

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, LI¹⁾

Neue Umlagerung des 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien-Dimeren und verwandter Verbindungen

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

Centrul de Chimie Organică, Splaiul Independenței 202 B,
76300 Bukarest 15, Rumänien

Eingegangen am 8. Mai 1979

Die Umsetzung des Dimeren **1** mit wasserfreiem HBr in Gegenwart von HgCl₂ oder PdCl₂ verläuft unter Beteiligung der 5- und 10b-*tert*-Butylgruppen und schließt eine Gerüstumlagerung ein, wobei der Kohlenwasserstoff **3** entsteht. Das Keton **11** und der Alkohol **12** liefern unter denselben Bedingungen das im Vergleich mit **3** umgelagerte Keton **13**. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

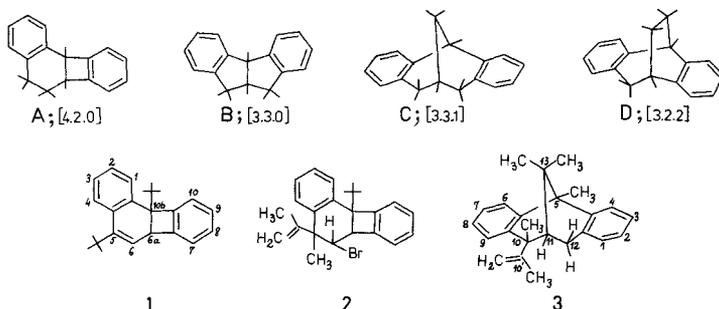
Investigations in the Cyclobutane Series, LI¹⁾

A New Rearrangement of the 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadiene Dimer and of Related Compounds

The reaction of the dimer **1** with anhydrous HBr in the presence of HgCl₂ or PdCl₂ involves the 5- and 10b-*tert*-butyl groups and a skeleton rearrangement and affords the hydrocarbon **3**. In the same conditions, the ketone **11** and the alcohol **12** afford the rearranged ketone **13**. A mechanism is proposed.

In vorausgehenden Mitteilungen^{2,3)} über die Reaktionen des 1-*tert*-Butylbenzocyclobutadien-Dimeren berichteten wir über einige Gerüstumlagerungen des Dibenzobicyclo[4.2.0]octadien-Systems (**A**) in das Dibenzobicyclo[3.3.0]octadien-System (**B**) sowie auch die neopentyl-retroneopentylische Umwandlung der 5-ständigen *tert*-Butylgruppe von **1**.

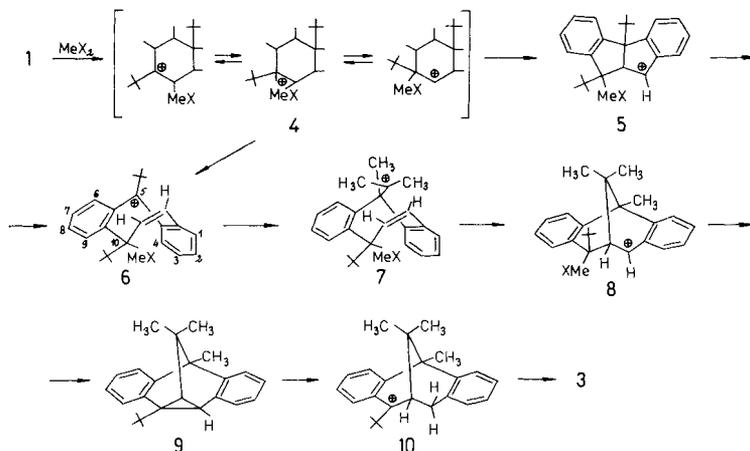
Die vorliegende Arbeit hebt die durch Beteiligung der 10b-ständigen *tert*-Butylgruppe auftretenden Umlagerungen hervor, welche von den Systemen **A** und **B** zu Dibenzobicyclo[3.3.1]-(**C**) und -[3.2.2]nonadien (**D**) führen.



