

WALDEMAR ADAM *)

Die thermische Isomerisierung von 3.4-disubstituierten Tetramethylcyclobutenen

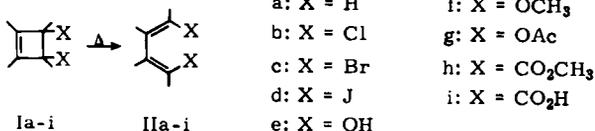
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 31. Dezember 1963)

Die thermische Isomerisierung der 3.4-disubstituierten Tetramethylcyclobutene bei 180–200° führt zu den entsprechenden 1.4-disubstituierten Butadienen. Wenn die Substituenten Brom-, Hydroxy-, Methoxy-, Methoxycarbonyl- oder Carboxylgruppen sind, erfolgt die Ringöffnung zu den Butadienen leicht und in hoher Ausbeute. Bei Jod- und Acetoxyderivaten ist die Eliminierung gegenüber der Ringöffnung bevorzugt.

Die thermische Isomerisierung von Cyclobutenen hat in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. Aufbauend auf dem Befund von R. CRIEGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG¹⁾, daß bei der Thermolyse des Addukts aus Cyclooctatetraendichlorid und Acetylen-dicarbon säureester statt Dichlorcyclobuten Dichlorbutadien entsteht, hat E. VOGEL²⁾ gezeigt, daß Cyclobutene schon bei relativ niederen Temperaturen zu Butadienen isomerisieren. R. CRIEGEE und K. NOLL³⁾ untersuchten die thermische Isomerisierung der beiden stereoisomeren Tetramethylcyclobutene (Ia) zu den Tetramethylbutadienen (IIa), W. ENGEL⁴⁾ isomerisierte das Dichlorid Ib zu IIb, und zahlreiche andere Autoren⁵⁾ benutzten derartige Reaktionen zu Konstitutionsbeweisen für verschiedene Cyclobutene.

Die allgemeine Anwendbarkeit und die Grenzen der Reaktion sind bisher noch nicht untersucht worden. Durch die Arbeiten von R. CRIEGEE und Mitarbb.⁶⁾ standen leicht zugängliche Ausgangsmaterialien zur Verfügung, über deren Thermolyse berichtet werden soll.

Die Tetramethylcyclobutene Ic–Ii (davon Ie, h und i in der reinen *cis*-Form, die übrigen von unbekannter Konfiguration) wurden 30–240 Min. auf 180–200° erhitzt.



Das *Dibromid Ic* isomerisierte dabei zum 1.4-Dibrom-1.2.3.4-tetramethyl-butadien-(1.3) (IIc). Eine Dehydrobromierung zu schwarzen, teerartigen Produkten setzte bei zu hoher Temperatur ein; erhitzte man nur 30 Min. auf 180°, so entstand IIc in 63-proz. Ausbeute neben beträchtlichen Mengen Bromwasserstoff.

*) Zur Zeit: Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras, Puerto Rico.

1) Chem. Ber. **86**, 126 [1953].

2) Angew. Chem. **66**, 460 [1954]; **68**, 189 [1956].

3) Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959].

4) R. CRIEGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. **96**, 2362 [1963].

5) z. B.: R. SRINIVASAN, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4141 [1962]; G. O. SCHENCK, W. HARTMANN und R. STEINMETZ, Chem. Ber. **96**, 498 [1963].

6) R. CRIEGEE, Angew. Chem. **74**, 703 [1962].

Wegen der Reaktionsträgheit von IIc gründet sich der Konstitutionsbeweis hauptsächlich auf spektrale Daten. Das IR-Spektrum von IIc ist deckungsgleich mit dem von 1,4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-butadien-(1.3) (IIb)⁴⁾. NMR-Spektrum und Elementaranalyse waren mit der Butadienstruktur zu vereinbaren (s. Versuchsteil).

