

Die Bildung optisch aktiver Cyclobutene bei der Oxidation eines chiralen Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexes

Eckhart K. G. Schmidt

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 21. Oktober 1974

Bei der Behandlung von Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplexen (**2a–c**) mit Cer(IV)-ammoniumnitrat, Brom und Jod entstehen als Oxidationsprodukte der Cyclobutadiene die entsprechenden Cyclobutene (**3a–c**, **6b, c**, **11b, c**). Die Bildung optisch aktiver Cyclobutene aus chiralem (1-Äthyl-2-methylcyclobutadien)tricarbonyleisen (**2c**) beweist, daß im Gegensatz zu Diels-Alder-Reaktionen, für die ein durch Oxidation freigesetztes Cyclobutadien verantwortlich ist, hier das noch an Eisen gebundene Cyclobutadien reagiert.

The Formation of Optically Active Cyclobutenes on Oxidation of a Chiral Tricarbonyl(cyclobutadiene)iron Complex

Degradation of tricarbonyl(cyclobutadiene)iron complexes (**2a–c**) with ceric(IV) ammonium nitrate, bromine, and iodine yields cyclobutenes (**3a–c**, **6b, c**, **11b, c**), the oxidation products of the corresponding cyclobutadienes. Formation of optically active cyclobutenes from chiral tricarbonyl(1-ethyl-2-methylcyclobutadiene)iron (**2c**) proves that in contrast to the Diels-Alder-reactions, in which an oxidatively liberated cyclobutadiene reacts, this process involves reaction of cyclobutadiene still attached to iron.

Der oxidative Abbau von Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen (**2a**) führt zur Bildung von Dimeren des 1,3-Cyclobutadiens (**1a**) oder, in Gegenwart von Olefinen, Acetylenen und Dienen, zu Diels-Alder Addukten¹⁾. Diese von *Pettit* erstmals angewendete präparativ wichtige Reaktion hat die Synthese interessanter, auf anderem Wege gar nicht oder nur sehr schwer zugänglicher Moleküle ermöglicht^{1, 2)} und läßt sich auch auf mono-³⁾, 1,3-di-^{4, 5)} und tetrasubstituierte⁶⁾ Komplexe ausdehnen. Über die entsprechende Adduktbildung 1,2-disubstituierter Komplexe – für die längere Zeit nur ein Beispiel bekannt war³⁾ – ist kürzlich von zwei Seiten berichtet worden^{7, 8)}. So haben wir vor kurzem

¹⁾ R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* **17**, 253 (1968).

²⁾ E. E. Nunn und R. Warrener, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 818; L. A. Paquette und J. F. Kelly, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4509; E. Vedejs, *J. C. S. Chem. Commun.* **1971**, 536; L. A. Paquette und L. M. Leichter, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5128 (1971); L. A. Paquette und J. C. Stowell, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4159; L. A. Paquette und L. D. Wise, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6659 (1967).

³⁾ P. Reeves, T. Devon und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5890 (1969).

⁴⁾ P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5888 (1969).

⁵⁾ H. Ona, M. Sakai, M. Suda und M. Masamune, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 45.

⁶⁾ G. Amiet, K. Nicholas und R. Pettit, *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 161.

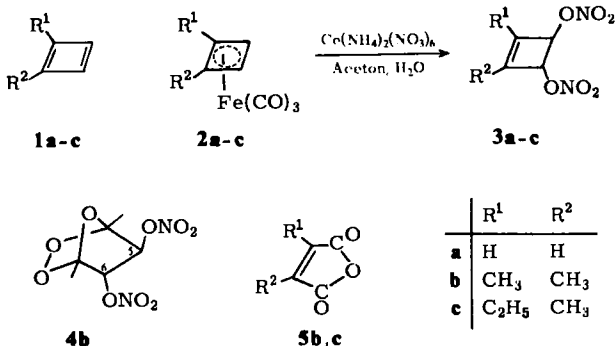
⁷⁾ E. K. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 820 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 777 (1973); E. K. G. Schmidt, *Chem. Ber.* **108**, 1609 (1975), nachstehend.

⁸⁾ R. H. Grubbs und R. A. Grey, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5765 (1973).

zeigt, daß bei der Oxidation der 1,2-Dialkylkomplexe **2b** und **c** in Anwesenheit von Olefinen Bicyclohexene entstehen. Die Bildung dieser Addukte wurde durch das Auftreten von freiem Cyclobutadien (**1b**, **c**) erklärt, da bei Verwendung von optisch aktivem **2c**⁹⁾ racemische Anlagerungsprodukte entstanden^{7, 10)}. Obwohl also bei der Oxidation die Dialkylcyclobutadiene **1b** und **c** freigesetzt werden, ist unsere Suche nach den entsprechenden Dimeren bisher erfolglos geblieben, so daß sich die Frage nach dem Schicksal dieser Cyclobutadiene aufdrängte¹¹⁾.

Die Oxidation von Cyclobutadienkomplexen mit Ce^{IV}

Wir haben jetzt bei der Oxidation von **2a–c** mit einem Überschuß Cer(IV)-ammoniumnitrat, Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ die Dinitrate **3a–c** in z. T. guter Ausbeute isoliert.



Bemerkenswerterweise entstehen **3b** und **c** auch dann, wenn während der Oxidation ein großer Überschuß eines Olefins vorhanden ist, das eine Diels-Alder-Reaktion mit dem freien Cyclobutadien eingehen kann: bei allen von uns durchgeführten Umsetzungen in Gegenwart von Dienophilen haben wir neben den Cycloaddukten⁷⁾ auch Oxidationsprodukte (**3b**, **c**) gefunden. Außer der Elementaranalyse wird die Struktur der Nitrate durch ihr ¹H-NMR-Spektrum und das charakteristische IR-Spektrum, das drei intensive, für die Nitratgruppe typische Banden zeigt¹⁴⁾, bewiesen. Bei der Isolierung der Nitrate aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtchromatographie, Kurzwegdestillation und Kristallisation könnte die Anwesenheit isomerer Dinitrate übersehen worden sein; das Fehlen entsprechender Banden im ¹H-NMR-Spektrum eines leicht gereinigten Produktgemisches schließt aber deren Bildung in größerem Umfang aus. Die *trans*-Stellung der Nitratgruppen folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Ozonids **4b** – in praktisch quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von **3b** mit einem Überschuß Ozon in Pentan bei -78°C

⁹⁾ Über die Synthese chiraler Cyclobutadienkomplexe: E. K. G. Schmidt, Chem. Ber. 107, 2440 (1974).

