

Rudolf Criegee, Heinrich Grüner, Dieter Schönleber und Rolf Huber

exo- und endo-1,2,3,5,6-Pentamethyl-homofulven: **I. Darstellung und säurekatalysierte Umlagerungen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 22. Juli 1970)



Die Titelsubstanzen **2a** und **2b** lassen sich aus dem Chlorid **3** bzw. dem Methyläther **9** stereospezifisch darstellen. **2a** entsteht außerdem aus Hexamethylprisman mit Säuren. Bei höherer Temperatur erfolgt eine säurekatalysierte Äquilibrierung **2a** \rightleftharpoons **2b**. Beide Isomeren lassen sich in das Vinyl-cyclopentadien **11** überführen, das schließlich zu Hexamethylbenzol isomerisiert. Die möglichen Mechanismen für diese Umlagerungen werden diskutiert.

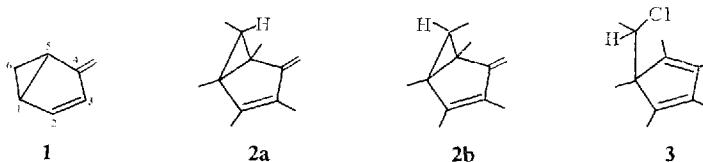
exo- and endo-1,2,3,5,6-Pentamethylfulvene:

I. Formation and Acid-catalyzed Rearrangements

The title compounds **2a** and **2b** can be prepared stereospecifically starting from the chloride **3** and the methyl ether **9**, respectively. Furthermore, **2a** arises by treatment of hexamethylprismane with acids. At higher temperatures, under the influence of acids, **2a** and **2b** equilibrate. Both isomers can be transferred into the vinylcyclopentadiene **11** and this one finally into hexamethylbenzene. The possible mechanisms of these transformations are discussed.



Der Name „Homofulven“ für 4-Methylen-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**1**) wurde von Dreiding¹⁾ vorgeschlagen und soll im folgenden der Kürze wegen benutzt werden, ohne damit eine Ähnlichkeit mit Fulven herausstellen zu wollen. In dieser Arbeit handelt es sich ausschließlich um die beiden *exo,endo*-isomeren 1,2,3,5,6-Pentamethyl-derivate **2a** und **2b**, wobei die Präfixe sich auf die Stellung der Methylgruppen an C-6 beziehen.



Diese Kohlenwasserstoffe der Formel C₁₂H₁₈ sind isomer, aber nicht valenzisomer, mit Hexamethylbenzol, Hexamethyl-Dewar-Benzol und Hexamethylprisman und stehen mit ihnen in enger genetischer Beziehung.

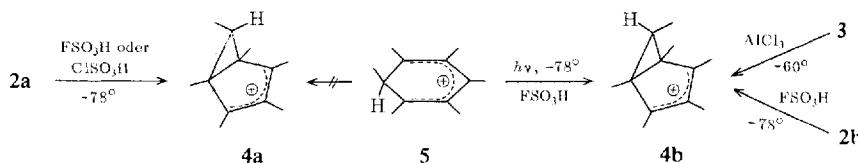
¹⁾ M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3583.

Darstellung und Konfigurationszuteilung der Pentamethyl-homofulvene

Schäfer und Hellmann²⁾ erhielten durch Behandlung von Hexamethyl-Dewar-Benzol mit Chlorwasserstoff das Chlorid **3**. Dieses ergab beim Erhitzen mit Morpholin als Hauptprodukt ein Pentamethyl-homofulven (A), dem eine kleinere Menge des Isomeren B beigemengt war³⁾. Paquette und Krow⁴⁾ bestätigten und erweiterten diese Befunde. A wurde außerdem zu 2% als Nebenprodukt bei der Bestrahlung von Hexamethyl-Dewar-Benzol gefunden⁵⁾.

A ist das höhersiedende (Sdp.₅ 75–77°), B das niederersiedende (Sdp.₅ 47–48°) Isomere. Beide unterscheiden sich auch in den Spektren. Charakteristisch verschieden sind vor allem im NMR-Spektrum die Signale der Methylenprotonen an der Doppelbindung: Bei A ein einziger Peak bei τ 5.43, bei B *zwei* Signale bei τ 5.18 und 5.35. Für die Zuteilung der Konfiguration dient aber vor allem die Lage der Protonensignale der Methylgruppe an C-6: Bei A bei τ 9.08, bei B bei 9.34. Da sich die *endo*-Methylgruppe im abschirmenden Bereich der konjuguierten Doppelbindungen befindet, sollte sie bei höherem Feld absorbieren. Wir ordnen daher B die *endo*-Konfiguration **2b** und A die *exo*-Konfiguration **2a** zu.

