

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XL¹⁾

Umsetzung des 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien-Dimeren mit Brom und Umlagerung des erhaltenen Monobromids

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

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

Eingegangen am 24. Juli 1975

Die Umsetzung des Dimeren **2** mit Brom schließt eine Neopentyl-Umlagerung der 5-ständigen *tert*-Butylgruppe ein, wobei das Monobromderivat **6** entsteht. Dessen Behandlung mit HBr führt unter Wiederherstellung der *tert*-Butylgruppe zurück zu **2**. Das chemische Verhalten des Monobromids **6** und die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Investigations in the Cyclobutane Series, XL¹⁾

Reaction of the Dimer of 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadiene with Bromine and the Rearrangement of the Resulting Monobromo Derivative

The reaction of the dimer **2** with bromine is accompanied by a neopentyl rearrangement of the 5-*tert*-butyl group, yielding **6**. In the presence of HBr **6** turns back to **2**, this reaction involving a retroneopentyl rearrangement. Some reactions of **6** are described. Mechanistic aspects are discussed.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß der Angriff von Elektrophilen an das Dimere **1** des Benzocyclobutadiens von der *exo*-Seite der Doppelbindung her erfolgt. Es erschien interessant, vergleichend das Verhalten des mit raumerfüllenden Gruppen substituierten Dimeren **2**³⁾ zu untersuchen.

Im folgenden zeigen wir die Ergebnisse der Bromanlagerung an **2** sowie auch die Umlagerungen des erhaltenen Produkts in Gegenwart von Bromwasserstoff und Silberacetat.

Bromaddition an **2**

Die Umsetzung von **2** mit *N*-Bromsuccinimid in Dioxan/Wasser oder mit 1 mol Brom in Methylenchlorid ergibt als einziges Reaktionsprodukt das Monobromid **6**. Dessen Behandlung mit Brom (in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß) liefert das Dibromid **7**, das sich nicht mehr weiter bromieren läßt.

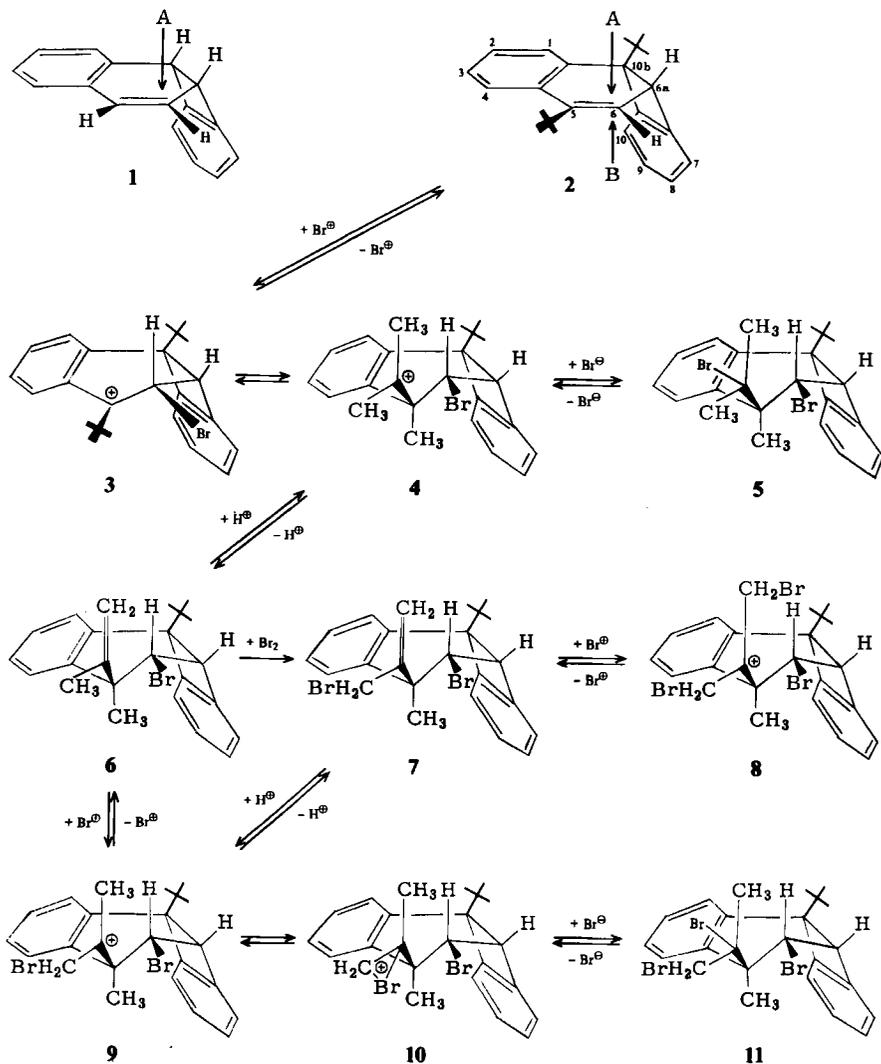
Wie aus den NMR-Spektren hervorgeht, findet bei der Bildung von **6** eine Umlagerung der 5-ständigen *tert*-Butylgruppe statt.