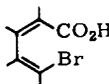
Versuche, IIc mit Pd/C oder PtO₂ in Methanol zu hydrieren, waren erfolglos. Auch gelang es aus sterischen Gründen nicht, ein Diels-Alder-Addukt mit Tetracyanäthylen herzustellen⁷⁾. Das UV-Spektrum zeigt kein Absorptionsmaximum oberhalb von 210 m μ , nur eine schwache Schulter bei 232 m μ ($\epsilon = 2950$). Die zwei Doppelbindungen sind wegen der Überlappung der Wirkungsradien der Substituenten bei koplanarer Anordnung aus der gemeinsamen Ebene herausgedreht; eine Konjugation ist damit aufgehoben. Die Reaktion von IIc mit konz. Schwefelsäure, die im Falle von IIb zu Tetramethylfuran führt³⁾, gelang nicht; der während der Reaktion entwickelte Bromwasserstoff reagierte mit der konz. Schwefelsäure weiter zu Schwefeldioxyd und Brom. Das entstehende Brom addierte sich vermutlich an das Tetramethylfuran; es entstanden nur teerartige Produkte.

Die Reaktion von IIc mit Butyllithium und anschließende Behandlung mit Kohlendioxyd ergab in 48-proz. Ausbeute eine Monocarbonsäure.

IR-Spektrum, Molekulargewicht (acidimetrische Titration mit pH-Meter) und Elementaranalyse machen die Struktur des Produktes III sehr wahrscheinlich.

Das *Dijodid Id* lieferte beim Erhitzen nicht das Butadien II d. Sogar bei Temperaturen um 90° zersetzte sich die Verbindung heftig und lieferte neben Jodwasserstoff nur undefinierbare polymere Produkte; statt Ringöffnung trat also bevorzugt HJ-Ab-spaltung ein. In der Reihenfolge Dichlorid (Ib), Dibromid (Ic) und Dijodid (Id) nimmt also die Tendenz zur Halogenwasserstoffabspaltung stark zu.

Beim vorsichtigen Erhitzen der *Dihydroxyverbindung Ie* entstand eine Mischung von Tetramethylfuran (IV) und 2,3-Diacetyl-butan (V) in 47- bzw. 36-proz. Ausbeute.



III



IV



V



VI

Die IR-Spektren stimmten mit denen authent. Proben überein. Das Derivat aus IV und Maleinsäureanhydrid⁸⁾ und das aus V mit *p*-Phenylendiamin hergestellte Pyrrol-derivat⁹⁾ zeigten die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte.

Das *Dimethoxyderivat If* ging praktisch quantitativ in 1,4-Dimethoxy-1.2.3.4-tetramethyl-butadien-(1.3) (II f) über.

Hydrolyse mit wäßriger Salzsäure ergab Tetramethylfuran, das wie oben identifiziert wurde. Das IR-, NMR-Spektrum und die Elementaranalyse von II f waren mit der Butadienstruktur zu vereinbaren. Mit Tetracyanäthylen entstand kein Addukt, sondern nur eine auch über Wochen beständige, fast schwarze Lösung. Die beiden Doppelbindungen sind wiederum nicht eben angeordnet.

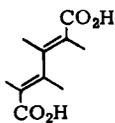
⁷⁾ YU. A. TITOV, Russ. chem. Revs. **31**, 267 [1962].

⁸⁾ R. GAERTNER und R. G. TONKYN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5872 [1951].

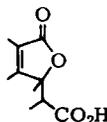
⁹⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1540 [1912].

Das *Diacetoxycyclobuten Ig* lieferte beim Erhitzen ein Polymeres. Destillierte man aber eine Probe bei 180° unter Normaldruck, dann bestand das Destillat aus einer Mischung von Essigsäure und 1.2-Dimethylen-3.4-dimethyl-cyclobuten (VI)⁴⁾, wie durch Gaschromatographie- und IR-Vergleich gezeigt wurde. Beim Erhitzen von Ig trat also statt Isomerisierung zum entsprechenden Butadien Essigsäureabspaltung ein. Eine Eliminierung erfolgt deshalb besonders leicht, weil die Acetatgruppe an ein allylständiges, tertiäres C-Atom gebunden ist¹⁰⁾.

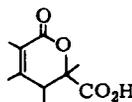
Der *Dicarbonsäureester Ih* isomerisierte leicht in quantitativer Ausbeute zum Tetramethylmuconsäureester IIh. IR- und NMR-Spektrum sowie Elementaranalyse sind mit dieser Struktur im Einklang.



VII



VIII



IX

Ozonisierung in Methanol bei -80° und Reduktion des Ozonisierungsproduktes durch katalytische Hydrierung über Pd/C lieferte Brenztraubensäure-methylester, der über sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon¹¹⁾ identifiziert wurde.