Unsere Zuordnung stimmt überein mit Zuordnungen von Koptyug und Mitarbb.⁶⁾ sowie von Childs und Winstein⁷⁾ an den Carbonium-Ionen **4a** und **4b**. **4a** lässt sich aus **2a** durch Auflösen in Chlorsulfinsäure⁶⁾ bzw. Fluorsulfinsäure⁷⁾ bei -78° gewinnen, während sich **4b** durch Tieftemperaturbelichtung des Hexamethylbenzenonium-Ions (**5**)⁸⁾, durch Behandlung des Chlorids **3** mit AlCl_3 bei -60° ⁶⁾ oder durch Auflösen von **2b** in Fluorsulfinsäure bei -78° herstellen lässt.



Die Konfiguration von **4a** und **4b** wurde ebenfalls auf Grund der Lage der Signale der Methylgruppe und des H-Atoms an C-6 vorgenommen, wobei jeweils die *endo*-Stellung demjenigen Methyl oder H zugeteilt wurde, das (unter dem Feldeffekt der positiven Ladung) das Signal bei höherem Feld ergab.

Im Einklang mit dieser Zuteilung steht die stereospezifische Herstellung von **4b** aus dem Benzenonium-Ion **5** bei der Belichtung⁸⁾. Von den zwei möglichen Wegen der photochemischen Cyclisierung von **5**, die zu **4a** oder **4b** führen könnte, sollte der zu **4b** führende bevorzugt sein, weil sich dabei die Methylgruppe an C-6 nicht durch die Ebene des Sechsringes bewegen muß, in der die beiden benachbarten, sterisch hindernden Methylgruppen liegen.

Umgekehrt geht das Kation **4b** bei wesentlich tieferen Temperaturen als **4a** irreversibel wieder in **5** über^{6,7)}, was ebenfalls mit einer sterischen Hinderung im Falle von **4a** erklärbar ist⁷⁾.

²⁾ W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 518 (1967); vgl. H. Hellmann, Chimia [Aarau] **22**, 50 (1968).

³⁾ W. Schäfer, Privatmitteil.

⁴⁾ L. A. Paquette und G. R. Krow, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2139.

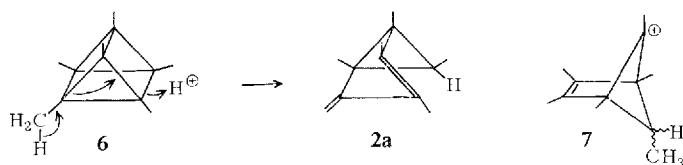
⁵⁾ H. Hogeveen und H. C. Volger, Chem. Commun. **1967**, 1133.

⁶⁾ V. A. Koptyug, L. J. Kuzubova, J. S. Isaev und V. J. Mamatyuk, Chem. Commun. **1969**, 389.

⁷⁾ R. F. Childs und S. Winstein, Privatmitteil.

⁸⁾ R. F. Childs und S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7146 (1968).

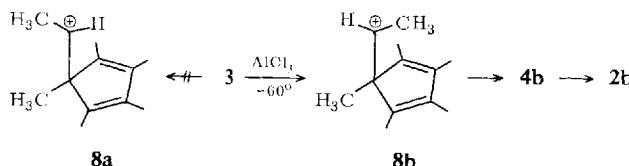
Wie schon kurz mitgeteilt⁹⁾, verwandelt sich Hexamethylprisman (6) bei der Behandlung mit *p*-Toluolsulfinsäure in CCl_4 bei $35-40^\circ$ stereospezifisch in das *exo*-Homofulven **2a**; als Nebenprodukt wird nur etwas Hexamethylbenzol gefunden. Die Reaktion kann mit einem Angriff des Protons auf eine Vierringseite des Prismans erklärt werden:



Unter anderen Bedingungen, nämlich in einer Lösung von Fluorsulfinsäure und Antimon-pentafluorid in flüssigem SO_2 („magic acid“) erhielten Paquette und Olah¹⁰⁾ ein Gemisch der *exo,endo*-isomeren Kationen **7** mit Bicyclo[2.1.1]hexen-Gerüst. Vermutlich sind diese durch Protonierung eines Dreirings im Prismen entstanden. **7**, dessen *exo*- und *endo*-Formen schon bei tiefen Temperaturen schnell aquilibrieren, kann kein Zwischenprodukt zu **2a** sein, da in diesem Fall **2b** mitentstehen müßte, was nicht der Fall ist.

Während das *exo*-Homofulven **2a** aus Hexamethyl-Dewar-Benzol leicht zugänglich ist²⁾, war das *endo*-Isomere **2b** nur als Nebenprodukt in relativ kleinen Mengen zu gewinnen. Wie schon erwähnt, geht aber das Chlorid **3** bei -60° mit AlCl_3 in das Kation **4b** über⁶⁾. Behandelt man nun dieses – ebenfalls bei tiefer Temperatur – mit Triäthylamin, so entsteht der Kohlenwasserstoff **2b** in guter Ausbeute.

