

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXXIX¹⁾

Die oxidative Umlagerung des 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien-Dimeren

Oana Constantinescu-Simon, Ilie G. Dinulescu, Doina Constantinescu, Petru Filip, Filip Chiraleu und Margarete Avram*

Centrul de Chimie Organică, Splaiul Independenței 202 B,
7000 Bukarest 15, Rumänien

Eingegangen am 24. Juli 1975

Im System Kalium-*tert*-butylat/Dimethylsulfoxid/*tert*-Butylalkohol erleidet das Dimer 3 eine von Gerüstumlagerung begleitete Oxidation durch Luftsauerstoff zum Keton 8. Der Reaktionsmechanismus sowie auch einige chemische Umwandlungen dieses Ketons werden diskutiert.

Investigations in the Cyclobutane Series, XXXIX¹⁾

The Oxidative Rearrangement of the 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadiene Dimer

In the system potassium *tert*-butoxide/dimethylsulfoxide/*tert*-butyl alcohol the dimer 3 is oxidized by air accompanied by a skeleton rearrangement to yield the ketone 8. The mechanism of this reaction as well as some chemical reactions of the ketone 8 are discussed.

Bekanntlich²⁾ bildet sich bei der Umsetzung des 1-Brom-1-*tert*-butylbenzocyclobutens (1) mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol oder Dimethylformamid das unbeständige 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien (2), welches weiter zum 5,10b-Di-*tert*-butyl-6a,10b-dihydrobenzo[*a*]biphenylen („1,4-Di-*tert*-butyldibenzo[*b,g*]bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien“) (3) dimerisiert.

Verwendet man in der obigen Reaktion Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, so entsteht ein Keton C₂₄H₂₈O. Dieses entsteht unter den genannten Bedingungen auch aus dem Dimeren 3. Folglich muß der Kohlenwasserstoff 2 nicht unbedingt Zwischenstufe bei der Bildung des Ketons sein. Letzteres kann demnach als Oxidationsprodukt des Dimeren 3 angesehen werden.

Die Carbonylgruppe des Ketons C₂₄H₂₈O ist zwar nicht mit den üblichen Reagenzien (2,4-Dinitrophenylhydrazin, Semicarbazid usw.) nachweisbar, das kann jedoch einer räumlichen Behinderung des Reaktionszentrums zugeschrieben werden. Die IR-Frequenz der Carbonylgruppe (1714 cm⁻¹) entspricht einem Benzocyclanon mit Fünf- oder Sechsring³⁾.

¹⁾ XXXVIII. Mittel.: N. Stefan, I. G. Dinulescu und M. Avram, Rev. Roum. Chim., im Druck.

²⁾ M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Lett. 1969, 5215; E. Müller, H. Fettel und M. Sauerbier, Synthesis 1970, 82.

³⁾ M. Avram und C. D. Mateescu, Infrared Spectroscopy, S. 365, Wiley-Interscience, New York 1972.

Das NMR-Spektrum deutet auf die Anwesenheit von zwei *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.08$ und 1.20 ppm), zwei gesättigten und gekoppelten Protonen (2.87 und 3.39 ppm; $J_{AB} = 7$ Hz) und acht aromatischen Protonen (7.0 – 8.0 ppm) hin. Im UV-Spektrum (s. Abb. 1) sind die Absorptionsmaxima einer 3-Phenyl-1-indanon-Struktur⁴⁾ zu erkennen.