¹⁰⁾ Ähnliche Untersuchungen mit einem optisch aktiven Cyclobutadienkomplex führten zum gleichen Ergebnis⁹⁾.

¹¹⁾ Auch bei der Oxidation der Tricarbonylisen-Komplexe des 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-cyclobutadiens¹²⁾ und des Tetramethyl-1,3-cyclobutadiens¹³⁾ konnten keine Dimeren isoliert werden.

¹²⁾ J. D. Henery, Ph. D. Thesis, The University of Texas at Austin, U.S.A. 1970.

¹³⁾ P. C. Reeves, Ph. D. Thesis, The University of Texas at Austin, U.S.A. 1969.

¹⁴⁾ R. Boschan, R. T. Morrow und R. W. van Dolah, Chem. Rev. 55, 485 (1955); R. A. Carrington, Spectrochim. Acta 16, 1279 (1960).

isolierbar — das zwei nichtäquivalente Methylgruppen und ein AB-System für die Signale von 5- und 6-H zeigt. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen der für **3b** und **c** vorgeschlagenen Struktur ergibt sich aus der Beobachtung, daß diese Verbindungen bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß sich zu den entsprechenden bekannten Anhydriden **5b** und **c** oxidieren.

Während die Dialkylcyclobutene **3b** und **c** sehr beständig sind und unter Ausschluß von Licht monatelang bei -20°C unverändert bleiben, ist das Dinitrat **3a** des unsubstituierten Cyclobutadiens reaktiv und konnte deshalb noch nicht frei von Verunreinigungen ($\approx 5\%$; Polymere?) isoliert werden¹⁵⁾, sein Auftreten wird aber durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (zwei Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 6.45$ und 5.57 ppm) und das IR-Spektrum mit drei charakteristischen intensiven Banden belegt.

Bei der Oxidation von chiralem **2c** ($[\alpha]_{579}^{25} = -20.5^{\circ}$)⁹⁾ isoliert man optisch aktives **3c** ($[\alpha]_{579}^{25} = -4.50^{\circ}$)¹⁶⁾. Im Gegensatz zur Bildung racemischer Cycloaddukte⁷⁾ ist bei dieser Reaktion also — mindestens teilweise — ein noch an das Eisenatom gebundenes Cyclobutadien beteiligt!

Diese Befunde ermutigen uns, die Umsetzung weiterer Oxidationsmittel mit diesen Komplexen zu untersuchen, um herauszufinden, ob auch hierbei optisch aktive Oxidationsprodukte entstehen¹⁷⁾.

Oxidation von **2b** mit Brom und Jod

Die Reaktion von **2b** mit Brom in Dioxan führt zur Bildung von **6b**, das die bekannten spektroskopischen Eigenschaften aufweist²⁰⁾. Isomere Dibromcyclobutene (z. B. **A**) werden erstaunlicherweise nicht gebildet ($<5\%$). Nur bei einem Überschuß an Brom treten nach längerer Zeit höhermolekulare Bromide, vermutlich Tetrabromide, als Nebenprodukte auf. Beim Erhitzen auf 130°C setzt sich **6b** mit dem symmetrischen Dien **7b** ins Gleichgewicht^{20, 21)} (**6b** : **7b** = 33 : 67), was auf eine *trans*-Anordnung der Bromatome in **6b** schließen läßt. Bewiesen wird diese Geometrie durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ozonids **8b**, das für 5- und 6-H ein AB-Aufspaltungsmuster zeigt²²⁾. Bei der säurekatalysierten Anlagerung von Wasser an **8b** entsteht ein einziges Diol **9b**.

¹⁵⁾ Die Bildung dieses zersetzlichen Dinitrats erklärt die oft beobachtete geringe Ausbeute von dimerem **1a**, wenn die Oxidation von **2a** mit $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in sehr konzentrierter Lösung vorgenommen wird in der Absicht, die bimolekulare Dimerisierung von **1a** zu begünstigen!

¹⁶⁾ Die Größe der Rotation ist in empfindlicher Weise abhängig von experimentellen Parametern wie Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration der Reaktanden. Wir werden darüber gesondert berichten.

¹⁷⁾ Über die Oxidation von **2a** mit Brom¹⁸⁾ bzw. mit FeCl_3 und mit $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in Gegenwart von LiCl , LiBr und LiJ ¹⁹⁾ wurde bereits berichtet. Die Oxidation von Tricarbonyl-(tetramethylcyclobutadien)eisen mit Bleitetraacetat lieferte das Diacetat des 1,2,3,4-Tetramethyl-3-cyclobuten-1,2-diols, mit $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ in Aceton wurde das Acetal dieses Diols erhalten¹³⁾.

¹⁸⁾ D. J. Severn und E. M. Kosower, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2119.

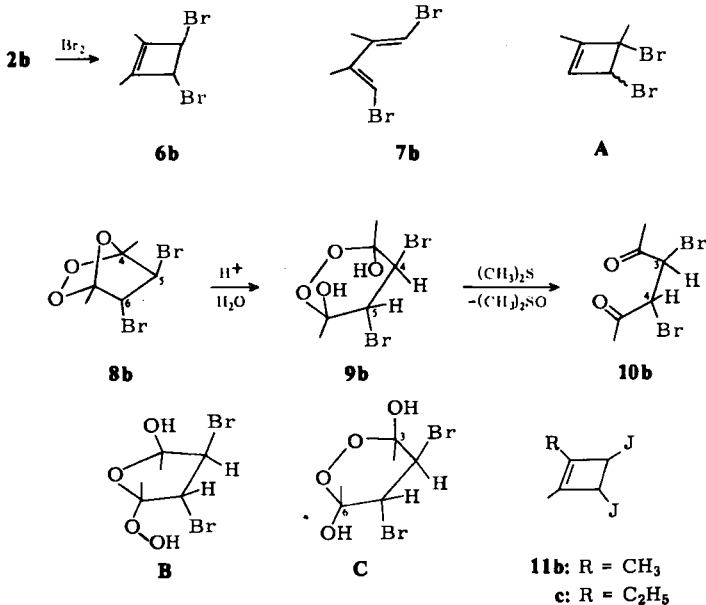
¹⁹⁾ E. K. G. Schmidt, L. Brener und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3240 (1970).