Zur Erklärung der Stereospezifität der Reaktion von **3** mit AlCl_3 nehmen wir eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion an. Für das durch Verlust eines Chlor-Anions entstandene Carbonium-Ion **8** gibt es zwei zum Ringschluß geeignete Konformationen, die eine (**8a**) mit *exo*-, die andere (**8b**) mit *endo*-Stellung der Methylgruppe.



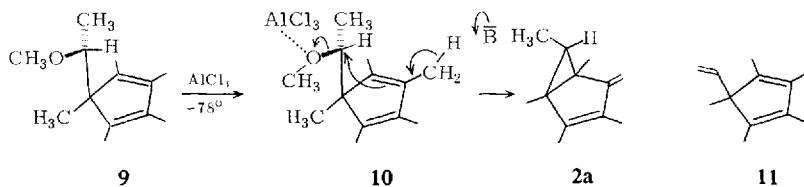
In **8a** stehen sich die beiden ausgeschriebenen Methylgruppen ekliptisch gegenüber, in **8b** besteht nur eine sterisch weniger ungünstige Wechselwirkung von Methyl und Wasserstoff. Daher ist **8b** ohne Zweifel begünstigt. Diese Konformation muß aber über **4b** zu **2b** führen.

Das Chlorid **3** läßt sich in den Methyläther **9** überführen, der auch aus Hexamethyl-Dewar-Benzol^{4,9)} und aus **2a** mit methanolischer Säure zugänglich ist. Bei der Behandlung mit AlCl_3 und nachfolgender Reaktion mit Triäthylamin (beides bei -78°) gibt **9** überraschenderweise den *exo*-Kohlenwasserstoff **2a**. Wie ist diese gegenüber dem vorhergehenden Beispiel umgekehrte Stereospezifität zu verstehen?

9) R. Criegee und H. Grüner, Angew. Chem. **80**, 447 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 467 (1968).

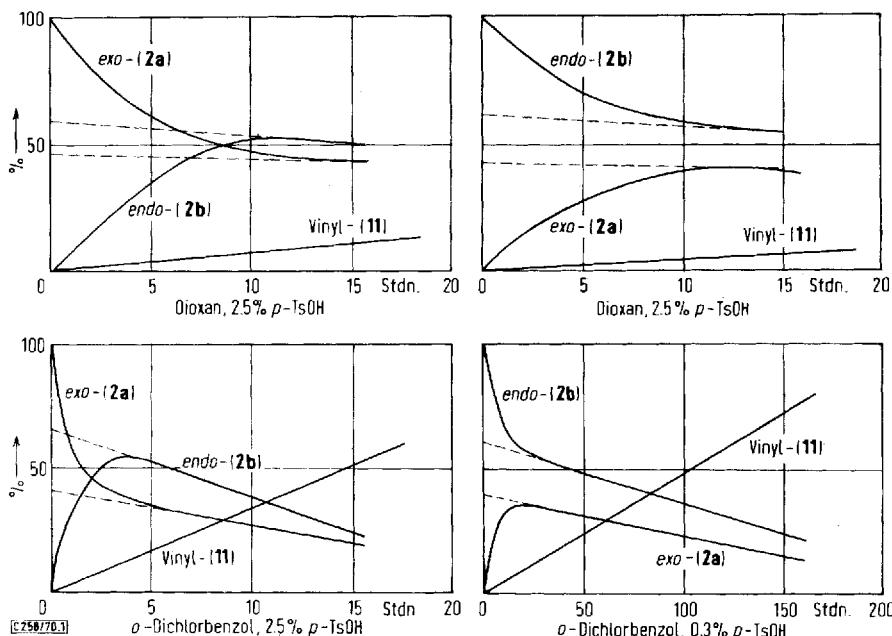
10) L. A. Paquette, G. R. Krow, J. M. Bollinger und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7147 (1968).

Vermutlich führt die Einwirkung von AlCl_3 auf den Äther **9** nicht zu einem Carbenium-Ion **8**, sondern – weil $\text{CH}_3\text{O}^\ominus$ eine schlechtere Abgangsgruppe als Cl^\ominus ist – nur zu einem Komplex **10**, in dem das C-Atom der Seitenkette nach wie vor sp^3 -hybridisiert ist. In diesem können sich die Substituenten an diesem C-Atom gestaffelt zu denen am benachbarten Ring-C-Atom einstellen. Eine sterische Behinderung der beiden großen Substituenten mit der Methylgruppe an C-5 ist also auch dann nicht vorhanden, wenn beide nach außen stehen. Jede andere gestaffelte Einstellung bringt aber die Methyl- oder die Methoxygruppe über die Ring-C-Atome 1 oder 4, die auch je eine Methylgruppe tragen. Offensichtlich ist die Konformation **10** die sterisch günstigste, und die unter dem Einfluß der Base erfolgende Ablösung eines Protons der Methylgruppe an C-2 (oder an C-3) führt in einer Synchronreaktion zum *exo*-Kohlenwasserstoff **2a**.