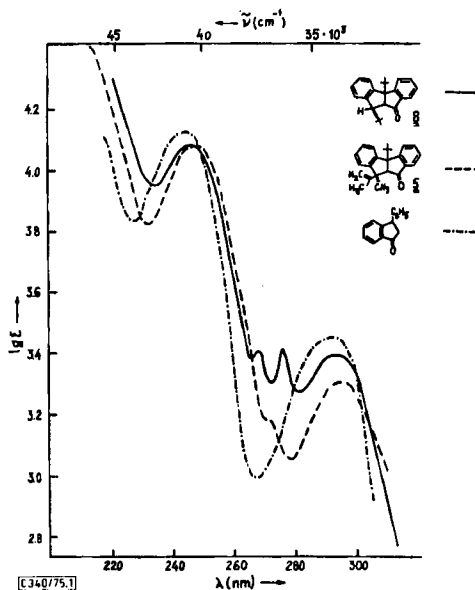


Abb. 1. UV-Spektrum (Äthanol) von 5, 8 und 3-Phenyl-1-indanon

Die Auswertung der Spektren ergibt, daß bei der Umsetzung des Dimeren 3 mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts stattfindet. Von den in Betracht kommenden Konstitutionen 4 und 8 steht 8 am besten im Einklang mit den genannten spektroskopischen Daten der Verbindung $C_{24}H_{28}O$.

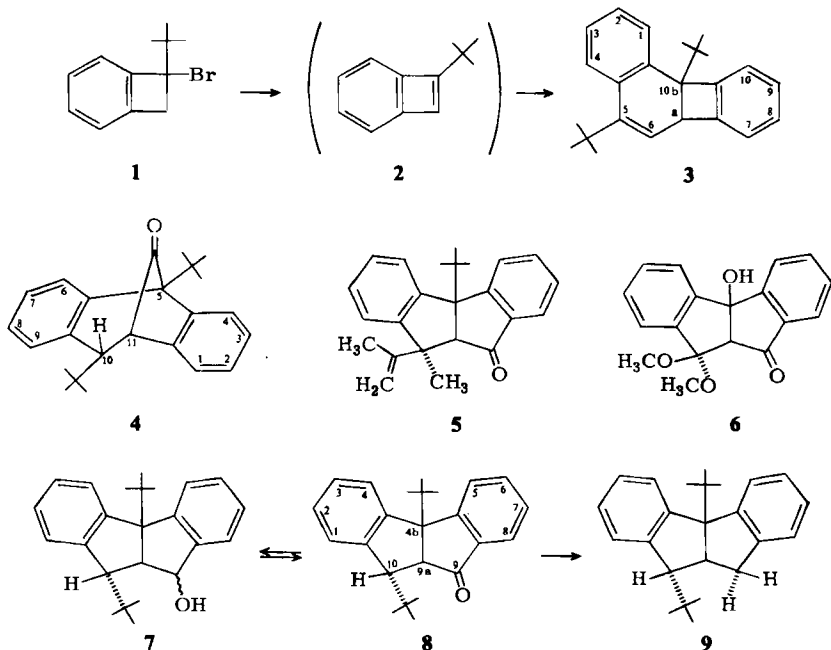
Zugunsten der Formel 8 spricht auch der Vergleich der IR- und UV-Spektren (Abb. 1) des Ketons mit denen der Verbindungen 5^{5a)} und 6⁴⁾ sowie auch mit denen anderer ähnlicher Systeme⁶⁾.

Auch die NMR-Spektren der Ketone 8 und 5 weisen Ähnlichkeiten auf, besonders, was die chemische Verschiebung des 9a-Protons ($\delta = 3.39$ bzw. 3.42 ppm) und das Verhalten bei Zusatz von Verschiebungsreagenzien ($Eu(DPM)_3$) anbelangt. Die Signale der zur CO-Gruppe *ortho*-ständigen aromatischen Protonen sind in den entsprechenden Komplexen am stärksten nach tieferem Feld verschoben und erscheinen als Dubletts mit gleicher Kopplungskonstante ($J = 7.5$ Hz) bei $\delta = 10.10$ (Molverhältnis $Eu(DPM)_3/8 = 0.77$) bzw. 9.33 ppm (Molverhältnis $Eu(DPM)_3/5 = 0.85$).

⁴⁾ M. P. Cava und K. W. Ratts, J. Org. Chem. 27, 752 (1962).

⁵⁾ ^{5a)} O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, D. Constantinescu und M. Avram, Chem. Ber. 109, 1294 (1976), nachstehend. — ^{5b)} O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und M. Avram, Chem. Ber. 109, 1301 (1976).

