

Chem. Ber. 118, 3551–3559 (1985)

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 Singulett-angeregten 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

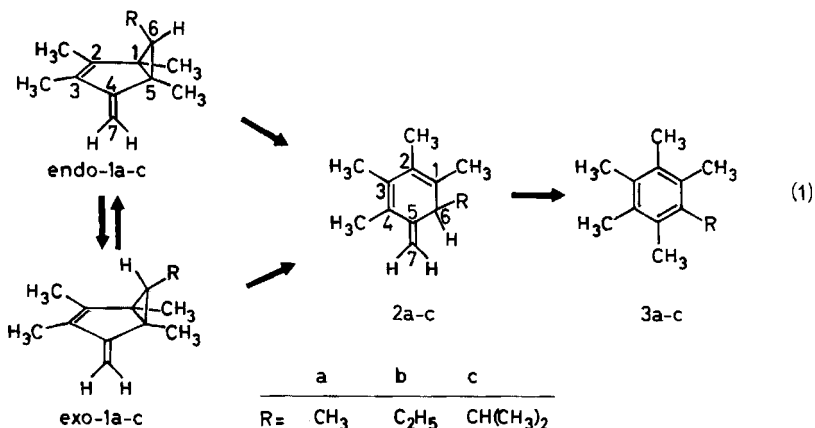
Die Synthesen von 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*endo*- und -*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 und [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1) werden beschrieben. Beide Verbindungen werden nach Anregung in den S₁-Zustand zum 6-Deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadien ([6-CD₃, 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-CD₃, 6-D]-1 and [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1) are reported. Following excitation to the S₁-state both compounds isomerize to 6-deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylene-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadiene ([6-CD₃, 6-D]-2). The positions of the labelled atoms in 2 are discussed with respect to the mechanism of the photoisomerization 1 → 2.

1,2,3,5-*endo*-6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*endo*-6-CH₃]-1) und 1,2,3,5-*exo*-6-Pentamethyl-4-methylenbicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*exo*-6-CH₃]-1) (*endo*- bzw. *exo*-Pentamethyl-, Homofulven⁽¹⁾) werden nach Singulett-Anregung zum einheitlichen Produkt 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-methylen-1,3-cyclohexadien ([6-CH₃]-2) photoisomerisiert^(2–4); außerdem beobachtet man eine reversible Isomerisierung [*endo*-6-CH₃]-1 ⇌ [*exo*-6-CH₃]-1 und eine – als Folge der Aromatisierung – irreversible photochemische bzw. protonenkatalysierte Umwandlung 2 → 3^(2–6).

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-C₂H₅]-1⁽⁵⁾, [*endo*-6-*iso*-C₃H₇]-1⁽⁵⁾, [*exo*-6-*iso*-C₃H₇]-1⁽⁵⁾, [*endo*-6-*iso*-C₃H₇, 6-D]-1⁽⁶⁾ bzw. [*exo*-6-*iso*-C₃H₇, 6-D]-1⁽⁶⁾ 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 Ersatz der Methyl-Gruppe an C-6 in [*endo*- bzw. *exo*-6-CH₃]-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-CH₃]-1 und [*exo*-6-CH₃]-1. Bei einer nachfolgenden Untersuchung⁷⁾ 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)⁵⁾ in Frage gestellt. Aus diesem Grunde haben wir zu seiner widerspruchsfreien Absicherung in dieser Arbeit in [*endo*-6-CH₃]-1 und [*exo*-6-CH₃]-1 6-H und 6-CH₃ gleichzeitig deuteriummarkiert und das photochemische Verhalten von [*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 und [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1 untersucht.

Synthesen

Auf bereits in einer früheren Arbeit⁴⁾ beschriebenem Wege wurde aus Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexadien und 3-Chlorperbenzoesäure 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-(trideuterioacetyl)-1,3-cyclopentadien ([5-(2,2,2-D₃)]-5) ausgetauscht werden. Nachdem 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien direkt zugänglich geworden war⁸⁾, wurde [5-(2,2,2-D₃)]-5 auch unmittelbar aus 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyllithium und Trideuterioacetylchlorid erhalten. Mit Lithiumaluminiumdeuterid entstand aus [5-(2,2,2-D₃)]-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-D₄)]-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-D₄)]-6 wurde die Hydroxyl-Gruppe mit *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-methylcarbodiimidium-iodid⁹⁾ 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-D₄)]-7), das wegen seiner Reaktivität nicht isoliert wurde, durch 1,4-Eliminierung von Iodwasserstoff mit Morpholin ein Gemisch von 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*endo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*endo*-6-CD₃, 6-D]-1) und 6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-*exo*-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([*exo*-6-CD₃, 6-D]-1) erhalten. Es konnte an der Drehband-Kolonne in die reinen Diastereomeren aufgetrennt werden.