Äquilibrierung von *exo*- und *endo*-Pentamethyl-homofulven

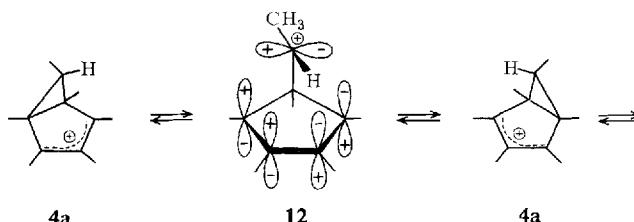
Erwärmt man die Benzollösung von **2a** oder **2b** bei Gegenwart katalytischer Mengen von *p*-Toluolsulfinsäure auf 80°, so lagern sich beide Kohlenwasserstoffe gegenseitig ineinander um. Die Reaktionen können durch die zeitliche Änderung der NMR-



Umsetzungen von *exo*- und *endo*-Pentamethyl-homofulven (**2a** und **2b**) in Dioxan und in *o*-Dichlorbenzol bei Anwesenheit von *p*-Toluolsulfonsäure bei 80°

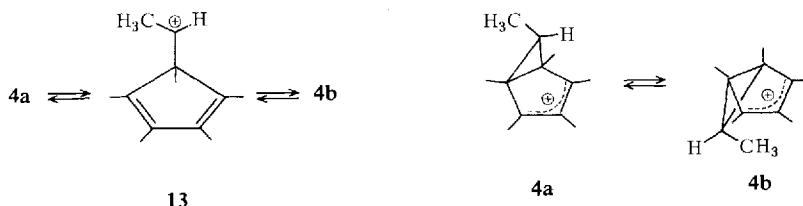
Spektren leicht verfolgt werden. Zu einem kleinen Teil tritt allerdings gleichzeitig eine irreversible Umlagerung zum Pentamethyl-vinyl-cyclopentadien **11** ein. Trotzdem gelingt es, die Lage des von beiden Seiten einstellbaren Gleichgewichts zu etwa 40% *exo*- und 60% *endo*-Isomerem zu bestimmen. Auch in Dioxan und in *o*-Dichlorbenzol erfolgt die Äquilibrierung. Im letztgenannten Solvens läuft sie erheblich schneller ab, führt aber auch in stärkerem Maße zur irreversiblen Isomerisierung zu **11**. Vorstehende Kurven vermitteln ein Bild vom Ablauf der Reaktionen.

Sicher verläuft die Umlagerung **2a** \rightleftharpoons **2b** über die entsprechenden Carbonium-Ionen **4a** und **4b**, und diese sind es, die eigentlich äquilibrieren. Für **4a** haben *Koptyug*⁶⁾ sowie *Childs* und *Winstein*⁷⁾ NMR-spektroskopisch nachgewiesen, daß oberhalb von -50° ein schnelles Rotieren („merry go round“) des Dreirings um den Fünfring stattfindet. Dabei bleibt die Konfiguration am C-Atom 6 bei mindestens 108 Umkreisungen erhalten⁷⁾. Der Übergangszustand entspricht der Formulierung **12**:



Öffnen und erneutes Schließen des Dreirings erfolgen synchron unter Inversion an C-6, was dazu führt, daß die *exo*-Methylgruppe stets in *exo*-Stellung bleibt¹¹⁾.

Für die von uns gefundene Äquilibrierung, die unter den eben genannten Bedingungen nicht beobachtet wird, gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten. Die eine davon fordert, daß im Übergangszustand **12** bei $\pm 80^\circ$ infolge der thermischen Energie doch hin und wieder eine Drehung um die C-5 – C-6-Achse erfolgt. Eine Drehung um 90° würde zu einem neuen, energiereicheren Übergangszustand (**13**) führen, in dem Methylgruppe und H-Atom an C-6 senkrecht zur Achse des Fünfrings liegen. Von dort aus ist der Übergang in **4a** und **4b** gleichermaßen möglich.

