

# Untersuchungen am 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*endo*- und -*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en über den Mechanismus der Singulettangeregten Photo-Isomerisierung des Homofulven-Systems

Hans Albert Brune\*, Peter Lach und Günther Schmidtberg

Lehrstuhl für Organische Chemie I und Sektion für Massenspektrometrie  
der Universität Ulm,  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

Eingegangen am 15. Oktober 1984

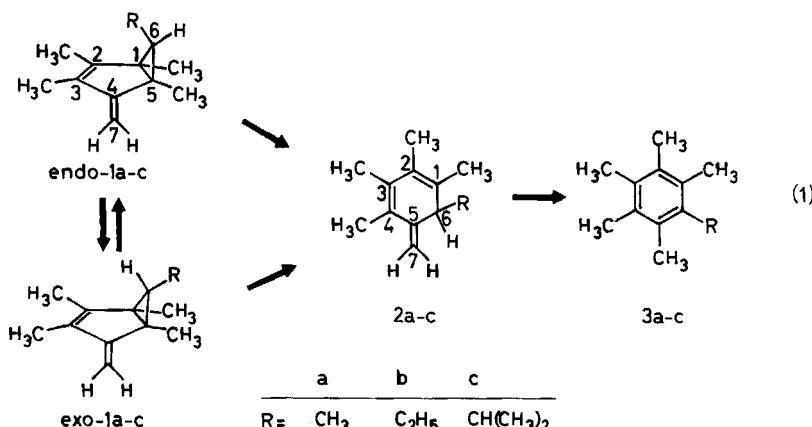
Die Synthesen von 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*endo*- und -*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 und [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1) werden beschrieben. Beide Verbindungen werden nach Anregung in den S<sub>1</sub>-Zustand zum 6-Deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadien ([6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2) isomerisiert. Aus den Positionen der markierten Atome im Produkt 2 werden Folgerungen über den Mechanismus der Photo-Isomerisierung 1 → 2 abgeleitet.

**An Investigation of 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylene-*endo*- and -*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene on the Mechanism of the Singlet Excited Photo-Isomerization of the Homofulvene System**

Syntheses of 6-deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylene-*endo*- and -*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene ([*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 and [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1) are reported. Following excitation to the S<sub>1</sub>-state both compounds isomerize to 6-deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylene-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadiene ([6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2). The positions of the labelled atoms in 2 are discussed with respect to the mechanism of the photo-isomerization 1 → 2.

1,2,3,5,*endo*-6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*[endo*-6-CH<sub>3</sub>]-1) und 1,2,3,5,*exo*-6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en (*[exo*-6-CH<sub>3</sub>]-1) (*endo*- bzw. *exo*-Pentamethyl-„Homofulven“<sup>1)</sup>) werden nach Singulett-Anregung zum einheitlichen Produkt 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien (*[6-CH<sub>3</sub>]-2*) photoisomertiert<sup>2–4)</sup>; außerdem beobachtet man eine reversible Isomerisierung *[endo*-6-CH<sub>3</sub>]-1 ⇌ *[exo*-6-CH<sub>3</sub>]-1 und eine – als Folge der Aromatisierung – irreversible photochemische bzw. protonenkatalysierte Umwandlung 2 → 3<sup>2–6</sup>.

Durch Untersuchung der an C-6 durch höhere Alkyl-Gruppen (R) bzw. an C-6 gleichzeitig durch Deuterium und durch die Isopropyl-Gruppe markierten Homofulvene [*endo*-6-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]-1<sup>5</sup>], [*endo*-6-*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]-1<sup>5</sup>], [*exo*-6-*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]-1<sup>5</sup>], [*endo*-6-*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 6-D]-1<sup>6</sup>) bzw. [*exo*-6-*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 6-D]-1<sup>6</sup>] wiesen wir kürzlich nach, daß die Gruppierung D–(C-6)–R und damit auch H–(C-6)–R aus 1 als unveränderte strukturelle Einheit nach 2 übergeht und dort – entsprechend der Bezifferung im 1,3-Cyclohexadien-System – als D–(C-6)–R bzw. H–(C-6)–R der exocyclischen Methylen-Gruppe unmittelbar benachbart erscheint. Wir folgerten daraus, daß die Photo-Isomerisierung 1 → 2 über eine kompliziertere Gerüstumla-