²⁰⁾ H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **25**, 4375 (1969).

²¹⁾ Daß es sich bei **7b** um das *E,E*- und nicht das *Z,Z*-Isomere handelt, ist plausibel, aber nicht streng bewiesen — nur für die entsprechende Dichlorverbindung wurde diese Geometrie durch Umsetzung zu einem Tricarbonylisenkomplex wahrscheinlich gemacht: H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **26**, 1357 (1970).

²²⁾ Vgl.: R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Chem. Ber.* **101**, 94 (1968).

9b zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett für die Methylgruppen, ein Singulett für die Ringprotonen 4- und 5-H und ein Singulett für zwei Hydroxylwasserstoffe, muß daher eine sehr symmetrische Struktur aufweisen, in der Methyl- und Hydroxylgruppen sowie die Ringprotonen jeweils *trans*-Anordnung besitzen. Während also eine Verbindung wie **B** vermutlich nicht vorliegt, würde neben **9b** auch ein Diol mit an C-3 und C-6 umgekehrter Konfiguration (**C**) diese Anforderungen erfüllen. Wir ziehen Struktur **9b** vor, weil sich seine Bildung aus **8b** nach Protonierung des Brückensauerstoffatoms und rückwärtigem Angriff von Wasser auf das von der *endo*-Seite durch Brom nicht abgeschirmte C-4 zwanglos erklären läßt.



Die Reaktion von **9b** (oder **8b**) mit Dimethylsulfid²³⁾ liefert in quantitativer Ausbeute das Diketon **10b** und – spektroskopisch nachgewiesen – Dimethylsulfoxid. Die Struktur von **10b** folgt aus den spektroskopischen Daten^{24, 25)}. Daß es sich um eine *d,l*- und nicht um die *meso*-Form handelt, zeigen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen mit achiralem²⁷⁾ und chiralem²⁸⁾ Verschiebungsreagens. Während im ersten Fall lediglich

²³⁾ J. J. Papas, W. P. Kaevnag, E. Gancher und M. Berger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4273.

²⁴⁾ Obwohl in Lösung relativ beständig, sind die Dibromketone **10b** und **c** in reiner Form nur kurze Zeit unzersetzt haltbar: die Elementaranalyse lieferte daher unbefriedigende Werte.

²⁵⁾ Bei dem bereits beschriebenen 3,4-Dibrom-2,5-hexandion (Schmp. 82–83°C)²⁶⁾ handelt es sich offenbar – was auch aus der Methode der Darstellung hervorgeht – um die *meso*-Verbindung.

²⁶⁾ H. Erlenmeyer und K. Menz, *Helv. Chim. Acta* **31**, 2065 (1948).

²⁷⁾ Tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato)europium(III), Firma Merck.

²⁸⁾ Tris[3-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-oxidobutyliden)-(+)-campher-*O,O'*]europium(III); Willow Brook Laboratories, Inc. Eine Übersicht über die Anwendung dieser Methode findet man bei: H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner und C. J. Lattimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1493 (1974).

eine Verschiebung der zwei Singulets eintritt, beobachtet man im zweiten Fall die 1:1-Aufspaltung in die enantiomeren Signale für die Methylgruppe und die Protonen 3- und 4-H – ein unabhängiger Beweis für die *trans*-Geometrie in **6b**.

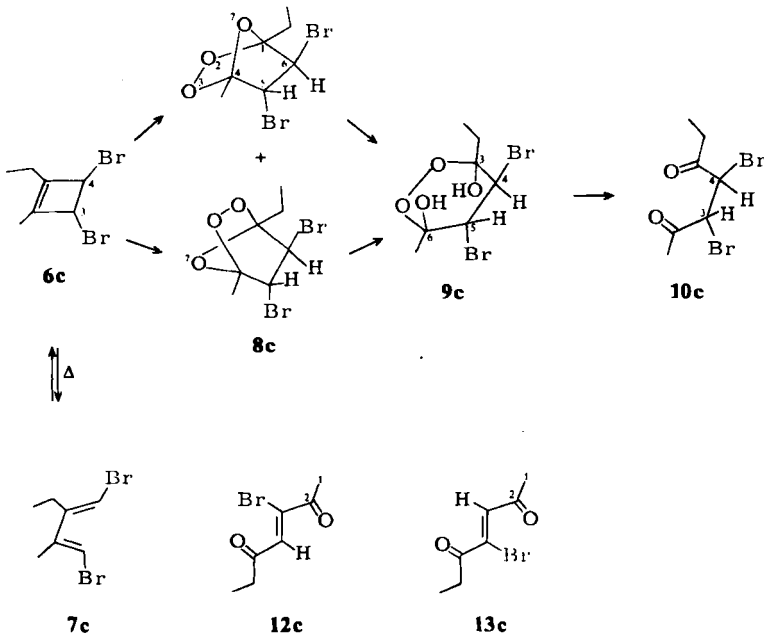
Wesentlich langsamer als mit Brom verläuft die Umsetzung von **2b** mit Jod. Sie führt zu dem bekannten *trans*-Dijodid **11b**²⁰⁾, das wir auch durch *Finkelstein*-Reaktion (NaJ in Aceton) aus **6b** darstellen konnten.

Oxidation von (–)-**2c** mit Brom und Jod

Bei der Reaktion von optisch aktivem **2c** mit Brom isoliert man optisch aktives **6c** ($[\alpha]_{579}^{25} = -73.7^\circ$)¹⁶⁾. Ebenso wie **6b** geht **6c** eine thermisch induzierte reversible Ringöffnung zu **7c** ein, wobei es seine optische Aktivität verliert.