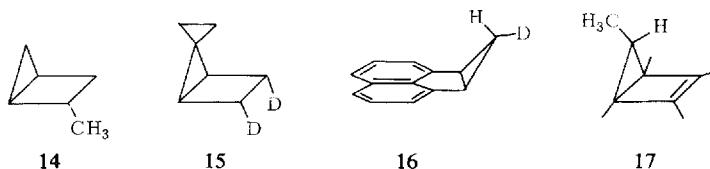


Die andere Möglichkeit beinhaltet ein Umklappen des Dreirings von oben nach unten und umgekehrt, wozu die bicyclische Bindung C-1 – C-5 weitgehend gelöst werden müßte. Derartige *cis,trans*-Isomerisierungen sind bei Bicyclo[2.1.0]pentanen wohlbekannt. *Chesick*¹²⁾ fand eine solche Reaktion beim Erhitzen von 2-Methyl-bi-

¹¹⁾ Beim Kation **4b** war ein solches Rotieren nicht mit Sicherheit nachzuweisen, da schon bei $\sim 35^\circ$ eine schnelle irreversible Isomerisierung zum Hexamethylbenzenon-Iumion (**5**) eintritt.

¹²⁾ *J. P. Chesick*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3250 (1962).

cyclo[2.1.0]pentan (**14**, $E_A = 38.8$ kcal/Mol) und *Roth*¹³⁾ bei 2.3-Dideutero-bicyclo[2.1.0]pentan-5-spiro-cyclopropan (**15**, $E_A = 29$ kcal/Mol). Auch bei dem Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat **16** tritt ein thermisches Umklappen ein ($E_A = 35$ kcal/Mol).



Bedenkt man, daß die Elektronenstruktur des Kations **4a** mehr der eines Bicyclo[2.1.0]pentens (**17**) als der eines Bicyclo-pentans entspricht (ein Allyl-Kation hat wie eine C=C-Doppelbindung 2π -Elektronen) und daß in dem (noch unbekannten) Kohlenwasserstoff **17** wie in seiner Stammverbindung¹⁴⁾ die bicyclische Bindung sicher viel lockerer als in der gesättigten Verbindung ist, so scheint die Annahme eines Umklappens nicht unvernünftig zu sein.

Irreversible Säureisomerisierungen

Wie schon erwähnt, ist die säurekatalysierte Äquilibrierung der Homofulvene stets in gewissem Umfang von einer Isomerisierung zum Pentamethyl-vinyl-cyclopentadien **11** begleitet. **11** wurde schon von *Schäfer* und *Hellmann*²⁾ aus dem Chlorid **3** durch Behandlung mit Dimethylformamid oder durch thermische Chlorwasserstoffabspaltung erhalten. Auch *Maitlis*¹⁵⁾ gewann kürzlich diesen Kohlenwasserstoff aus einem Butin-(2)-PdCl₂-Komplex mit Triphenylphosphin. Erhitzt man *exo*- oder *endo*-Homofulven **2a** oder **2b** in *o*-Dichlorbenzol mit *p*-Toluolsulfonsäure einige Stunden auf 110°, so erfolgt quantitative Isomerisierung zu **11**. Als Zwischenprodukt hat man das destabilisierte Kation **13** anzusehen, das mit geringerer Aktivierungsenergie die Kationen **4a** und **4b**, mit größerer unter Deprotonierung die Vinylverbindung **11** ergibt. Erhöht man schließlich die Temperatur auf 180°, so geht unter sonst gleichen Bedingungen **11** — ebenfalls irreversibel — in Hexamethylbenzol über. Auch hierfür ist das Kation **13** als Zwischenprodukt zu fordern. Mit einer gegenüber den besprochenen Isomerisierungen noch höheren Aktivierungsenergie erleidet dieses eine Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Hexamethylbenzenonium-Ion (**5**), das unter Verlust eines Protons Hexamethylbenzol liefert.

Die Valenzisomerisierung Hexamethylprisman → Hexamethylbenzol, die mit 91–92 kcal/Mol exotherm verläuft¹⁶⁾ und daher unter allen bekannten Isomerisierungen diejenige sein dürfte, die die größte Wärmestöhung besitzt, läßt sich also unter Säurekatalyse stufenweise vollziehen, wobei insgesamt drei Zwischenprodukte (**2a**, **2b** und **11**) nicht nur nachzuweisen, sondern sämtlich zu isolieren sind. Das Energieschema hat die Form einer Kaskade, wobei die Aktivierungsenergien von Stufe zu Stufe zunehmen müssen. Für die Aufstellung eines solchen Schemas fehlen allerdings noch die meisten der notwendigen Zahlenwerte.

¹³⁾ *W. R. Roth* und *K. Enderer*, Liebigs Ann. Chem. **730**, 82 (1969).

¹⁴⁾ *J. J. Brauman*, *L. E. Ellis* und *E. E. van Tamelen*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 846 (1966).

¹⁵⁾ *H. Reinheimer*, *J. Moffat* und *P. M. Maitlis*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 2285 (1970).

¹⁶⁾ *J. F. M. Oth*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **87**, 1185 (1968).

