

RUDOLF CRIEGEE, HELMUT HOFMEISTER und GERHARD BOLZ

## Die Säureisomerisierung von Methylen-cyclobutenen mit Allylseitenketten\*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe  
(Eingegangen am 26. Januar 1965)

Im Chlor-dien IV läßt sich das Chloratom durch den Allyl- und den Methallyl-rest ersetzen. Während die Methallylverbindung mit Säuren das bicyclische Dien X ergibt, wandelt sich die Allylverbindung unter gleichen Bedingungen in Tetramethyl-cycloheptatrien und daraus in Pentamethylbenzol um.

Wie vor einigen Jahren gezeigt wurde, läßt sich der Kohlenwasserstoff I mit Säuren zum Tricyclus II cyclisieren<sup>1)</sup>. Derivate des Methylen-cyclobutens mit einer Allyl-seitenkette sollten eine entsprechende Reaktion geben.

Das aus dem Dichlor-tetramethyl-cyclobuten III leicht erhältliche Chlor-dien IV<sup>2)</sup> reagiert mit Allyl- bzw. Methallyl-Grignard-Verbindungen unter Bildung der Triene V und VI in guten Ausbeuten. Bei der Behandlung dieser Triene mit 1) 85-proz. Phosphorsäure bei 0°, 2) 45-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig oder 3) *p*-Toluolsulfonsäure in Tetrahydrofuran erfolgen Isomerisierungen, bei denen zweifellos die mesomeriestabilisierten Carboniumionen VII und VIII die ersten Zwischenprodukte sind.



I



II

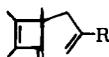
X = Br, OH, OCH<sub>3</sub>



III



IV



V: R = H VI: R = CH<sub>3</sub>



VII: R = H VIII: R = CH<sub>3</sub>



IX



X

Bei VIII verläuft die Weiterreaktion, „normal“ über das Carboniumion IX zum Penta-methyl-bicyclo[3.2.0]heptadien X, das nach der Methode 3) in 78-proz. Ausbeute gewonnen werden kann. Die Konstitution ergibt sich aus dem Fehlen einer Absorption im UV-Gebiet oberhalb von 220 m $\mu$ , aus der Valenzschwingungsbande der disubstituierten Cyclobuten-Doppelbindung bei 1690/cm und aus dem NMR-Spektrum, das u. a. ein Vinylproton als Quartett sowie zwei verschiedene Methylenwasserstoffatome anzeigt. Als Cyclobuten mit ankondensiertem Fünfring ist X bis weit über 300° thermisch stabil<sup>3)</sup>. Stereoisomere Formen sind auf Grund der Formel nicht möglich.

\*) XIX. Mitteil. über Cyclobutene; XVIII. Mitteil.: R. ASKANI, Chem. Ber. **98**, 2322 [1965], vorstehend.

1) R. CRIEGEE, J. DEKKER und H. A. BRUNE, Chem. Ber. **96**, 2368 [1963].

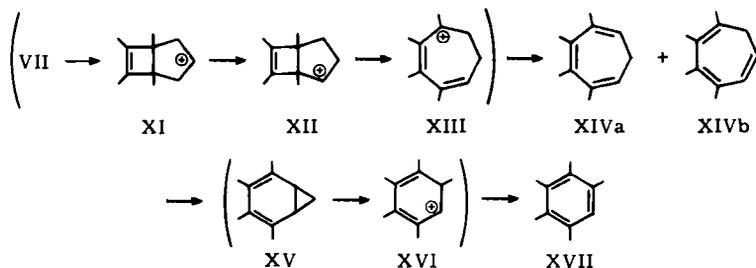
2) R. CRIEGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. **96**, 2362 [1963].

3) R. CRIEGEE, D. SEEBACH, R. E. WINTER, B. BÖRRETZEN und H. A. BRUNE, Chem. Ber. **98**, 2339 [1965].

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Säureisomerisierung der Allylverbindung V. Das nach der Methode 3) in 78-proz. Ausbeute erhaltene Produkt ist sehr empfindlich und färbt sich an der Luft schnell gelb. Es kann sich nicht um ein Tetramethyl-bicycloheptadien (X, ohne Methylgruppe im Fünfring) handeln. Bei der katalytischen Hydrierung werden drei Moll. Wasserstoff aufgenommen; das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 254  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3.62), und im IR-Spektrum fehlt die oben erwähnte Bande bei 1690/cm, so daß der Cyclobutenring nicht mehr vorhanden sein kann. Die gaschromatographische Untersuchung an einer Polypropylynglykolsäule bei 100° zeigte das Vorhandensein von zwei Substanzen mit sehr ähnlichen Retentionszeiten an. Eine Trennung erwies sich als unmöglich. Wir vermuten das Vorliegen eines Gemisches von XIV a und XIV b. Dafür sprechen vor allem die beiden starken IR-Banden bei 755/cm (trisubstituierte Doppelbindung: XIV a) und 685/cm (*cis*-ständige H-Atome an einer Doppelbindung: XIV b).

