

RUDOLF CRIEGEE und WOLFGANG FUNKE

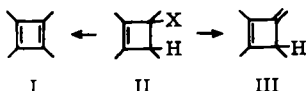
Weitere vergebliche Versuche zur Darstellung von Tetramethyl-cyclobutadien^{*)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 12. Mai 1964)

Tetramethyl-cyclobutene mit einem Chlor-, Hydroxy- oder Dimethylamino-Substituenten am Ring geben bei der HX-Abspaltung an Stelle von Tetramethyl-cyclobutadien dessen Isomeres mit einer semicyclischen Doppelbindung. Die Pyrolyse der substituierten Cyclobutene führt zu Butadienen oder deren Umwandlungsprodukten.

Obwohl alle bisherigen Versuche gezeigt hatten, daß Tetramethyl-cyclobutadien (I) ^{**)} sich Darstellungsversuchen durch Dimerisierung oder Isomerisierung entzieht ¹⁾, sollten der Vollständigkeit halber auch noch HX-Eliminierungen aus geeignet substituierten Cyclobutenen als mögliche Darstellungsmethoden untersucht werden. Selbst das Auffinden von Dimeren hätte gewisse Aussagen über das intermediäre Auftreten eines Cyclobutadiens erlaubt.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Form II haben bei der Eliminierung zwei Möglichkeiten: die Ausbildung einer cyclischen Doppelbindung zu I oder einer semicyclischen Doppelbindung zu III:



Normalerweise wird die Richtung solcher Eliminierungen durch den Mechanismus, also kinetisch bestimmt und folgt entweder der Regel von HOFMANN oder der von SAYTZEFF. Im vorliegenden Fall dürfte aber der Energieinhalt von I und III, also thermodynamische Größen, die Richtung der Reaktion entscheiden. Zwar ist nach E. GIL-AY und J. HERLINGER ²⁾ 1-Methyl-cyclobuten stabiler als Methylencyclobutan (das Gleichgewicht liegt zu 85% bei dem Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung), doch sollte I als vermutliches Triplettmolekül energiereicher als III sein. Genaue Voraussagen waren aber mangels experimentell bestimmter thermischer Daten nicht zu machen.

Als Versuchsobjekte wurden die Verbindungen II mit $X = \text{Cl}, \text{OH}$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gewählt.

Das Chlorid IV gewannen wir durch Chlorwasserstoffaddition an das Dien III³⁾ in Äther bei Raumtemperatur. Die nicht sehr haltbare Substanz ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren. Eine gaschromatographische Prüfung

^{*)} XIII. Mitteil. über Cyclobutene. Als XII. Mitteil. rechnet R. CRIEGEE und D. SEEBACH, Chem. Ber. 96, 2704 [1963].

^{**) Striche vom Vierring ausgehend bedeuten wieder stets Methylgruppen.}

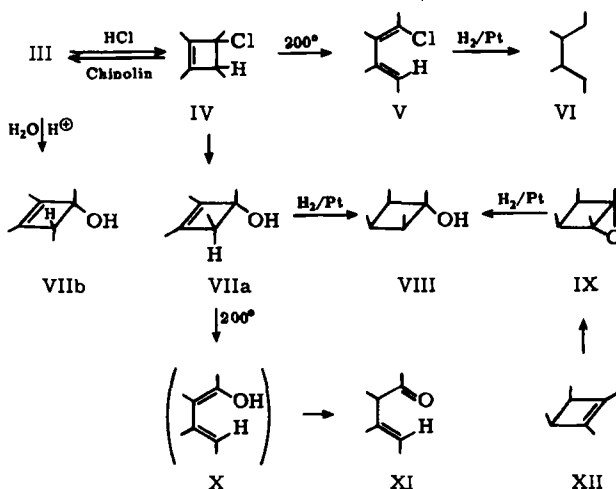
¹⁾ R. CRIEGEE, Angew. Chem. 74, 703 [1962], daselbst weitere Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 [1962].

²⁾ Tetrahedron Letters [London] 1, 27 [1961].