¹⁾ XXXIX. Mitteil.: O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, D. Constantinescu, P. Filip, F. Chiraleu und M. Avram, Chem. Ber. 109, 1287 (1976), vorstehend.

²⁾ N. Stefan, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und M. Avram, Rev. Roum. Chim. 20, 1473 (1975).

³⁾ ^{3a)} D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, M. Avram und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Lett. 1969, 5215. — ^{3b)} E. Müller, H. Fettel und M. Sauerbier, Synthesis 1970, 82.

Unter Berücksichtigung der Literaturdaten betreffend den klassischen Charakter der asymmetrischen Bromonium-Ionen bei Phenylalkenen⁴⁾ ist in unserem Fall das Auftreten des Benzyl-Kations 3 als primäre Zwischenstufe des Bromangriffs an 2 vorzusetzen. Wegen sterischer Behinderung ist eine Anlagerung des Nucleophils (Br^- oder protische nucleophile Lösungsmittel) an 3 (in unserem Schema als klassisches Ion formuliert) nicht möglich. Als einzige Stabilisierungsmöglichkeit bleibt die Umlagerung der 5-*tert*-Butylgruppe übrig, wobei unter intramolekularer Methylwanderung das Kation 4 entsteht. Durch Protonabspaltung führt letzteres zum Endprodukt 6.



4) 4a) F. Badea, *Mecanisme de reactie in chimia organică*, S. 514, 519–520, ed. II, Editura Stiintifică, Bucuresti 1973. — 4b) J. H. Pincock und K. Yates, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5643 (1968). — 4c) K. Yates und R. S. McDonald, *J. Org. Chem.* **38**, 2465 (1973).

Die Verschiebung des Gleichgewichts $3 \rightleftharpoons 4$ nach rechts, d. h. der Übergang des durch Konjugation stabilisierten Benzyl-Kations **3** in das tertiäre Ion **4**, dürfte damit zu begründen sein, daß unter den genannten Reaktionsbedingungen die Proton-Eliminierung aus **4** leichter als die Nucleophil-Anlagerung (an **3** oder **4**) stattfindet. Das erklärt auch die Abwesenheit des Dibromids **5** als Reaktionsprodukt.

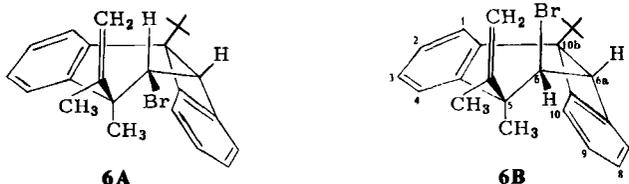
Für die Bildung von **7** aus **6** nehmen wir als Zwischenstufe das klassische Ion **9** im Gleichgewicht mit dem Bromonium-Ion **10** (dessen Auftreten in Methylenechloridlösung sehr wahrscheinlich ist) an.