Behandelt man XIV mit Bromwasserstoff bei Raumtemperatur, so tritt unter Selbsterwärmung eine weitere Umsetzung ein, die zu Pentamethylbenzol (XVII) führt. Dieses entsteht in 80-proz. Ausbeute auch direkt aus V, wenn man von vornherein die Säure bei Raumtemperatur einwirken läßt.

Die Umsetzungen lassen sich folgendermaßen erklären: Das Carboniumion VII cyclisiert sich zum isomeren Carboniumion XI, aus dem durch Hydridwanderung das Ion XII entsteht. Dieses trägt die Elektronenlücke alphasständig zur gespannten Brückenbindung des Bicyclus und isomerisiert sich spontan zu XIII, dem unmittelbaren Vorläufer des Triens XIV a. XIV b kann aus XIV a durch eine Hydridverschiebung entstehen.



Die Schritte XI→XII und XII→XIII verlaufen vielleicht auch synchron. Daß die Isomerisierung bei der methylreicheren Verbindung VI nicht ebenso erfolgt (sondern auf der Stufe des Bicyclus Halt macht), wird daran liegen, daß bei der Cyclisierung von VIII zu IX ein *tertiäres* Carboniumion entsteht und eine Hydridwanderung zu dem XII entsprechenden sekundären Carboniumion energetisch zu ungünstig wäre.

Die weitere Umlagerung zu Pentamethylbenzol kann am leichtesten über die zu XIV a valenztautomere Form XV erklärt werden. Der darin enthaltene Dreiring erleidet durch den elektrophilen Angriff eines Protons Ringöffnung zu XVI; Abgabe eines Protons führt dann zu Pentamethylbenzol (XVII). Eine entsprechende Formulierung ist für XIV b möglich. Über die Isomerisierung von Cyclobutenen mit Seitenketten, die die Doppelbindung in anderer Lage enthalten, soll später berichtet werden.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**1.2.3-Trimethyl-3-allyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (V):** Zu einer aus 50 g *Allylbromid*, 26.0 g *Magnesiumspänen* und 600 ccm Äther bereiteten und vom überschüss. Magnesium abfiltrierten Lösung von  $C_3H_5MgBr$  (Gehalt titrimetrisch zu 70–80% ermittelt) ließ man 33.0 g *IV*<sup>2</sup>) in 50 ccm Äther langsam zutropfen. Nach der exothermen Reaktion ließ man noch 2 Stdn. unter Rückfluß kochen und arbeitete am andern Tag in gewohnter Weise auf. Durch Destillation erhielt man *V* als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>30</sub> 63.5–65°,  $n_D^{20}$  1.4710, Ausb. 25.5 g (74%).

UV-Spektrum (Hexan):  $\lambda_{max}$  235 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.17).

IR-Spektrum (flüssig): Charakteristische Banden bei 3080, 1690, 1625, 1435, 995, 910 und 850/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>,  $\tau$ -Werte in ppm): Quart. Methyl 8.88 (s), Methylgruppen an Doppelbindung 8.36 (m), CH<sub>2</sub>-Gruppe 7.78 (q), Protonen der semicyclischen Doppelbindung 5.70 (s), Protonen der Vinylgruppe 5.08 (m) und 4.44 (m) im Verhältnis 3 : 6 : 2 : 2 : 1.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 89.67 H 11.17

**1.2.3-Trimethyl-3-methylallyl-4-methylen-cyclobuten-(1) (VI):** Auf 60 g *Magnesiumspäne*, mit 200 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF) überdeckt, ließ man nach Zufügen einiger Jodkristalle eine Mischung von 90.5 g *Methylallylchlorid* und 600 ccm THF unter Wasserkühlung innerhalb von 4 Stdn. tropfen, so daß die Temperatur zwischen 14 und 16° blieb. Man kochte noch 4 Stdn. unter Rückfluß, ließ über Nacht unter Stickstoff stehen und saugte dann vom überschüss. Magnesium ab.

Zu der Lösung, deren Gehalt an Grignard-Verbindung titrimetrisch ermittelt wurde (70 bis 80% d. Th.), ließ man eine Mischung von 69 g *IV*<sup>2</sup>) und 30 ccm THF langsam zutropfen. Man kochte noch 4 Stdn. unter Rückfluß, zersetzte mit 80 ccm Wasser, trennte vom Magnesiumhydroxyd ab (dies wurde mit Äther gründlich ausgewaschen), trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte Äther und THF. Die Destillation über eine 50-cm-Füllkörperkolonne lieferte 51–55 g (65–70%, bez. auf *IV*) *VI* vom Sdp.<sub>15</sub> 66.5–68°,  $n_D^{20}$  1.4750.

UV-Spektrum (Hexan):  $\lambda_{max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.14).