³⁾ R. CRIEGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. 96, 2362 [1963].

erwies sich wegen der Zersetzlichkeit als nicht möglich, doch spricht das NMR-Spektrum für ein 6:4-Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Form. Da aber alle Umsetzungen von IV nach einem S_N1 - oder E_N1 -Mechanismus, also über das beiden Isomeren gemeinsame Carboniumion verlaufen dürften, kommt der Frage keine große Bedeutung zu.

Beim Erhitzen mit Chinolin auf 60–110° spaltet IV Chlorwasserstoff ab und gibt mit 89-proz. Ausbeute das Dien III. Erhitzt man IV allein auf 200°, so erfolgt Valenzisomerisierung zu dem Butadienderivat V. Die Konstitution V folgt außer aus den spektralen Daten aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung, die unter Aufnahme von 3 Moll. Wasserstoff zu 3,4-Dimethyl-hexan (VI) führt. Die Konfiguration von V wurde nicht ermittelt. Alle vier möglichen Isomeren können am Modell nicht eben aufgebaut werden; im Einklang damit zeigt V kein UV-Maximum zwischen 213 und 250 m μ .



Das Chlorid IV gibt bei zweistündigem Schütteln mit einer wäßrigen Silberoxyd-suspension in 87-proz. Ausbeute den ungesättigten Alkohol VII. Dessen Konfiguration als *cis*-Alkohol VIIa ergibt sich folgendermaßen:

cis-1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten⁴⁾ (XII) gibt mit Persäuren das Epoxyd IX, das bei der katalytischen Hydrierung zum gesättigten Alkohol VIII (Schmp. 64°) mit *all-cis*-ständigen Methylgruppen führt⁵⁾. Derselbe Alkohol entsteht auch bei der katalytischen Hydrierung von VIIa.

Den isomeren *trans*-Alkohol VIIb kann man durch Hydratisierung des Diens III mit angesäuertem Wasser erhalten. Allerdings entsteht dabei in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt das offenkettige Keton XI (s. u.). Die Konstitution von VIIb ergibt sich aus der großen Ähnlichkeit von IR- und NMR-Spektrum mit denen von VIIa sowie aus dem Verlauf der Wasserabspaltung, die zu dem Dien III zurückführt.

⁴⁾ R. CRIEGEE und K. NOLL, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 [1959].

⁵⁾ Dieser Versuch wurde von H. NOHE (Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1960) durchgeführt.

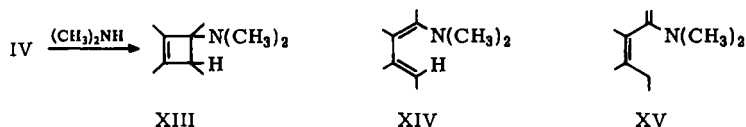
Die Dehydratisierung von VIIa und VIIb gelingt am besten durch Erwärmen der *p*-Nitro-benzoesäureester auf 110° bzw. 90–100°. In beiden Fällen war das Dien III das einzige faßbare Produkt. Das Acetat von VIIa erlitt schon beim Versuch der Gaschromatographie eine quantitative Spaltung in III und Essigsäure. Dagegen war das Xanthogenat von VIIa recht stabil und ließ sich unter 1 Torr bei 160° Badtemperatur unzersetzt destillieren. Dessen Pyrolyse bei 300° lieferte ein komplexes Gemisch, aus dem sich nur Tetramethyl-butadien und das Keton XI isolieren und identifizieren ließen.

Durch Erhitzen im Bombenrohr auf 200° verwandelt sich der Alkohol VIIa unter geringer Braunfärbung fast quantitativ in das Keton XI. Dies erwies sich mit einem früher⁴⁾ durch Säurebehandlung des Epoxyds IX gewonnenen Produkt identisch. Es dürfte durch normale Valenzisomerisierung von VIIa zu dem Hydroxybutadien X und dessen nachfolgende Ketisierung entstanden sein. Für diesen Verlauf spricht auch die Tatsache, daß VIIa-Acetat bei 300° neben Dien III und Keton XI 66% des Acetoxy-tetramethyl-butadiens X, OAc statt OH, unbekannter Konfiguration ergibt.

Die Behandlung des Chlorids IV mit Dimethylamin bei 0° führt in guter Ausbeute zu dem Amin XIII, das durch Hydrochlorid, Pikrat und Methojodid charakterisiert wurde. Das Vorhandensein des unveränderten Cyclobutenringes ergab sich wie in allen anderen Fällen aus der für disubstituierte Cyclobutendoppelbindungen charakteristischen IR-Bande bei 1686/cm.