Bromwasserstoffanlagerung an **6**

Wie bereits gesagt, wird das Ion **4** als Zwischenstufe bei der Bromaddition an **2** angenommen. Da in diesem Ion die Protonabspaltung begünstigt ist, sollte in konzentriertem HBr-Medium das Dibromid **5** zugänglich sein. Bei der Umsetzung von **6** mit HBr in Methylenechlorid wurde jedoch das Dimere **2**, neben geringen Mengen des Ausgangsmaterials, isoliert. Die *tert*-Butylgruppe wurde also wieder aufgebaut, d. h. es findet eine Umlagerung retraceopentylischer Art statt, welche sich durch die Umkehrbarkeit der Anlagerungsreaktion erklären läßt. Die Tatsache, daß die Umsetzung des Bromids **6** in den Kohlenwasserstoff **2** unvollständig ist, könnte durch die Bildung des molekularen Broms im Reaktionsmedium, das sich gleich wieder an **2** anlagert, erklärt werden. Die Entfernung dieses Broms aus dem Reaktionsmedium ermöglichte tatsächlich eine fast quantitative Umwandlung von **6** in **2** (siehe Exp. Teil).

Stereochemie der Bromaddition an **2**

Das im NMR-Spektrum des Bromderivats **6** zu höheren Feldstärken ($\delta = 1.03$ ppm) verschobene Signal entspricht einer sich im Abschirmungskegel des benachbarten aromatischen Rings befindenden CH_3 -Gruppe. Damit bleiben von den vier theoretisch möglichen Diastereoisomeren (jedes mit zwei Konformeren) des Monobromids **6** nur die Strukturen **6A** und **6B**, welche in Übereinstimmung mit den Spektren sind, übrig.



Zwischen diesen beiden Strukturen (durch *endo*- bzw. *exo*-Angriff entstanden) konnte mittels der Kopplungskonstante $J_{6,6a} = 6.0$ Hz nicht eindeutig entschieden werden, da, wie aus Dreiding-Modellen hervorgeht, das *6a*-ständige Proton sich in der Halbiebungsebene der *6*-CHBr-Valenz befindet. (Bemerkenswert ist, daß einem Winkel von 60° eine Kopplungskonstante von $J = 1.7$ Hz entsprechen sollte; der experimentell gefundene Wert, $J = 6.0$ Hz, der auch in anderen Fällen¹⁾ beobachtet wurde, scheint jedoch für dieses System charakteristisch zu sein und ist wahrscheinlich auf die Substituenten⁵⁾ zurückzuführen.)

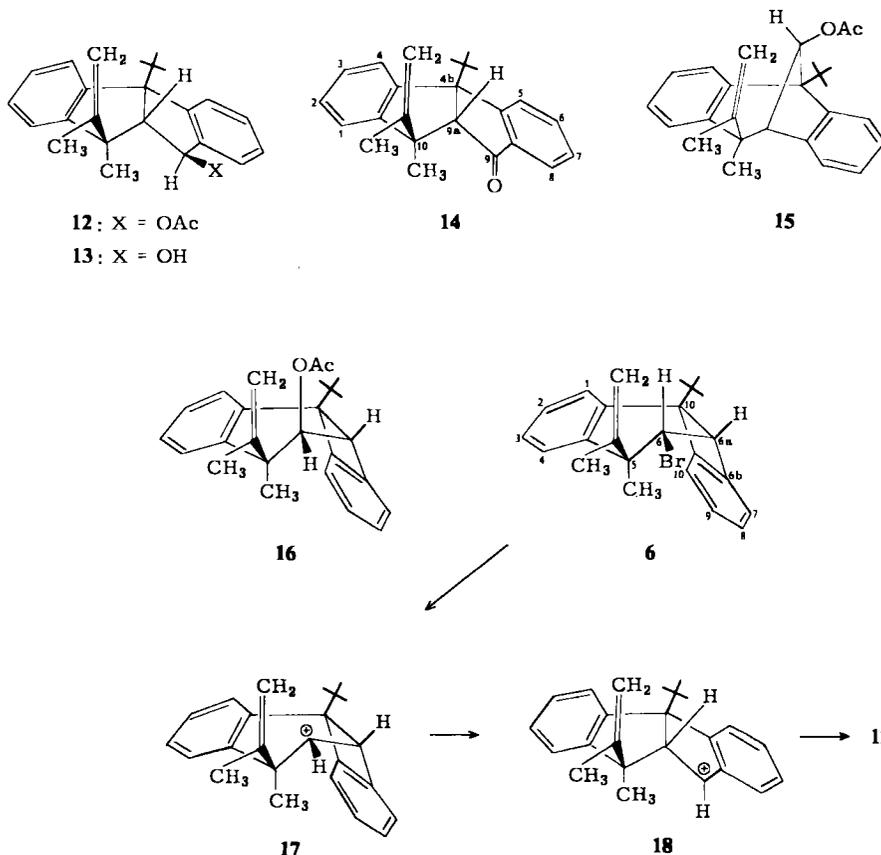
⁵⁾ H. Booth, Tetrahedron Lett. 1965, 411.