IIh ließ sich nicht mit Pd/C oder PtO₂ hydrieren. Auch Diimid (aus Hydrazin und Wasserstoffperoxyd)¹²⁾ führte nicht zur Reduktion des Butadiensystems. Mit Tetracyanäthylen entstand wiederum kein Addukt; das UV-Spektrum zeigte oberhalb von 210 m μ kein Maximum.

Die Verseifung von IIh mit methanolischer Kalilauge ergab neben Tetramethylmuconsäure (VII) mehrere Lactonsäuren. Die Strukturen der *trans-trans*-Dicarbonsäure VII und der γ -Lactoncarbonsäure VIII, die in 12- bzw. 30-proz. Ausbeute isoliert wurden, stützten sich auf IR-, UV- und NMR-Spektrum, sowie auf Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung.

Es gelang nicht, die dritte, amorphe anfallende Substanz (53% Ausbeute) zu einer wohldefinierten Verbindung zu kristallisieren. Das IR-Spektrum war sehr ähnlich dem des Lactons VIII, vermutlich handelt es sich um eine Mischung isomerer Lactoncarbonsäuren; es ist eine ganze Reihe von optischen und Strukturisomeren möglich¹³⁾. Das Gemisch wurde mit Diazomethan in die entsprechenden Lacton-methylester übergeführt, aber auch deren destillative Trennung gelang nicht. Das Methylester-Gemisch ergab eine für die Formel C₁₁H₁₆O₄ befriedigende Analyse. Aufgrund von IR- und NMR-Spektrum, Analyse und Molekulargewicht der Methylester (durch Verseifung bestimmt) kann angenommen werden, daß die Substanz aus einer Mischung von γ - und δ -Lactoncarbonsäuren von Tetramethylmuconsäuren bestand.

Die *Dicarbonsäure Ii* ging beim Erhitzen hauptsächlich in das cyclische Anhydrid X über. Erhitzte man aber ihr Kaliumsalz (aus dem Anhydrid mit überschüssigem

¹⁰⁾ D. H. R. BARTON, A. J. HEAD und R. J. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1951, 2039.

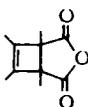
¹¹⁾ H. H. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 57, 758 [1935].

¹²⁾ E. J. COREY, W. L. MOCK und D. J. PASTO, Tetrahedron Letters [London] 1961, 347.

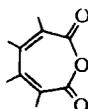
¹³⁾ J. A. ELVIDGE, P. L. LINSTEAD, P. SIMS und B. A. ORKIN, J. chem. Soc. [London] 1950, 2235.

Kaliumhydroxyd hergestellt), so entstand genau dieselbe Produktmischung wie bei der Verseifung des Diesters IIh.

Es wurde versucht, das *Anhydrid X* ebenfalls zu pyrolysieren. Wir hofften, daß das interessante cyclische Dienanhydrid XI entstehen würde.



X



XI

Selbst nach 4stdg. Erhitzen auf 315° wurde nur Ausgangsprodukt zurückerhalten. Die Möglichkeit eines Gleichgewichtes zwischen X und XI, das bei Raumtemperatur ganz nach der Seite des bicyclischen Anhydrids verschoben sein müßte, wurde durch NMR-Untersuchungen in einer Hochtemperaturzelle ausgeschlossen. Erhitzen auf 180° (30 Min.) verursachte keine Änderung der NMR-Signale von X. Dies ist umso erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß das Siebenring-Anhydrid der *cis-cis*-Muconsäure erst unter Bestrahlung mit UV-Licht in das entsprechende Cyclobuten-Anhydrid übergeht¹⁴⁾. Das Anhydrid X ist vielleicht ein Beispiel für E. VOGELS „Klammereffekt“¹⁵⁾.

Herrn Professor R. CRIGEE danke ich vielmals, daß ich die vorliegende Arbeit in seinem Laboratorium durchführen durfte, der NATIONAL SCIENCE FOUNDATION für die Gewährung einer post doctorate fellowship für 1962.