Führt man die gleiche Reaktion bei höherer Temperatur durch oder führt man bei größeren Ansätzen die Reaktionswärme nicht ab, so entsteht außer XIII ein isomeres Amin, das nur ein öliges Hydrochlorid liefert. Die ursprüngliche Vermutung, daß hier ein stereoisomeres Amin vorläge, erwies sich als falsch. An Stelle der Bande bei 1686/cm zeigte das IR-Spektrum eine intensive C=C-Valenzschwingungsbande bei 1653 und eine CH-Deformationsschwingungsbande bei 830/cm. Durch Behandeln mit verd. Säure entstand das Keton XI, das auch aus dem Methyljodid-Addukt durch Hydrolyse als einziges Produkt gewonnen wurde. Mit äthanolischer Pikrinsäure entstand Dimethylaminpikrat.

Das isomere Amin ist danach das offenkettige Enamin XIV. Im Einklang damit steht das Ergebnis der Ozonolyse, die Diacetyl und Acetaldehyd ergab.



Die Bildungsweise von XIV ist ungeklärt. Eine thermische Valenzisomerisierung von XIII zu XIV ist unwahrscheinlich, da XIII bei erheblich höheren Temperaturen unzersetzt destilliert werden kann, als bei der Entstehung von XIV angewendet wurden. Die offenbar während der Reaktion von IV mit Dimethylamin eintretende Ringöffnung erinnert an Befunde von K. C. BRANNOCK und Mitarbb.⁶⁾, die bei der Reaktion

⁶⁾ K. C. BRANNOCK, R. D. BURPITT, V. W. GOODLETT und J. G. THWEATT, *J. org. Chemistry* **28**, 1464 [1963]; K. C. BRANNOCK, R. D. BURPITT und J. G. THWEATT, ebenda **28**, 1697 [1963]; vgl. auch A. K. BOSE, G. MINA, M. S. MANHAS und E. RZUCIDLO, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1467; G. A. BERCHTOLD und F. UHLING, *J. org. Chemistry* **28**, 1459 [1963].

eines Enamins mit Acetylendicarbonsäureester an Stelle von Cyclobuten- Butadien-derivate erhielten.

Beim Erhitzen der Amine XIII oder XIV auf 200° entstand fast quantitativ ein drittes Isomeres. Dieses war auch ein Enamin, enthielt aber im Unterschied zu XIV nach dem IR-Spektrum eine endständige, doppelt gebundene CH₂-Gruppe. Da zudem bei der Ozonisierung Methyläthylketon gefunden wurde, muß die Konstitution der Formel XV entsprechen: Unter Wanderung eines H-Atoms sind die Doppelbindungen in XIV um eine Stelle verschoben worden, wobei ein cyclischer Mechanismus angenommen werden kann.

Der HOFMANN-Abbau des Amins XIII über die quartäre Base bei 40–60° ergab als einziges Produkt in 40-proz. Ausbeute das Dien III. Demgegenüber verlief der COPE-Abbau wenig glatt. Bei der zur Zersetzung des Aminoxyds von XIII notwendigen Temperatur von 100–120° bildeten sich eine Vielzahl von Substanzen, deren Aufklärung nur teilweise gelang. Unter ihnen befand sich das Keton XI sowie das entsprechende α,β -ungesättigte Keton mit konjugierten Doppelbindungen.

Wenn auch bei den verschiedenen Eliminierungsversuchen aus dem Chlorid IV, den Alkoholen VIIa und VIIb und dem Amin XIII nicht alle Reaktionsprodukte aufgeklärt werden konnten, so ist doch stets das Dien III Hauptprodukt. Anzeichen für das auch nur intermediäre Entstehen eines Cyclobutadiens wurden nicht gefunden. Offenbar ist der Energieunterschied zwischen I und III so groß, daß nur der Weg zu III beschritten wird.

