

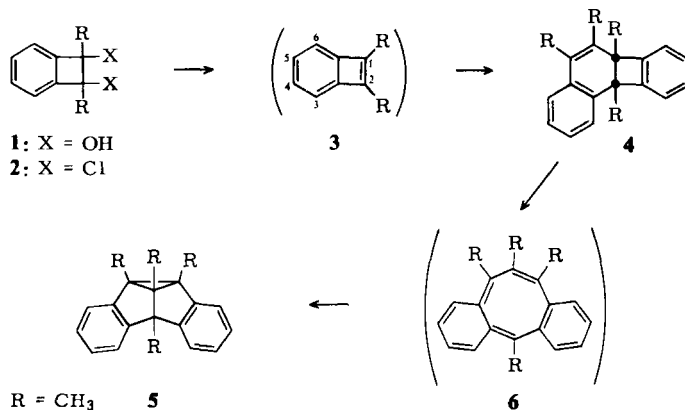
Zur Dimerisierung von 1,2-Dimethylbenzocyclobutadien

Henner Straub* und Jürgen Hambrecht*)

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 2. Februar 1977

Im Rahmen unserer Arbeiten über stabile, benzokondensierte Cyclobutadiene¹⁻⁴⁾ haben wir auch die Titelverbindung **3** in unsere Untersuchungen einbezogen. Erfolgreiche Syntheseveruche einfacher, nur in 1,2-Stellung dialkyl-substituierter Benzocyclobutadiene (**3**; R = Alkyl) waren bisher nicht beschrieben⁵⁾.



Zur Synthese der bisher unbekanntem Vorstufe **2** gingen wir von dem *trans*- bzw. *cis*-Diol **1**⁶⁾ aus, das aus Benzocyclobuten-1,2-dion und Methylmagnesiumbromid leicht zugänglich ist. Die Diole **1** lassen sich mit Thionylchlorid direkt in das Dichlorid **2** umwandeln; die Ausbeute ist hierbei sogar unerwartet hoch (90%). Dem dünn-schichtchromatographisch einheitlichen Dichlorid **2** dürfte auf Grund seines relativ kleinen Dipolmoments (1.90 ± 0.04 D)⁷⁾ die *trans*-Konfiguration zukommen.

* Neue Adresse: BASF Aktiengesellschaft, Kunststofflaboratorium, D-6700 Ludwigshafen.

¹⁾ H. Straub, *Angew. Chem.* **86**, 412 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 405 (1974).

²⁾ H. Straub, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3513.

³⁾ H. Straub, ausführliche Publikation in Vorbereitung.

⁴⁾ Weitere stabile benzokondensierte Cyclobutadiene: F. Toda und M. Ohi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 506; F. Toda und N. Dan, ebenda **1976**, 30; F. Toda und Y. Takahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2515 (1976).

⁵⁾ Gescheiterter Syntheseveruch des 1,2-Di-*tert*-butylbenzocyclobutadiens: N. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinelescu und C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5215; E. Müller, H. Fettel und M. Sauerbier, *Synthesis* **1970**, 82.

⁶⁾ M. P. Cava, R. J. Pohl und M. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2080 (1963).

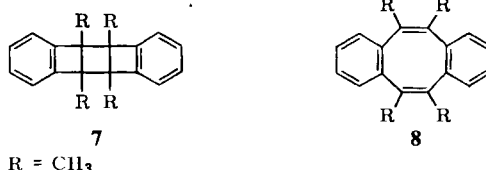
⁷⁾ Die Dipolmomente von *trans*- und *cis*-1,2-Dibrombenzocyclobuten (**2**; R = H, X = Br) betragen beispielsweise 2.21 und 3.05 ± 0.04 D. Wir danken Herrn Dr. J. Schlag, BASF Aktiengesellschaft, für die Bestimmung der Dipolmomente.