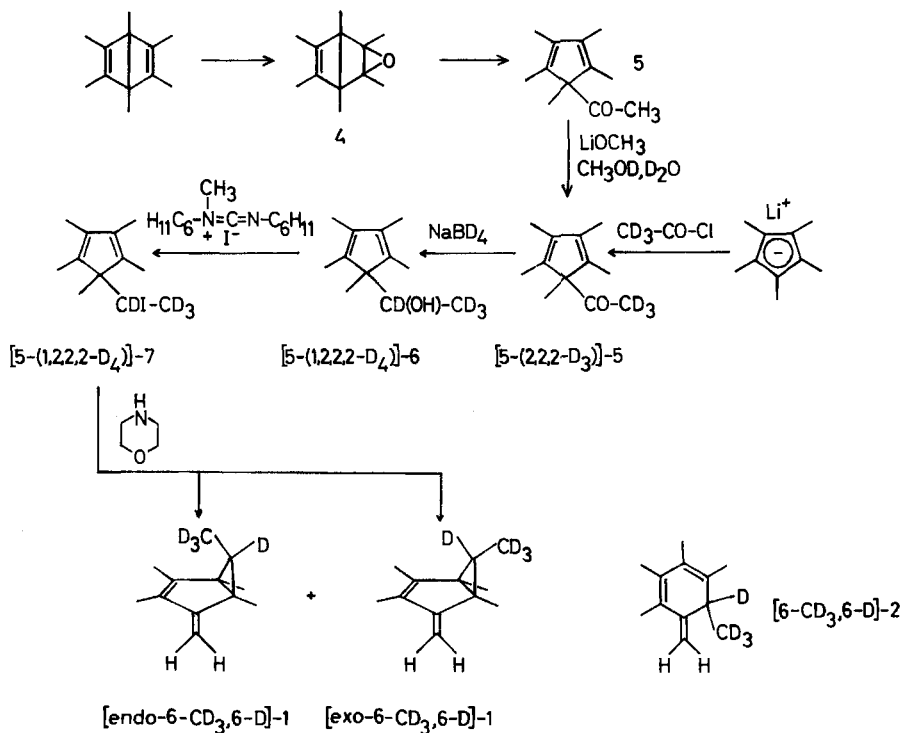
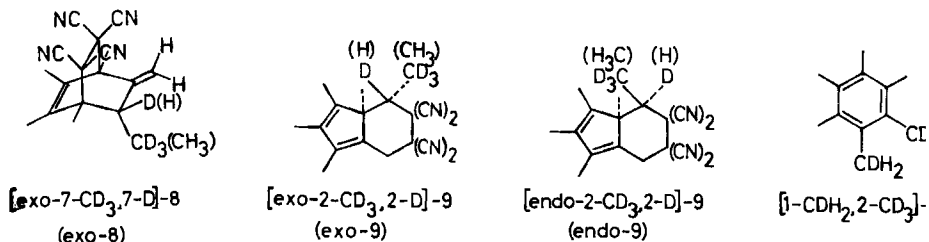


Photo-Isomerisierungen

Lösungen von [*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 bzw. [*exo*-6-CD₃, 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-CH₃]-1 und [*exo*-6-CH₃]-1 bekannt²⁻⁴⁾; die UV-spektroskopische und gaschromatographische Kontrolle der singulettangeregten Isomerisierungen von [*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 bzw. [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1 zeigte übereinstimmenden Reaktionsverlauf und Produkte. Daher wurde die Anregung nach