Ein kleiner aber signifikanter Unterschied in den sterischen Anforderungen einer Äthylgegenüber einer Methylgruppe wird dabei deutlich. Das Gleichgewicht, das bei den Dimethylverbindungen **6b** und **7b** das Dien bevorzugte, liegt hier auf der Seite des Cyclobutens (**6c** : **7c** = 54 : 46). Die Umsetzung von (–)-**6c** mit Ozon lieferte wie erwartet ein Gemisch zweier optisch aktiver Ozonide im Verhältnis $\approx 3 : 2$, denen wir die Strukturen **8c** zuschreiben.

Die „Polyäther“-Struktur von **8c** ließ hoffen, daß mit Hilfe dieses leicht zu reinigenden, beständigen und in unpolaren Solventien gut löslichen chiralen Ozonids die optische Reinheit von **6c** ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden könnte. Erstaunlicherweise konnte aber eine enantiotope Aufspaltung geeigneter Signale weder bei (–)-**8c** noch bei dem aus optisch aktivem **3c** gewonnenen Ozonid beobachtet werden. Wir haben deshalb **8c** den für **8b** beschriebenen Reaktionen unterworfen.



In Übereinstimmung mit dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus – Protonierung des Brückensauerstoffs (O-7) und *endo*-Angriff von Wasser von der durch Bromsubstituenten weniger gehinderten Seite – wird bei der Hydrolyse von **8c** nur ein Diol **9c** gebildet. Dessen Reduktion mit Dimethylsulfid führte zu dem unbeständigen *threo*-Diketon **10c** ($[\alpha]_{579}^{25} = -73.8^\circ$)^{24, 29)}. Das ¹H-NMR-Spektrum von **10c** zeigt eine Methylgruppe, eine Äthylgruppe und ein Singulett für die nichtäquivalenten tertiären Protonen (3-, 4-H).

Auf Zugabe von chiralem Verschiebungsreagens beobachtet man eine Aufspaltung des Singuletts für die Methylgruppe im Verhältnis 60 : 40. Das Triplett der Äthylgruppe erscheint als ein Paar von Triplets ebenfalls im Intensitätsverhältnis 60 : 40. Für 3- und 4-H erscheinen auch bei hoher Konzentration des Verschiebungsreagens statt der erwarteten vier Singuletts nur drei Signale im Verhältnis 40 : 40 : 120. Entsprechende Versuche mit dem optisch aktiven Diol **9c** zeigten das gleiche Intensitätsverhältnis der Signale dieser *threo*-Verbindung, eine quantitative Auswertung bereitete aber wegen der Schwerlöslichkeit von **9c** in unpolaren Solventien Schwierigkeiten.

Da die Racemisierung des Diketons unter den Bedingungen der reduzierenden Hydrolyse nur sehr langsam verläuft, zeigt das für **10c** gefundene Enantiomerenverhältnis eine optische Reinheit des Dibromids **6c** von 20% an.

Bei der Oxidation von chiralem **2c** mit Jod bildet sich optisch aktives **11c** ($[\alpha]_{579}^{25} = +6.9^\circ$)¹⁶⁾. Finkelstein-Reaktion mit chiralem und racem. **6c** führt dagegen zu optisch inaktivem **11c**.

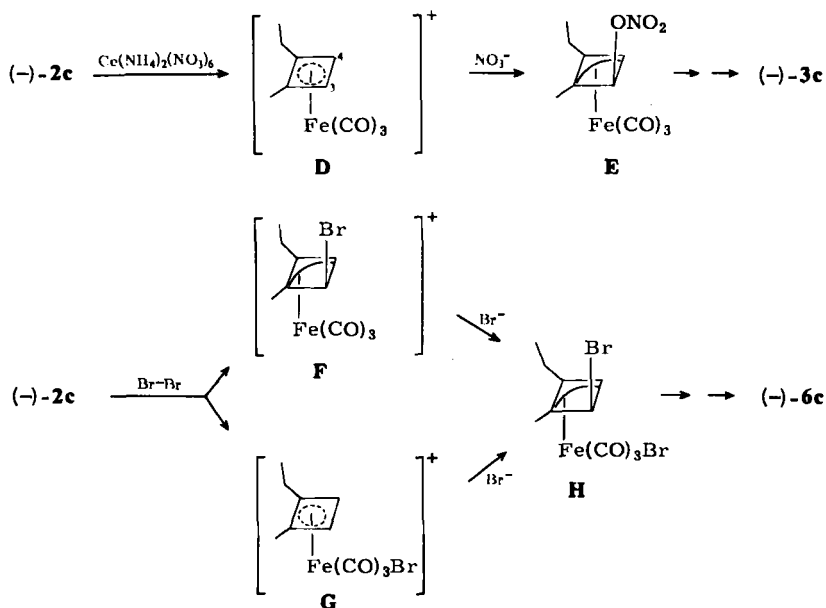
Der Mechanismus der Cyclobutenbildung

Da die Dinitrate **3b** und **c** bei der $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ -Oxidation der entsprechenden Cyclobutadien-Komplexe selbst in Gegenwart von Dienophilen erhalten wurden, wobei die Ausbeute nicht wesentlich von der Reaktivität der als Abfangreagenzien für freies Cyclobutadien fungierenden Dienophile abhing³⁰⁾, vermuteten wir, daß Oxidationsprodukte und Cycloaddukte nicht aus Konkurrenzreaktionen des freigesetzten Cyclobutadiens herrühren. Die Bildung des optisch aktiven **3c** aus dem chiralen Komplex bestätigt diese Annahme ebenso wie die Bildung der optisch aktiven Dihalogenide (–)-**6c** und (+)-**11c**. Allerdings muß betont werden, daß hier und auch in anderen Fällen die teilweise Bildung von Oxidationsprodukten aus freiem Cyclobutadien nicht ausgeschlossen werden kann – sicher ist, daß dies nicht der einzige Weg der Entstehung der Cyclobutene ist^{12, 13)}. Die Beantwortung dieser Frage bedarf zusätzlicher Untersuchungen, da sich offenbar unterschiedlich substituierte Cyclobutadien-Komplexe verschieden verhalten: so werden weder bei den di- noch bei dem tetraalkylsubstituierten Komplexen Dimere erhalten¹¹⁾, doch lassen sich bei den dialkylsubstituierten Komplexen Diels-Alder-Addukte in guter Ausbeute isolieren^{4, 7)}, die bei dem Tetramethylderivat nicht mehr gebildet werden¹³⁾. Alle Komplexe bilden jedoch unter geeigneten Bedingungen in guter Ausbeute Oxidationsprodukte¹⁷⁾.