Fräulein M. LEUSCHNER danke ich für die Durchführung der IR-Spektren, Herrn J. LUKAS für die Aufnahme der UV-Spektren und Herrn Dr. H. A. BRUNE für die Messung und Auswertung der NMR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die thermischen Isomerisierungen wurden in dickwandigen Glasampullen bei 180–200° durchgeführt. Die angegebenen Siede- und Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von A. BERNHARDT, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Die IR-Spektren nahm man mit einem Leitz-IR-Spektralphotometer, die UV-Spektren mit einem Beckman-DK-Spektralphotometer und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 gegen Tetramethylsilan als inneren Standard auf. Wenn nicht anders angegeben, wurde zum Trocknen Magnesiumsulfat verwendet.

1. 3,4-Dibrom-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (Ic)³⁾

a) *Thermische Isomerisierung*: Eine zugeschmolzene Ampulle mit 46.8 g (175 mMol) Ic wurde 30 Min. auf 200° erhitzt. Nach Abkühlen auf –78° wurde vorsichtig geöffnet und der schwarze, viskose Inhalt über Al₂O₃ (basisch) chromatographiert (n-Hexan). Fast das gesamte entstandene Produkt, 1,4-Dibrom-1.2.3.4-tetramethyl-butadien-(1,3) (IIc) (29.5 g, 63%), war in den ersten 10 Fraktionen (150 ccm Eluat) enthalten. Das so erhaltene Rohprodukt wurde fraktioniert destilliert (Sdp.₃ 60–61°) und ergab 23.5 g (50%) einer farblosen, süßlich riechenden Flüssigkeit, n_D²⁰ 1.5334. Eine Analysenprobe wurde durch Umkristallisation aus n-Hexan bei –20° und nochmalige Destillation (Sdp.₃ 61.0–61.5°) erhalten.

C₈H₁₂Br₂ (268.0) Ber. C 35.85 H 4.51 Br 59.64 Gef. C 36.86 H 4.51 Br 59.63

¹⁴⁾ G. F. FONKEN, Chem. and Ind. 1961, 1575.

¹⁵⁾ E. VOGEL, W. WIEDEMANN, H. KIEFER und W. F. HARRISON, Tetrahedron Letters [London] 1963, 673.

IR-Spektrum (in Substanz): Hauptbanden bei 2990, 2950, 2920, 2840, 1645, 1435, 1375, 1265, 1140, 1100, 1040, 920/cm. UV-Spektrum (Methanol): λ_{\max} (ϵ) 210 (13 600), Schulter bei 232 m μ (2950). NMR-Spektrum (CCl₄): Zwei Peaks bei 8.13 τ (Quartett, $J = 1.5$ Hz) und 7.84 τ (Quartett, $J = 1.5$ Hz) im Verhältnis 1:1.

b) *Metall-Brom-Austausch mit Butyllithium*: In einem 25-ccm-Dreihalskolben (N₂-Ein- und Auslaß, Tropftrichter, Magnetrührer) ließ man unter Stickstoff und heftigem Rühren zu 1.00 g *IIc* (3.72 mMol) in 5 ccm absol. Äther bei 20° 7.5 ccm 1.62 *n* Butyllithium (in Äther) tropfen. Nach 75 Min. wurde die hellgelbe Lösung schnell auf eine Mischung von 500 g Trockeneis und 200 ccm absol. Äther gegeben. Nach Ansäuern mit Salzsäure, dreimaligem Extrahieren der wäßr. Schicht mit je 50 ccm Äther und Waschen der vereinigten Ätherauszüge mit 10-proz. Kalilauge wurde die erhaltene alkalische Lösung angesäuert und 12 Stdn. im Kutscher-Stuedel-Apparat mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels 0.42 g (48%) eines öligen Rückstandes erhalten, der in der Tiefkühltruhe bei -20° nach einigen Tagen kristallisierte. Schmp. 132—134°; nach mehrmaliger Umkristallisation aus n-Hexan und anschließender Sublimation schmolz die *Monobrom-carbonsäure III* bei 134—135°.

C₉H₁₃BrO₂ (233.1) Ber. C 46.37 H 5.62 Br 34.28 O 13.73

Gef. C 46.7 H 5.5 Br 34.6 O 13.2

IR-Spektrum (KBr): Hauptbanden bei 3350—2240 (breit), 1680, 1620, 1440, 1378, 1315, 1288, 1262, 1173, 1096, 1050, 935 und 837/cm. UV-Spektrum (Methanol): Kein Maximum oberhalb von 210 m μ .

