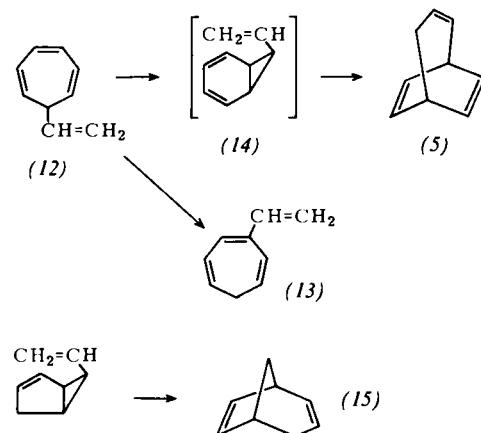


einstimmte. Barbaralan (7) ist unter den Bedingungen der Photolyse jedoch nicht beständig. Seine Ausbeute war bei kleinem Umsatz höher als bei großem. Die photolytische Isomerisierung von (3) erinnert an die gleichfalls photolytischen Umwandlungen von Barrelen (8) in Semibullvalen (9)^[13] und von Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (10) in Bullvalen (11)^[14]. Möglicherweise stimmen diese Umwandlungen in ihren Mechanismen^[13] überein.



Erhitzt man 7-Vinylcycloheptatrien (12)^[15] unter Stickstoff 13,5 Std. auf 150 °C, so bildet sich mit nur 13 % Ausbeute eine C₉H₁₀-Fraktion (K_p = 55–57 °C/10 Torr), die wir vom höher siedenden Rückstand abdestillierten. Gaschromatographisch ließ sich zeigen, daß diese Fraktion zu 75 % aus Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (5)^[7] und zu 25 % aus 3-Vinylcycloheptatrien (13)^[15] bestand. Das IR-Spektrum von (5) stimmte mit dem beschriebenen Spektrum^[7] überein. Das NMR-Spektrum in CCl₄ zeigte Signale bei τ = 7,9 (CH₂-Gruppe, komplexes Quartett), τ = 7,05 (Brückenkopf-H, Multiplett), τ = 5,2 und 4,2 (Protonen an der C₃-Brücke, AB-Triplett mit J_{AB} = 11 Hz) sowie bei τ = 3,95 und 3,55 (je zwei olefinische Protonen, komplexes Triplet).

Zwischenprodukt bei der Bildung von (5) ist offenbar das Vinylnorcaradien-Derivat (14). Kürzlich berichteten Goldstein und Odell^[16] über eine ähnliche Reaktion, und uns gelang die Synthese des Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diens (15) durch eine analoge Vinylcyclopropan-Umlagerung^[17].

Eingegangen am 15. März 1968 [Z 773]

[*] Dr. J. Daub und Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[1] Diese Untersuchung wurde von der National Science Foundation, vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und von den National Institutes of Health (A-107766) gefördert. Dr. Daub erhielt ein NATO-DAAD-Stipendium. — Über diese Arbeiten wurde beim Third Middle Atlantic Regional Meeting der American Chemical Society, Philadelphia, Pa., Februar 1968 berichtet (Abstracts P 72).

[2] E. Vogel, Angew. Chem. 73, 548 (1961); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; T. J. Katz u. P. J. Garrett, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964); A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, Chem. Commun. 1967, 762; Übersicht über verwandte Systeme: A.T. Balaban, Revue Roumaine de Chim. 11, 1097 (1966).

[3] G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo u. J. R. E. Hoover, Tetrahedron Letters 1966, 3737; W. G. Dauben u. D. L. Whalen, Tetrahedron Letters 1966, 3743; P. v. R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. Di Pasquo u. J. R. E. Hoover, J. Amer. chem. Soc. 89, 698 (1967).

[4] L. G. Cannell, Tetrahedron Letters 1966, 5967.

[5] E. Wiskott u. P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 79, 680 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 694 (1967) und dort zitierte Arbeiten; T. J. Katz, J. C. Carnahan jr. u. R. Boecke, J. org. Chemistry 32, 1301 (1967); P. K. Freeman u. D. M. Balls, ibid. 32, 2354 (1967).

[6] W. Grimme, Chem. Ber. 100, 113 (1967).

[7] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967). Wir danken Dr. Jones für Informationen und Diskussionen.