²⁹⁾ Bei dem Versuch der Reinigung durch DC wurde ein Gemisch von zwei im reinen Zustand ebenfalls instabilen Verbindungen isoliert, denen wir aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften die Strukturen **12c** und **13c** zuordnen.

³⁰⁾ Bei der $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ -Oxidation von **2b** entstehen selbst in Gegenwart eines 37-fachen molaren Überschusses von Dimethylmaleat beträchtliche Mengen **3b** (> 15%; ¹H-NMR), während mit (–)-**2c** in Gegenwart des hochreaktiven Dienophils Tetracyanäthylen neben racem. Diels-Alder-Addukt optisch aktives Dinitrat **3c** (≈ 18%) isoliert wurde.

Für die Übertragung der Chiralität vom Komplex auf das Cyclobuten ist Voraussetzung, daß mindestens eine der neuen Bindungen (C–ONO₂; C–Br; C–J) zum Cyclobutadien gebildet wird, solange dieses sich in der Koordinationssphäre des Eisenatoms befindet. Die hier gezeigten – es sind durchaus eine Reihe anderer plausibler Reaktionswege denkbar – ionischen Mechanismen erfüllen diese Bedingung und erklären unseres Erachtens in befriedigender Weise, wie die unterschiedliche Raumbeanspruchung von Methyl- und Äthylgruppe zur Bildung chiraler Cyclobutene führen kann: nucleophiler Angriff von NO₃⁻ auf den durch Ce(NH₄)₂(NO₃)₆-Oxidation gebildeten Komplex **D**³¹⁾ führt zu dem Allylkomplex **E**, der in weiteren Reaktionsschritten chirales (–)-**3c** liefert. Dabei wird der Angriff des Nitrats auf den Ring von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgen und hier wiederum bevorzugt an C-3 und nicht an C-4, weil auf diese Weise sterische Wechselwirkungen von Äthyl- und Nitratgruppe verringert werden. Erfolgte der Angriff auf C-3 und C-4 gleich schnell, würde racem. **3c** gebildet. Die gleichen Argumente gelten für die Bildung des chiralen **6c** und **11c**, wobei uns im Falle der oxidativen Addition des Broms ein primärer Angriff von Br⁺ sowohl am Ring (**F**) als auch am Eisen (**G**) möglich scheint³¹⁾. Das Auftreten des hier als Zwischenprodukt postulierten Allylkomplexes **H** ist deshalb plausibel, weil Komplexe dieser Art in anderen Fällen als beständige Substanzen isoliert worden sind³²⁾.



³¹⁾ Über stabile kationische Cyclobutadien-Komplexe wurde kürzlich berichtet: A. Efraty, R. Bystrek, J. A. Geaman, S. S. Sandku, M. H. A. Huang und R. H. Herber, *Inorg. Chem.* **13**, 1269 (1974).

³²⁾ R. A. Plowman und F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.* **17B**, 575 (1962); H. D. Murdoch und E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1927 (1962); T. H. Whitesides und R. W. Arhart, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5297 (1971); K. Ehrlich und G. F. Emerson, *Chem. Commun.* **1969**, 59.

Experimenteller Teil

Schmp.: unkorrigiert. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 325 (Perkin-Elmer). — Drehwinkel: Polarimeter 141 (Perkin-Elmer); Konzentrationen in g Substanz pro ml Lösung. — ¹H-NMR-Spektren: Modell A-60 (Varian); chem. Verschiebungen in ppm mit TMS als innerem Standard, $\delta = 0.00$. — Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT); bei 70 eV. — GC-Analysen: Research Chromatograph (Hewlett-Packard); Säule: 2 m \times 1/8", 10% Silikonöl DC-200 auf Chromosorb P, 45–60 mesh. — DC-Trennungen: Fertigplatten Kieselgel F-254 (Merck).

3-Cyclobuten-1,2-ylen-trans-dinitrat (3a): Zu einer mit Argon entgasten Lösung von 30 g $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (54.7 mmol) in 60 ml Aceton wurde unter Rühren eine Lösung von 1.48 g Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen (**2a**) (7.71 mmol) in 2 ml Benzol getropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde in Wasser (500 ml) gegeben und mit Pentan/Äther (200 ml; 1 : 1) extrahiert. Die organische Phase wurde mit verdünnter Eisen(II)-sulfatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Abziehen der Lösungsmittel blieb ein rotgelbes, schwach nach dimerem **1a** riechendes Öl, das durch präparative DC an Silicagel mit Pentan/Äther (8 : 2) gereinigt wurde. Man erhielt ≈ 100 mg farbloses Öl, das sich schnell gelb färbte. Das ¹H-NMR-Spektrum (CCl_4) zeigte neben $\approx 5\%$ Verunreinigungen zwei Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 6.45$ ppm (3-, 4-H) und 5.57 ppm (1-, 2-H). — IR ($[\text{D}_6]$ Benzol): 1643, 1278, 845 (ONO_2) cm^{-1} .

3,4-Dimethyl-3-cyclobuten-1,2-ylen-trans-dinitrat (3b): Analog **3a** aus 2.20 g **2b** (10 mmol). Nach DC-Reinigung und Kurzwegdestillation (60°C, 0.001 Torr) Ausb. 1.25 g (6.13 mmol, 61%). Dieses Produkt enthielt $<5\%$ Verunreinigungen. Eine analytische Probe wurde durch Kristallisation aus Äther gewonnen. Schmp. 25°C.

