

Hans-Dieter Scharf\*) und Friedhelm Korte

Präparative photochemische Synthesen, VI<sup>1)</sup>

## Über eine neuartige Bildung von Diels-Alder-Produkten bei der Enthalogenerierung von 1.2-Dichlor-3-alkenyl-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-estern mit Nickeltetracarbonyl

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis

(Eingegangen am 21. Juli 1966)

■  
Bei der Eliminierung vicinal *cis*-ständiger Chloratome aus den durch Photocycloaddition von Dichlormaleinsäurederivaten an Butadien und 2.3-Dimethyl-butadien leicht zugänglichen 1.2-Dichlor-3-alkenyl-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-estern (**1**) mit Ni(CO)<sub>4</sub> entstehen, statt der erwarteten Alkenylcyclobutenderivate (**3**) in einer unerwarteten Umlagerung unter Ring-erweiterung Derivate des Cyclohexadien-(1.4)-dicarbon-säure-(1.2)-esters (**2**). Der Mechanis-mus dieser neuartigen Bildung von Diels-Alder-Produkten aus den korrespondierenden Photocycloaddukten wird untersucht.

■  
Diels-Alder-Paare aus cyclischen 5-Ringderivaten der Dichlormaleinsäure und acyclischen 1.3-Dienen reagieren, wie kürzlich berichtet<sup>2)</sup>, photochemisch zu stereo-isomeren 1.2-Dichlor-3-alkenyl-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-Derivaten (z. B. **1**).

Die gleichzeitige Einführung von Chloratomen in die Produkte bei dieser Photo-reaktion öffnet das Feld für weiterführende Synthesen; in der vorliegenden Arbeit haben wir Dehalogenierungsreaktionen dieser Substanzklasse mit Ni(CO)<sub>4</sub> unter-sucht.

Die Eliminierung vicinal *cis*-ständiger Chloratome gelingt mit Ni(CO)<sub>4</sub> in Benzol<sup>3)</sup>. Wir fanden, daß ein Zusatz von Dimethylformamid (DMF) die Reaktion außer-ordentlich beschleunigt, so daß Ausbeuten bis zu 80% erzielt werden<sup>4)</sup>. So reagiert zum Beispiel das Gemisch der diastereomeren 1.2-Dichlor-3-äthyl-cyclobutan-dicarbon-säure-(1.2)-dimethylester, das man durch katalytische Hydrierung von **1** erhält, unter Ausbildung einer Doppelbindung glatt zum 3-Äthyl-cyclobuten-dicar-bonsäure-(1.2)-ester, der auf diese Weise in einer Zweistufenreaktion präparativ zugänglich ist<sup>2)</sup>.

\*) Neue Anschrift: Institut für Organ. Chemie der Universität Bonn.

<sup>1)</sup> V. Mittel.: H.-D. Scharf und F. Korte, Tetrahedron Letters [London] **18**, 2033 (1966).

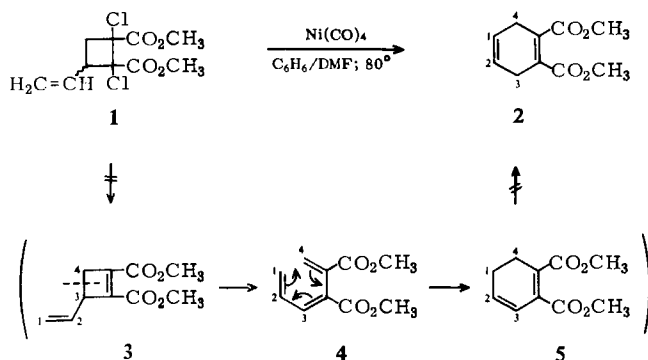
<sup>2)</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **99**, 1299 (1966).

<sup>3)</sup> R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959).

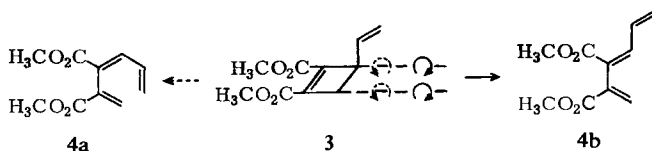
<sup>4)</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 3672 (1965).