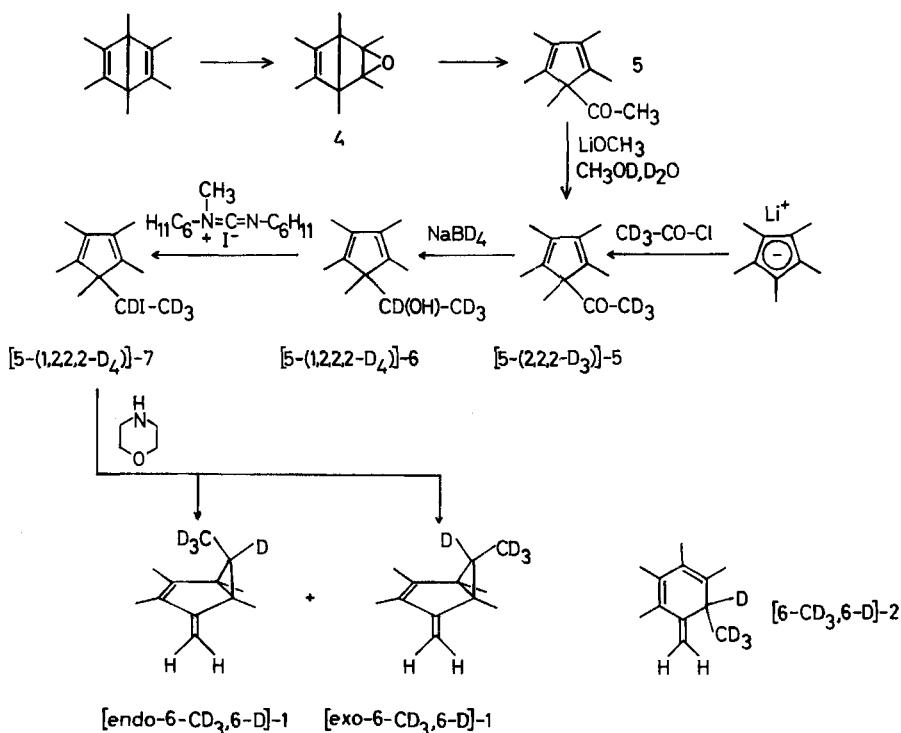


gerung verlaufen muß, und schlugen für die beobachteten Isomerisierungen einen einheitlichen Mechanismus vor, der mit allen experimentellen Ergebnissen in Einklang stand. Wir machten hierbei die – durchaus gerechtfertigt erscheinende – Voraussetzung, daß der Er-satz der Methyl-Gruppe an C-6 in [endo- bzw. exo-6-CH<sub>3</sub>]-1 durch die Ethyl- bzw. Isopropyl-Gruppe den Mechanismus von (1) nicht grundlegend verändert, und übertrugen daher die an den an C-6 ethyl- bzw. isopropylsubstituierten Homofulvenen erhaltenen Ergebnisse auch auf die Photo-Isomerisierungen der Stammverbindungen [endo-6-CH<sub>3</sub>]-1 und [exo-6-CH<sub>3</sub>]-1. Bei einer nachfolgenden Untersuchung<sup>7)</sup> wurde nun jedoch beobachtet, daß bereits relativ geringfügige Änderungen des elektronischen Charakters der Substituenten an C-6 einen vollständig andersartigen Verlauf der singulettangeregten Isomerisierung des Homofulven-Systems verursachen können. Mit diesem Ergebnis schien die Basis für die Ableitung eines einheitlichen Mechanismus für (1)<sup>5)</sup> in Frage gestellt. Aus diesem Grunde haben wir zu seiner widerspruchsfreien Absicherung in dieser Arbeit in [endo-6-CH<sub>3</sub>]-1 und [exo-6-CH<sub>3</sub>]-1 6-H und 6-CH<sub>3</sub> gleichzeitig deuteriummarkiert und das photochemische Verhalten von [endo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 und [exo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 untersucht.

## Synthesen

Auf bereits in einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> beschriebenem Wege wurde aus Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexadien und 3-Chlorperbenzoësäure das Epoxid 4 erhalten, das unter Protonen-Katalyse zum 5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien (5) isomerisierte. In 5 konnten unter Basen-Katalyse mit Lithiummethanolat in einem Gemisch aus *O*-Deuteriomethanol und Deuteriumoxid die Wasserstoff-Atome der Acetyl-Gruppe durch Deuterium zum 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(trideuteroacetyl)-1,3-cyclopentadien ([5-(2,2,2-D<sub>3</sub>)]-5) ausgetauscht werden. Nachdem 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien direkt zugänglich geworden war<sup>8)</sup>, wurde [5-(2,2,2-D<sub>3</sub>)]-5 auch unmittelbar aus 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-lithium und Trideuteroacetylchlorid erhalten. Mit Lithiumaluminiumdeuterid entstand aus [5-(2,2,2-D<sub>3</sub>)]-5 – wegen seiner Labilität (s.u.) allerdings nur in geringen Ausbeuten – 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(1,2,2,2-tetradeuterio-1-hydroxyethyl)-1,3-cyclopentadien ([5-(1,2,2,2-D<sub>4</sub>)]-6); bei der Aufarbeitung dieses sekundären Alkohols traten jedoch beträchtliche Ausbeuteverluste durch Dehydratisierung zum partiell deuterierten Hexamethylbenzol ein. Sie konnten durch eine bei