Der Angriff des Broms (wie auch der anderer Elektrophiler) sollte von der *endo*-Seite der Doppelbindung her stattfinden, da die 10b-*tert*-Butylgruppe die *exo*-Seite abschirmt. Es ist ebenfalls anzunehmen, daß die Wanderung der Methylgruppe im entstandenen Ion **3** zu einem sterisch aufgelockerten Reaktionsprodukt führen sollte. Dies entspräche einer äquatorialen Orientierung der beiden räumlich anspruchsvollen Substituenten (Brom und Isopropenylgruppe).

Sowohl obige Überlegungen als auch das chemische Verhalten des Monobromids **6** in ionisierenden Medien veranlaßten uns, ihm die Konstitution **6A** zuzuschreiben, d. h. einen *endo*-Angriff des Broms an **2** anzunehmen.

Umlagerung des Monobromids **6** in Gegenwart von Silberacetat

Beim Erwärmen von **6** mit Silberacetat in Essigsäure wurde ein Acetoxyderivat **12** isoliert, welches mit LiAlH_4 den Alkohol **13** lieferte. Dessen Oxidation mit $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ führt zum Keton **14**. Die Struktur der Verbindungen **12**–**14** folgt aus den NMR-, IR- und UV-Spektren.



Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Brückenkopf-Protonen in **12** und **13** ($\delta = 3.10$ bzw. 3.03 ppm) gegenüber **6** und **7** ($\delta = 4.54$ bzw. 4.61 ppm) sowie auch in anderen Verbindungen mit Benzo[*a*]biphenylen-(Dibenzo[*b,g*]bicyclo[4.2.0]octadien)-System⁶⁾ im NMR-Spektrum deuten darauf hin, daß im Laufe der Ionisierungsreaktion eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts stattgefunden hat. Demnach ist **16** als Reaktionsprodukt ausgeschlossen.

Die entstandenen Verbindungen könnten die Struktur eines Dibenzobicyclo[3.3.0]- (infolge der Wanderung der C-6a/C-10b-Bindung in **6**) oder eines Dibenzobicyclo[3.2.1]-octadien-Systems (durch C-6a/C-6b-Wanderung) besitzen.

Obwohl die Struktur **15** mit Bicyclo[3.2.1]octadien-Gerüst in Einklang mit dem NMR-Spektrum des Ketons **14** gebracht werden kann, konnte sie aufgrund der IR-Daten nicht zutreffen. Das Keton **14** weist die ν_{CO} -Frequenz bei 1710 cm^{-1} auf und entspricht somit einer an einem Fünfring stehenden, mit einem Benzolkern konjugierten Carbonylgruppe⁷⁾. Das UV-Spektrum (in Äthanol) zeigt Absorptionsmaxima bei λ_{max} 249 nm ($\lg \epsilon$ 4.079), 272 nm ($\lg \epsilon$ 3.187) und 296 nm ($\lg \epsilon$ 3.309).

Die Auswertung aller spektroskopischen Daten der Verbindungen **12**–**14** ergibt eine gute Übereinstimmung mit Strukturen, die ein Dibenzobicyclo[3.3.0]octadien-Gerüst enthalten^{1, 6)}. Die Umlagerung des Bromids **6** in das Acetoxyderivat **12** dürfte über **17**, **18** verlaufen.

Die *exo*-Orientierung wurde der Acetoxygruppe auf Grund der Kopplungskonstante ($J_{9,9a} = 1.5$ Hz) der Protonen 9a-H (d, $\delta = 3.10$ ppm) und 9-H (verbreitertes Singulett, $\delta = 6.60$ ppm) zugeschrieben. (Bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz des Protons von $\delta = 6.60$ ppm tritt das Signal von 9a-H als Singulett auf.) Der Wert der Kopplungskonstante läßt auf eine *trans*-Orientierung dieser Protonen schließen, da nach Dreiding-Modellen in diesem Fall der Torsionswinkel 120° beträgt. Einer *cis*-Orientierung entspräche ein Torsionswinkel von 0° und demnach einer Kopplungskonstante $J_{9,9a} = 9.0$ – 10.0 Hz.

