonium-Ion, das intensiv gelb fluoresziert.

Eingegangen am 7. März 1966 [Z 173]

[1] V. Boekelheide u. C. E. Larrabee, J. Amer. chem. Soc. 72, 1245 (1950).

[2] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963).

küle treten die sonst bei Steroiden häufig beobachteten unspezifischen Wasserstoffumlagerungen nicht oder in bedeutend geringerem Maß auf. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffbruchstücke, die die Auswertung anderer Spektren sehr erschweren, werden nicht gebildet. Aus dem verschieden starken Rückgang der Intensitätswerte einzelner Ionen mit sinkender Elektronenenergie im Bereich zwischen 20 und 12 eV ergeben sich wertvolle Hinweise auf den Energiebedarf der einzelnen Spaltungsreaktionen.

Eingegangen am 2. März 1966 [Z 170]

[1] 2. Mitteilung. — 1. Mitteilung: G. Spitteler, M. Spitteler-Friedmann u. R. Houriet, Mh. Chem. 97 (1966), im Druck. — Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

[2] G. Spitteler u. M. Spitteler-Friedmann, Liebigs Ann. Chem. 690, 1 (1966).

Massenspektren schwach angeregter Moleküle^[1]

Von Prof. Dr. G. Spitteler und
Dr. Margot Spitteler-Friedmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Wie wir kürzlich zeigen konnten^[2], gelingt es durch Verminderung der Elektronenenergie und gleichzeitige Einschränkung der thermischen Anregungsenergie der Moleküle, massenspektrometrische Abbaureaktionen auf der Stufe primärer oder sekundärer Abbauprodukte abzufangen.

Wir haben dieses Verfahren jetzt zur Untersuchung von Steroiden angewandt. Während bei Verwendung von Elektronen von 70 eV und heißen Ionenquellen (ca. 250 °C) die Spektren

Octamethyl-tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,4-dimethanol, ein neues Prismanderivat

Von Prof. Dr. R. Criegee und Dr. R. Askani

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe

Der „Dewar-phthalsäuredimethylester“ (1)^[1], der 1,4,5,6-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester, gibt mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid bei -30 °C in 69-prozentiger Ausbeute Octamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dimethanol (2) (Fp bei schnellem Erhitzen: 136–137 °C). (2) lässt sich 5 min lang fast ohne Veränderung auf 200 °C erhitzen; bei mehrstündigem Erhitzen auf 200 °C bildet sich an Stelle der erwarteten

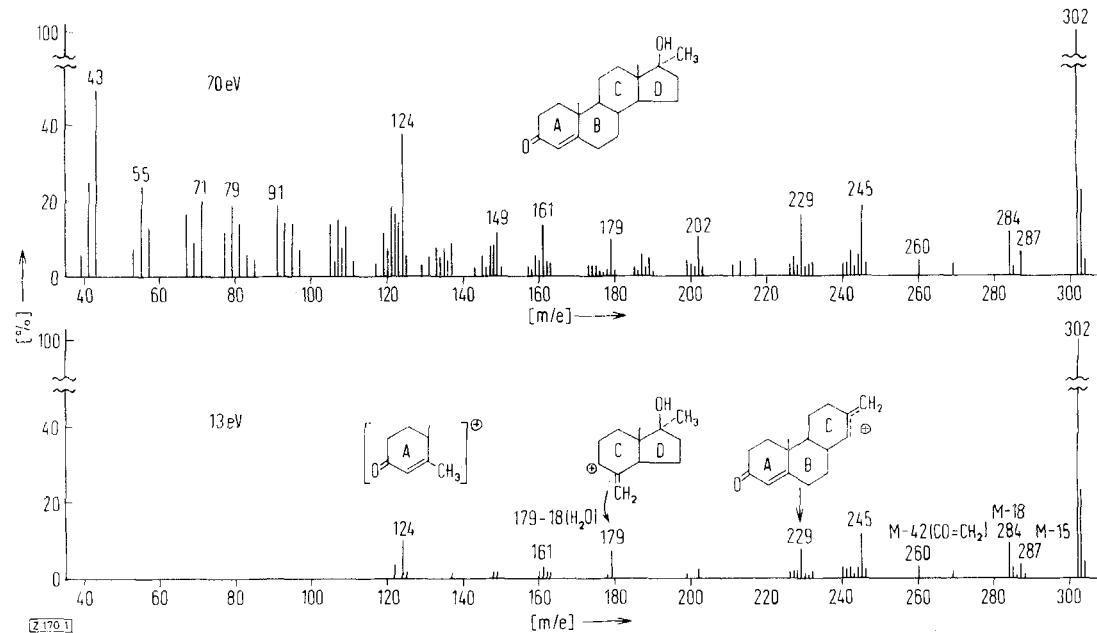
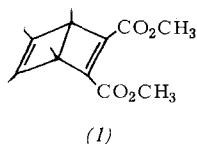