6 Stunden Belichtungsdauer — maximale Konzentration des primären Isomerisierungs-Produktes $[6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-2}$ — 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-2,2,3,3-tetracarbonitril ($[exo\text{-}7\text{-CD}_3, 7\text{-D}]\text{-8}$) 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 ($[exo\text{-}2\text{-CD}_3, 2\text{-D}]\text{-9}$), 2-Deuterio-1,7,8,9-tetramethyl-*endo*-2-(trideuteriomethyl)bicyclo[4.3.0]nona-6,8-dien-3,3,4,4-tetracarbonitril ($[endo\text{-}2\text{-CD}_3, 2\text{-D}]\text{-9}$) und 1-(Deuteriomethyl)-3,4,5,6-tetramethyl-2-(trideuteriomethyl)benzol ($[1\text{-CDH}_2, 2\text{-CD}_3]\text{-3}$) isoliert. Alle Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer ^1H -, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren mit denjenigen der Produkte **8**, *exo*-**9**, *endo*-**9** und **3a** der Photo-Isomerisierung der unmarkierten Stamm-Verbindungen $[endo\text{-}6\text{-CH}_3]\text{-1}$ bzw. $[exo\text{-}6\text{-CH}_3]\text{-1}^{2-4)}$ identifiziert.



$[exo\text{-}7\text{-CD}_3, 7\text{-D}]\text{-8}$ ist das Addukt von Tetracyanethen an das in den Sechsring eingebaute 1,3-Butadien-System des 6-Deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadiens ($[6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-2}$); die ausschließliche Entstehung des *exo*-Isomeren von **8** wurde bereits in Lit.⁵⁾ begründet. Die Nebenprodukte $[endo\text{-}2\text{-CD}_3, 2\text{-D}]\text{-9}$ und $[exo\text{-}2\text{-CD}_3, 2\text{-D}]\text{-9}$ sind die Tetracyanethen-Abfangprodukte der noch unumgesetzten Edukte $[endo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ bzw. $[exo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$.

Nachdem ein einfacher und relativ kostengünstiger Weg zum 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien bekannt war, standen uns auch größere Mengen von $[endo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ und $[exo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ 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 $[endo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ und $[exo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ in Pentan bei -20°C zur Verhinderung der Bildung des schwer¹⁰⁾ abtrennbaren $[1\text{-CDH}_2, 2\text{-CD}_3]\text{-3}$ möglichst kurzfristig mit hoher Strahlungsleistung belichtet und die Produkte anschließend bei tiefer Temperatur aufgetrennt. Dabei konnte $[6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-2}$ in 70–80% Ausbeute isoliert und direkt charakterisiert werden.

Diskussion der Ergebnisse

1. Das gemeinsame primäre Produkt $[6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-2}$ der Photo-Isomerisierungen von $[endo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ und $[exo\text{-}6\text{-CD}_3, 6\text{-D}]\text{-1}$ 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)-CD₃ als geschlossene Einheit von 1 nach 2 übergeht. Während der Photo-Isomerisierung 1→2 läuft daher – weil D-(C-6)-CD₃ 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)-CD₃ 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 CD₃ entsprechen jedoch denjenigen von H und CH₃. Daher kann die in 1. zusammengefaßte Aussage über den Reaktionsverlauf unmittelbar auf die analoge Photo-Isomerisierung der unmarkierten Stamm-Verbindungen [*endo*-6-CH₃]-1 und [*exo*-6-CH₃]-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.⁶⁾ am Verhalten von [*endo*-6-*iso*-C₃H₇, 6-D]-1 und [*exo*-6-*iso*-C₃H₇, 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.⁶⁾

Synthesen

1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-(trideuterioacetyl)-1,3-cyclopentadien ([5-(2,2,2-D₃)]-5): a) Durch Deuterium-Austausch: Zu einer aus 50 ml CH₂OD 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-cyclopentadien⁴⁾ und 50 ml D₂O gegeben und das Reaktionsgemisch 60 h intensiv bei Raumtemp. gerührt. Die Ether-Phase wurde abgetrennt, die D₂O-Phase zweimal mit je 200 ml absol. Ether extrahiert und die Ether-Phasen vereinigt. Nach Ausweis des ¹H-NMR-Spektrums am Signal von COCH₃ (δ = 3.30) war 85proz. Austausch eingetreten. Daher wurde nach dem Abziehen des Lösungsmittels der Austauschprozeß wiederholt. Dann war das COCH₃-Signal vollständig verschwunden.