2. 3.4-Dijod-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (1d)¹⁶⁾

Thermische Isomerisierung: Eine zugeschmolzene Ampulle mit 10.0 g (27.6 mMol) *Id* wurde langsam im Ölbad erhitzt. Knapp oberhalb des Schmp., bei 90°, zersetzte sich die Verbindung stürmisch unter Freiwerden beträchtlicher Mengen Jodwasserstoff. Eine Aufarbeitung der Reaktionsmischung wie beim Dibromderivat *Iic* führte hier nicht zur Isolierung eines definierten Produktes.

3. cis-3.4-Dihydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (1e)³⁾

Thermische Isomerisierung: In einer zugeschmolzenen Ampulle wurden 10.0 g (70.5 mMol) *Ie* 4 Stdn. auf 195° erhitzt. Beim Abkühlen schied sich etwa 1 ccm Wasser ab, das in einem Trockeneis/Aceton-Bad ausgefroren wurde. Die dekantierte organische Schicht verdünnte man mit n-Hexan und destillierte nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak.:

Fraktion A (Tetramethylfuran): Sdp.₇₆ 70—74°, n_D^{20} 1.4557, Ausb. 4.3 g (47%).

Fraktion B (2.3-Diacetyl-butan): Sdp.₁₀ 76—79°, n_D^{20} 1.4346, Ausb. 3.3 g (36%).

Die IR-Spektren von A und B waren deckungsgleich mit denen von authentischem *Tetramethylfuran* (IV) bzw. *2.3-Diacetyl-butan* (V). Das Maleinsäureanhydrid-Addukt des Furans schmolz bei 96—97° (Lit.⁸⁾: 95.8—96.6°, das Derivat des Diacetylbutans mit *p*-Phenylendiamin bei 172—173° (Lit.⁹⁾: 172°. Die Identität der Produkte wurde außerdem gaschromatographisch gesichert (8-m-Säule mit 20% Apiezon bei 100°, Wasserstoff): die isolierten und authent. Substanzen hatten gleiche Retentionszeiten.

4. 3.4-Dimethoxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (1f)¹⁷⁾

a) *Thermische Isomerisierung*: Eine zugeschmolzene Ampulle mit 10.0 g (58.2 mMol) *If* wurde 4 Stdn. auf 195° erhitzt und anschließend die leicht gelbe Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Man isolierte 9.6 g (96%) *1.4-Dimethoxy-1.2.3.4-tetramethyl-butadien-(1.3)* (II f); Sdp.₂₀

¹⁶⁾ H. KRISTINSON, Diplomarb., Techn. Hochschule Karlsruhe 1962; vgl. I. c.⁶⁾

¹⁷⁾ I. W. SMIRNOW-SAMKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952], C. A. 47, 2711g [1953].

78–81°, n_D^{20} 1.4583. Eine Analysenprobe wurde durch präparative Gaschromatographie an einer 8-m-Säule mit 20% Apiezon bei 150° und anschließende Vak.-Destillation hergestellt.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 O 18.80 Gef. C 70.29 H 10.51 O 19.20

IR-Spektrum (Film): Hauptbanden bei 3000, 2930, 2860, 2820, 1668, 1460, 1390, 1370, 1290, 1238, 1183, 1165, 1109, 1090, 1043, 946, 870, 800, 773/cm. UV-Spektrum (Methanol): Kein Maximum oberhalb von 210 m μ . Das NMR-Spektrum (CCl₄) zeigt, daß eine Mischung von zwei Isomeren vorliegt, Verhältnis ca. 6:1. Das Hauptisomere zeigte Signale bei 8.4 τ (Multipllett, $J = 1.7$ Hz) und bei 6.57 τ (Singulett) im Verhältnis 2:1, das zweite Isomere bei 8.25 τ (Multipllett) und bei 6.63 τ (Singulett) im Verhältnis 2:1.

b) *Säurehydrolyse*: In einem 50-ccm-Erlenmeyerkolben wurden zu 1.72 g (10 mMol) *Ilf* in 25 ccm Aceton 5 ccm konz. *Salzsäure* in 15 ccm Wasser gegeben. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung trat sofort eine gelbe Farbe auf. Man ließ über Nacht stehen, konzentrierte die hellrote Lösung im Rotationsverdampfer, neutralisierte und extrahierte 4 mal mit 25 ccm Äther. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 1.0 g (80%) einer hellgelben Flüssigkeit erhalten, die durch Gaschromatographie und IR-Spektroskopie als *Tetramethylfuran* identifiziert wurde. Schmp. des Adduktes mit Maleinsäureanhydrid 96–97° (Lit.⁸⁾: 95.8–96.6°.