IR (CCl_4): 1650, 1643, 1280, 853, 840 (ONO_2) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 5.45$ ppm (enges m, 2H), 1.79 (verbr. s, 6H). — MS: $m/e = 141$ (2%, $\text{M}^+ - \text{NO}_3$), 30 (100, NO^+).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ (204.1) Ber. C 35.30 H 3.95 N 13.72 Gef. C 35.48 H 4.01 N 13.65

(-)-3-Äthyl-4-methyl-3-cyclobuten-1,2-ylen-trans-dinitrat [(−)-**3c**]: Analog **3a, b** aus 0.5665 g (−)-**2c** (2.421 mmol; $[\alpha]_D^{25} = -20.5^\circ$)⁹). Ausb. 0.3826 g (1.755 mmol, 72.5%). Nach DC und Kurzwegdestillation erhielt man 0.326 g (61.8%) farbloses Öl. $[\alpha]_D^{25} = -4.50^\circ$ ($c = 0.01$, Benzol), $d^{20} = 1.26$ g/ml.

IR (CCl_4): 1649, 1642, 1278, 850 (ONO_2) cm^{-1} . — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 5.48$ ppm (enges m, 2H), 2.23 (q, CH_2), 1.83 (enges m, 6 Linien sichtbar; CH_3), 1.13 (t, $J \cong 7.5$ Hz; CH_3); zusätzliche diastereotopie Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — MS: $m/e = 156$ (1%, $\text{M}^+ - \text{NO}_3$), 30 (100, NO^+).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ (218.2) Ber. C 38.54 H 4.62 N 12.84 Gef. C 38.69 H 4.72 N 12.69

Dimethylmaleinsäureanhydrid (5b) und Äthylmethylmaleinsäureanhydrid (5c): In einem verschlossenen Glaskölbchen, in dem **3b** etwa 3–4 Monate auf dem Labortisch gestanden hatte, bildeten sich Kristalle, die z. T. an die Wände des Kölbchens sublimierten. Kristallisation aus Äther lieferte reines **5b**, identisch (Schmp., ¹H-NMR, IR³³) und MS³⁴) mit authent. Material (Firma Fluka). — Analog bildete sich **5c** aus **3c**, konnte allerdings nicht rein erhalten werden ($\approx 60\%$). Das gelbliche charakteristisch riechende³⁵) Öl (der Schmp. von reinem **5c** liegt unter -18°C ³³) zeigt im MS das bereits früher beobachtete Fragmentierungsmuster³⁴) mit Ionen, die z. T. im MS des reinen Dinitrats **3c** völlig fehlen. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande bei 1758 cm^{-1} ³³), das ¹H-NMR-Spektrum, neben Signalen für **3c** und Verunreinigungen, die in der Literatur³⁴) angegebenen Resonanzen.

³³) W. G. Dauben und W. W. Epstein, J. Org. Chem. **24**, 1595 (1959).

³⁴) M. Stoll, M. Winter, F. Gantschi, I. Flament und B. Willhalm, Helv. Chim. Acta **50**, 628 (1967).

³⁵) R. Fittig und G. Parker, Liebigs Ann. Chem. **267**, 215 (1892); W. Küster, H. Galler und K. Haas, ebenda **345**, 10 (1906).

1r,4c-Dimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-ylen-trans-dinitrat (4b): In eine Lösung von **3b** (100 mg, 0.4899 mmol) in 30 ml Pentan wurde bei -78°C so lange Ozon eingeleitet, bis die tiefblaue Farbe bestehen blieb. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl durch DC an Silicagel mit Pentan/Äther (9:1) und anschließende Kurzwegdestillation (50°C , 0.001 Torr) gereinigt. Farbloses Öl, 117 mg (95%).

IR (CCl_4): 1663, 1283, 853, 829 (ONO_2) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.25$ ppm (d, $J \cong 1.8$ Hz; 1H), 5.14 (d, 1H), 1.73 (s, CH_3), 1.65 (s, CH_3).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_9$ (252.2) Ber. C 28.58 H 3.20 N 11.11 Gef. C 28.67 H 3.15 N 10.92

(-)-*1-Äthyl-3r,4t-dibrom-2-methyl-1-cyclobuten* [(−)-**6c**]: Eine Lösung von (−)-**2c** (555 mg, 2.372 mmol) in 35 ml Dioxan und 15 ml Äther wurde mit 5 g Molekularsieb 4A versetzt und bei 0°C unter Rühren mit Argon entgast. Innerhalb von 5 min wurde eine Lösung von Brom (1600 mg, 10 mmol) in 10 ml CCl_4 zugesetzt. Man ließ in ≈ 30 min auf Raumtemp. erwärmen und versetzte mit 200 ml Wasser und 100 ml Pentan. Die organische Phase wurde mit Wasser, verd. Eisen(II)-sulfatlösung und wiederum Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und eingeengt. Das verbleibende Öl wurde durch DC an Silicagel mit Pentan/Äther (9:1) und Kurzwegdestillation (40°C , 0.001 Torr) gereinigt. 362 mg farbloses Öl (1.425 mmol, 60%); $d^{20} = 1.65$ g/ml; $[\alpha]_D^{25} = -73.7^{\circ}$ ($c = 0.04$, CCl_4).

IR (CCl_4): 1670 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.78$ ppm (enges m, 2H), 2.16 (q, CH_2), 1.75 (enges m, $J = 0.8$ Hz, 6 Linien sichtbar; CH_3), 1.11 (t, $J = 7.2$ Hz; CH_3); zusätzliche diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — MS: $m/e = 256$ (3%), 254 (6), 252 (3) alle M^+ ; 175 (72), 173 (72) beide $\text{M}^+ - \text{Br}$; 94 (100, $\text{M}^+ - \text{Br}_2$).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (254.0) Ber. C 33.10 H 3.97 Br 62.93 Gef. C 33.12 H 3.98 Br 62.98