[8] H. Tsuruta, K. Kurabayashi u. T. Mukai, Tetrahedron Letters 1967, 3775.

[9] W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fosse, J. H. Hartenstein, M. Jones Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin u. M. Saunders, Tetrahedron 23, 3943 (1967).

[10] Wir haben auf gleichem Weg kürzlich ein anderes Präparat synthetisiert [5].

[11] 15 % Carbowax, 60/80 mesh Chromosorb W, 125 °C.

[12] Eine Probe dieser Verbindung wurde durch Cyclopropanierung von Bicyclo[2.2.2]octen hergestellt.

[13] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966); H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens u. M. A. Sherwin, ibid. 89, 3932 (1967).

[14] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[15] W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 921 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 688 (1963); Habilitationsschrift, Universität Köln 1964.

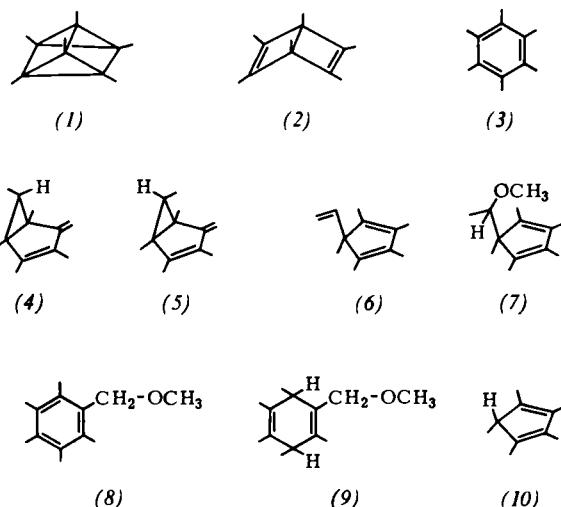
[16] M. J. Goldstein u. B. G. Odell, J. Amer. chem. Soc. 89, 6356 (1967).

[17] C. Cupas, W. E. Watts u. P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Letters 1964, 2503; J. M. Brown, Chem. Commun. 1965, 226.

Säurekatalysierte Umwandlungen von Hexamethylprisman und Hexamethyl-Dewar-Benzol

Von R. Criegee und H. Grüner [*]

Hexamethylprisman (1) gibt bei der thermischen und metallkatalysierten Zersetzung wechselnde Mengen an Hexamethyl-Dewar-Benzol (2) und Hexamethyl-benzol (3)^[1–3]. Dagegen entsteht bei 69-stündiger Reaktion von (1) mit 2 % p-Toluolsulfinsäure (TsOH) in CCl₄ bei 35–40 °C nach dem NMR-Spektrum neben 10–20 % (3) das schon von Schäfer und Hellmann^[4] auf anderem Wege gewonnene 1,2,3,5,6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (4) als einziges Produkt. Infolge leicht eintretender Polymerisation gelang die Isolierung nur mit 37 % Ausbeute. Die Lage des Methyl-Doublets (τ = 9,08) und des Quartetts für das einzelne Proton (τ = 9,40) spricht für die exo-Stellung der Methylgruppe am Dreiring.



Bei zweistündigem Erwärmen von (4) mit 2 % TsOH in Benzol auf 105 °C bildet sich ein von beiden Seiten aus einstellbares Gleichgewicht ungefähr gleicher Teile von (4) und seinem endo-Methyl-Isomeren (5), das auf anderem Weg ebenfalls von Schäfer^[5] erhalten wurde. Im NMR-Spektrum liegen die Signale für die Dreiring-Methylgruppe und das Einzelproton bei τ = 9,34 bzw. 9,25.

Die Verbindungen (4) und (5) lagern sich bei 110 °C mit 2 % TsOH in *o*-Dichlorbenzol fast quantitativ in 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-vinylcyclopentadien (6)^[4] um, dessen Konstitution u.a. aus dem UV-Spektrum (in Hexan, $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 3,82$) und das NMR-Spektrum (CCl_4 : quart. Methyl $\tau = 9,00$ (s), Methyl an den Doppelbindungen $\tau = 8,33$ (s) und 8,23 (s) und Vinylprotonen als erst nach Zusatz von Benzol erkennbares Multiplett bei $\tau = 4,93$ hervorgeht. Die Verbindung (6) gibt ein Addukt mit Maleinsäureanhydrid und geht beim Kochen mit 1-proz. methanolischer Schwefelsäure teilweise in den Äther (7) über.