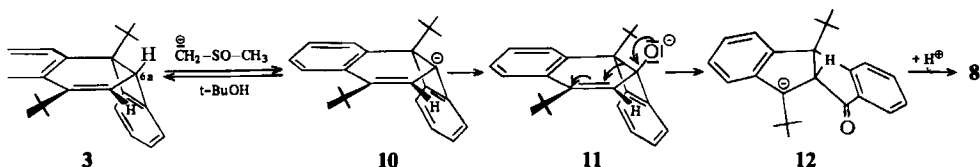
⁶⁾ H. E. Zimmerman und M. C. Viriot-Villaume, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1274 (1973); S. S. Hixon und D. W. Garrett, ebenda 93, 5294 (1971).



Zur Stereochemie der 10-*tert*-Butylgruppe sei gesagt, daß die Kopplungskonstante $J_{9a,10}$ einem Torsionswinkel von etwa 0° entspricht. Das deutet auf eine *endo*-Orientierung dieser Gruppe hin. Für die 4b-ständige *tert*-Butylgruppe besteht somit nur noch die Möglichkeit einer *exo*-Orientierung. Die dadurch entstandene räumliche Hinderung für die CO-Gruppe erklärt deren Reaktionsträgheit gegenüber den üblichen Reagenzien.

Die Carbonylgruppe in 8 läßt sich dennoch mit Lithiumalanat reduzieren, wobei ein Gemisch der *exo*- und *endo*-Alkohole 7 entsteht. Die Oxidation dieses Gemisches mittels $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ liefert das Keton 8 zurück. Dessen Reduktion mit AlH_3 ergibt den Grundkohlenwasserstoff dieses Systems, 9.

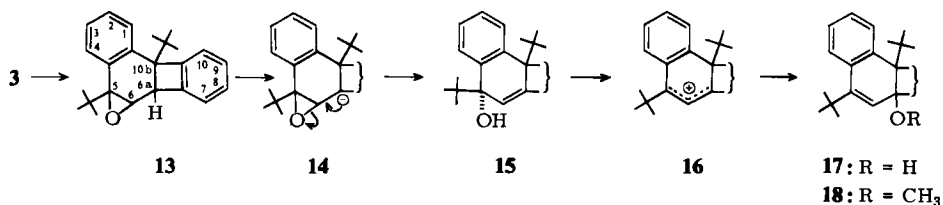
Für die Bildung des Ketons 8 aus dem Dimeren 3 wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: das Dimethylsulfoxid-Anion entzieht das benzylständige 6a-Wasserstoffatom aus 3 unter Bildung des Anions 10. Dieses liefert durch Reaktion mit dem im System $t\text{-BuO}^\ominus/\text{DMSO}/t\text{-BuOH}$ anwesenden Sauerstoff das Anion 11. Die Umlagerung des Bicyclo[4.2.0]octadien-Systems in das Bicyclo[3.3.0]octadien-Gerüst ist durch die Bildung der Carbonylgruppe begünstigt und führt zum Anion 12, das durch Protonanlagerung das Keton 8 bildet.



Die oxidativen Eigenschaften des Systems Kalium-*tert*-butylat/Dimethylsulfoxid/*tert*-Butylalkohol sind bekannt⁷⁾, die Einzelstufen wurden aber noch nicht genau untersucht.

In unserem Falle stellten wir fest, daß die oxidative Umlagerung des Dimeren **3** weder in Abwesenheit des Luftsauerstoffs noch in Abwesenheit des Kalium-*tert*-butylats stattfindet. Arbeitet man unter Luftausschluß (z. B. in Stickstoff) oder mit *in situ* (aus Dimethylsulfoxid und Natriumhydrid) hergestelltem $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$, so bleibt das Dimere **3** unverändert.

Ein Beweis für das Auftreten des Anions **11** und dessen Umlagerung in **12** bzw. in **8** wurde durch unabhängige Synthese des Alkohols **17** (entsprechend der Zwischenstufe **11**) gebracht. Dieser liefert mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid das Keton **8**. Ähnliche durch Vierringöffnung begleitete Umwandlungen von Benzocyclobutenol-Anionen in Ketone wurden schon früher beobachtet^{8,9)}.