Die drei Coautoren danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Bewilligung von Liebig-Stipendien. Unser aller Dank gilt den *Chemischen Werken Hüls* für die großzügige Überlassung von Hexamethyl-Dewar-Benzol. Für fruchtbare Diskussionen sind wir zahlreichen Kollegen, insbesondere den Herren Professor *H. A. Brune*, Dr. *D. Seebach* und Dr. *R. Askani* zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-8-Gitterspektrometer, die UV-Spektren mit einem Beckman DK-2-Gerät und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Spektrometer (innerer Standard TMS) aufgenommen.

Für die bekannten Substanzen **3**, **9** und **2a** fehlen in der Literatur Darstellungsvorschriften, die wir daher nachstehend bringen.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-[1-chlor-äthyl]-cyclopentadien-(1,3) (3)²⁾: In eine Lösung von 100 g *Hexamethyl-Dewar-Benzol* in 200 ccm absol. Methylenchlorid leitet man bei -78° unter Röhren 24–26 g *Chlorwasserstoff* ein. Dabei geht das vorher teilweise auskristallisierte Dewar-Benzol in Lösung. Man bringt auf Raumtemp., zieht das Solvens ab und destilliert über eine kurze Vigreux-Kolonne. Sdp._s 75–77°, Ausb. 95 g (78%). Physik. Daten und Spektren siehe I. c.^{2,4)}.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-[1-methoxy-äthyl]-cyclopentadien-(1,3) (9)²⁾: Eine Lösung von 22 g **2a** in 24 ccm absol. *Methanol* lässt man mit 6 ccm einer 1 proz. Lösung von *Schwefelsäure* in Methanol 3 Tage bei Raumtemp. reagieren. Dann gibt man 200 ccm Pentan zu, schüttelt einige Male mit Wasser aus, trocknet und destilliert über eine Vigreux-Kolonne. Sdp._s 60.5–63°, Ausb. 14 g (53%). Physik. Daten und Spektren siehe I. c.^{2,4,7)}.

Maleinsäureanhydrid-Addukt von 9: Aus 0.8 g **9** und 0.4 g frisch sublimiertem *Maleinsäureanhydrid* durch 5stdg. Kochen in 6 ccm *Benzol* in praktisch quantitativer Ausb.; Schmp. (3 mal aus *Hexan*) 159–161°.

$C_{17}H_{24}O_4$ (292.4) Ber. C 69.83 H 8.27 Gef. C 69.79 H 8.06

Addukt von 9 mit Tetracyanäthylen: 6stdg. Kochen von 0.8 g **9** mit 0.5 g *TCNE* in 6 ccm *Benzol* lieferte fast quantitativ ein im Kühlschrank erstarrendes braunes Öl. Schmp. (3 mal aus *Methanol* unter Abkühlen auf -78°) 150–151°.

$C_{19}H_{22}N_4O$ (322.4) Ber. C 70.78 H 6.88 N 17.38 Gef. C 70.78 H 7.16 N 16.93

1,2,3,5,6-exo-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (2a)

1. Aus dem Chlorid 3^{2,4)}: Man erhitzt unter Röhren eine Lösung von 88 g **3** und 170 g *Morpholin* in 100 ccm absol. *Dioxan* 6 Stdn. auf 100–110°. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich *Morpholin-hydrochlorid* ab. Nach dem Abkühlen schüttelt man mit dem gleichen Volumen Wasser, trennt die Schichten und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 200 ccm Pentan. Die vereinigten organischen Schichten werden nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Solvens befreit. Bei der Vakuumdestillation über eine wirksame Kolonne erhält man einen aus **2a** und **2b** bestehenden Vorlauf vom Sdp.₂₀ 70–85° (6–10 g) und einen Hauptlauf vom Sdp._s 75–77° (55 g, 77%), nach dem Gaschromatogramm auf einer P6-Säule und dem NMR-Spektrum einheitliches **2a**. Als Rückstand verbleiben 6 g eines gelbbraunen Öls. Physik. Daten und Spektren: I. c.^{2,4,7)}.

¹⁷⁾ *W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani und H. Grüner, Angew. Chem. 79, 54 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 78 (1967).*

2. Aus Hexamethylprisman (6)

a) *Analytisch*: 126 mg **6**¹⁷⁾ ließ man in 0.4 ccm Benzol bei Gegenwart von 2.5 mg *p*-Toluolsulfinsäure 1 Woche bei Raumtemp. reagieren. Nach dem NMR-Spektrum war die Zusammensetzung dann 10% unverändertes Prismen, 5% *Hexamethylbenzol* und 85% **2a**. **2b** ließ sich im Spektrum nicht erkennen.

b) *Präparativ*: 2.70 g **6** in 20.4 g CCl₄ wurden unter Zusatz von 54 mg *p*-Toluolsulfinsäure-hydrat unter Stickstoff 69 Stdn. bei 35–40° gerührt. Nach Waschen mit Natronlauge und Trocknen ergab die Destillation 1.0 g (37%) **2a** vom Sdp.₁ 51–53°. Im Rückstand verblieb außer Hexamethylbenzol ein nicht identifiziertes Polymerisat. IR- und NMR-Spektren von **2a** stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.