b) Zu einer Lösung aus 10.00 g (74 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien⁸⁾ in 800 ml absol. Diethylether wurden unter N₂-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 Trideuterioacetylchlorid versetzt und 5 h bei Raumtemp. weitergerührt. Schließlich gab man 200 ml D₂O zu, extrahierte nach Phasentrennung die D₂O-Phase zweimal mit je 200 ml absol. Ether (H₂O-frei extrahieren!), zog das Lösungsmittel von den vereinigten und über Na₂SO₄ getrockneten Ether-Phasen ab und destillierte den Rückstand bei 65°C/20 Torr. Ausb. 11.80 g (88%). –

^{13}C -NMR: δ = 210.9 (COCD_3); 159.5, 137.0 (C-1, C-4 bzw. C-2, C-3); 71.6 (C-5); 28.4 (COCD_3); 15.3 (5- CH_3); 11.8, 10.9 (1-, 2-, 3- bzw. 4- CH_3). — ^1H -NMR: δ = 1.81, 1.66 (s, s; 6H, 6H: 2-, 3- bzw. 1-, 4- CH_3); 1.03 (s; 3H; 5- CH_3); Singulett bei 3.30 (3H) für COCH_3 von **5**¹⁰) fehlt infolge Deuterierung. — IR (Film zwischen KBr-Platten): 2230 ($\nu[\text{CD}_3]$); 1730 cm^{-1} ($\nu[\text{C}=\text{O}]$). — MS (EI): M^+ = 181 (ber. 181).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{D}_3\text{O}$ (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-tetradeuterio-1-hydroxyethyl)-1,3-cyclopentadien ([5-(1,2,2,2- D_4)]-**6**): Zu einer Lösung von 11.40 g (63 mmol) [5-(2,2,2- D_3)]-**5** in 90 ml CH_3OD wurde bei 0°C eine Lösung von 1.25 g (30 mmol) NaBD_4 in 10 ml D_2O 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/Pentan (1:1); die erhaltenen Kristalle sind nicht stabil; Schmp. 40°C (Zers.); Ausb. 9.74 g (85%). — ^{13}C -NMR: Konnte infolge Zersetzung der Verbindung während der langen Registrierzeit nicht erhalten werden. — ^1H -NMR: δ = 1.02 (s; 3H; 5- CH_3); 1.75 (kompl. m; 12H; 1-, 2-, 3- und 4- CH_3 ¹¹). — IR (Film): 2210 cm^{-1} ($\nu[\text{C}-\text{D}]$). — MS (EI): M^+ = 184 (ber. 184).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{D}_4\text{O}$ (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-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-endo-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ([endo-6- CD_3 , 6-D]-**1**) und **6-Deuterio-1,2,3,5-tetramethyl-4-methylen-exo-6-(trideuteriomethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en** ([exo-6- CD_3 , 6-D]-**1**): In einer Lösung aus 9.00 g (50 mmol) [5-(1,2,2,2- D_4)]-**6** in 480 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 18.3 g (100 mmol) *N,N'*-Dicyclohexyl-*N*-methylcarbodiimidium-iodid⁹⁾ gelöst; das Reaktionsgemisch wurde dann unter N_2 -Schutzgas 40 h bei 40°C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt, mit 40 g absol. Morpholin 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 Pentan und Wasser gegeben, gut durchgeschüttelt, die wäßrige Phase abgetrennt und dreimal mit je 200 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Phasen wurden dreimal mit je 300 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 30°C/20 Torr abgezogen, das verbliebene Öl in Pentan an Kieselgel (K 60, neutral) chromatographiert und die nach Abziehen des Lösungsmittels isolierte Flüssigkeit (Gesamtausbe. 6.1 g (72%)) an der Drehbandkolonne fraktioniert.