Setzt man die *endo*-Epoxyverbindung **13**^{5b)} mit *t*-BuOK in DMSO, d. h. unter den Bildungsbedingungen des Ketons **8**, um, so entsteht der Alkohol **15**. Dessen NMR-Spektrum weist zwei Singulets (bei $\delta = 0.98$ und 1.20 ppm) für die zwei *tert*-Butylgruppen, ein Singulett für 6-H (5.64 ppm), das 5-OH-Signal (1.65 ppm) und ein Multiplett für die aromatischen Protonen auf. Im IR-Spektrum erscheint die νOH -Frequenz bei 3593 cm^{-1} . Das UV-Spektrum (in Cyclohexan, Abb. 2) zeigt zwei Absorptionsmaxima bei λ_{max} ($\lg \epsilon$) 250.6 nm (3.984) und 289.7 (3.724) und ist mit dem des 1-Methylen-2-phenylbenzocyclobutens¹⁰⁾ vergleichbar.

Obwohl isolierbar, ist **15** nicht besonders stabil. Die tertiäre, allyl- und benzylständige OH-Gruppe ist sogar in Gegenwart von Säuren in Spuren (z. B. in leicht angesäuertem Chloroform) ionisierbar. Das entstandene konjugierte Carbonium-Ion **16** lagert das Nucleophil an C-6a zum Alkohol **17** an. Die ebenfalls allyl- und benzylständige OH-Gruppe von **17** liefert beim Umkristallisieren aus Methanol das Methoxyderivat **18**.

Die NMR-Signale des Alkohols **17** sind im Vergleich zu **15** nach tieferer Feldstärke verschoben. Die νOH -Frequenz tritt im IR bei 3610 cm^{-1} auf. Das UV-Spektrum (s. Abb. 2) ist in guter Übereinstimmung mit dem des Dimeren **3**.

Die Umsetzung des Alkohols **17** mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO führt nach einigen Minuten quantitativ zu **8**.

⁷⁾ G. A. Russel, E. Janzen, H. Becker und F. J. Smentowsky, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2652 (1962).

⁸⁾ M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, O. Constantinescu-Simon, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. **15**, 1097 (1970).

⁹⁾ L. Horner, P. V. Subramaniam und K. Eiben, Liebigs Ann. Chem. **714**, 91 (1968).

¹⁰⁾ A. T. Blomquist und C. G. Bottomley, Liebigs Ann. Chem. **653**, 67 (1962).

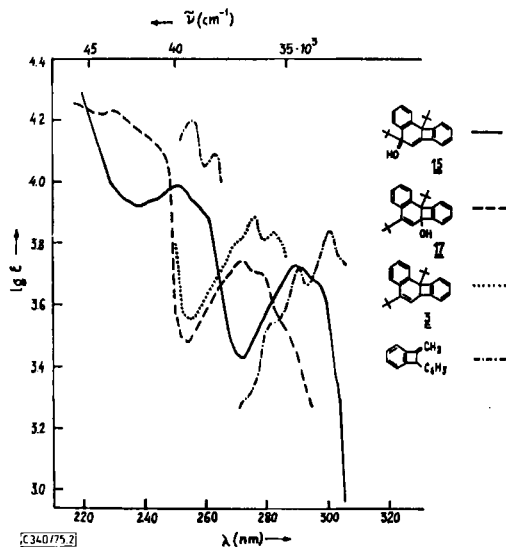


Abb. 2. UV-Spektren von 3, 15, 17 und 1-Methylen-2-phenylbenzocyclobuten¹⁰⁾

Diese Reaktion stellt eine überzeugende Stütze für den vorgeschlagenen Umwandlungsmechanismus des Dimeren 3 in das Keton 8 dar, denn sowohl bei der Reaktion des Alkohols 17 als auch bei der Oxidation des Dimeren 3 muß das Anion 11 als Zwischenstufe angenommen werden.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein *E. Sliam* und Frau *V. Daniel* ausgeführt. – IR-Spektren: UR-20 Zeiss-Jena Spektrophotometer. – NMR-Spektren: Varian A-60 A (TMS innerer Standard). – UV-Spektren: VSU-Zeiss-Jena Spektrophotometer.