3. *Aus dem Äther* **9**: 14 g **9** in 40 ccm Methylenchlorid ließ man unter Röhren bei –78° im Laufe einer halben Stde. zu 10 g AlCl₃ in 150 ccm Methylenchlorid tropfen. Unter Stickstoffschutz ließ man die orangefarbene Lösung noch 20 Stdn. bei derselben Temp. reagieren. Dann überführte man die Lösung in einen auf –78° gekühlten Tieftemp.-Tropftrichter und ließ sie langsam in eine ebenskalte Mischung aus 80 g *Triäthylamin* und 100 ccm Methylenchlorid einfließen, wobei momentan Entfärbung eintrat. Aufeinanderfolgendes Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure, Wasser und Hydrogencarbonatlösung sowie Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels ergab 8.7 g einer schwach gelben Flüssigkeit vom Siedebereich 64–72°/5 Torr. Diese bestand nach dem Gaschromatogramm (Polyäthylenglykol, 130°) sowie nach dem NMR-Spektrum aus 45% **9** und 55% **2a**. Ausb. an **2a**, bezogen auf eingesetztes **9**, 40%.

1,2,3,5,6-endo-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (2b)

1. *Aus dem Chlorid* **3**: Unter Bedingungen wie in Versuch 1 bei **2a** wurden 34 g sublimiertes AlCl₃ in 200 ccm CH₂Cl₂ 1 Stde. unter Röhren und Stickstoffschutz bei –78° mit 50.0 g **3** in 100 ccm CH₂Cl₂ umgesetzt, wobei das Aluminiumchlorid unter Tiefroterfärbung in Lösung ging. Man ließ nun aus einem Tiefkühltrichter in eine Mischung von 120 g *Triäthylamin* und 100 ccm CH₂Cl₂ tropfen, wobei die Innentemp. stets unter –60° gehalten wurde, und rührte noch 1–2 Stdn. nach. Eingießen in kalte verd. Salzsäure, mehrmaliges Extrahieren mit Pentan, Entsäubern mit Hydrogencarbonat und Abziehen der Lösungsmittel lieferte ein stark schäumendes Destillat, das nach der zweiten Destillation den Sdp.₂₀ 74–76° und Sdp.₅ 47–48° zeigte. n_D^{20} 1.4938, Ausb. 22.4 g (55%).

C₁₂H₁₈ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.62 H 11.15

IR (CCl₄): 3080 (m), 1710 (w), 1620 (s), 860/cm (s).

UV (Äther): λ_{max} 252 nm ($\epsilon = 9900$).

NMR (CCl₄): τ 9.34 (s), 8.81 (s), 8.40 und 8.33 (verbreitertes Singulett), 5.35 (s) und 5.18 (s) im Verhältnis 3.5 : 6 : 6 : 1 : 1. Unter dem Singulett τ 9.34 verbirgt sich ein Teil des Multipletts des Einzelprotons an C-6. Aus dem Schwerpunkt der ¹³C-Satelliten ergibt sich für dieses Proton eine chemische Verschiebung von τ 9.25.

2. *Aus dem exo-Kohlenwasserstoff* **2a**: 5.0 g **2a** wurden zusammen mit 125 mg *p*-Toluolsulfinsäure unter Verwendung einer kleinen Kolonne im Ölbad auf 120° erhitzt. Bei 20 Torr begann die Flüssigkeit zu sieden und bei einem möglichst großen Rücklaufverhältnis destillierten innerhalb von 2 Stdn. 4.0 g einer farblosen Flüssigkeit ab. Das NMR-Spektrum zeigte eine Zusammensetzung von 67% **2b**, 27% **2a** und 6% **11** an. Eine Trennung gelang durch präparative Gaschromatographie an einer Polyäthylenglykolsäule bei 70°; **2b** hat von den drei Komponenten die geringste Retentionszeit. Das NMR-Spektrum stimmt mit dem des nach 1. gewonnenen Präparats überein.