IR-Spektrum (flüssig): Charakteristische Banden bei 3050, 1690, 1640, 1625, 890 und 845/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): Methylprotonen  $\tau$  = 8.87 (s), 8.43 (q), 8.30 (m); Methylenprotonen 7.80 (s); Vinylprotonen 5.67 (s), 5.29 (m) im Verhältnis 12 : 2 : 4.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.72 H 11.65

**1.3.5.6.7-Pentamethyl-bicyclo[3.2.0]heptadien-(2.6) (X):** 25.0 g des *Triens VI*, verdünnt mit 50 ccm absol. THF, ließ man unter starkem Rühren zu einer Lösung von 26.5 g *p-Toluolsulfonsäure* in 50 ccm THF langsam hinzutropfen, so daß die Temperatur nicht über 40° anstieg (Dauer ca. 40 Min.). Nach weiteren 3 Stdn. verdünnte man mit Äther, entfernte die Säure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser, dann mit Natriumhydrogencarbonat, trocknete und entfernte anschließend die Lösungsmittel. Das Rohprodukt (23 g) wurde in Pentan gelöst und auf einer Säule, die 150 g Kieselgel, beschickt mit 7.5 g Silbernitrat, enthielt, chromatographiert. Man eluierte mit Pentan/Essigester (9 : 1). Die Destillation über eine kleine Füllkörperkolonne ergab 18.0 g (78%) von farblosem *X*. Sdp.<sub>15</sub> 63–64°,  $n_D^{20}$  1.4627.

UV-Spektrum (Hexan): Kein Maximum oberhalb von 210 m $\mu$ .

IR-Spektrum (flüssig): Banden bei 3030, 1690, 1645, 1435, 1370, 920 und 830/cm.

NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): Methylprotonen  $\tau$  = 9.03 (s), 8.97 (s), 8.53 (s), 8.40 (m); Methylenprotonen 8.0 (m); Vinylproton 4.68 (q) im Verhältnis 15 : 2 : 1.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub> (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.83 H 11.48

Die Isomerisierung von VI kann auch durch Zugabe von 85-proz. *Phosphorsäure* bei 0° durchgeführt werden. Dabei erfolgt Rotfärbung und Temperaturanstieg bis 55°. Die Ausb. an X liegt bei etwa 20%.

*Tetramethyl-cycloheptatrien-(1.3.5) (XIVa + XIVb)*: 15 g V in 15 ccm THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise zu 35 g *p-Toluolsulfonsäure* in 40 ccm THF gegeben, wobei die Temperatur um 12° anstieg. Die dunkle Lösung wurde noch 15 Stdn. gerührt, mit Äther verdünnt und durch Ausschütteln mit Wasser, dann mit Hydrogencarbonatlösung entsäuert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel nahm man in Pentan auf und chromatographierte auf einer Säule von 150 g mit 5% AgNO<sub>3</sub> beschicktem Silicagel. Man eluierte mit Petroläther (30–50°)/Essigester (9:1). Die Destillation an einer Füllkörperkolonne lieferte 11.7 g (78%) XIV vom Sdp.<sub>15</sub> 87.0–88.5°,  $n_D^{20}$  1.5208.

UV-Spektrum (Hexan):  $\lambda_{\max}$  254 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.62).

IR-Spektrum (flüssig): Charakteristische Banden bei 3000, 1610, 1430, 1370, 1055, 755 und 685/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.74 H 11.06

Die Reaktion ließ sich auch mit 85-proz. *Phosphorsäure* bei 0° durchführen, wobei in einer halben Stde. unter Rotfärbung die Temperatur auf 22° anstieg. Die Aufarbeitung lieferte in 46-proz. Ausb. ein Produkt mit fast den gleichen physikalischen und spektralen Daten.

*Pentamethylbenzol (XVII)*

1) Aus XIV: 447 mg XIV in 0.5 ccm Eisessig wurden unter Rühren mit 0.3 ccm 48-proz. wäbr. *Bromwasserstoffsäure* 1 Stde. auf 40–50° erwärmt. Die Reaktion erfolgte unter Rotfärbung. Man nahm die Kohlenwasserstoffe in Äther auf und isolierte daraus 279 mg (62%) *Pentamethylbenzol*, identifiziert durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem nach 2) dargestellten Produkt.

2) Aus V: 4.0 g V in 20 ccm Eisessig versetzte man unter Rühren bei Raumtemperatur mit 6.7 g 48-proz. wäbr. *HBr*-Lösung. Der schnelle Temperaturanstieg wurde bei 70° durch Außenkühlung gestoppt. Man hielt noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur. Beim Abkühlen erstarrte alles zu einem Kristallbrei. Zur Reinigung wurde aus verd. Methanol kristallisiert und anschließend bei 30 Torr sublimiert.

Schmp. 52–53° (Lit.<sup>4)</sup>: 53°. Identifizierung mit *Pentamethylbenzol* erfolgte durch Analyse und IR-Spektrum. Ausb. 3.2 g (80%).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub> (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.54 H 11.19

<sup>4)</sup> Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., Haupt-W., Bd. 5, S. 443.