4b,10-Di-tert-butyl-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden-9-on (8)

a) 2.2 g (9.2 mmol) 1²⁾ wurden mit einer Lösung von 4.0 g (35.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 80 ml Dimethylsulfoxid 8 h bei 50°C gerührt. Nach Wasserzugabe und Ausziehen mit Äther wurde die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Der rote ölige Rückstand (1.5 g) lieferte nach Chromatographie an Al₂O₃ (Laufmittel Äther) 0.80 g (52%) 8; Schmp. 127°C (aus Isopropylalkohol).

b) 2.5 g (7.9 mmol) 3, 3.15 g (28 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 65 ml Dimethylsulfoxid wurden 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der obigen Aufarbeitung wurde der kristalline Rückstand (3 g) aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (64%) 8, Schmp. 127°C. Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat ohne Depression, übereinstimmende IR-, UV- und NMR-Spektren.

NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.08 (s, 9H, 4b-tBu), 1.20 (s, 9H, 10-tBu), 2.87 (d, 1H, 10-H, *J* = 7.0 Hz), 3.39 (d, 1H, 9a-H, *J* = 7.0 Hz), 7.0–8.0 (m, 8H, arom.). – NMR mit Eu(DPM)₃ (CCl₄, δ, ppm; Molverhältnis Eu(DPM)₃/8 = 0.8): 3.58 (s, 9H, 4b-tBu), 4.95 (s, 9H, 10-tBu), 7.25–9.60 (m, 7H, arom.), 10.10 (d, 1H, arom., *ortho* zur CO-Gruppe, *J* = 7.5 Hz), 10.88 (s, 1H, 10-H), 14.62

(s, 1H, 9a-H). — IR (CCl₄, cm⁻¹): νCO 1714. — UV (Äthanol): λ_{max} 247 nm (lg ε 4.076), 268 (3.404), 276 (3.411), 295 (3.396).

C₂₄H₂₈O (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.37 H 8.50

c) 0.10 g (0.3 mmol) **17**, 0.12 g (1.07 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 3 ml Dimethylsulfoxid wurden 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Äther wurde die organische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 0.08 g (80%), identisch (Schmp., NMR, IR) mit der oben beschriebenen Verbindung.

Umsetzung von 3 mit t-BuOK/DMSO/t-BuOH in Inertgasatmosphäre: 6.5 ml DMSO wurden dreimal (durch Gefrieren und Schmelzen) mit sauerstofffreiem Stickstoff entgast. Unter starkem N₂-Strom wurden 0.5 g (4.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat zugegeben und das Gemisch noch fünfmal wie oben entgast. Ebenfalls unter starkem N₂-Strom wurden 0.25 g (0.79 mmol) **3** zugegeben. Nach weiteren 10 min Inertgas-Einleitung wurde der Reaktionskolben verschlossen und 36 h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man quantitativ die Ausgangsverbindung zurück.

Umsetzung von 3 mit CH₃SOCH₂[⊖]: Aus 15 ml DMSO und 0.25 g NaH (80proz., 8.3 mmol) wurde unter Argon-Atmosphäre in der üblichen Weise¹¹⁾ Methylsulfinylmethyl-natrium hergestellt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurden 0.25 g (0.79 mmol) **3** zugegeben, wobei die Lösung eine starke Blaufärbung annahm. Nach 30 min wurde mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und die organische Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhielt **3** quantitativ zurück.

*4b,10-Di-*tert*-butyl-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-*a*]inden-9-ol (7)*: 0.50 g (1.5 mmol) **8** in 20 ml THF wurden zu einer Lösung von 0.50 g (13.1 mmol) LiAlH₄ in 30 ml THF getropft. Nach 8 h Sieden und üblicher Aufarbeitung wurde der ölige Rückstand mit Petroläther angerieben. Ausb. 0.40 g (80%), Schmp. 130°C (aus Methanol).

NMR (CCl₄, δ, ppm): 1.10 (s, tBu), 1.20 (s, tBu), 1.76 (s, OH), 2.60–3.25 (m, 10- und 9a-H), 4.87 und 5.35 (s, 9-*endo*- und *exo*-H), 6.87–7.85 (m, arom.); Isomerenverhältnis 1:1.6. — IR (CCl₄, cm⁻¹): νOH 3610, 3650. — UV (Äthanol): λ_{max} 267 nm (lg ε 3.181), 274 (3.118).