Herrn Dr. H. A. BRUNE danken wir herzlich für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren. Unser großer Dank gilt wie immer der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und für die Überlassung von Butin-(2) den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁷⁾

3-Chlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten (IV): In eine Lösung von 14.9 g (0.14 Mol) *1.2.3-Tri-methyl-4-methylen-cyclobuten* (III)³⁾ in 100 ccm absol. Äther leitete man bei -75° 6.0 g (0.16 Mol) *Chlorwasserstoff* ein. Nach 2tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde der Äther an einer kleinen Kolonne (keine Metallfüllkörper!) mit Dephlegmator abdestilliert und die zurückbleibende dunkelbraune Flüssigkeit an der gleichen Kolonne unter vermindertem Druck destilliert, wobei starkes Schäumen erfolgte. Ausb. 16.6 g (83%), Sdp.₃₆ 61–62°, n_D^{20} 1.4529.

C₈H₁₃Cl (144.6) Ber. C 66.47 H 9.00 Cl 24.53

Gef. C 66.47 H 9.18 Cl 24.51 Äquiv.-Gew. 143.4, 142.6*)

*) Durch Titration in Aceton/Wasser-Mischung mit $n/10$ NaOH.

Im IR-Spektrum liegt die Bande der C=C-Valenzschwingung bei 1689/cm. Die Substanz ist selbst in der Tiefkühltruhe nur begrenzt haltbar. Das NMR-Spektrum zeigt für die paraffinisch gebundene CH₃-Gruppe zwei Dubletts (8.84 τ , $J = 7.0$ Hz und 9.00 τ , $J = 7.0$ Hz), für das tertiäre H-Atom zwei Quartetts (7.0 τ , $J = 7.0$ Hz und 7.48 τ , $J = 7.0$ Hz); aus dem Flächenverhältnis kann man auf ein Verhältnis *cis:trans* = 4:6 schließen.

Dehydrochlorierung von IV: Eine Mischung von je 2.1 g IV und Chinolin wurde unter Rühren langsam auf 110° erhitzt, bis sie zu einem Kristallbrei von *Chinolinhydrochlorid* erstarrte. Bei

⁷⁾ Einzelheiten vgl. W. FUNKE, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1963.

35 Torr wurde die flüchtige Komponente abgezogen und in einer Kühlfalle kondensiert. Ausb. an gaschromatographisch reinem *III* 1.4 g (ca. 90%).

Pyrolyse von IV: 6.5 g *IV* wurden im Bombenrohr 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Destillation erbrachte 5.8 g (89%) einer farblosen Substanz vom Sdp. 61.5–66°, die durch Gaschromatographie (12-m-Säule, 20% Apiezon auf Kieselgur, 170°) neben einer geringfügigen Verunreinigung (unter 5%) reines 2-Chlor-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) (*V*) ergab. Sdp.₃₆ 66°, n_D^{20} 1.4682. IR-Spektrum: C=C-Valenzschwingung 1640, CH-Deformationsschwingung 835/cm.

$C_8H_{13}Cl$ (144.6) Ber. C 66.47 H 9.00 Cl 24.53 Gef. C 66.54 H 8.97 Cl 24.71

Hydrierung von V: 2.0 g *V* in 40 ccm Essigester nahmen unter PtO_2 -Katalyse in 2.7 Stdn. 2.97 Mol Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung ergab gaschromatographisch einheitliches 3.4-Dimethyl-hexan (*VI*), das durch Brechungsindex (n_D^{20} 1.4038)⁸⁾ und IR-Spektrum⁹⁾ identifiziert wurde.

cis-3-Hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*VIIa*): 10.0 g Chlorid *IV* wurden in 2 Portionen zu einer Aufschlammung von Silberoxyd (aus 25 g Silbernitrat) in 60 ccm Wasser gegeben und jedesmal bei 0° 1 Stde. kräftig geschüttelt. Ausäthern mit insgesamt 150 ccm Äther lieferte 7.6 g (87%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit vom Sdp.₉ 53°, n_D^{20} 1.4503.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 O 12.68 Gef. C 75.38 H 11.07 O 13.82

IR-Spektrum, Hauptbanden: 3300, 2950, 2870, 1695, 1440, 1375, 1330, 1295, 1235, 1190, 1135, 1065, 1025, 995, 983, 935, 905, 827, 746/cm.