(±)-*1-Äthyl-3r,4t-dibrom-2-methyl-1-cyclobuten* [(±)-**6c**] und (*E,E*)-*2-Äthyl-1,4-dibrom-3-methyl-1,3-butadien* (**7c**): Racemisches **6c**, dargestellt nach der für (−)-**6c** beschriebenen Methode, wurde in Benzol 16 h auf 135°C erhitzt — dabei färbte sich die Probe braunschwarz. Nach Filtration durch Silicagel und Kurzwegdestillation (50°C , 0.001 Torr) zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein $\approx 97\%$ reines Gemisch aus **6c** (54%) und **7c** (46%). GC-Analyse lieferte ein Verhältnis von 54.5 zu 45.6. Die gleiche Reaktion, durchgeführt mit (−)-**6c**, führte zu einem optisch inaktiven Isomeren-gemisch, das die spektroskopischen Daten für **7c** lieferte.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.30$ ppm (q, $J = 1.1$ Hz; 1H), 6.25 (t, $J = 1.1$ Hz; 1H), 2.43 (q, $J = 7.5$ Hz; CH_2), 1.92 (d, $J = 1.1$ Hz; CH_3), 1.00 (t, CH_3); diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — IR (CCl_4): 3095, 3075 ($\text{C}=\text{H}$), 1612, 1565 (konj. Dien $\text{C}=\text{C}$), 716, 704 cm^{-1} .

3r,4t-Dibrom-1,2-dimethyl-1-cyclobuten (**6b**) und (*E,E*)-*1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-1,3-butadien* (**7b**): Darstellung von **6b** aus **2b** nach der für **6c** angewandten Methode. Durch Erhitzen einer Probe in Benzol (130°C , 2 h) wurde ein Gemisch von **6b** (33%) und **7b** (67%) erhalten²⁰.

(+)-*1-Äthyl-3r,4t-dijod-2-methyl-1-cyclobuten* [(+)-**11c**]: Zu einer mit Argon entgasten Lösung von Jod (5.0 g, 19.7 mmol) in 40 ml Dioxan wurde (−)-**2c** (280 mg, 1.197 mmol) gegeben. Nach 3 h wurde mit Wasser und Pentan versetzt, mit Thiosulfat überschüss. Jod reduziert und die organische Phase abgetrennt und getrocknet (MgSO_4). Nach Abziehen des Pentans und präparativer DC (Pentan/Äther = 9:1) Ausb. 141 mg (0.405 mmol, 34%) farblose Flüssigkeit. Schon nach kurzer Zeit zersetzte sich das Dijodid unter Abspaltung von Jod. $[\alpha]_D^{25} = +6.85^{\circ}$ ($c = 0.07$, CCl_4).

IR (CCl_4): 1664 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.99$ ppm (enges m, 2H), 2.10 (q, $J = 7.3$ Hz; CH_2), 1.67 (enges m, 6 Linien sichtbar; CH_3), 1.10 (t, CH_3); diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. — MS: $m/e = 348$ (0.4%, M^+), 221 (86, $\text{M}^+ - \text{J}$), 94 (57, $\text{M}^+ - \text{J}_2$), 79 (100, $\text{M}^+ - \text{J}_2 - \text{CH}_3$).

3r,4t-Dijod-1,2-dimethyl-1-cyclobuten (**11b**): Darstellung aus **2b** wie bei (+)-**11c**. Spektroskopische Eigenschaften wie Lit.²⁰. Umsetzung von **6b** mit einem Überschuß NaJ in Aceton (20 h, 60°C) lieferte ebenfalls **11b** (70%).

(±)-1-Äthyl-3*r*,4*t*-dijod-2-methyl-1-cyclobuten [(±)-11c]: Aus (±)-2c nach der für (+)-11c gegebenen Vorschrift. Umsetzung von (±)- oder (-)-6c mit einem Überschuß NaI in Aceton (20 h, 60°C) lieferte ebenfalls (±)-11c.

5*t*,6*c*-Dibrom-1*r*,4*c*-dimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**8b**): Darstellung und Reinigung, wie für **4b** beschrieben. Ausb. 95%. Farblose, intensiv nach Ozon riechende Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.23 ppm (d, *J* = 3.2 Hz; 1 H), 4.17 (d, 1 H), 1.75 (s, CH₃), 1.65 (s, CH₃). – MS: *m/e* = 209 (2%), 207 (2) beide M⁺ – Br; 43 (100, CH₃CO⁺).

Linksdrehendes Gemisch von 1*r*-Äthyl-5*c*,6*t*-dibrom-4*c*-methyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan und 1*r*-Äthyl-5*t*,6*c*-dibrom-4*c*-methyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (**8c**): Darstellung und Reinigung, wie für **4b** beschrieben. Ausb. 96%. Farblose, intensiv nach Ozon riechende Flüssigkeit. *d*²⁰ = 1.80 g/ml. [α]_D²⁰ = -14.75° (*c* = 0.02, CCl₄). – IR (CCl₄): Linienreiches Spektrum, Abwesenheit von funktionellen Gruppen und Doppelbindungen. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.22 ppm (d, *J* = 3.2 Hz; 1 H), 4.14 (d, 1 H), 2.0 (zwei q, *J* = 7.3 Hz; 2 H), 1.75 (s, CH₃), 1.66 (s, CH₃), 1.11 (t, CH₃), 1.05 (t, CH₃); zusätzliche diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. Intensitätsverhältnis der Singulets bei δ = 1.75 und 1.66 ppm und der Triplets bei 1.11 und 1.05 ppm: ≈ 3 : 2. – MS: *m/e* = 223 (2%), 221 (2) beide M⁺ – Br; 57 (49, CH₃CH₂CO⁺), 43 (100, CH₃CO⁺).

4*t*,5*c*-Dibrom-3*t*,6*c*-dimethyl-1,2-dioxan-3*r*,6*t*-diol (**9b**): Zu 180 mg (0.625 mmol) **8b** wurden 0.3 ml 15proz. Salzsäure und dann soviel Eisessig gegeben, bis eine homogene Lösung entstand (≈ 2 ml). Nach 2 d wurde mit 10 ml Wasser verdünnt, zweimal mit je 20 ml Äther extrahiert, die organische Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Abziehen des Äthers blieb ein Öl, aus dem nach Zugabe von wenig CCl₄ ≈ 100 mg **9b** auskristallisierten. Die Mutterlauge enthielt Ozonid und etwas Diketon **10b**. Man kristallisierte aus Äther/CCl₄ um: 55 mg (0.1788 mmol, 29%), Schmp. 140°C (Zers.).