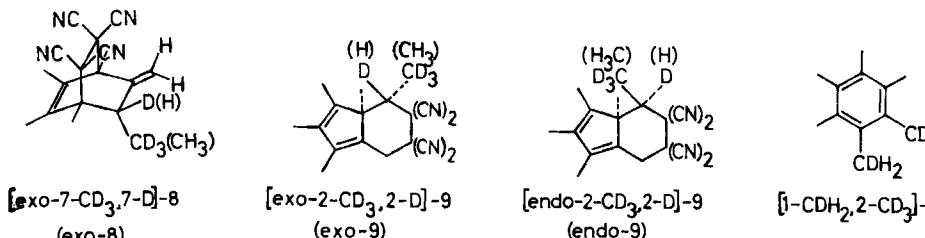
alternativem Einsatz von Natriumbordeuterid mögliche schonendere Aufarbeitung vermieden werden, wobei eine Ausbeute von 85% erreicht wurde. In [5-(1,2,2,2-D<sub>4</sub>)]-6 wurde die Hydroxyl-Gruppe mit *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-methylcarbodiimidium-iodid<sup>9)</sup> durch Iod substituiert und aus dem entstandenen 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(1,2,2,2-tetradeuterio-1-iodethyl)-1,3-cyclopentadien ([5-(1,2,2,2-D<sub>4</sub>)]-7), das wegen seiner Reaktivität nicht isoliert wurde, durch 1,4-Eliminierung von Iodwasserstoff mit Morpholin ein Gemisch von 6-Deutero-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*endo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1) und 6-Deutero-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1) erhalten. Es konnte an der Drehband-Kolonne in die reinen Diastereomeren aufgetrennt werden.



## Photo-Isomerisierungen

Lösungen von [*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 bzw. [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 in Tetrahydrofuran wurden anschließend mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 253.7$  nm belichtet. Verlauf und Produkte der singulettangeregten Photo-Isomerisierung des Homofulven-Systems waren von der Untersuchung der unmarkierten Stamm-Verbindungen [*endo*-6-CH<sub>3</sub>]-1 und [*exo*-6-CH<sub>3</sub>]-1 bekannt<sup>2-4)</sup>; die UV-spektroskopische und gaschromatographische Kontrolle der singulettangeregten Isomerisierungen von [*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 bzw. [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 zeigte übereinstimmenden Reaktionsverlauf und Produkte. Daher wurde die Anregung nach

6 Stunden Belichtungsdauer – maximale Konzentration des primären Isomerisierungs-Produktes [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2 – abgebrochen und die Produkte durch überschüssiges Tetracyanethen abgefangen. Das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch getrennt und hierbei als Hauptprodukt 7-Deuterio-1,4,5,6-tetramethyl-8-methylen-*exo*-7-(trideuteriomethyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3,3-tetra-carbonitril ([*exo*-7-CD<sub>3</sub>, 7-D]-8) neben geringen Anteilen von 2-Deuterio-1,7,8,9-tetramethyl-*exo*-2-(trideuteriomethyl)bicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ([*exo*-2-CD<sub>3</sub>, 2-D]-9), 2-Deuterio-1,7,8,9-tetramethyl-*endo*-2-(trideuteriomethyl)bicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ([*endo*-2-CD<sub>3</sub>, 2-D]-9) und 1-(Deuteriomethyl)-3,4,5,6-tetramethyl-2-(trideuteriomethyl)benzol ([1-CDH<sub>2</sub>, 2-CD<sub>3</sub>]-3) isoliert. Alle Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-, IR- und Massenspektren mit denjenigen der Produkte 8, *exo*-9, *endo*-9 und 3a der Photo-Isomerisierung der unmarkierten Stamm-Verbindungen [endo-6-CH<sub>3</sub>]-1 bzw. [*exo*-6-CH<sub>3</sub>]-1<sup>2-4</sup>) identifiziert.



[*exo*-7-CD<sub>3</sub>, 7-D]-8 ist das Addukt von Tetracyanethen an das in den Sechsring eingegebauten 1,3-Butadien-System des 6-Deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadiens ([6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2); die ausschließliche Entstehung des *exo*-Isomeren von 8 wurde bereits in Lit.<sup>5)</sup> begründet. Die Nebenprodukte [*endo*-2-CD<sub>3</sub>, 2-D]-9 und [*exo*-2-CD<sub>3</sub>, 2-D]-9 sind die Tetracyanethen-Absangprodukte der noch unumgesetzten Edukte [endo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 bzw. [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1.

Nachdem ein einfacher und relativ kostengünstiger Weg zum 1,2,3,4,5-Penta-methylcyclopentadien bekannt war, standen uns auch größere Mengen von [*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 und [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 zur Verfügung. Daher wurde schließlich versucht, das bei Raumtemperatur zur Oligomerisierung und insbesondere zur Aromatisierung neigende primäre Photo-Isomerisierungsprodukt 2 auch unmittelbar zu isolieren. Dazu wurden Lösungen von [*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 und [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 in Pentan bei -20 °C zur Verhinderung der Bildung des schwer<sup>10)</sup> abtrennbares [1-CDH<sub>2</sub>, 2-CD<sub>3</sub>]-3 möglichst kurzfristig mit hoher Strahlungsleistung belichtet und die Produkte anschließend bei tiefer Temperatur aufgetrennt. Dabei konnte [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2 in 70–80% Ausbeute isoliert und direkt charakterisiert werden.

## Diskussion der Ergebnisse

- Das gemeinsame primäre Produkt [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2 der Photo-Isomerisierungen von [*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 und [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 trägt das zur Markierung

von C-6 in **1** eingeführte Deuterium *und* die Trideuteriomethyl-Gruppe an C-6 von **2**. Damit ist nachgewiesen, daß das Strukturelement D-(C-6)-CD<sub>3</sub> als geschlossene Einheit von **1** nach **2** übergeht. Während der Photo-Isomerisierung **1**→**2** läuft daher – weil D-(C-6)-CD<sub>3</sub> in **1** durch C-5 von der exocyclischen Methylen-Gruppe getrennt ist, ihr in **2** dagegen unmittelbar benachbart steht – eine kompliziertere Gerüst-Umlagerung ab.