5. 3,4-Diacetoxy-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*Ig*)³⁾

Thermische Isomerisierung: 10.0 g (43 mMol) *Ig* wurden in einer zugeschmolzenen Ampulle 4 Std. auf 195° erhitzt. Neben großen Mengen Essigsäure lag nach dem Abkühlen eine schwarzbraune, teerartige Masse vor. Weder durch Destillation noch durch Kristallisation konnte eine definierte Substanz erhalten werden. Auch Erhitzen in Gegenwart von Eisessig, der eine Eliminierung verhindern sollte, führte nicht zum Ziel. Destillation von *Ig* bei Normaldruck und 180° lieferte ein Gemisch von *Essigsäure* und 1,2-Dimethylen-3,4-dimethyl-cyclobuten⁴⁾ (*VI*), die durch Gaschromatographie (8-m-Säule mit 20% Apiezon bei 180°, Wasserstoff) und IR-Spektren identifiziert wurden.

6. 3,4-Bis-methoxycarbonyl-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*Ih*)¹⁸⁾

a) *Thermische Isomerisierung*: Eine zugeschmolzene Ampulle mit 10.0 g (43.8 mMol) *Ih* wurde 1 Stde. auf 190° erhitzt. Das blaßgelbe Produkt wurde i. Vak. destilliert und ergab in quantitat. Ausb. 1,4-Bis-methoxycarbonyl-1,2,3,4-tetramethyl-butadien-(1,3) (*IIh*), Sdp._{0.55} 88.5 bis 89°, n_D^{20} 1.4811.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 O 28.29 Gef. C 63.35 H 7.80 O 28.60

IR-Spektrum (CCl₄): Hauptbanden bei 2980, 2940, 1710, 1640, 1438, 1383, 1370, 1315, 1300, 1280, 1210, 1195, 1155, 1110, 1085 und 1063/cm. UV-Spektrum (Methanol): Kein Maximum oberhalb von 210 m μ . NMR-Spektrum (CCl₄): Signale bei 8.37 (Quartett, $J = 1.5$ Hz), 8.13 (Singulett), 7.93 (Quartett, $J = 1.5$ Hz), 6.39 (Singulett) und 6.32 τ (Singulett) im Verhältnis 1:2:1:1:1.

b) *Ozonolyse*: Durch eine Lösung von 1.14 g (50 mMol) *Ih* in 25 ccm absol. Methanol wurde bei –78° so lange *Ozon* geleitet, bis die blaue Farbe bestehen blieb. Nach Vertreiben des überschüss. Ozons mit Stickstoff wurde die Lösung direkt mit Pd/C katalytisch hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an einer 8-m-Säule mit 20% Apiezon bei 100° gaschromatographisch präparativ gereinigt. Das Hauptprodukt wurde durch das IR-Spektrum als *Brenztraubensäure-methylester* identifiziert, Ausb. 35%. Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz nach einigen Kristallisationen aus Dioxan/Methanol bei 186–186.5° (Lit.¹²⁾: 186.5–187.5°).

$C_{10}H_{10}N_4O_6$ (282.2) Ber. N 19.85 Gef. N 20.06

¹⁸⁾ U. ZIRNGIBL, Diplomarb., Techn. Hochschule Karlsruhe 1962; vgl. I. c.⁶⁾.

c) *Verseifung*: In einem 100-ccm-Kolben wurden 4.56 g (20 mMol) *Ih* und 50 ccm 10-proz. methanol. *Kalilauge* in einer Stickstoffatmosphäre 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die schwach rote Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die so erhaltene, farblose wäbr. Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, der farblose Niederschlag (0.496 g, 12%) auf einem Büchner-Trichter gesammelt und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Durch mehrere Umkristallisationen aus Tetrahydrofuran/*n*-Hexan erhielt man die *trans-trans-1.2.3.4-Tetramethyl-muconsäure* (VII) in farblosen Prismen, die sich oberhalb von 265° zersetzen.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.48 H 7.00 O 32.60
Äquiv.-Gew. 99 (Titration mit $n/_{10}$ NaOH)

IR-Spektrum (KBr): Hauptbanden bei 3500–2400 (breite Bande), 1678, 1620, 1445, 1410, 1378, 1285, 1188, 1095, 1062, 947, 796/cm. UV-Spektrum (Methanol): Breites Absorptionsmaximum bei 220 $m\mu$ (ϵ 1550). NMR-Spektrum (Pyridin): Signale bei 7.95 (Quartett, $J = 1.4$ Hz), -3.4τ (Singulett) und 7.66 (Quartett, $J = 1.4$ Hz) im Verhältnis 3 : 1 : 3.