Bei 40-stündigem Kochen von (2) mit 0,03-proz. Schwefelsäure in Methanol entsteht außer 13 % (3) ein gaschromatographisch oder durch Destillation an einer Drehbandkolonne trennbares Gemisch von 55 % 5-(1-Methoxyäthyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (7), 24 % 5-Methoxymethyl-1,2,3,4,6-pentamethyl-1,4-cyclohexadien(9) und 4 % 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (10). Der Äther (7) zeigt in Hexan $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,58$) und im NMR-Spektrum (CCl_4) Signale bei $\tau = 9,45$ (d, $J = 6 \text{ Hz}$), 9,02 (s), 8,33 (m), 6,93 (q, $J = 6 \text{ Hz}$), 6,73 (s) im Verhältnis 3:3:12:1:3^[6]. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein Addukt vom $F_p = 159$ –161 °C. Die Konstitution des isomeren Äthers (9) folgt aus dem Fehlen eines UV-Maximums und aus dem NMR-Spektrum (CCl_4), das zwei Dubletts bei $\tau = 9,02$ und 8,92 ($J = 7 \text{ Hz}$) und das zugehörige Multiplett für die Einzelprotonen bei $\tau = 7,66$, ferner Singulets für die Methylgruppen an den Doppelbindungen bei $\tau = 8,38$ und 8,32, für die Methoxygruppe bei $\tau = 6,83$ und die Methylengruppe bei $\tau = 6,15 \text{ ppm}$ im erwarteten Intensitätsverhältnis zeigt. Die Verbindung (9) gibt bei 27-stündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Ampulle auf 270 °C unter Wasserstoffabspaltung Methoxymethylpentamethylbenzol (8) vom $F_p = 63$ –65 °C, identisch mit einem aus Chlormethylpentamethylbenzol^[7] synthetisierten Produkt. Bei der katalytischen Hydrierung gehen (8) und (9) in (3) über.

Pentamethylcyclopentadien (10)^[8] [$K_p = 39$ –40 °C/5 Torr, λ_{max} (Hexan) = 266; 250; 230 nm ($\log \epsilon = 3,43$; 3,42; 3,37), NMR (CCl_4) $\tau = 9,04$ (d, $J = 7,5 \text{ Hz}$), 8,25 (m) und 7,72 (m) im Verhältnis 3:12:1] bildet ein Maleinsäureanhydrid-Addukt vom $F_p = 131$ –134 °C und ist als Fragmentierungsprodukt von (7) aufzufassen, aus dem es bei 120-stündigem Erhitzen mit 0,1-proz. methanolischer Schwefelsäure entsteht.

Eingegangen am 15. März 1968 [Z 772]

[*] Prof. Dr. R. Criegee und Dr. H. Grüner
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[1] D. M. Lemal u. J. P. Lockensgard, J. Amer. chem. Soc. 88, 5934 (1966).

[2] W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani u. H. Grüner, Angew. Chem. 79, 54 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 78 (1967).

[3] H. Hoogeveen u. H. C. Volger, Chem. Commun. 1967, 1133.

[4] W. Schäfer u. H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 518 (1967).

[5] W. Schäfer, persönliche Mitteilung; wir danken Herrn Dr. Schäfer für die Spektren von (4) und (5).

[6] Die entsprechende Chlorverbindung wurde von H. Hellmann, Chimia 22, 50 (1968), erwähnt. Nach einer persönlichen Mitteilung von W. Schäfer (13. März 1968) hat er (7) auf dem gleichen Wege wie wir gewonnen.

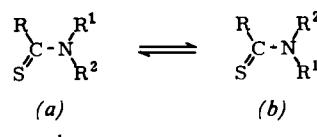
[7] N. C. Deno, P. T. Groves, J. J. Jarnelski u. M. N. Lugash, J. Amer. chem. Soc. 82, 4719 (1960).

[8] L. de Vries, J. org. Chemistry 25, 1838 (1960).