2. Da D-(C-6)-CD<sub>3</sub> als strukturelle Einheit während dieser Gerüstumlagerung erhalten bleibt und damit keine C-D-Bindung während der Isomerisierung **1**→**2** gelöst wird, wirkt sich kein kinetischer Isotopen-Effekt auf die Photo-Isomerisierung aus. Die rein elektronischen Effekte von D und CD<sub>3</sub> entsprechen jedoch denjenigen von H und CH<sub>3</sub>. Daher kann die in **1** zusammengefaßte Aussage über den Reaktionsverlauf unmittelbar auf die analoge Photo-Isomerisierung der unmarkierten Stamm-Verbindungen [*endo*-6-CH<sub>3</sub>]-**1** und [*exo*-6-CH<sub>3</sub>]-**1** übertragen werden.

3. Mit diesem Ergebnis ist daher endgültig gesichert, daß die an C-6 alkylsubstituierten Homofulvene [*endo*-6-Alkyl]-**1** und [*exo*-6-Alkyl]-**1** über einen einheitlichen Reaktionsverlauf zu [6-Alkyl]-**2** nach Singulett-Anregung isomerisiert werden.

4. Der in Lit.<sup>6)</sup> am Verhalten von [*endo*-6-*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 6-D]-**1** und [*exo*-6-*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 6-D]-**1** ausgearbeitete Isomerisierungs-Mechanismus für (**1**) gilt damit einheitlich für die an C-6 alkylsubstituierten Homofulvene.

Dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – danken wir für großzügige Förderung.

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Materialien: Vgl. Lit.<sup>6)</sup>.

### Synthesen

**1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(trideuteroacetyl)-1,3-cyclopentadien** ([5-(2,2,2-D<sub>3</sub>)]-**5**): a) Durch Deuterium-Austausch: Zu einer aus 50 ml CH<sub>2</sub>OD und 0.2 g Lithium hergestellten Lösung von Lithiummethanolat in 500 ml absol. Diethylether wurden 11.00 g (60 mmol) 5-Acetyl-1,2,3,4,5-pentamethyl-1,3-cyclopentadien<sup>4)</sup> und 50 ml D<sub>2</sub>O gegeben und das Reaktionsgemisch 60 h intensiv bei Raumtemp. gerührt. Die Ether-Phase wurde abgetrennt, die D<sub>2</sub>O-Phase zweimal mit je 200 ml absol. Ether extrahiert und die Ether-Phasen vereinigt. Nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums am Signal von COCH<sub>3</sub> ( $\delta = 3.30$ ) war 85proz. Austausch eingetreten. Daher wurde nach dem Abziehen des Lösungsmittels der Austauschprozeß wiederholt. Dann war das COCH<sub>3</sub>-Signal vollständig verschwunden.

b) Zu einer Lösung aus 10.00 g (74 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien<sup>8)</sup> in 800 ml absol. Diethylether wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 43.5 ml (74 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben. Das Gemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann tropfenweise mit 7.44 g (90 mmol) frisch dargestelltem Trideuteroacetylchlorid versetzt und 5 h bei Raumtemp. weitergerührt. Schließlich gab man 200 ml D<sub>2</sub>O zu, extrahierte nach Phasentrennung die D<sub>2</sub>O-Phase zweimal mit je 200 ml absol. Ether (H<sub>2</sub>O-frei extrahieren!), zog das Lösungsmittel von den vereinigten und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Ether-Phasen ab und destillierte den Rückstand bei 65 °C/20 Torr. Ausb. 11.80 g (88%). –

<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 210.9$  (COCD<sub>3</sub>); 159.5, 137.0 (C-1, C-4 bzw. C-2, C-3); 71.6 (C-5); 28.4 (COCD<sub>3</sub>); 15.3 (5-CH<sub>3</sub>); 11.8, 10.9 (1-, 2-, 3- bzw. 4-CH<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.81$ , 1.66 (s, s; 6H, 6H; 2-, 3- bzw. 1-, 4-CH<sub>3</sub>); 1.03 (s; 3H; 5-CH<sub>3</sub>); Singulett bei 3.30 (3H) für COCH<sub>3</sub> von <sup>5</sup>D<sub>10</sub> fehlt infolge Deuterierung. — IR (Film zwischen KBr-Platten): 2230 (ν[CD<sub>3</sub>]); 1730 cm<sup>-1</sup> (ν[C=O]). — MS (EI): M<sup>+</sup> = 181 (ber. 181).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>D<sub>3</sub>O (181.3) Ber. C 80.84 H 10.17 (D als H ber.)  
Gef. C 79.97 H 9.87 (D als H gef.)