Der Alkohol neigt stark zur Autoxydation, worauf die Abweichungen der analytischen Daten zurückgehen.

p-Nitrobenzoat von VIIa: Schmp. 107–108° (Zers.).

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 O 23.25
Gef. C 64.55 H 6.08 N 5.42 O 23.38

Acetat von VIIa: Darstellung mit Acetylchlorid in Pyridin bei 0°. Sdp.₅ 46–47°, n_D^{20} 1.4392.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 O 19.02 Gef. C 71.00 H 9.79 O 19.27

all-cis-3-Hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobutan (*VIII*)

a) *Aus dem Epoxyd IX*⁵⁾: 8.5 g *IX*⁴⁾ in 100 ccm Eisessig wurden bei Gegenwart von 600 mg PtO_2 katalytisch hydriert. Beim Versuch der Destillation des aufgearbeiteten Ansatzes erstarrte der Kolbeninhalt (nach Übergehen eines ketonhaltigen Vorlaufs). Aus Petroläther (+20°/–20°) erhielt man 4.5 g (50%) Nadeln vom Schmp. 64°.

$C_8H_{16}O$ (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 O 12.48 Gef. C 75.15 H 12.62 O 12.3

b) *Aus VIIa*: 2.00 g *VIIa* ergaben bei der Hydrierung in Essigester bei Gegenwart von 30 mg PtO_2 2.12 g (99%) *VIII*. Schmp. 64° (aus Petroläther). Keine Schmp.-Depression mit dem nach a) dargestellten Präparat.

3.5-Dinitro-benzoat: Schmp. 149° (aus Petroläther).

$C_{15}H_{13}N_2O_6$ (222.3) Ber. N 8.69 Gef. N 8.63

trans-3-Hydroxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (*VIIb*): 12.8 g Dien *III*, 10.7 g Wasser und 3 ccm 2*n* H_2SO_4 wurden in 50 ccm Aceton gegeben. Beim Erwärmen bis zum Siedepunkt wurde die Mischung homogen. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und neutralisierte

⁸⁾ J. F. NORRIS und E. H. GREEN, Amer. chem. J. 26, 293 [1901].

⁹⁾ DMS-Kartei 3550 [1958].

nach 6 Stdn. mit Natriumhydrogencarbonat. Nach Verdampfen des Acetons unter vermindertem Druck wurde in Äther aufgenommen, wie üblich aufgearbeitet und i. Vak. fraktioniert. Die ersten Fraktionen enthielten unverbrauchtes Dien und *Keton XI*, letzteres identifiziert durch Brechungsindex, IR-Spektrum und Schmp. des Semicarbazons. Die letzte Fraktion vom Sdp.₉ 53–54° (2.23 g) wurde durch präparative Gaschromatographie (4-m-Säule, 20% Äthylenglykol-bis-[β -cyan-äthyläther] auf Kieselgur, 130°) getrennt und bestand aus 3% Dien III, 19% Keton XI und 78% des Alkohols *VIIb*. Schmp. 26°, n_D^{20} 1.4496. IR-Banden bei 3400, 2950, 2870, 1695, 1440, 1370, 1320, 1220, 1195, 1160, 1115, 1080, 1055, 980, 935/cm.

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 O 12.68 Gef. C 75.44 H 11.14 O 13.32

Auch bei *VIIb* liegen die C-Werte zu niedrig, die O-Werte zu hoch, weil die Verbindung wegen des Vorhandenseins eines tertiären, allylständigen H-Atoms leicht autoxydiert wird. Die katalytische Hydrierung erfolgt viel langsamer als beim *cis*-Isomeren (in 17 Stdn. 0.74 Mol H_2), wohl deswegen, weil Methylgruppen auf allen Seiten die Anlagerung an den Katalysator behindern. Das Hydrierungsprodukt wurde nicht untersucht.

p-Nitrobenzoat von *VIIb*: Schmp. 71°.