γ -Lactoncarbonsäure VIII: Das wäbr.-methanol. Filtrat der Isolierung von *Ii* wurde mit $NaHCO_3$ alkalisch gemacht und das Methanol im Rotationsverdampfer abgezogen. Die verbleibende, wäbr. Lösung wurde angesäuert und 12 Stdn. im Kutscher-Stuedel-Apparat mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels verblieben 3.4 g (85%) eines farblosen, viskosen Öles, das beim Anreiben mit einem Glasstab fest wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther und Sublimieren erhielt man 1.20 g (30%) VIII in kubischen Kristallen vom Schmp. 136–137°.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.65 H 7.15 O 32.59

IR-Spektrum ($CHCl_3$): Hauptbanden bei 3400–2400 (breite Bande), 1750, 1710, 1455, 1418, 1380, 1127, 1080, 1052, 998, 965, 930/cm. UV-Spektrum (Methanol): Absorptionsmaximum bei 215 $m\mu$ (ϵ 5170). NMR-Spektrum ($CDCl_3$): Signale bei 8.72 (Dublett, $J = 7.3$ Hz), 8.51 (Singulett), 8.25 (Quartett, $J = 1.4$ Hz), 8.00 (Quartett, $J = 1.4$ Hz), 7.18 (Quartett, $J = 7.1$ Hz) und -0.3τ (Singulett) im Verhältnis 3 : 3 : 3 : 3 : 1 : 1.

Aus den vereinigten Äther-Mutterlaugen der Umkristallisation von VIII konnte keine kristalline Verbindung, sondern nur eine halb feste Masse isoliert werden, die sich nach längerem Stehenlassen amorph verfestigte und dann bei 88–93° schmolz (53%). Veresterung mit *Diazomethan* lieferte mit 60% Ausb. eine farblose Flüssigkeit (Sdp._{0.12} 92.5–93.5°, n_D^{20} 1.4748), die vermutlich aus einer ca. 1 : 1-Mischung der γ - und δ -Lacton-methylester der Säuren VIII und IX bestand.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 O 30.15 Gef. C 61.96 H 7.40 O 30.25
Äquiv.-Gew. 206 (Titration der Lactongruppe mit $n/_{10}$ NaOH)

IR-Spektrum (in Substanz): Hauptbanden bei 3000, 2900, 1755, 1680, 1440, 1380, 1356, 1330, 1270, 1200, 1180, 1142, 1123, 1082, 1044, 1003, 966, 928, 904, 952, 765/cm. NMR-Spektrum (CCl_4): Signale bei 9.05 (Dublett, $J = 7.0$ Hz), 8.78 (Dublett, $J = 7.0$ Hz), 8.55 (Singulett), 8.24 (Quartett, $J = 1.4$ Hz), 8.03 (Quartett, $J = 1.4$ Hz), 7.20 und 7.10 (einander überlappende Quartette), 6.44 (Singulett) und 6.30 τ (Singulett), Verhältnis etwa 3 : 3 : 6 : 6 : 6 : 1 : 1 : 3.

7. Kaliumsalz der 1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(3.4) (*Ii*)¹⁸

Thermische Isomerisierung: Das Dikaliumsalz von *Ii* (aus 2.5 g (13.9 mMol) des Anhydrids X und 1.6 g (28.5 mMol) KOH in 5 ccm Wasser) wurde in einem zugeschmolzenen Rohr 4 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Neutralisation auf pH 6.5 wurde, wie oben bei der Verseifung von *Ih* beschrieben, aufgearbeitet. Die *trans-trans-Dicarbonsäure Iii* und das γ -Lacton VIII wurden in 11- bzw. 25-proz. Ausb. isoliert. Der Rückstand (etwa 50%) war mit dem oben erhaltenen identisch, besteht also vermutlich aus einer Mischung von VIII und IX.