**1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(1,2,2,2-tetra deuterio-1-hydroxyethyl)-1,3-cyclopentadien** ([5-(1,2,2,2-D<sub>4</sub>)]-6): Zu einer Lösung von 11.40 g (63 mmol) [5-(2,2,2-D<sub>3</sub>)]-5 in 90 ml CH<sub>3</sub>OD wurde bei 0°C eine Lösung von 1.25 g (30 mmol) NaBD<sub>4</sub> in 10 ml D<sub>2</sub>O innerhalb 1 h getropft; das Gemisch wurde 4 h bei 0°C gerührt, anschließend der entstandene Alkohol durch Zugabe von 300 ml Wasser ausgefällt, abgenutscht und bei 0°C über Kieselgel i. Vak. getrocknet. Umkristallisation aus Ether/Pantan (1:1); die erhaltenen Kristalle sind nicht stabil; Schmp. 40°C (Zers.); Ausb. 9.74 g (85%). — <sup>13</sup>C-NMR: Konnte infolge Zersetzung der Verbindung während der langen Registrierzeit nicht erhalten werden. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.02$  (s; 3H; 5-CH<sub>3</sub>); 1.75 (kompl. m; 12H; 1-, 2-, 3- und 4-CH<sub>3</sub>,<sup>11</sup>). — IR (Film): 2210 cm<sup>-1</sup> (ν[C—D]). — MS (EI): M<sup>+</sup> = 184 (ber. 184).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>D<sub>4</sub>O (184.3) Ber. C 78.19 H 10.93 (D als H ber.)  
Gef. C 78.83 H 9.98 (D als H gef.)

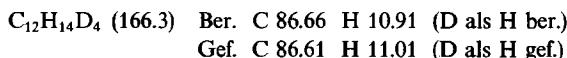
**6-Deutero-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-endo-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en** ([endo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1) und **6-Deutero-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-exo-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en** ([exo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1): In einer Lösung aus 9.00 g (50 mmol) [5-(1,2,2,2-D<sub>4</sub>)]-6 in 480 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 18.3 g (100 mmol) N,N'-Di-cyclohexyl-N-methylcarbodiimidium-iodid<sup>9</sup> gelöst; das Reaktionsgemisch wurde dann unter N<sub>2</sub>-Schutzgas 40 h bei 40°C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt, mit 40 g absol. Morphin versetzt und weitere 20 h bei 40°C gerührt. Von der auf -10°C abgekühlten Lösung wurde der ausgefallene Kristallbrei (Morpholiniumiodid, N,N'-Dicyclohexyl-N-methylharnstoff) abfiltriert, zum Filtrat jeweils das gleiche Volumen Pantan und Wasser gegeben, gut durchgeschüttelt, die wäßrige Phase abgetrennt und dreimal mit je 200 ml Pantan extrahiert. Die vereinigten Pantan-Phasen wurden dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 30°C/20 Torr abgezogen, das verbliebene Öl in Pantan an Kieselgel (K 60, neutral) chromatographiert und die nach Abziehen des Lösungsmittels isolierte Flüssigkeit (Gesamtausb. 6.1 g (72%)) an der Drehbandkolonne fraktioniert.

[endo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1: Ausb. 2.1 g (23%); Sdp. 50–51°C/5 Torr. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 157.4$ , 142.0 (C-2 bzw. C-3); 130.7 (C-4); 101.2 (C-7); 40.0, 33.1 (C-1 bzw. C-5); 18.8, 14.1 (2- bzw. 3-CH<sub>3</sub>); 12.9, 9.1 (1- bzw. 5-CH<sub>3</sub>); die Signale für C-6 (38.0) und 6-CH<sub>3</sub> (7.8) der undeuterierten Verbindung [endo-6-CH<sub>3</sub>]-1<sup>10</sup> sind als Folge der Aufspaltung durch 6-D und 6-CD<sub>3</sub> nicht mehr sicher identifizierbar. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.21$ , 1.23 (s, s; 3H, 3H; 1-CH<sub>3</sub> bzw. 5-CH<sub>3</sub>); 1.66, 1.71 (kompl. m, m; 3H, 3H; 2-CH<sub>3</sub> bzw. 3-CH<sub>3</sub>); 4.73, 4.91 (s, s; 1H, 1H; =CH<sub>2</sub>; endo-Konfiguration<sup>5,6,10</sup>); die Signale für 6-H und 6-CH<sub>3</sub> von [endo-6-CH<sub>3</sub>]-1 sind verschwunden. — IR (Film): 3080 (ν[H<sub>2</sub>C=]); 2960, 2920, 2860 (ν[CH<sub>3</sub>]); 2230, 2200, 2120 (ν<sub>as</sub>[CD<sub>3</sub>], ν<sub>s</sub>[CD<sub>3</sub>], ν[C—D]); 1620 (ν[C=CH<sub>2</sub>]); 1450, 1440 (δ[CH<sub>3</sub>]); 850 cm<sup>-1</sup> (γ[H<sub>2</sub>C=]). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max} = 250$  nm ( $\epsilon_{\max} = 9400$ ). — MS (EI): M<sup>+</sup> = 166 (ber. 166).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub> (166.3) Ber. C 86.66 H 10.91 (D als H ber.)  
Gef. C 86.86 H 11.04 (D als H gef.)