IR (CHCl₃): 3580 (scharf, OH), 3320 (br, OH) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.30 ppm (br, 2OH), 4.38 (s, 2H), 1.53 (s, 2CH₃). – MS: *m/e* = 275 (1.14%), 273 (2.24), 271 (1.13) alle M⁺ – O₂H; 43 (100, CH₃CO⁺).

C₆H₁₀Br₂O₄ (306.0) Ber. C 23.55 H 3.29 Br 52.23 Gef. C 23.61 H 3.30 Br 52.20

(±)-3*t*-Äthyl-4*t*,5*c*-dibrom-6*c*-methyl-1,2-dioxan-3*r*,6*t*-diol [(±)-9c]: Darstellung und Reinigung, wie bei **9b** beschrieben. Schmp. 119°C (Zers.). – IR (CHCl₃): 3580 (scharf, OH), 3320 (br, OH) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.44 ppm (s, 2H), 3.1 (br, 2OH), 2.02 (q, CH₂), 1.60 (s, CH₃), 0.98 (t, CH₃; *J* = 7.3 Hz); diastereotope Aufspaltung der Signale der Äthylgruppe. – MS: *m/e* = 289 (1.85%), 287 (3.9), 285 (1.93) alle M⁺ – O₂H; 57 (80, CH₃CH₂CO⁺), 43 (100, CH₃CO⁺).

C₇H₁₂Br₂O₄ (320.0) Ber. C 26.28 H 3.78 Br 49.94 Gef. C 26.24 H 3.76 Br 49.88

d,*l*-3,4-Dibrom-2,5-hexandion (**10b**): Wurde die Hydrolyse von **8b** (siehe **9b**) in Gegenwart von Dimethylsulfid (5fach molare Menge) durchgeführt, so wurde nach gleicher Aufarbeitung ein farbloses Öl erhalten. Kristallisation aus Äther bei -78°C gab reines **10b**, Ausb. ≈ 95%, Schmp. 50°C (Zers.).

IR (CCl₄): 1724 (C=O), 1358, 1208 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.63 ppm (s, 2H), 2.38 (s, 2CH₃). – MS: *m/e* = 193 (4.2%), 191 (4.6) beide M⁺ – Br; 43 (100, CH₃CO⁺).

C₆H₈Br₂O₂ (271.95) Ber. C 26.50 H 2.97 Br 58.77 Gef. C 27.3 H 2.50 Br 56.9

Ließ man das Ozonid **8b** 1 d bei Raumtemp. in Methanol/Äther/Dimethylsulfid stehen und zog dann Lösungsmittel ab, so waren im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) nur die Signale des Ozonids (≈ 2 Teile), des Diketons **10b** (≈ 1 Teil) und ein Singulett bei δ = 2.48 ppm zu sehen, dessen Intensität auf Zugabe von etwas Dimethylsulfoxid zunahm. Diol **9b** war nicht vorhanden.

(-)-*threo*-3,4-Dibrom-2,5-heptandion [(-)-10c]: Reduzierende Hydrolyse des optisch aktiven Ozonids 8c ($[\alpha]_{D}^{25} = -14.75^\circ$) lieferte ein farbloses Öl (>95%), das durch Kristallisation aus Äther (-78°C) und Kurzwegdestillation (30°C, 0.001 Torr) gereinigt wurde. $d^{20} = 1.59$ g/ml, $[\alpha]_{D}^{25} = -73.8^\circ$ ($c = 0.03$, CCl₄).

IR (CCl₄): 1723 (C=O), 1358, 1192 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 4.69$ ppm (s, 2H), 2.78 (q, CH₃), 2.35 (s, CH₃), 1.12 (t, $J = 7.3$ Hz; CH₃). - MS: $m/e = 207$ (7.3%), 205 (7.2) beide M⁺ - Br; 57 (100, CH₃CH₂CO⁺), 43 (84, CH₃CO⁺).

C₇H₁₀Br₂O₂ (286.0) Ber. C 29.40 H 3.52 Br 55.89 Gef. C 30.3 H 3.20 Br 54.0

(±)-*threo*-3,4-Dibrom-2,5-heptandion [(±)-10c]: Darstellung aus racem. 8c, wie beschrieben. Schmp. $\approx 20^\circ\text{C}$.

Gemisch von (*E*)-3-Bromhept-3-en-2,5-dion (12c) und (*Z*)-4-Bromhept-3-en-2,5-dion (13c): Bei dem Versuch, racem. 10c (85 mg) durch DC an Silicagel mit Äther zu reinigen, wurde aus der einheitlich wandernden Zone ($R_F = 0.62$) ein gelbes Öl isoliert, das nach Kurzwegdestillation (35°C, 0.001 Torr) nahezu farblos war, sich aber nach kurzer Zeit wieder gelb färbte. Ausb. ≈ 40 mg.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.12$ ppm (t, $J = 7.2$ Hz; 7-H), 2.38 (s, 1H), 2.50 (s, 1-H), 2.7 (m, 5 Linien sichtbar; 6-H), 7.36 (s, 3-H und 4-H von 13c und 12c); das Intensitätsverhältnis der Signale der ketonischen Methylgruppen bei $\delta = 2.38$ und 2.50 ppm beträgt 1 : 2.5. Nach Zugabe von Verschiebungsreagens²⁷⁾ (0.2fache molare Menge) erscheinen Signale bei $\delta = 2.43$ ppm (t, $J = 7.2$ Hz; 3.0H), 3.04 (t, $J = 7.2$ Hz; 7.5H), 4.87 (q, 2.0H), 5.60 (q, 5.0H), 6.38 (s, 3.0H), 5.22 (s, 7.5H), 11.02 (s, 1.0H), 10.95 (s, 2.5H). - IR (CCl₄): 3008 (=CH), 2985, 2945, 1700 (C=O), 1590, 1460, 1360, 1205 cm⁻¹. - MS: $m/e = 206$ (1.5%), 204 (1.7), beide für M⁺; 205 (3.2), 203 (3.0), beide für M⁺ - H; 57 (17.4, CH₃CH₂CO⁺), 43 (39.8, CH₃CO⁺).

[435/74]