[endo-6- CD_3 , 6-D]-**1**: Ausb. 2.1 g (23%); Sdp. 50–51°C/5 Torr. — ^{13}C -NMR: δ = 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_3); 12.9, 9.1 (1- bzw. 5- CH_3); die Signale für C-6 (38.0) und 6- CH_3 (7.8) der undeuterierten Verbindung [endo-6- CH_3]-**1**¹⁰) sind als Folge der Aufspaltung durch 6-D und 6- CD_3 nicht mehr sicher identifizierbar. — ^1H -NMR: δ = 1.21, 1.23 (s, s; 3H, 3H; 1- CH_3 bzw. 5- CH_3); 1.66, 1.71 (kompl. m, m; 3H, 3H; 2- CH_3 bzw. 3- CH_3); 4.73, 4.91 (s, s; 1H, 1H; = CH_2 ; endo-Konfiguration^{5,6,10}); die Signale für 6-H und 6- CH_3 von [endo-6- CH_3]-**1** sind verschwunden. — IR (Film): 3080 ($\nu[\text{H}_2\text{C}=\text{C}]$); 2960, 2920, 2860 ($\nu[\text{CH}_3]$); 2230, 2200, 2120 ($\nu_{\text{as}}[\text{CD}_3]$, $\nu_{\text{s}}[\text{CD}_3]$, $\nu[\text{C}-\text{D}]$); 1620 ($\nu[\text{C}=\text{CH}_2]$); 1450, 1440 ($\delta[\text{CH}_3]$); 850 cm^{-1} ($\gamma[\text{H}_2\text{C}=\text{C}]$). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 250 nm (ϵ_{max} = 9400). — MS (EI): M^+ = 166 (ber. 166).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{D}_4$ (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_3 , 6-D]-**1**: Ausb. 4.0 g (48%); Sdp. 62–64°C/5 Torr. — ^{13}C -NMR: δ = 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-CH₃); die Signale für C-6 (38.8) und für 6-CH₃ (10.1) von [*exo*-6-CH₃]-1 sind als Folge der Aufspaltung durch 6-D und 6-CD₃ nicht mehr sicher identifizierbar. — ¹H-NMR: δ = 1.17, 1.02 (s, s; 3H, 3H; 1-CH₃ bzw. 5-CH₃); 1.60, 1.76 (kompl. m, m; 3H, 3H; 2-CH₃ bzw. 3-CH₃); 4.70 (verbr. s; 2H: H₂C=; *exo*-Konfiguration^{4,5,10}); die Signale für 6-H (0.65) und 6-CH₃ (0.96) von [*exo*-6-CH₃]-1 sind verschwunden. — IR (Film): 3080 (ν [H₂C=]); 2960, 2920, 2860 (ν_{as} [CH₃], ν_s [CH₃]); 2250, 2230, 2130 (ν_{as} [CD₃], ν_s [CD₃], ν [C—D]); 1618 (ν [C=CH₂]); 1450, 1440 (δ [CH₃]); 844 cm⁻¹ (γ [C=CH₂])). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 255 nm (ϵ_{max} = 11400). — MS (EI): M⁺ = 166 (ber. 166).

C₁₂H₁₄D₄ (166.3) Ber. C 86.66 H 10.91 (D als H ber.)

Gef. C 86.61 H 11.01 (D als H gef.)

Photo-Isomerisierungen

In das in Lit.⁹) beschriebene Reaktorgefäß wurden Lösungen von jeweils 1.00 g (6.0 mmol) [*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 bzw. [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1 in 300 ml N₂-gesättigtem Tetrahydrofuran gefüllt, auf -20°C gekühlt und noch 3 h lang mit N₂ begast. Diese Lösungen wurden dann bei -20°C mit λ = 253.7 nm (UV-Nutzleistung 80 · 10⁻⁷ 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 S₁-Anregung von [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1 gebildeten Produkte als Funktion der Zeit

Zeit (min)	[<i>exo</i> -6-CD ₃ , 6-D]-1	[<i>endo</i> -6-CD ₃ , 6-D]-1	[6-CD ₃ , 6-D]-2	[1-CDH ₂ , 2-CD ₃]-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 S₁-Anregung von [*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 gebildeten Produkte als Funktion der Zeit

Zeit (min)	[<i>endo</i> -6-CD ₃ , 6-D]-1	[<i>exo</i> -6-CD ₃ , 6-D]-1	[6-CD ₃ , 6-D]-2	[1-CDH ₂ , 2-CD ₃]-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-CD₃, 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 PF₂₅₄) chromatographiert. Die – unter der UV-Lampe identifizierten – Zonen wurden mit CHCl₃ eluiert, die Eluate vom Lösungsmittel befreit und die so isolierten Fraktionen nochmals an Kieselgel in Dichlormethan chromatographiert. Die isolierten TCNE-Abfangprodukte wurden durch Vergleich ihrer Spektren mit denjenigen aus den Photo-Isomerisierungen der undeutierten Verbindungen [*endo*-6-CH₃]-1 bzw. [*exo*-6-CH₃]-1⁴⁾ identifiziert.