[exo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1: Ausb. 4.0 g (48%); Sdp. 62–64°C/5 Torr. — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 162.7$ , 149.5 (C-2 bzw. C-3); 127.8 (C-4); 97.2 (C-7); 37.0, 30.9 (C-1 bzw. C-5); 12.2, 10.0, 9.8, 7.8

(1-, 2-, 3- bzw. 5-CH<sub>3</sub>); die Signale für C-6 (38.8) und für 6-CH<sub>3</sub> (10.1) von [exo-6-CH<sub>3</sub>]-1 sind als Folge der Aufspaltung durch 6-D und 6-CD<sub>3</sub> nicht mehr sicher identifizierbar. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.17, 1.02 (s, s; 3H, 3H; 1-CH<sub>3</sub>, bzw. 5-CH<sub>3</sub>); 1.60, 1.76 (kompl. m, m; 3H, 3H; 2-CH<sub>3</sub> bzw. 3-CH<sub>3</sub>); 4.70 (verbr. s; 2H: H<sub>2</sub>C=; exo-Konfiguration<sup>4,5,10</sup>); die Signale für 6-H (0.65) und 6-CH<sub>3</sub> (0.96) von [exo-6-CH<sub>3</sub>]-1 sind verschwunden. — IR (Film): 3080 (ν[H<sub>2</sub>C=]); 2960, 2920, 2860 (ν<sub>as</sub>[CH<sub>3</sub>], ν<sub>s</sub>[CH<sub>3</sub>]); 2250, 2230, 2130 (ν<sub>as</sub>[CD<sub>3</sub>], ν<sub>s</sub>[CD<sub>3</sub>], ν[C—D]); 1618 (ν[C=CH<sub>2</sub>]); 1450, 1440 (δ[CH<sub>3</sub>]); 844 cm<sup>-1</sup> (γ[=CH<sub>2</sub>]). — UV (n-Hexan): λ<sub>max</sub> = 255 nm (ε<sub>max</sub> = 11400). — MS (EI): M<sup>+</sup> = 166 (ber. 166).



### Photo-Isomerisierungen

In das in Lit.<sup>5)</sup> beschriebene Reaktorgefäß wurden Lösungen von jeweils 1.00 g (6.0 mmol) [endo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 bzw. [exo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 in 300 ml N<sub>2</sub>-gesättigtem Tetrahydrofuran gefüllt, auf -20°C gekühlt und noch 3 h lang mit N<sub>2</sub> begast. Diese Lösungen wurden dann bei -20°C mit λ = 253.7 nm (UV-Nutzleistung 80 · 10<sup>-7</sup> W) belichtet und die Isomerisierung an entnommenen Proben UV-spektroskopisch und gaschromatographisch verfolgt. Die ermittelten Konzentrationen der beteiligten Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 1. Gaschromatographisch ermittelte relative Konzentrationen der nach S<sub>1</sub>-Anregung von [exo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 gebildeten Produkte als Funktion der Zeit

Zeit (min)	[exo-6-CD <sub>3</sub> , 6-D]-1	[endo-6-CD <sub>3</sub> , 6-D]-1	[6-CD <sub>3</sub> , 6-D]-2	[1-CDH <sub>2</sub> , 2-CD <sub>3</sub> ]-3
5	84	11	5	—
10	71	19	10	—
15	50	41	14	—
30	12	62	24	2
40	5	59	33	3
80	4	46	41	7
110	3	38	54	5
170	2	27	64	7
230	2	19	69	10
290	1	16	71	12
350	—	12	69	19

Tab. 2. Gaschromatographisch ermittelte relative Konzentrationen der nach S<sub>1</sub>-Anregung von [endo-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 gebildeten Produkte als Funktion der Zeit

Zeit (min)	[endo-6-CD <sub>3</sub> , 6-D]-1	[exo-6-CD <sub>3</sub> , 6-D]-1	[6-CD <sub>3</sub> , 6-D]-2	[1-CDH <sub>2</sub> , 2-CD <sub>3</sub> ]-3
5	96	1	3	—
10	89	1	10	—
30	79	2	19	—
40	69	2	26	3
80	41	2	48	9
110	34	3	54	9
170	28	2	56	14
230	19	1	62	18
320	14	—	65	21
400	9	—	64	27

Nach Erreichen der Maximal-Konzentration von [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2 wurden die Belichtungen abgebrochen und die Reaktionslösungen bei -20°C jeweils mit einer Lösung von 0.77 g (12.0 mmol) Tetracyanethen versetzt, die Lösung innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt und 24 h bei dieser Temp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann bei 30°C im Rotationsverdampfer abgezogen und der feste Rückstand in Benzol an Kieselgel (Merck PF<sub>254</sub>) chromatographiert. Die – unter der UV-Lampe identifizierten – Zonen wurden mit CHCl<sub>3</sub> eluiert, die Eluate vom Lösungsmittel befreit und die so isolierten Fraktionen nochmals an Kieselgel in Dichlormethan chromatographiert. Die isolierten TCNE-Afangprodukte wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit denjenigen aus den Photo-Isomerisierungen der undeuterierten Verbindungen [*endo*-6-CH<sub>3</sub>]-1 bzw. [*exo*-6-CH<sub>3</sub>]-1<sup>4)</sup> identifiziert.