Trennung und Eigenschaften der *cis-trans*-Isomeren von *N*-Alkylthioformamiden

Von W. Walter, E. Schaumann und K.-J. Reubke [*]

Da das Thioamidsystem durch Mesomerie eingegeben ist, wird für den Fall $R^1 \neq R^2$ das Auftreten geometrischer Isomeren (a) und (b) möglich.

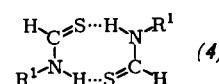


- (1), R = R² = H, R¹ = CH(CH₃)₂
 (2), R = R² = H, R¹ = CH₂-CH(CH₃)₂
 (3), R = R² = H, R¹ = CH₂-C₆H₅

Die Trennung der Rotationsisomeren gelang in der Thioamidreihe bisher nur bei *N,N*-Dialkyl-Verbindungen^[1] und in der Reihe der sekundären Amide nur beim sterisch stark rotationsbehinderten 2,4,6-Tri-tert.-butylacetanilid^[2]. Für *N*-Alkylthioformamide (R = R² = H) liegen lediglich ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Gleichgewichtszustandes (reine Flüssigkeit oder Lösung in CHCl_3) vor, nach denen außer beim *N*-tert.-Butylthioformamid die sterisch ungünstigere *trans*- bzw. Z-Form^[**] gegenüber der *cis*- bzw. E-Form^[**] überwiegt^[3,4].

Durch fünfmalige préparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Merck PF 254) bei –15 °C mit Essigester:Hexan:Diäthylamin (4:10:1 v/v) gelang uns jetzt bei (1), (2) und (3) die Isolierung der Formen (a) und (b). Nach Abtrennen vom Kieselgel wurden sie bei (1) und (2) als bräunliche Flüssigkeiten, bei (3) als bräunliche Festkörper erhalten, deren Gehalt am jeweils anderen Isomeren 10 % nicht überstieg. Die Identifizierung erfolgte durch das ¹H-NMR-Spektrum^[3] sowie IR-spektroskopisch anhand der NH-Valenzschwingungsbanden ($2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung in CCl_4). Die Konfigurationen sind bei Raumtemperatur wenig stabil; bei –15 °C beträgt die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung etwa vier Wochen. Für den Erfolg der Trennung dürfte daher weniger eine hohe Aktivierungsenergie der Rotation als ein deutlicher Polaritätsunterschied der Isomeren ausschlaggebend sein.

Die IR-Spektren von (a) und (b) unterscheiden sich wesentlich [Film, (3) in KBr]. Hervorzuheben sind die größere Intensität der Thioamid-B-Bande und ihre Verschiebung zu größeren Wellenzahlen bei den E-Isomeren (a) gegenüber den Z-Isomeren (b): bei (a) werden 1555 bis 1565 cm^{-1} , bei (b) 1520 bis 1530 cm^{-1} gefunden. Die im IR-Spektrum der E-Isomeren oberhalb 3000 cm^{-1} gegenüber der Z-Form und dem Gleichgewichtsgemisch auftretenden Veränderungen, vor allem eine neue Bande bei 3070 cm^{-1} , führen wir auf das Vorliegen cyclischer Dimerer vom Typ (4) zurück.



Im UV-Spektrum liegt das Absorptionsmaximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges für das E-Isomere (a) jeweils bei größerer Wellenlänge als für das Z-Isomere (b) (276 gegenüber 266 nm, in CHCl_3).

Die Isomeren unterscheiden sich weiterhin in der Geschwindigkeit der Komplexbildung mit Kupferacetat, die nur bei der E-Form (a) möglich sein sollte. Tatsächlich erfordert die 50-proz. Umsetzung (Raumtemperatur, CHCl_3) mit (a) nur wenige Minuten, mit (b) jedoch wegen der vorher erforderlichen Umlagerung etwa zwei Stunden, wie sich UV-spektroskopisch an Hand des Verschwindens der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande verfolgen lässt.

Das Überwiegen des Z-Isomeren (b) im Gleichgewicht lässt sich aufgrund der Bindungsdipole verstehen: bei der Z-Form (b) tritt weitgehende Kompensation ein (5), bei der E-Form (a) dagegen Addition (6), wodurch (a) elektrostatisch ungünstiger werden sollte.