7-Deuterio-1,4,5,6-tetramethyl-8-methylen-exo-7-(trideuteriomethyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril ([*exo*-7-CD₃, 7-D]-8): Schmp. 131–132°C. – ¹³C-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 CH₃-Gruppen); die im Spektrum der undeutierten Verbindung 7¹⁰⁾ beobachteten Signale für C-7 (40.1) und *exo*-7-CH₃ (19.9) sind wegen der komplexen Multipllett-Strukturen als Folge der Aufspaltung durch 7-D und 7-CD₃ nicht mehr identifizierbar. – ¹H-NMR: δ = 1.78, 1.71 (s, s; 3H, 3H: 5-CH₃, 6-CH₃); 1.95 (s; 6H; 1-CH₃, 4-CH₃); 5.31, 5.38 (s, s; 1H, 1H; H₂C=); das im Spektrum von 7 beobachtete Dublett für *exo*-7-CH₃ (1.03) und Quartett für 7-H (2.79) sind verschwunden. – IR (KBr): 3005 (ν[H₂C=]); 2990, 2930, 2850 (ν_{as}[CH₃], ν_s[CH₃]); 2225 (ν[C≡N]); 2220, 2120, 2070 (ν_{as}[CD₃], ν_s[CD₃], ν[C–D]); 1640 (ν[C=C]); 1460, 1445 (δ[CH₃]); 1415 (δ[H₂C=]); 920 cm⁻¹ (γ[H₂C=]). – MS (EI): M⁺ = 294 (ber. 294).

C₁₈H₁₄D₄N₄ (294.4) Ber. C 73.43 H 6.16 N 19.05 Gef. C 73.64 H 6.19 N 19.00

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-CD₃, 2-D]-9): Schmp. 126–127°C. – ¹³C-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 CH₃-Gruppen); die im Spektrum des undeutierten *exo*-9^{4,10)} beobachteten Signale für C-2 (47.0) und *exo*-2-CH₃ (13.7) sind wegen der komplexen Multipllett-Struktur als Folge der Kopplung mit 2-D und 2-CD₃ nicht mehr identifizierbar. – ¹H-NMR: Im Spektrum fehlen die in *exo*-9⁴⁾ für 2-CH₃ und 2-H zugeordneten Signale. – MS (EI): M⁺ = 294 (ber. 294).

C₁₈H₁₄D₄N₄ (294.4) Ber. C 73.44 H 6.16 N 19.03 Gef. C 73.54 H 6.04 N 19.13

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-CD₃, 2-D]-9): Schmp. 186–187°C (Zers.). – ¹³C-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 CH₃-Gruppen); die im Spektrum des undeutierten *endo*-9 beobachteten Signale für C-2 (45.7) und *endo*-2-CH₃ (13.9)¹⁰⁾ sind wegen der komplexen Multipllett-Struktur als Folge der Kopplung mit 2-D und 2-CD₃ nicht mehr identifizierbar. – ¹H-NMR: Im Spektrum fehlen die in *endo*-9⁴⁾ für 2-CH₃ (1.34) und 2-H (0.96) zugeordneten Signale. – MS (EI): M⁺ = 294 (ber. 294).