**7-Deutero-1,4,5,6-tetramethyl-8-methylen-*exo*-7-(trideuteriomethyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril ([*exo*-7-CD<sub>3</sub>, 7-D]-8):** Schmp. 131–132°C. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 144.2, 134.3, 133.4, 114.7 (C-5, C-6, C-8 bzw. C-9); 111.7, 111.4, 111.1 (CN, 2 davon entartet); 51.2, 50.2, 50.1 (C-1, C-2, C-3 bzw. C-4); 18.6, 17.6, 16.6, 15.6 (4 CH<sub>3</sub>-Gruppen); die im Spektrum der undeuterierten Verbindung 7<sup>10)</sup> beobachteten Signale für C-7 (40.1) und *exo*-7-CH<sub>3</sub> (19.9) sind wegen der komplexen Multiplett-Strukturen als Folge der Aufspaltung durch 7-D und 7-CD<sub>3</sub> nicht mehr identifizierbar. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.78, 1.71 (s, s; 3H, 3H; 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>); 1.95 (s; 6H; 1-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>); 5.31, 5.38 (s, s; 1H, 1H; H<sub>2</sub>C=); das im Spektrum von 7 beobachtete Dublett für *exo*-7-CH<sub>3</sub> (1.03) und Quartett für 7-H (2.79) sind verschwunden. – IR (KBr): 3005 (ν[H<sub>2</sub>C=]); 2990, 2930, 2850 (ν<sub>as</sub>[CH<sub>3</sub>], ν<sub>s</sub>[CH<sub>3</sub>]); 2225 (ν[C≡N]); 2220, 2120, 2070 (ν<sub>as</sub>[CD<sub>3</sub>], ν<sub>s</sub>[CD<sub>3</sub>], ν[C—D]); 1640 (ν[C=C]); 1460, 1445 (δ[CH<sub>3</sub>]); 1415 (δ[H<sub>2</sub>C=]); 920 cm<sup>-1</sup> (γ[H<sub>2</sub>C=]). – MS (EI): M<sup>+</sup> = 294 (ber. 294).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (294.4) Ber. C 73.43 H 6.16 N 19.05 Gef. C 73.64 H 6.19 N 19.00

**2-Deutero-1,7,8,9-tetramethyl-*exo*-2-(trideuteriomethyl)bicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ([*exo*-2-CD<sub>3</sub>, 2-D]-9):** Schmp. 126–127°C. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 146.4, 142.2, 136.4, 131.2 (C-6, C-7, C-8 bzw. C-9); 111.9, 111.4, 110.5, 110.1 (3-CN, 4-CN); 44.3 (C-1); 43.8 (C-5); 30.4, 14.2, 11.2, 10.9 (4 CH<sub>3</sub>-Gruppen); die im Spektrum des undeuterierten *exo*-9<sup>4,10)</sup> beobachteten Signale für C-2 (47.0) und *exo*-2-CH<sub>3</sub> (13.7) sind wegen der komplexen Multiplett-Struktur als Folge der Kopplung mit 2-D und 2-CD<sub>3</sub> nicht mehr identifizierbar. – <sup>1</sup>H-NMR: Im Spektrum fehlen die in *exo*-9<sup>4)</sup> für 2-CH<sub>3</sub> und 2-H zugeordneten Signale. – MS (EI): M<sup>+</sup> = 294 (ber. 294).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (294.4) Ber. C 73.44 H 6.16 N 19.03 Gef. C 73.54 H 6.04 N 19.13

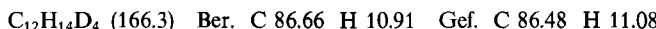
**2-Deutero-1,7,8,9-tetramethyl-*endo*-2-(trideuteriomethyl)bicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ([*endo*-2-CD<sub>3</sub>, 2-D]-9):** Schmp. 186–187°C (Zers.). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 146.3, 143.9, 136.1, 126.9 (C-6, C-7, C-8, C-9); 112.7, 111.9, 111.6 (4 CN, 2 entartet); 53.5 (C-4, C-3); 44.4 (C-1); 41.2 (C-5); 31.0, 21.0, 11.0, 10.6 (4 CH<sub>3</sub>-Gruppen); die im Spektrum des undeuterierten *endo*-9 beobachteten Signale für C-2 (45.7) und *endo*-2-CH<sub>3</sub> (13.9)<sup>10)</sup> sind wegen der komplexen Multiplett-Struktur als Folge der Kopplung mit 2-D und 2-CD<sub>3</sub> nicht mehr identifizierbar. – <sup>1</sup>H-NMR: Im Spektrum fehlen die in *endo*-9<sup>4)</sup> für 2-CH<sub>3</sub> (1.34) und 2-H (0.96) zugeordneten Signale. – MS (EI): M<sup>+</sup> = 294 (ber. 294).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (294.4) Ber. C 73.44 H 6.16 N 19.03 Gef. C 73.64 H 6.14 N 18.98