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 O 23.25
Gef. C 65.22 H 6.38 N 5.32 O 23.28

Dehydratisierung von *VIIa* und *VIIb*

a) 1.00 g *VIIa* und 2.0 g Kaliumhydrogensulfat wurden bei 19 Torr langsam auf 100° erhitzt. In der Kühlfalle sammelten sich 2 Schichten, deren obere sich gaschromatographisch als reines *Dien III* erwies. Ausb. 570 mg (67%).

b) 1.00 g *VIIa-p*-Nitro-benzoat wurde bei 11 Torr langsam erhitzt. Ohne Schmelzen begann ab 110° die Zersetzung. In der Kühlfalle fanden sich 320 mg (81%) gaschromatographisch reines *Dien III*. Der Rückstand bestand aus reiner *p*-Nitro-benzoesäure.

c) Beim Versuch der Gaschromatographie von *VIIa-Acetat* bei 150° an einer 8-m-Säule, gefüllt mit 20% Apiezon auf Kieselgur, erfolgte quantitative Spaltung zu *III* und *Essigsäure*, die durch ihre Brechungsindices und IR-Spektren identifiziert wurden.

d) 4.77 g *VIIa* wurden zunächst mit Natrium in Benzol bei 40° in das *Na-Salz* übergeführt, dieses wurde darauf 20 Stdn. bei 50° mit 3.5 g Schwefelkohlenstoff behandelt und die erhaltene Lösung mit 7.0 g Methyljodid umgesetzt. Es entstanden 3.6 g einer Flüssigkeit, die bei 96–106° unzersetzt destillierte und nach den intensiven IR-Banden bei 1230 (C=S) und 1053/cm (—C—O—) das gesuchte *Xanthogenat* sein mußte. Die Substanz blieb im Pyrolyserohr (Verweilzeit 1 Min.) bei 225° unverändert. Bei 300° trat Zers. ein. Von den gaschromatographisch festgestellten 10 Komponenten konnten nur das *Keton XI* und *cis-cis-Tetramethyl-butadien*⁴⁾ durch ihr IR-Spektrum identifiziert werden.

e) Das *p*-Nitro-benzoat von *VIIb* zersetzte sich zwischen 90 und 100°. Der Inhalt der Kühlfalle bestand nach Brechungsindex und IR-Spektrum aus reinem *Dien III*. Allerdings wurden aus 150 mg Ester nur 20 mg *III* (34%) erhalten. Der Rückstand enthielt außer *p*-Nitro-benzoesäure nur etwas undefinierten braunen Teer.

Pyrolyse von VIIa: Eine Probe *VIIa* wurde in einem Bombenrohr 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Die erhaltene, schwach bräunliche Flüssigkeit zeigte das IR-Spektrum des Ketons XI. Im Gaschromatogramm erschien nur ein Peak. Die Identifizierung als 3.4-Dimethyl-hexen-(2)-on-(5)⁴⁾ geschah durch die Retentionszeit und das IR-Spektrum.

Pyrolyse von VIIa-Acetat: In ein auf 300° geheiztes, senkrechtes, mit Glaskörpern gefülltes Pyrolyserohr wurden 1.22 g *VIIa-Acetat* im Stickstoffstrom getropft. Die Verweilzeit im Rohr betrug ca. 30 Sek. In der Kühlfalle sammelten sich 1.10 g einer schwach gelben Flüssigkeit,

die bei der gaschromatographischen Trennung (20% Apiezon auf Kieselgur, 150°) 3 Substanzen ergab: 4% *Dien III*, 19% *Keton XI* und 66% *2-Acetoxy-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4)* (X, OAc statt OH), n_D^{20} 1.4483.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 O 19.02 Gef. C 71.37 H 9.72 O 19.14

UV-Spektrum (in Methanol): kein Maximum zwischen 220 und 260 m μ . IR-Spektrum: C=O-Valenzschwingung 1754, C-O-Valenzschwingung 1222, =C-H-Deformations-schwingung 825, C=C-Valenzschwingung 1684, 1654/cm. NMR-Spektrum: Signale für die an den Doppelbindungen stehenden Methylgruppen (teilweise überdeckt) bei 8.22, 8.23, 8.39 und 8.46 τ , für die Acetat-Methylgruppen bei 7.96 und das Vinylproton (Quartett) bei 4.67 τ .