Die Beteiligung der C-6a/C-10b-Bindung bei der oben beschriebenen Umlagerung könnte durch die *endo*-äquatoriale Orientierung begünstigt sein. Nach Dreiding-Modellen befindet sich die C-6a/C-10b-Bindung in **6** in derselben Ebene wie die C-6/Br-Bindung.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch die Anwesenheit der 10b-*tert*-Butylgruppe für den Lauf der Umlagerung verantwortlich sein könnte.

„Erwähnenswert ist die Tatsache, daß das *exo*-axiale 6-Bromderivat des Dimeren **1** sich unter denselben Bedingungen in Verbindungen mit Dibenzobicyclo[3.2.1]octa-2,7-dien-Gerüst⁸⁾ umlagert.

⁶⁾ O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und M. Avram, Chem. Ber. **109**, 1301 (1976), nachstehend.

⁷⁾ M. Avram und G. D. Mateescu, Infrared Spectroscopy, S. 365, Wiley-Interscience, New York 1972.

⁸⁾ N. Stefan, I. G. Dinulescu und M. Avram, Rev. Roum. Chim., im Druck.

Experimenteller Teil

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

6-endo-Brom-10b-tert-butyl-5-exo-isopropenyl-5-endo-methyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen (6)

a) 1.0 g (3.16 mmol) **2** in 25 ml Dioxan und 4 ml Wasser wurde mit 0.562 g (3.16 mmol) *N*-Bromsuccinimid 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylenechlorid wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Ausb. 1.1 g (88%) **6**, Schmp. 119°C (aus Methanol).

NMR (CCl₄, δ, ppm): 1.03 (s, 3H, 5-CH₃), 1.15 (s, 9H, 10b-tBu), 1.73 (s, 3H, CH₃), 4.54 (d, 1H, 6a-H, *J*_{6,6a} = 6.0 Hz), 5.03 (d, 1H, 6-H), 5.13 und 5.23 (dd, 2H, =CH₂, *J*_{AB} = 1.25 Hz), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.).

C₂₄H₂₇Br (395.4) Ber. C 72.91 H 6.88 Br 20.21 Gef. C 72.64 H 7.08 Br 20.40

b) Zur Lösung von 0.1355 g (0.428 mmol) **2** in 3 ml Methylenechlorid wurden 0.0686 g (0.428 mmol) Brom in 5 ml Methylenechlorid getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (89%) **6**, Schmp. 119°C. Die Spektren (IR, NMR) stimmten mit denen der unter a) beschriebenen Verbindung überein.

6-endo-Brom-5-exo-[1-(brommethyl)vinyl]-10b-tert-butyl-5-endo-methyl-5,6,6a,10b-tetrahydrobenzo[a]biphenylen (7)

a) Zur Lösung von 0.20 g (0.63 mmol) **2** in 5 ml Methylenechlorid wurde im Laufe von 1 h die Lösung von 0.314 g (2 mmol) Brom in 10 ml Methylenechlorid getropft. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibende Rückstand besteht aus 0.20 g (67%) farblosen Kristallen, Schmp. 147–148°C (aus Cyclohexan).

NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.17 (s, 3H, 5-CH₃), 1.20 (s, 9H, 10b-tBu), 4.02 (q, 2H, CH₂Br), 4.61 (d, 1H, 6a-H, *J*_{6,6a} = 6.5 Hz), 5.30 (d, 1H, 6-H), 5.62 und 5.90 (2s, 2H, =CH₂), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.).

C₂₄H₂₆Br₂ (474.3) Ber. C 60.78 H 5.52 Br 33.70 Gef. C 60.77 H 5.68 Br 33.98

b) 0.20 g (0.506 mmol) **6** in 5 ml Methylenechlorid wurden mit 0.157 g (0.98 mmol) Brom in 5 ml Methylenechlorid umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der kristalline Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.216 g (90%) **7**, farblose Kristalle, Schmp. 147 bis 148°C. Die Spektren (IR, NMR) stimmten mit denen der unter a) beschriebenen Verbindung überein.