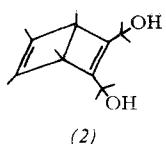
Abb. 1. Massenspektrum des 17 α -Methyltestosterons. Der obere Teil der Abbildung zeigt das bei 70 eV aufgenommene Spektrum, der untere Teil das bei 13 eV aufgenommene Spektrum. Die Ionenquellentemperatur betrug in beiden Fällen 70 °C (direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle). Eine Erhöhung der Quellentemperatur hat einen bedeutenden Anstieg der Bruchstückbildung und damit eine wesentliche Verschlechterung der Auswertbarkeit der Spektren zur Folge. Das Bruchstück bei m/e = 245 entspricht einem 2-Hydroxyprop-2-enyl-Radikal.

von Steroiden und Terpenen durch die Bildung vieler, meist wenig spezifischer Bruchstücke gekennzeichnet sind, werden mit „kalten“ Ionenquellen (ca. 70 °C) und Elektronenenergien von 12–20 eV Spektren erhalten, die im allgemeinen nur wenige Schlüsselbruchstücke zeigen und vielfach ebenso charakteristisch sind wie die von Alkaloiden. Bei der Aufnahme der Massenspektren solcher schwach angeregter Mole-

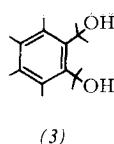
aromatischen Verbindung (3) deren Dehydratisierungsprodukt, das Octamethylphthalan (4). Bei der katalytischen Hydrierung (PtO_2/H_2) in Methanol und bei der Behandlung mit Ozon (-78 °C) in Methanol reagiert in (2) nur die weniger behinderte Doppelbindung. Beim Kochen mit p-Toluolsulfinsäure in Benzol verwandelt sich (2) in das Heptamethylinden (5).



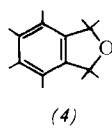
(1)



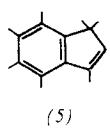
(2)



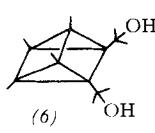
(3)



(4)



(5)

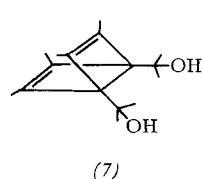


(6)

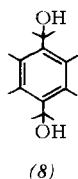
Bei 14-stündiger Belichtung von (2) in 1-proz. Äther-Lösung bei 0 °C (100 Watt Quecksilber-Niederdruckbrenner, Firma Gräntzel, Karlsruhe) entstehen mindestens 3 Isomere:

Die in Äther schwerlösliche aromatische Verbindung (3) (20–25 %), das Prismanderivat, Octamethyl-tetracyclo-[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1,4-dimethanol (6) (22 %) und das Octamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,4-dimethanol (7) (6 %).

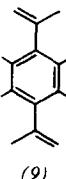
(6) ließ sich durch Umkristallisieren aus Essigester reinigen ($F_p \approx 130^\circ\text{C}$), ist aber äußerst empfindlich gegen Säuren, die



(7)



(8)



(9)

es schon in der Kälte schnell und exotherm in (2) zurückverwandeln. Beim Erhitzen in Pyridin auf 100 °C isomerisiert sich (6) dagegen überwiegend zu dem zu (2) isomeren Diol (7), das durch Umkristallisieren aus Essigester rein gewonnen wurde und sich bei 170 °C zu (8) isomerisiert. Beim Kochen von (7) mit p-Toluolsulfinsäure in Benzol entsteht 1,4-Diisopropenyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol (9). Belichten von (7), un-

τ -Spektren der in CCl_4 gemessenen Verbindungen (2) bis (9). (Tetramethyl- als innerer Standard; τ -Werte in ppm; Signale ohne besondere Angabe Singulett; d ≡ Dublett; q ≡ Quartett; m ≡ Multiplett).