Diese einfache Umwandlung **1** → **2** versagt aber schon bei der homologen Diethylverbindung (**1**; R = C₂H₅)⁸⁾, weil Thionylchlorid auf dieses Glycol hauptsächlich dehydratisierend wirkt. Da noch höhere Alkylreste wie z. B. zwei *tert*-Butylgruppen ohnedies nicht in Benzocyclobuten-1,2-dion eingeführt werden können⁸⁾, bleibt die aufgezeigte Darstellungsmethode auf die Synthese von **2** beschränkt.

Bei der Enthalogenerierung des Dichlorids **2** mit aktiviertem Zink oder mit 0.5proz. Natriumamalgam isoliert man erwartungsgemäß nicht 1,2-Dimethylbenzocyclobutadien (**3**), sondern in 60–75proz. Ausbeute den dimeren Kohlenwasserstoff **4**, dessen Struktur vor allem durch das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (s. exp. Teil) gesichert ist. Im Gegensatz zu dem verwandten, kurzfristig haltbaren Hexamethylbenzocyclobutadien, das sich zu einem linearen Dimeren vom Typ **7** stabilisiert³⁾, dimerisiert **3** also wie der Grundstoff⁹⁾ angular im Sinne einer [$\pi 8_s + \pi 2_s$]-Cycloaddition unter anschließender Aromatisierung des Primaradduktes^{10, 11)}.

Erhitzt man das angulare Dimere **4** über 200°C, so bildet sich in 75proz. Ausbeute ein isomerer Kohlenwasserstoff, dem auf Grund seiner spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) nur die Struktur eines Dibenzosemibullvalens **5** zukommen kann. Die Isomerisierung **4** → **5** dürfte dabei über die Zwischenstufe **6** ablaufen, die sich in einem intramolekularen [$\pi 4_a + \pi 2_a$]-Prozeß zum Isomeren **5** stabilisieren kann. Die Isomerisierung **4** → **5** ist vor allem deshalb so bemerkenswert, weil *Pettit* und Mitarbb. zwar (Benzocyclobutadien)tricarbonsyleisen mit Silber-Ionen oxidativ zu Dibenzosemibullvalen (**5**; R = H) zersetzen konnten¹²⁾, 6a,10b-Dihydrobenzo[*a*]biphenylen (**4**; R = H) selbst aber nicht mit Silber-Ionen isomerisieren konnten¹³⁾.

Der Versuch einer nickelkatalysierten linearen Dimerisierung von **3** zu **7** oder **8** ist bisher fehlgeschlagen.



Führt man die Enthalogenerierung des Dichlorids **2** analog der Enthalogenerierung von 1,2-Dibrombenzocyclobuten zu einem Dimeren vom Typ **7** (R = H)¹⁴⁾ mit 0.5proz. Natriumamalgam in Gegenwart von Tetracarbonylnickel in Ether durch, so bildet sich nicht eine Spur des entsprechenden linearen Dimeren **7** oder **8**, sondern wiederum ausschließlich das angulare Dimere **4**. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes **4** läßt sich zwar durch Verwendung von Tetracarbonylnickel in siedendem Benzol (ohne Natriumamalgam)¹⁵⁾ unterdrücken, die beiden Dimere **7** oder **8** können aber auch unter diesen Bedingungen in dem komplizierten Reaktionsgemisch nicht gefunden werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸⁾ J. Hambrecht, H. Straub und E. Müller, *Chem.-Ztg.* **99**, 462 (1975).

⁹⁾ M. P. Cava und D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 500 (1956); **79**, 1701 (1957); O. L. Chapman, C. C. Chang und N. R. Rosenquist, ebenda **98**, 261 (1976).

¹⁰⁾ In gleicher Weise dimerisiert auch 1,2-Dibrombenzocyclobutadien^{a)} angular, 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlorbenzocyclobutadien^{b)} aber linear: ^{10a)} M. P. Cava und K. Muth, *J. Org. Chem.* **27**, 757 (1962). — ^{10b)} A. Roedig, G. Bonse und R. Helm, *Chem. Ber.* **106**, 2825 (1973).