Umsetzung von 6 mit HBr: In eine Lösung von 0.25 g (0.63 mmol) **6** in 10 ml Methylenechlorid wurde trockenes HBr bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemp., Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylenechlorid wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand (0.20 g) enthielt 67% **2** und 33% **6** (NMR-spektroskopisch ermittelt). Drei aufeinanderfolgende Behandlungen mit HBr (je 2 h) führten nach der Aufarbeitung ausschließlich zu **2**, welches nach der Chromatographie an Al₂O₃ (mit Petroläther) mit 80% Ausb. rein isoliert wurde.

9-exo-Acetoxy-4b-tert-butyl-10-exo-isopropenyl-10-endo-methyl-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden (12): 1.05 g (2.7 mmol) **6**, 1.4 g (8.4 mmol) Silberacetat und 70 ml Essigsäure wurden 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Methylenechlorid wurde das Silberbromid abgesaugt und die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand (0.85 g) aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.51 g (51%), Schmp. 116–117°C.

NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.06 (s, 9H, tBu), 1.28 (s, 3H, 10- CH_3), 1.94 (s, 3H, CH_3), 2.08 (s, 3H, CH_3CO), 3.10 (d, 1H, 9a-H, $J_{9,9a} = 1.5$ Hz), 4.67 und 4.87 (breite s, 2H, $=\text{CH}_2$, $J_{AB} = 2.0$ Hz), 6.60 (breites s, 1H, 9-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4 , cm^{-1}): ν_{CO} 1745.

$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_2$ (374.5) Ber. C 83.38 H 8.07 Gef. C 83.12 H 8.28

4b-tert-Butyl-10-exo-isopropenyl-10-endo-methyl-4b,9,9a,10-tetrahydroindeno[1,2-a]inden-9-on (14): Zur Suspension von 0.20 g (5.3 mmol) LiAlH_4 in 20 ml absol. Äther wurde langsam die Lösung von 0.20 g (0.53 mmol) 12 in 10 ml absol. Äther getropft. Nach 5 h Sieden und üblichem Aufarbeiten erhielt man 0.15 g (85%) rohen Alkohol 13 als ein farbloses visköses Öl.

NMR (CCl_4 , δ , ppm): 1.03 (s, 9H, tBu), 1.20 (s, 4H, 10- CH_3 und OH), 2.05 (s, 3H, CH_3), 3.03 (d, 1H, 9a-H, $J_{9,9a} = 1.5$ Hz), 4.68 und 4.84 (breite s, 2H, $=\text{CH}_2$, $J_{AB} = 1.0$ Hz), 5.28 (breites s, 1H, 9-H), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4 , cm^{-1}): ν_{OH} 3618.

Die Oxidation von 0.15 g (0.45 mmol) 13 in 3 ml Pyridin mit dem Komplex $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ (aus 0.15 g, 1.5 mmol, CrO_3 und 2 ml Pyridin dargestellt) lieferte nach 24 h Rührzeit bei Raumtemp., üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an Al_2O_3 0.12 g (80%) 14, Schmp. 120°C (aus Methanol).

NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.01 (s, 9H, tBu), 1.05 (s, 3H, 10- CH_3), 2.08 (s, 3H, CH_3), 3.42 (s, 1H, 9a-H), 4.73 und 4.92 (breite s, 2H, $=\text{CH}_2$, $J_{AB} = 1.5$ Hz), 7.00–8.00 (m, 8H, arom.). – NMR mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (CDCl_3 , δ , ppm; Molverhältnis $\text{Eu}(\text{DPM})_3/14 = 0.85$): 1.88 (s, 9H, tBu), 3.45 (s, 3H, 10- CH_3), 3.65 (s, 3H, CH_3), 5.45 und 5.53 (breite s, 2H, $=\text{CH}_2$), 7.25–8.10 (m, 5H, arom.), 7.50 (s, 1H, 9a-H), 8.60 (m, 2H, arom.), 9.33 (d, 1H, arom. *ortho*-H, $J = 7.5$ Hz). – IR (CCl_4 , cm^{-1}): ν_{CO} 1710. – UV (Äthanol): λ_{max} 249 nm ($\lg \epsilon$ 4.079), 272 sh (3.187), 296 (3.309).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}$ (330.5) Ber. C 87.23 H 7.93 Gef. C 87.05 H 8.19

[341/75]