g	CH ₃ an					Intensitäts-Verg.
	gesätt. C- Atom	HOC(CH ₃) ₂	Doppel- bindung	aro- mat. C- Atom	H an Doppel- bindung	
*1	8,96	8,83 8,77 8,06	8,48			1:1:1:1
				7,91 7,70 8,53		2:1:1
				7,86 7,82		2:1:1
	8,67		7,76 (d)	7,82 7,66 7,60	4,22 (q)	6:3:6:3:3:1
*2	8,85	8,80 8,63 8,10				1:1 1:1 1:1
		8,30	7,54			3:6:1:1
			7,89	5,35 (m)		
				4,82 (m)		

[*] In Pyridin-Lösung.

ter den für (2) angegebenen Bedingungen, führt ebenfalls zu (6). (6) ist nach dem von Wilzbach und Kaplan beschriebenen 1,2,5-Tri-tert.butyl-prisman^[2] der zweite Vertreter dieses hochgespannten Ringsystems.

Von den Substanzen (2) bis (9) wurden zutreffende Elementaranalysen-Werte erhalten. UV- und IR-Spektren stimmen mit den angegebenen Konstitutionen überein. Die für die Konstitutionszuordnung entscheidenden NMR-Daten finden sich in der Tabelle.

Eingegangen am 18. März 1966 [Z 187]

[1] R. Criegee u. F. Zanker, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964); Chem. Ber. 98, 3838 (1965).

[2] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 4004 (1965).

Darstellung von Tetramethylzirkonium $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dipl.-Chem. G. Groh

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

Nachdem vor einiger Zeit kristallisiertes Tetramethyltitantitan und Trimethyltitanjodid isoliert werden konnten^[1], gelang uns jetzt die Darstellung von Tetramethylzirkonium.

Sublimiertes ZrCl_4 wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Äther/Toluol (2:3 v/v) durch Kochen unter Rückfluß gelöst. Nach Abkühlung auf -78°C wurde unter Stickstoff eine ätherische Lösung von Methylolithium in stöchiometrischem Verhältnis zugegeben. Hierbei trat keine Reaktion ein. Wurde das Gemisch unter Rühren auf etwa -45°C erwärmt, so lösten sich zunächst das bei -78°C zum Teil auskristallisierte ZrCl_4 -Äther-Addukt und eventuell intermediär ausgeschiedenes LiCH_3 auf. Der Beginn der Methylierung ließ sich am Auftreten einer Gelbfärbung und an der Ausscheidung von LiCl erkennen. 4-stündiges Rühren bei -45°C führte schließlich zu einer dunkelrotbraunen Lösung, aus der durch Destillation in evakuiert geschlossener Apparatur bei -30 bis -15°C in geringer Ausbeute ein rotes Destillat gewonnen wurde. Während der Destillation schieden sich am Ende des Kühlers gelegentlich rote Kristalle ab, die durch geringfügige Temperaturerhöhung des Kühlmittels ohne Zersetzung in die Vorlage gebracht werden konnten.

Nach der Hydrolyse des chlorfreien Destillats ergab die Analyse ein Verhältnis $\text{Zr}:\text{CH}_4 = 1:3,998$. Es ist noch nicht geklärt, ob die roten Kristalle reines $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ oder ein Äther-Addukt sind.

Sowohl festes $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ als auch seine Lösung sind instabil und zersetzen sich bereits unterhalb ca. -15°C unter Schwarzfärbung und Methanabspaltung.

Aus Ansätzen mit einem Molverhältnis $\text{ZrCl}_4:\text{LiCH}_3 = 1:6$ wurden durch Fällen mit Hexan und Lösen des Niederschlags in Toluol chlorfreie, gelbe Lösungen erhalten, in denen gemäß Elementaranalyse die Komplexverbindung $\text{Li}_2[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]$ vorlag. Diese Lösungen waren thermisch beständiger als die Lösungen des $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$ und zersetzen sich bei ca. 0°C .

Eingegangen am 10. März 1966 [Z 174]

[1] H. J. Berthold u. G. Groh, Z. anorg. allg. Chem. 319, 230 (1963); Angew. Chem. 75, 576 (1963).