Photosynthese des 1.2.3.4.6-Pentamethyl-5-methylen-cyclohexa-1.3-dien

HANS HÜTHER und HANS ALBERT BRUNE

Institut für Strahlenchemie am Kernforschungszentrum und
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **23 b**, 1612 [1968]; eingegangen am 8. Oktober 1968)

Nach CRIEGEE und GRÜNER¹ isomerisiert sich Hexamethylprisman mit *p*-Toluolsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei 35–40° zu dem auch schon von SCHÄFER und HELLMANN² auf anderem Wege gewonnenen 1.2.3.5.6-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hex-2-en

1 a

1 b

(1 a). Auch das Isomere 1 b mit der am Dreiring endo-ständigen Methylgruppe konnte gewonnen werden¹.

1 a ist ein Homofulven³ und sollte sich daher nach den Vorstellungen von DREIDING³ zu Hexamethylbenzol (3) photoisomerisieren lassen. Belichtet man eine Lösung von 1 a ($\lambda_{\max}=2.540 \text{ \AA}$) in *n*-Hexan (Merck-UVASOL) monochromatisch mit einer Wellenlänge $\lambda=2.537 \text{ \AA}$ (Quecksilber-Niederdrucklampe für Küvettenbestrahlung der Fa. Gränzel, Karlsruhe, mit Filter für $1.850 \text{ \AA}$; 50 W), so erhält man tatsächlich Hexamethylbenzol in hoher Ausbeute*. Diese Photoisomerisierung läßt sich an Hand des UV-Spektrums verfolgen. Dabei beobachtet man, daß 3 sich nicht unmittelbar in einem Reaktionsschritt aus 1 a bildet; vielmehr wandelt sich 1 a zunächst in eine Verbindung 2 um, die Absorptionsmaxima bei $\lambda=3.100$ und $2.120 \text{ \AA}$ zeigt. Sie besitzt — da sie bei $2.537 \text{ \AA}$ nur eine kleine Extinktion hat — unter den Belichtungsbedingungen eine längere Lebensdauer als 1 a und wandelt sich daher auch nur langsam in 3 um.

Durch 15-stdg. Belichten einer hochverdünnten Lösung von 1 a in *n*-Hexan ($5,3 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) mit einer Tauchlampe der Wellenlänge $2.537 \text{ \AA}$ (Niederdruck-Tauchlampe der Fa. Gränzel, Karlsruhe, wassergekühlt, 90 W; N_2 -Atmosphäre) ließ sich 2 ausreichend anreichern und durch Abtrennung von nicht umgesetztem 1 a (bzw. 1 b, das sich im Verlauf der Reaktion bildet; s. u.) und bereits gebildeten 3 isolieren.

2 besitzt gleiche Elementaranalyse und gleiches Mol.-Gew. wie 1 bzw. 3. Das IR-Spektrum läßt — neben charakteristischen Absorptionen für Methylgruppen — im Doppelbindungsbereich Banden bei 1550 , 1610 und 1660 cm^{-1} erkennen. Daneben wird eine

intensive Absorption bei 860 cm^{-1} beobachtet, die in den meisten Fällen typisch für die „out-of-plane“-Schwingungen einer exocyclischen Methylengruppe ist. Das UV-Spektrum zeigt die bereits erwähnten Banden bei $\lambda_{\max}=3.100 \text{ \AA}$ ($\epsilon_{\max}=3.320$) und $2.120 \text{ \AA}$ ($\epsilon_{\max}=8.220$) (die Extinktionswerte sollten nur als Größenordnung betrachtet werden, weil 2 sich offenbar bereits bei der Aufnahme verändert). Besonders aufschlußreich ist das Protonenresonanz-Spektrum von 2. Es zeigt

1. zwei verbreiterte Singulets bei $\delta=4,64$ und $4,82$ ppm. Sie entsprechen nach chemischen Verschiebungen und Habitus ($J_{\text{gem}} \cong 0$) zwei nicht äquivalenten exocyclischen Methylen-Protonen;
2. ein Quartett (mit verbreiterten Einzelsignalen) bei $\delta=2,62$ ppm ($J=7,0 \text{ Hz}$), dessen aufspaltende Methylgruppe als Dublett ($J=7,0 \text{ Hz}$) bei $1,00$ ppm erscheint; beide Signale zeigen eindeutig das Strukturelement $\text{H}-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{CH}_3$ an;

3. zwei komplexe Signalgruppen für insgesamt 12 Protonen bei $\delta=1,78$ und $1,72$ ppm, die vier an sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-Atome gebundenen Methylgruppen entsprechen.

Aus der Gesamtheit der spektralen Daten läßt sich die Struktur des 1.2.3.4.6-Pentamethyl-5-methylen-cyclohexa-1.3-dien ableiten. Es stellt das *Ortho*-Tautomere des Hexamethylbenzols dar. Das Vorliegen

2

des *Para*-Tautomeren kann auf Grund der beobachteten Nichtäquivalenz der beiden exocyclischen Methylen-Protonen und der — nicht mehr auflösbaren und daher nur zu Linienverbreiterungen führenden — Long-Range-Kopplungen zwischen Methylen-Protonen und tert. Proton ausgeschlossen werden.

Die Struktur kann zusätzlich durch Vergleich der IR- und insbesondere UV-Daten ($\lambda_{\max}=3.030 \text{ \AA}$; $\epsilon=4.400$) mit dem von BAILEY und BAYLOUNY⁴ durch gezielte Synthese dargestellten 5-Methylen-cyclohexa-1.3-dien gesichert werden. Die geringfügige langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums in 2 ist aus dem Einfluß der Methylgruppen verständlich. 2 ist unter Ausschuß von Licht und Sauerstoff relativ beständig. Bei Belichtung isomerisiert es sich sowohl zu 3 als auch zurück zu 1 a und 1 b.

Der Mechanismus der Bildung von 2 aus 1 a und die Kinetik der Umwandlung von 2 in 3 bzw. 1 a und 1 b werden z. Z. studiert.

¹ R. CRIEGEE u. H. GRÜNER, Angew. Chem. **80**, 447 [1968]; Angew. Chem. internat. Ed. **7**, 467 [1968].

² W. SCHÄFER u. H. HELLMANN, Angew. Chem. **79**, 566 [1967]; Angew. Chem. internat. Ed. **5**, 518 [1967].

³ M. REY, U. A. HUBER u. A. S. DREIDING, Tetrahedron Letter [London] **32**, 3583 [1968].

* Unter gleichen Bedingungen zeigt dagegen das Isomere 1 b nur geringfügigen Umsatz zu 3.

⁴ W. J. BAILEY u. R. A. BAYLOUNY, J. org. Chemistry **27**, 3476 [1962].