3-Dimethylamino-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (XIII): 15.0 g Chlorid IV und 46.5 g *Dimethylamin* (5facher Überschuß) wurden in einem Bombenrohr bei -78° gemischt und nach Zuschmelzen des Rohres unter magnetischer Rührung im Laufe von 3 Stdn. auf 0° erwärmt. Man rührte noch 9 Tage in einer Kühlzelle von +1°, ließ dann bei Raumtemperatur das überschüss. Dimethylamin verdampfen und nahm in 30 ccm absol. Äther auf. Es hinterblieben 8.3 g (ber. 8.4 g) *Dimethylaminhydrochlorid*. Aus der Ätherlösung wurden durch Destillation 11.0 g (69%) XIII gewonnen. Sdp.₅ 46.5-48°, Sdp.₁₁ 54-55°; n_D^{20} 1.4515. IR-Spektrum: Schwache C=C-Valenzschwingungsbande bei 1686/cm.

$C_{10}H_{19}N$ (153.3) Ber. C 78.37 H 12.50 N 9.14 Gef. C 78.33 H 12.60 N 9.17

Hydrochlorid: Aus der Ätherlösung von XIII mit äther. Salzsäure. Nadeln (aus Essigester), Schmp. 135-139° (Zers.), leicht löslich in Wasser. Titration mit $n/10$ AgNO₃ nach Fajans:

$C_{10}H_{20}N]Cl$ (189.8) Äquiv.-Gew. Gef. 191.5

Pikrat: Aus Äthanol feine gelbe Nadeln, Schmp. (bei schnellem Erhitzen) 168° (Zers.).

$C_{10}H_{20}N]C_6H_2N_3O_7$ (382.4) Ber. C 50.26 H 5.80 N 14.65 O 29.29
Gef. C 50.05 H 6.05 N 14.70 O 29.46

Führt man die Reaktion von IV mit Dimethylamin bei Raumtemperatur durch, so erhält man durch Destillation kein reines XIII. Man kann aber aus der Ätherlösung durch vorsichtige Zugabe äther. Salzsäure das Hydrochlorid von XIII ausfällen und daraus XIII gewinnen (Ausb. 59%). Die äther. Mutterlauge scheidet mit überschüss. Chlorwasserstoff das ölige Hydrochlorid des isomeren Amins XIV ab (s. u.).

2-Dimethylamino-3.4-dimethyl-hexadien-(2.4) (XIV): 13.4 g IV wurden mit 42.0 g *Dimethylamin* im Bombenrohr bei -78° gemischt. Nach dem Zuschmelzen erwärmte man schnell auf +40°. Die Reaktion, erkennbar am Ausfallen eines dichten Niederschlags, verlief dabei rasch unter Wärmeentwicklung. Man hielt noch 20 Stdn. bei 40° und arbeitete dann wie üblich auf. Die Destillation des entstandenen Gemisches lieferte 3.1 g (22%) einer Fraktion vom Sdp.₃₀ 76°, n_D^{20} 1.4593. UV-Spektrum: Kein Maximum zwischen 220 und 300 m μ .

$C_{10}H_{19}N$ (153.3) Ber. C 78.37 H 12.50 N 9.14 Gef. C 77.75 H 12.37 N 9.41

Mit *Chlorwasserstoff* in Äther bildete sich aus XIV ein öliges *Hydrochlorid*, dessen Zersetzung mit wäBr. *Natronlauge* nur das *Keton XI* ergab. Identifizierung durch Sdp. und IR-Spektrum.

Mit *Pikrinsäure* in 98-proz. Äthanol bildete sich langsam *Dimethylamin-Pikrat* vom Schmp. 157°, identifiziert durch Analyse und Vergleich des IR-Spektrums mit einer authent. Probe.

Ozonisierung von XIV: Bei -78° nahm XIV in Methanol genau 2 Mol. *Ozon* auf. Ein Teil der entstandenen gelben, nach *Diacetyl* riechenden Lösung wurde mit *Hydroxylaminhydrochlorid* und *Natriumacetat* auf 40° erwärmt und mit *Nickelsulfatlösung* versetzt. Es entstand

ein dicker roter Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim. Ein anderer Teil wurde an Pt/C katalytisch hydriert. Im danach abdestillierten Methanol ließ sich *Acetaldehyd* als Dimeronverbindung abscheiden. Schmp. und Misch-Schmp. 140°.