### Umlagerung von 1 unter Enthalogenerung

Wir hatten zunächst die Absicht, den 1,2-Dichlor-3-vinyl-cyclobutan-dicarbon-säureester 1 auf die gleiche Weise in den präparativ interessanten 3-Vinyl-cyclobuten-dicarbon-säureester 3 umzuwandeln, bzw. in dessen thermisches Spaltprodukt, den 1,3,5-Hexatriendicarbon-säureester 4, was einer Homologisierung des ursprünglichen Diens entsprechen hätte.



Das erhaltene Produkt entsprach zwar nach Zusammensetzung und Hydrierwert der erwarteten Vinylcyclobutenverbindung 3; es erwies sich jedoch als der zu 3 isomere Cyclohexadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,2)-ester 2, der durch Vergleich mit einer authentischen Probe, dargestellt durch Diensynthese aus Butadien und Acetylen-dicarbon-säureester<sup>5)</sup>, identifiziert wurde. Für die Bildung dieses unerwarteten Umlagerungsproduktes nahmen wir zunächst an, daß die Vinylcyclobutenverbindung 3 Zwischenprodukt ist. 3 sollte dann thermisch in bekannter Weise zum Hexatrienderivat 4 spalten und dieses, durch Valenzisomerisierung, zum 1,3-Cyclohexadien-dicarbon-säure-dimethylester 5 cyclisieren. Dieser Mechanismus setzt unter anderem die *cis*-Konfiguration des postulierten 1,3,5-Hexatrienderivates 4 bei der thermischen Öffnung von 3 voraus, für dessen Bildung von theoretischer Seite die folgenden Voraussagen erlaubt sind. Die conrotatorisch verlaufende thermische Spaltung von Cyclobuten-derivaten wird nach *Woodward* und *Hoffmann*<sup>6)</sup> durch die Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals der Produktmolekel gelenkt.



Bei der Spaltung von 3 ergeben sich grundsätzlich zwei solcher conrotatorischer Öffnungsmöglichkeiten, die sich voneinander nur durch den Drehsinn bezüglich der Molekelachse unterscheiden, jedoch zu den zwei verschiedenen geometrischen

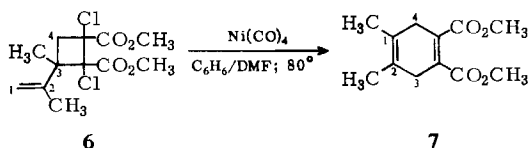
<sup>5)</sup> Analog *K. Alder* und *K. H. Backendorf*, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2199 (1938), dort 2205.

<sup>6)</sup> *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 395 (1965).

Isomeren **4a** und **4b** des 1.3.5-Hexatrienderivates führen. Welches Produkt zu erwarten ist, kann auf der Basis dieser Regeln zunächst nicht entschieden werden, da wegen der vereinfachten Topologie des darin verwendeten LCAO-HMO-Modells keine Aussage über energetische Unterschiede *cis-trans*-isomerer  $\pi$ -Elektronensysteme möglich ist, es sei denn durch zusätzliche Annahmen. Im vorliegenden Falle scheint uns die Annahme berechtigt, daß das für den obigen Mechanismus geforderte *cis*-1.3.5-Hexatrienderivat aus Konformationsgründen das weniger wahrscheinliche Produkt ist. Weiterhin ist eine Valenzisomerisierung eines 1.3-Cyclohexadienderivates im letzten Schritt zu dem entsprechenden 1.4-Isomeren mit Metall(0)-carbonylen bisher nicht beobachtet worden, wohl aber der umgekehrte Vorgang<sup>7)</sup>. Die 1.3-Cyclohexadienderivate bilden im allgemeinen stabile Komplexe<sup>8)</sup>.

### Umlagerung von **6** unter Enthalergerung

Um einen Reaktionsverlauf über die Zwischenstufen **3**–**5** ausschließen zu können, sind wir dann von einem 1.3-Dien ausgegangen, das in 2.3-Stellung durch Methylgruppen substituiert ist. Man sollte im Sinne des oben formulierten Mechanismus schließlich zu einem 1.4-Cyclohexadienderivat gelangen, das die Methylgruppen ebenfalls in 2.3-Stellung trägt<sup>9)</sup>.