C₂₄H₃₀O (334.5) Ber. C 86.18 H 9.04 Gef. C 85.94 H 9.23

Die Oxidation von 0.20 g (0.62 mmol) **7** in 10 ml Methylenchlorid mit 0.60 g (6 mmol) CrO₃ in 0.90 ml Pyridin lieferte 0.16 g (80.5%) **8**, Schmp. 127°C, übereinstimmende Spektren (IR, NMR, UV).

*4b,10-Di-*tert*-butyl-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-*a*]inden (9)*: Zu einer Suspension von 1.12 g (10.5 mmol) wasserfreiem AlCl₃ in 10 ml absol. Äther wurden unter Kühlung und Rühren 0.20 g (5.25 mmol) LiAlH₄ und dann in 30 min 1.0 g (3 mmol) **8** in 20 ml absol. Äther gegeben. Nach 20 min Sieden, Abkühlen und Zusatz von 10 ml Essigsäure-äthylester wurde das Gemisch in 14 ml 20proz. Schwefelsäure gegossen und mit Äther versetzt. Die äther. Lösung wurde mehrmals mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.70 g (73%), Schmp. 116°C (aus Methanol).

NMR (CCl₄, δ, ppm): 1.07 (s, 9H, 4b-tBu), 1.16 (s, 9H, 10-tBu), 2.50–3.67 (m, 4H, 9-, 9a-, 10-H), 7.0–8.0 (m, 8H, arom.).

C₂₄H₃₀ (318.5) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.52 H 9.66

*5,10b-Di-*tert*-butyl-5,10b-dihydrobenzo[*a*]biphenylen-5-endo-ol (15)*: Ein Gemisch aus 1.0 g (3 mmol) Epoxid **13**^{5b)}, 1.5 g (13.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 35 ml Dimethylsulfoxid wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser, Ausziehen mit Äther und mehrmaligem

¹¹⁾ E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 866 (1962); **87**, 1345 (1965).

Waschen mit Wasser wurde die äther. Lösung getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.90 g (90%), Schmp. 142°C (aus Petroläther).

NMR (CCl_4 , δ , ppm): 0.98 (s, 9H, 10b-tBu), 1.20 (s, 9H, 5-tBu), 1.65 (s, 1H, OH), 5.64 (s, 1H, 6-H), 6.87–7.90 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4 , cm^{-1}): ν_{OH} 3593. – UV (Cyclohexan): λ_{max} 250.6 nm ($\lg \epsilon$ 3.984), 289.7 (3.724).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}$ (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.30 H 8.71

5,10b-Di-tert-butyl-6a,10b-dihydrobenzo[a]biphenylen-6a-ol (17): 0.10 g (0.3 mmol) 15 wurden mit 3 ml CDCl_3 , das Spuren Chlorwasserstoff enthielt, 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man quantitativ 17, Schmp. 92°C.

NMR (CCl_4 , δ , ppm): 1.15 (s, 9H, 10b-tBu), 1.44 (s, 9H, 5-tBu), 1.98 (s, 1H, OH), 6.00 (s, 1H, 6-H), 6.87–7.22 (m, 8H arom.). – IR (CCl_4 , cm^{-1}): ν_{OH} 3610. – UV (Cyclohexan): λ_{max} 230.5 nm ($\lg \epsilon$ 4.230), 244 sh (4.013), 272 (3.739), 278.5 (3.702).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}$ (332.5) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 86.37 H 8.57

6a-Methoxy-5,10b-di-tert-butyl-6a,10b-dihydrobenzo[a]biphenylen (18): 0.50 g (1.5 mmol) 17 in 10 ml Methanol wurden 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol Ausb. 0.45 g (85%), Schmp. 103°C.

NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.16 (s, 9H, 10b-tBu), 1.43 (s, 9H, 5-tBu), 3.46 (s, 3H, OCH_3), 6.17 (s, 1H, 6-H), 7.0–8.0 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4 , cm^{-1}): $\nu_{\text{C-O}}$ 1092.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}$ (346.5) Ber. C 86.66 H 8.72 Gef. C 86.40 H 8.68

[340/75]