C₁₈H₁₄D₄N₄ (294.4) Ber. C 73.44 H 6.16 N 19.03 Gef. C 73.64 H 6.14 N 18.98

6-Deuterio-1,2,3,4-tetramethyl-5-methylen-6-(trideuteriomethyl)-1,3-cyclohexadien ([6-CD₃, 6-D]-2): 1.00 g (6.0 mmol) [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1 bzw. 1.00 g (6.0 mmol) [*endo*-6-CD₃, 6-D]-1 wurden in 300 ml *n*-Pentan gelöst und nach Sättigung mit N₂ 2 h mit λ = 253.7 nm bei -20°C mit einer Strahlungsleistung von 3.07 · 10⁻⁴ Einstein · s⁻¹ · l⁻¹ belichtet; Aufarbeitung durch Destillation an der Drehband-Kolonnen; Ausb. 0.90 g, davon 0.76 g (85%) [6-CD₃, 6-D]-2 (Sdp. 70°C/4 Torr), 0.06 g (7%) [*exo*-6-CD₃, 6-D]-1 + [*endo*-6-CD₃,

6-D]-1 (Vorlauf), 0.08 g (9%) [D₄]-3 (Rückstand) bzw. 0.72 g (80%) [6-CD₃, 6-D]-2, 0.09 g Edukte und 0.10 g (10%) [D₄]-3. Aufbewahrung von [6-CD₃, 6-D]-2 bei -70°C wegen thermischer Instabilität. — ¹³C-NMR (-30°C): δ = 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 CH₃-Gruppen); die in der undeutierten Verbindung [6-CH₃]-2¹⁰ für C-6 (44.8) und 6-CH₃ (23.0) beobachteten Signale sind wegen der komplexen Multipllett-Struktur als Folge der Kopplung mit 6-D und 6-CD₃ nicht mehr sicher identifizierbar. — ¹H-NMR: δ = 1.72, 1.78 (m, m; 6H, 6H; 1-, 2-, 3-, 4-CH₃); 4.63, 4.84 (verbr. s, s; 1H, 1H; H₂C=); die Signale im Spektrum von [6-CH₃]-2 für 6-CH₃ (1.00; d; J = 7.0 Hz; 3H); und 6-H (2.62; q; J = 7.0 Hz; 1H) sind verschwunden¹⁰. — IR (Film): 3080 (ν[H₂C=]); 2950, 2910, 2850 (ν_{as}[CH₃], ν_s[CH₃]); 2220, 2120, 2060 (ν_{as}[CD₃], ν_s[CD₃], ν[C-D]); 1645, 1595 (ν[C=C_{konj.}]); 1440, 1375 (δ[CH₃]); 860 cm⁻¹ (γ[H₂C=]). — UV (n-Hexan): λ_{max} = 208 (ε_{max} = 12100), 307 nm (ε_{max} = 6140). — MS (EI): M⁺ = 166 (ber. 166).

1-(Deuteriomethyl)-3,4,5,6-tetramethyl-2-(trideuteriomethyl)benzol ([1-CDH₂, 2-CD₃]-3): Die Konstitution kann nur indirekt abgeleitet werden; denn IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren geben keine sichere Information über die relative Stellung von CDH₂ und CD₃. Aus der Molmasse 166 (berechnet 166 für C₁₂H₁₄D₄) folgt zunächst die Tetradeuterierung. Aus früheren Untersuchungen^{4,6} 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 CDH₂ und CD₃ auch für [1-CDH₂, 2-CD₃]-3.

C₁₂H₁₄D₄ (166.3) Ber. C 86.66 H 10.91 Gef. C 86.48 H 11.08

¹⁾ M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3582.

²⁾ H. Hüther und H. A. Brune, *Z. Naturforsch., Teil B* **23**, 1612 (1968).

³⁾ H. Jobst und H. A. Brune, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1133 (1979).

⁴⁾ H. A. Brune, H. Jobst und P. Lach, *Chem. Ber.* **113**, 511 (1980).

⁵⁾ H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1781 (1984).

⁶⁾ H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **118**, 2671 (1985).

⁷⁾ H. A. Brune, P. Lach und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.* **118**, 2681 (1985).

⁸⁾ L. DeVries, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5242 (1960).

⁹⁾ R. Scheffold und E. Saladin, *Angew. Chem.* **84**, 158 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 229 (1972).

¹⁰⁾ P. Lach, Dissertation, Univ. Ulm 1984.

¹¹⁾ Infolge Chiralität von 5-(1-C) ist die Entartung von 1-CH₃ mit 4-CH₃ und 2-CH₃ mit 3-CH₃ aufgehoben; die resultierenden vier Einzelsignale lassen sich nicht mehr auflösen.