**6-Deutero-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadien** ([6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2): 1.00 g (6.0 mmol) [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 bzw. 1.00 g (6.0 mmol) [*endo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 wurden in 300 ml *n*-Pantan gelöst und nach Sättigung mit N<sub>2</sub> 2 h mit λ = 253.7 nm bei -20°C mit einer Strahlungsleistung von 3.07 · 10<sup>-4</sup> Einstein · s<sup>-1</sup> · l<sup>-1</sup> belichtet; Aufarbeitung durch Destillation an der Drehband-Kolonne; Ausb. 0.90 g, davon 0.76 g (85%) [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-2 (Sdp. 70°C/4 Torr), 0.06 g (7%) [*exo*-6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-1 + [*endo*-6-CD<sub>3</sub>,

**6-D]-1** (Vorlauf), 0.08 g (9%) [ $D_4$ ]-**3** (Rückstand) bzw. 0.72 g (80%) [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-**2**, 0.09 g Edukte und 0.10 g (10%) [ $D_4$ ]-**3**. Aufbewahrung von [6-CD<sub>3</sub>, 6-D]-**2** bei -70°C wegen thermischer Instabilität. —  $^{13}\text{C}$ -NMR (-30°C):  $\delta$  = 153.0 (C-5); 134.1, 130.6, 125.1, 123.6 (C-1, C-2, C-3 bzw. C-4); 108.4 (C-7); 18.4, 16.2, 15.3, 15.2 (4 CH<sub>3</sub>-Gruppen); die in der undeuterierten Verbindung [6-CH<sub>3</sub>]-**2**<sup>10)</sup> für C-6 (44.8) und 6-CH<sub>3</sub> (23.0) beobachteten Signale sind wegen der komplexen Multiplett-Struktur als Folge der Kopplung mit 6-D und 6-CD<sub>3</sub> nicht mehr sicher identifizierbar. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.72, 1.78 (m, m; 6H, 6H; 1-, 2-, 3-, 4-CH<sub>3</sub>); 4.63, 4.84 (verbr. s, s; 1H, 1H; H<sub>2</sub>C=); die Signale im Spektrum von [6-CH<sub>3</sub>]-**2** für 6-CH<sub>3</sub> (1.00; d;  $J$  = 7.0 Hz; 3H); und 6-H (2.62; q;  $J$  = 7.0 Hz; 1H) sind verschwunden<sup>10)</sup>. — IR (Film): 3080 ( $\nu$ [H<sub>2</sub>C=]); 2950, 2910, 2850 ( $\nu_{as}$ [CH<sub>3</sub>],  $\nu_s$ [CH<sub>3</sub>]); 2220, 2120, 2060 ( $\nu_{as}$ [CD<sub>3</sub>],  $\nu_s$ [CD<sub>3</sub>],  $\nu$ [C—D]); 1645, 1595 ( $\nu$ [C=C<sub>konj.</sub>]); 1440, 1375 ( $\delta$ [CH<sub>3</sub>]); 860 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ [H<sub>2</sub>C=]). — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{max}$  = 208 ( $\epsilon_{max}$  = 12100), 307 nm ( $\epsilon_{max}$  = 6140). — MS (EI): M<sup>+</sup> = 166 (ber. 166).

**1-(Deuteriomethyl)-3,4,5,6-tetramethyl-2-(trideuteriomethyl)benzol** ([1-CDH<sub>2</sub>, 2-CD<sub>3</sub>]-**3**): Die Konstitution kann nur indirekt abgeleitet werden; denn IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren geben keine sichere Information über die relative Stellung von CDH<sub>2</sub> und CD<sub>3</sub>. Aus der Molmasse 166 (berechnet 166 für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>D<sub>4</sub>) folgt zunächst die Tetradeuterierung. Aus früheren Untersuchungen<sup>4,6)</sup> ist jedoch gesichert, daß 6-D in [6-D]-**2** in einer 1,3-Wasserstoff-Verschiebung auf C-7 der benachbarten *exo*-Methylen-Gruppe übergeht. Daraus folgt die *ortho*-Stellung von CDH<sub>2</sub> und CD<sub>3</sub> auch für [1-CDH<sub>2</sub>, 2-CD<sub>3</sub>]-**3**.



- <sup>1)</sup> *M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3582.
- <sup>2)</sup> *H. Hüther und H. A. Brune*, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1612 (1968).
- <sup>3)</sup> *H. Jobst und H. A. Brune*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1133 (1979).
- <sup>4)</sup> *H. A. Brune, H. Jobst und P. Lach*, Chem. Ber. **113**, 511 (1980).
- <sup>5)</sup> *H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1781 (1984).
- <sup>6)</sup> *H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg*, Chem. Ber. **118**, 2671 (1985).
- <sup>7)</sup> *H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg*, Chem. Ber. **118**, 2681 (1985).
- <sup>8)</sup> *L. DeVries*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5242 (1960).
- <sup>9)</sup> *R. Scheffold und E. Saladin*, Angew. Chem. **84**, 158 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 229 (1972).
- <sup>10)</sup> *P. Lach*, Dissertation, Univ. Ulm 1984.
- <sup>11)</sup> Infolge Chiralität von 5-(1-C) ist die Entartung von 1-CH<sub>3</sub> mit 4-CH<sub>3</sub> und 2-CH<sub>3</sub> mit 3-CH<sub>3</sub> aufgehoben; die resultierenden vier Einzelsignale lassen sich nicht mehr auflösen.

[311/84]