Äquilibrierung **2a** \rightleftharpoons **2b**: Gewogene Mengen von **2a** oder **2b**, *p*-Toluolsulfinsäure-hydrat und den gereinigten, absoluten Lösungsmitteln wurden im Thermostaten, im allgemeinen auf 80°, erwärmt. Zur Nebeneinanderbestimmung von **2a**, **2b** und **11** eignet sich die NMR-Methode

besser als die Gaschromatographie. Zweckmäßigerweise benutzt man die scharf getrennten Signale der Vinylprotonen bei τ etwa 5.4, 5.2 und 5.0 ppm. Das Signal bei τ 5.4 (Intensität, 10fach integriert: A) stammt von den beiden Vinylprotonen von **2a** plus einem Vinylproton von **2b**. Dasjenige bei τ 5.2 (Intensität: B) entspricht *einem* Proton von **2b** und dasjenige bei τ 5.0 (Intensität: C) den drei Vinylprotonen von **11**. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Anzahl der Vinylprotonen in den drei Kohlenwasserstoffen ergeben sich die prozentualen Anteile wie folgt:

$$\begin{array}{c} 300 \text{ (A-B)} \\ \text{2a:} \quad \frac{3 \text{A} + 3 \text{B} + 2 \text{C}}{3 \text{A} + 3 \text{B} + 2 \text{C}} \end{array} \quad \begin{array}{c} 600 \text{ B} \\ \text{2b:} \quad \frac{3 \text{A} + 3 \text{B} + 2 \text{C}}{3 \text{A} + 3 \text{B} + 2 \text{C}} \end{array} \quad \begin{array}{c} 200 \text{ C} \\ \text{11:} \quad \frac{3 \text{A} + 3 \text{B} + 2 \text{C}}{3 \text{A} + 3 \text{B} + 2 \text{C}} \end{array}$$

Beispiel einer Bestimmung:

113 mg **2a** und 2.8 mg *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 746 mg *o*-Dichlorbenzol bei $79 \pm 2^\circ$

Zeit (Stdn.)	A	B	C	2a (% -Gehalt)	2b (% -Gehalt)	11 (% -Gehalt)	Verhältnis 2a/2b
0				100	—	—	100 : 0
2	4.19	1.43	0.72	44.2	46.9	7.9	49 : 51
6	4.31	1.87	2.49	31.1	47.7	21.2	39 : 61
8	2.80	1.18	3.18	26.6	38.7	34.7	39 : 61
12	2.35	1.06	3.68	22.1	36.1	41.8	39 : 61
16	1.47	0.69	3.84	16.5	29.2	54.2	(36 : 64)

1.2.3.4.5-Pentamethyl-5-vinyl-cyclopentadien-(1,3) (11)^{2,7}: 4 stdg. Erhitzen von 4.0 g **2a** und 80 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 16 ccm *o*-Dichlorbenzol unter Stickstoff auf 110° lieferte eine tiefblaue Lösung, die, in Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, nach dem Verdampfen des Äthers eine Flüssigkeit lieferte, in der nach dem NMR-Spektrum außer Dichlorbenzol und Spuren von Hexamethylbenzol nur **11** enthalten war. Destillation an einer Drehbandkolonne lieferte 1.7 g (42 %) **11** vom Sdp.₁₇ 82–84°, n_D^{20} 1.4920.

$C_{12}H_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.37 H 11.08

IR (CCl₄): 3100, 1675, 1625, 995, 905/cm (s).

UV (Hexan): λ_{max} 242 nm (ε = 6630).

NMR (Benzol/CCl₄): τ 9.00 (s), 8.33 und 8.23 (verbreiterte Singulets) und 4.93 (m) im Verhältnis 3:12:3.

11 polymerisiert bei 0° nur sehr langsam.

*Maleinsäureanhydrid-Addukt von **11***²; Aus 532 mg **11** und 322 mg *MA* in 5 ccm absol. Benzol wurde durch 5 stdg. Kochen in quantitativer Ausb. ein Addukt gewonnen und aus Hexan kristallisiert. Schmp. 180–184°.

$C_{16}H_{20}O_3$ (260.3) Ber. C 73.82 H 7.74 Gef. C 74.04 H 8.05

Die Substanz besteht nach dem NMR-Spektrum aus 2 Isomeren. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther (25:1) konnte das polarere Isomere rein erhalten werden. Schmp. 184–186°.

NMR (CDCl₃): τ 9.22 (s), 8.75 (s), 8.40 (s), 6.73 (verbreiteretes Singulett), 4.60 (m) im Verh. 3:6:6:2:3; im Spektrum des Rohprodukts findet sich ein weiteres Singulett bei τ 9.13, das der Brücken-Methylgruppe des Isomeren zukommen dürfte. Nach der Intensität der Banden bei τ 9.22 und 9.13 beträgt das Verhältnis der beiden Isomeren etwa 4:1.

Hexamethylbenzol: Durch Erhitzen von 0.72 g **11** mit 17 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 2 ccm *o*-Dichlorbenzol während 2 Std. auf 180° entstand ein violettfärbtes Rohprodukt, das nach Waschen mit 20 ccm kaltem Methanol 0.62 g (86 %) farbloses *Hexamethylbenzol* lieferte, nach Schmp. und Spektren identisch mit einem authent. Präparat.

[258/70]