Wir haben **6** durch Photocycloaddition von Dichlormaleinsäureanhydrid an 2.3-Dimethyl-butadien hergestellt<sup>2)</sup> und auf das Gemisch der beiden epimeren Ester Nickeltettracarbonyl unter analogen Bedingungen einwirken lassen. Das sich dabei bildende 1.4-Cyclohexadienderivat **7** trägt jedoch die Methylgruppen nicht in 2.3-Stellung<sup>9)</sup>, sondern dort, wo das normale Diels-Alder-Produkt aus 2.3-Dimethyl-butadien und Acetylendicarbonsäureester<sup>5)</sup> sie erwarten läßt.

Will man jetzt noch die Vinylcyclobutenverbindungen vom Typ **3** für die Bildung von **2** bzw. **7** voraussetzen, so muß man eine bei der angewandten Temperatur von 80° ungewöhnliche Retrosplattung von **3** in das freie 1.3-Dien und Acetylendicarbonsäureester annehmen. Anschließend müßten sich beide Produkte in einer normalen Diels-Alder-Reaktion zu den jeweils gefundenen 1.4-Cyclohexadienderivaten **2** bzw. **7** vereinigen. Man könnte in diesem Falle annehmen, daß Nickeltettracarbonyl die Rolle eines Fixierungszentrums übernimmt. Beim Versuch, Butadien und Acetylendicarbonsäureester bei 80° unter Normaldruck in Gegenwart von Nickeltettracarbonyl umzusetzen, konnte jedoch kein Reaktionsprodukt isoliert werden, da freies Butadien unter diesen Bedingungen nicht in der flüssigen Phase verbleibt. Es ist somit unwahrscheinlich, daß freies Butadien während der Umlagerung entsteht, was gegen eine Retrosplattung im obigen Sinne spricht.

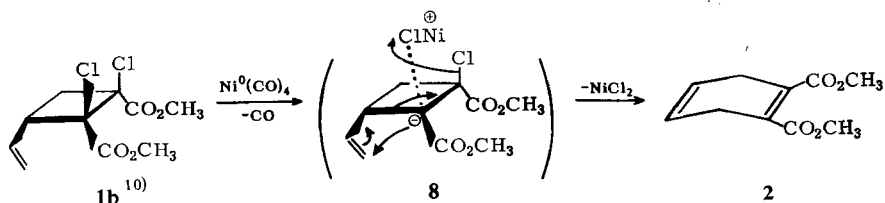
<sup>7)</sup> J. E. Arnett und R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2954 (1961).

<sup>8)</sup> B. F. Hallam und P. L. Pouson, J. chem. Soc. [London] **1958**, 642; Saul Patei, The Chemistry of Alkenes, S. 352, Interscience Publishers, London, New York, Sidney 1964.

<sup>9)</sup> Die Ziffern in den Formeln **2**–**7** sind als Bezifferung der C-Atomkette des Ausgangsdiens zu verstehen.

## Schlußfolgerung

Verfolgt man die Reaktion gaschromatographisch, so ist, bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen, neben dem Umlagerungsprodukt und der jeweiligen Ausgangsverbindung kein anderes Zwischenprodukt nachzuweisen. Es läßt sich aber ein deutlicher Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten der stereoisomeren Formen von **1** bzw. **6** erkennen. Und zwar reagiert die stereoisomere Form langsamer, die die Alkenylgruppe *cis* zu den Chloratomen trägt (**1a**)<sup>10</sup>. Die Reaktion beginnt also bei den Chloratomen und ist dort sterisch zu beeinflussen. Alle bisher bekannten Befunde sprechen deshalb dafür, daß die Eliminierung der vicinal *cis*-ständigen Chloratome simultan mit der Umlagerung verbunden ist, die durch die Bildung einer nickelorganischen Verbindung vom Grignard-Typ eingeleitet wird. Die Wirkung des DMF ist dann als Solvatationseffekt gut verständlich. Das entsprechende Carbanion isomerisiert dann nach **8** unter Ringerweiterung zu dem Cyclohexadienderivat, wobei gleichzeitig NiCl<sub>2</sub> abgespalten wird. Es ist anzunehmen, daß andere Gruppen im Molekül mit dem Nickelatom wechselwirken, bzw. von ihm aktiviert werden. Der Mechanismus läßt sich an der Verbindung **1b** formal wie folgt demonstrieren:



## Beschreibung der Versuche

(Unter Mitarbeit von Fräulein R. Liebig und Herrn H. Seidler)

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Umlagerung von 1,2-Dichlor-3-vinyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2)-dimethylester (**1**) in Cyclohexadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,2)-dimethylester (**2**): 14 g des Isomerengemisches von **1**<sup>2)</sup> werden in einer Mischung von 75 ccm Benzol, 25 ccm Dimethylformamid und 40 ccm frisch dest. Nickel-tetracarbonyl in einem 80°-Wasserbad 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zu Beginn der Reaktion die Luft im Reaktionsgefäß durch Stickstoff zu verdrängen, da sonst durch Zersetzung des Nickel-tetracarbonyls Metallspiegel auftreten, was erfahrungsgemäß schlechte Ausbeuten zur Folge hat.

Anschließend wird überschüssiges Ni(CO)<sub>4</sub> i. Vak. abdestilliert, der dunkelbraune Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit Benzol gewaschen. Die vereinigten benzolischen Lösungen werden eingedampft, der Rückstand mit 2*n* HCl versetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers wird das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0,3</sub> 88°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4970, Ausb. 7.0 g (68%) **2**.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 61.7 H 6.5

Das Produkt ist mit dem nach I. c.<sup>5)</sup> hergestellten Diels-Alder-Produkt aus Butadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester identisch.

<sup>10)</sup> Die Bezeichnung „a“ und „b“ ist mit den sterischen Zuordnungen in I. c.<sup>2)</sup> identisch, dort S. 1301.

Gaschromatographie-Bedingungen: Säule 10% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb W AW 60/80, Länge 3.64 m, Durchmesser 5 mm, Trägergas He 50 ccm/Min., Temp. 200°.

Rückhaltezeiten:

<b>1a</b> 3-Alkenyl- <i>cis.cis</i> -1.2-dichlor- <i>trans.trans</i> -bis-methoxycarbonyl-cyclobutan	12.5 Min.
<b>1b</b> 3-Alkenyl- <i>trans.trans</i> -1.2-dichlor- <i>cis.cis</i> -1.2-bis-methoxycarbonyl-cyclobutan	11.5 Min.
<b>2</b> Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester	10.3 Min.

Umlagerung von 1.2-Dichlor-3-methyl-3-isopropenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (**6**) in 4.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (**7**): 20 g Isomerenmisch von **6**<sup>2)</sup> werden unter den oben angegebenen Bedingungen mit  $Ni(CO)_4$  in Benzol/DMF 40 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 11 g **7** (72%). Sdp.<sub>0.05</sub> 80–82°. Das Produkt kristallisiert beim Stehenlassen, Schmp. 72° (aus Äthanol).

$C_{12}H_{16}O_4$  (224.3) Ber. C 64.3 H 7.5 Gef. C 63.8 H 7.2

Das Produkt ist mit dem nach l. c.<sup>5)</sup> hergestellten Diels-Alder-Addukt aus 2.3-Dimethylbutadien und Acetylendicarbonsäure-dimethylester identisch. Die gaschromatographischen Rückhaltezeiten der Verbindungen unter den oben angegebenen Bedingungen sind für **6a**: 21 Min., für **7**: 19.5 Min.

Messung der unterschiedlichen Umlagerungsgeschwindigkeiten von **1a** und **1b**<sup>10)</sup>: 5 Proben **1a** bzw. **1b** zu je 50 mg wurden mit je 5 ccm eines Gemisches von dest. Benzol/DMF (3:1) und 2 ccm frischem Nickeltriacarbonyl auf 60° erwärmt. Nach den angegebenen Zeitintervallen wurde die Reaktion durch Eiskühlung und Zugabe von 5 ccm 5*n* HCl unterbrochen. Nach Einengen i. Vak. bei 80° wurde die Zusammensetzung des Rückstandes gaschromatographisch ermittelt (Bedingungen wie oben angegeben):

	10 Min.	20 Min.	40 Min.	50 Min.	70 Min.
% <b>1a</b>	96.5	88.9	83.3	72.5	17
% <b>2</b>	3.4	11.1	16.7	27.5	83
% <b>1b</b>	96.2	85.7	50	34	0
% <b>2</b>	3.8	14.3	50	66	100

[302/66]