¹¹⁾ S. a. H. Straub, *Chem.-Ztg.* **98**, 458 (1974), und dort zitierte Lit.

¹²⁾ G. F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965).

¹³⁾ W. Merk und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4787 (1967).

¹⁴⁾ M. Avram, D. Dinn, G. Mateescu und C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **93**, 1789 (1960); B. W. Griffin und D. F. Weber, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1162.

¹⁵⁾ Analog der Enthalogenerierung von 1,2-Dibrom-1-methyl-2-phenylbenzocyclobuten: A. T. Blomquist und Ch. G. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 86 (1965).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Varian A-60-A bzw. HFX-90-Multikernspektrometer der Fa. Bruker-Physik (CDCl_3 , δ -Werte, TMS als interner Standard).

trans-7,8-Dichlor-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (2) (*trans-1,2-Dichlor-1,2-dimethylbenzocyclobuten*): 7.08 g (43 mmol) *trans*- oder *cis*-1,2-Dihydroxy-1,2-dimethylbenzocyclobuten^{6,9)} werden mit 50 ml frisch dest. Thionylchlorid übergossen. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen ist, rührt man noch 3 h bei Raumtemp., destilliert dann das Thionylchlorid bei Raumtemp. i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (Akt.-St. II–III) mit Petrolether 60–80°C. Aus den ersten Fraktionen erhält man ein farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisiert. Zur Analyse wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Schmp. 53–54°C, Ausb. 7.8 g (90%). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.92$ (s, 6); 7.2–7.7 (m, 4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (201.1) Ber. C 59.72 H 5.01 Cl 35.26

Gef. C 59.57 H 5.05 Cl 35.36 Mol.-Masse 200 (MS, ^{35}Cl)

5,6,6a,10b-Tetramethyl-6a,10b-dihydrobenzo[a]biphenylen (4): Die Lösung von 4.60 g (23 mmol) **2** in 60 ml absol. Ether wird mit ca. 400 g Natriumamalgam (0.5proz.) 4 h kräftig geschüttelt. Man trennt die Etherlösung ab und wäscht den Quecksilberschlamm noch mehrfach mit Ether oder Benzol aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Calciumsulfat getrocknet und anschließend i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wird an Kieselgel (Akt.-St. II–III) mit Petrolether (60–80°C)/Benzol (20:1) chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen erhält man farblose Kristalle, die aus Ethanol umkristallisiert werden. Schmp. 110–111°C, Ausb. 1.80–2.25 g (60–75%). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.55$ (s, 3); 1.74 (s, 3), 1.98 (s, 3); 2.11 (s, 3); 7.0–7.5 (m, 7); 7.5–7.8 (m, 1). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.12, 15.49, 19.97, 24.95, 50.82, 54.70, 119.91, 120.09, 122.52, 123.43, 125.98, 126.34, 126.46, 127.56, 127.98, 133.08, 133.75, 139.39, 150.99, 151.48$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260.3) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.37 H 7.65 Molmasse 260 (MS)

1,2,5,8-Tetramethyldibenzotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien (5): 600 mg **4** werden unter Stickstoff (ohne Lösungsmittel) langsam in einem Ölbad auf 250°C erhitzt. Nach dem Abkühlen chromatographiert man das Thermolysegemisch an Kieselgel (Akt.-St. II–III) mit Petrolether (60–80°C)/Benzol (20:1). Man eluiert zunächst geringe Mengen eines farblosen Öls, dann **5**, das aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert wird. Schmp. 196–197°C, Ausb. 450 mg (75%). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.24$ (s, 3); 1.61 (s, 6); 1.73 (s, 3); 7.07 (m, 8). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 6.92$ (q), 12.93 (q), 14.81 (q), 46.93, 60.59, 65.87, 118.75 (d), 123.61 (d), 125.79 (d), 126.40 (d), 142.67, 153.84 (off resonance-Daten in Klammer).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ (260.3) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.09 H 7.65 Molmasse 260 (MS)