2-Dimethylamino-3,4-dimethyl-hexadien-(1,3) (XV): Das 15stdg. Erhitzen von 2.0 g *Amin XIII* im Bombenrohr auf 210° ergab 1.8 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp.₇ 53°, n_D^{20} 1.4675, die sich gaschromatographisch als einheitlich erwies. Die gleiche Substanz bildete sich auch beim Erhitzen des *Amins XIV*.

C₁₀H₉N (153.3) Ber. C 78.37 H 12.50 N 9.14 Gef. C 78.22 H 12.66 N 9.02

UV-Spektrum: Kein Maximum zwischen 220 und 300 m μ . IR-Spektrum: =CH₂-Valenzschwingung 3115, C=C-Valenzschwingung 1661 und 1613, =CH₂-Deformationsschwingung 781/cm. Die Lage dieser letzten Bande bei ungewöhnlich niedriger Frequenz muß durch das an der Doppelbindung stehende N-Atom bedingt sein. Auch bei Enolvinyläthern finden sich Banden in ähnlicher Lage¹⁰.

Die *Ozonisierung* von *XV* wurde bei -78° in Essigester in Gegenwart von Tetracyanäthylen¹¹ durchgeführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (Braunfärbung) wurden Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte i. Vak. in eine Kühlfalle übergeführt. Daraus ließ sich mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin ein Gemisch von Dinitrophenylhydrazonen fällen, das nach der Chromatographie an Aluminiumoxyd (Lösungsmittel Benzol) dasjenige des *Methyläthylketons* vom Schmp. 112° lieferte. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

Hofmann-Abbau des Amins XIII: Eine bei -78° hergestellte Mischung von 2.00 g *XIII* und 2.80 g *Methyljodid* in 30 ccm Aceton wurde im Laufe von 5 Stdn. langsam auf 0° erwärmt, weitere 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen und mit absol. Äther versetzt. Dabei bildeten sich 1.9 g (49%) des *Methojodids*; nach mehreren Wochen hatte das Filtrat weitere 1.8 g abgeschieden. Schmp. 135° (Zers.).

C₁₁H₂₂NJ (295.2) Ber. C 44.75 H 7.51 N 4.75 J 42.99
Gef. C 44.32 H 7.54 N 5.01 J 42.99

1.6 g des Jodids wurden bei 0° zu einer aus 4.00 g Silbernitrat bereiteten Suspension von *Silberoxyd* in 30 ccm Wasser gegeben und 2 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Wasser bei 40° i. Vak. verdampft und das zurückbleibende Öl bei 1 Torr auf 60–80° erwärmt. Der Inhalt der auf -78° gekühlten Vorlage bestand aus 2 Schichten. Die obere (250 mg = 40%) war nach dem Ergebnis der Gaschromatographie reines *Dien III*.

Cope-Abbau des Amins XIII: Durch Behandlung von *XIII* in Tetrahydrofuran mit *Perhydrol* bei 0° wurde das *Aminoxyd* als farbloser Kristallbrei erhalten. Eine Probe, gelöst in Äthanol, gab mit äthanol. Pikrinsäure gelbe Kristalle des *Pikrats* vom Schmp. 126–127°.

C₁₀H₂₀NO[C₆H₂N₃O₇] (398.4) Ber. C 48.25 H 5.57 N 14.06 O 32.13
Gef. C 48.31 H 5.58 N 14.02 O 31.89

Die Hauptmenge wurde ohne weitere Reinigung bei 0.2 Torr langsam erwärmt. Bei 62° entstand eine klare Schmelze, bei 100–120° trat Zersetzung ein. Der Inhalt der Tiefkühlvorlage zeigte nach Entfernung des Wassers im Gaschromatogramm 8 Substanzen, darunter 6 Hauptkomponenten. Davon konnte nur das *Keton XI* und das isomere Keton mit konjugierten Doppelbindungen (*3,4-Dimethyl-hexen-(3)-on-(2)*)¹² durch ihre IR-Spektren identifiziert werden.

¹⁰) DMS-Kartei 0117 [1956].

¹¹) R. CRIEGEE und P. GÜNTHER, Chem. Ber. 96, 1564 [1963].

¹²) A. E. ABBOTT, G. A. R. KON und R. D. SATCHEL, J. chem. Soc. [London] 1928, 2518.