Im Rahmen der Arbeiten über die Reaktivität des Dimeren **1** wurde eine HBr-Addition an die C-5/C-6-Doppelbindung vergeblich versucht. Der Mißerfolg wurde durch die Umkehrbarkeit der Neopentyl-Retroneopentyl-Umlagerung der 5-ständigen *tert*-Butylgruppe sowie auch durch die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Dimeren **1** genau wie im Falle des Bromderivats **2** erklärt²⁾.

Bei Behandlung des Dimeren **1** oder des Bromids **2** mit wasserfreiem HBr in Methylchlorid-Lösung, in Gegenwart katalytischer Mengen HgCl_2 oder PdCl_2 , isoliert man anstatt der erwarteten Additionsverbindung einen mit **1** isomeren Kohlenwasserstoff. Nach dem NMR-Spektrum lagern sich bei dieser Umsetzung die beiden *tert*-Butylgruppen um: die 5-ständige geht in eine Methyl-Isopropenylgruppierung über, während die 10b-ständige zu einer Gerüsterweiterung beiträgt. Von allen in Betracht gezogenen Isomeren entspricht das NMR-Spektrum am besten einer Dibenzobicyclo-[3.3.1]nonadien-Struktur **3**. Im NMR-Spektrum von **3** wurden die drei Signale bei $\delta = 1.91$ (3H), 3.79 (1H) und 4.84 (1H) der Isopropenylgruppe zugeschrieben. Die zwei Singulets bei $\delta = 1.24$ (6H) und 1.36 (6H) entsprechen den zwei 13- CH_3 und den zwei quartären 5- und 10-Methylgruppen. Das Signal des mit CH_2 -12 koppelnden Brückenkopfprotons 11-H tritt als Triplett bei $\delta = 3.03$ ($J_{11,12} = 3.2$ Hz) auf, während das Dublett bei $\delta = 2.14$ den zwei benzylicischen Protonen 12-H zukommt. Der kleine Wert der Kopplungskonstante $J_{11,12}$ sowie die Gleichheit der Kopplungen von 11-H mit den zwei 12-H sprechen für die vorgeschlagene Konstitution **3**. Nach dem Dreiding-Modell befindet sich das Brückenkopfproton 11-H in der Halbierungsebene der CH_2 -12-Gruppierung. Ein gewichtiges Argument für die *exo*-Orientierung der 10- CH_3 -Gruppe liefert die unterschiedliche chemische Verschiebung der zwei 10'-vinylischen Protonen der Isopropenylgruppe. Im Vergleich zum [4.2.0]-System zeigt eines der vinylischen Protonen eine Hochfeldverschiebung als Wirkung des benachbarten aromatischen Rings auf die *endo*-orientierte Isopropenylgruppe.

Für die beobachtete Umlagerung schlagen wir folgenden Weg vor:

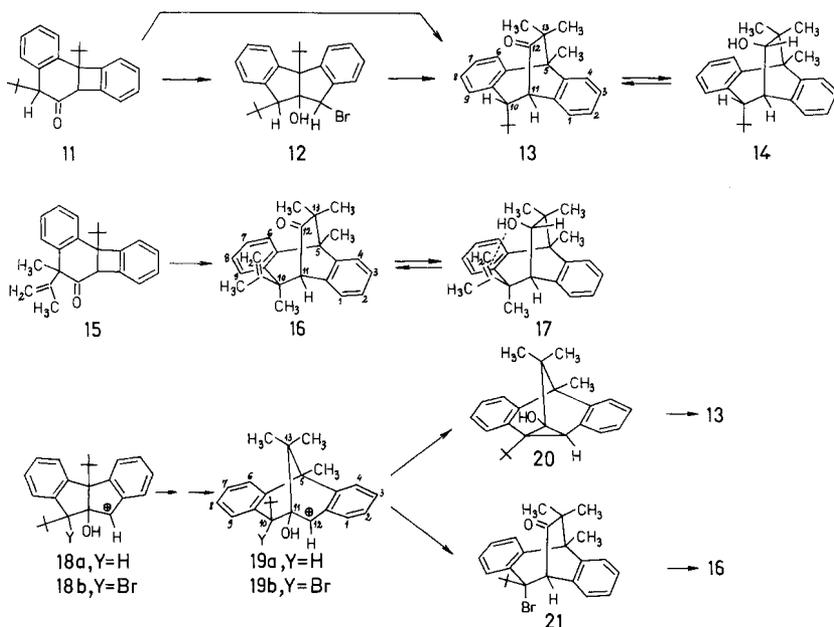


Als Elektrophile greifen HgCl_2 und PdCl_2 das Dimere **1** aus der *endo*-Richtung an^{2,3)}. Die Stabilisierung des so entstandenen Ions **4** erfolgt durch Beteiligung der C-

6a/C-10b-Bindung. Die Erweiterung des Cyclobutanrings führt entweder direkt oder über **5** zum Octatrien-System **6** mit der positiven Ladung an C-5. Die neopentylische Umlagerung der *tert*-Butylgruppe erfolgt in **6** mit der Entstehung von **7**. Dieses ermöglicht eine transannulare Reaktion und geht in **8** mit [3.3.1]-Gerüst über. Die Bildung der tricyclischen Verbindung **9** verläuft unter Beteiligung der C-MeX-Bindung und Wiederherstellung des Katalysators. Unter HBr-Einfluß geht **9** in das tertiäre benzyli-sche Ion **10** über, wonach durch Methylwanderung aus der *exo*-Richtung die Umlagerung der *tert*-Butylgruppe stattfindet.

Die Tatsache, daß bei der Umsetzung des Bromids **2**²⁾ mit HBr in Gegenwart von PdCl₂ derselbe Kohlenwasserstoff **3** isoliert wird, legt die Vermutung nahe, daß HBr zuerst die retroneopentylische Umwandlung – wie früher²⁾ bestätigt wurde – mit dem Wiederaufbau von **1** bewirkt. Dieses wandelt sich weiter nach obigem Formelschema um.

Die Gültigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird durch das Verhalten der Ketone **11** und **15** sowie auch des Bromalkohols **12** in Gegenwart von HBr/PdCl₂ gestützt³⁾.



Setzt man das Keton **11** mit wasserfreiem HBr um, so entsteht der Bromalkohol **12**. In Gegenwart katalytischer Mengen PdCl₂ isoliert man aber neben **12** ein mit **11** isomeres Keton **13**. Letzteres wird als einziges Produkt bei längeren Reaktionszeiten erhalten.

Die Auswertung des NMR-Spektrums ergibt, daß in dieser Reaktion eine Umlagerung der angulären *tert*-Butylgruppe stattfindet. Ein Singulett bei $\delta = 1.05$ (9H) wurde einer *tert*-Butylgruppe zugeschrieben, während die drei Singuletts, je 3 H, bei $\delta = 1.15$, 1.65 und 1.88 auf drei Methylgruppen zurückzuführen sind. Außer den Signalen der

aromatischen Protonen weist das NMR-Spektrum von **13** noch zwei Dubletts (je 1 H; $J = 2.0$ Hz) bei $\delta = 3.03$ und 3.9 auf. Die IR-Frequenz der Carbonylgruppe (1765 cm^{-1}) entspricht einem Keton an einer Zweier-Brücke⁴⁾. Demnach wird für dieses die Konstitution **13** eines Dibenzobicyclo[3.2.2]nonadiens vorgeschlagen.

Die Konfiguration an C-10 konnte anhand des Dreiding-Modells nicht eindeutig entschieden werden, da 11-H sich in der Halbiebungsebene der 10-CH – C(CH₃)₃-Valenz befindet. Die *endo*-Orientierung der *tert*-Butylgruppe wurde mittels ihrer chemischen Verschiebung im NMR-Spektrum ermittelt. Sowohl im Keton **13** als auch im entsprechenden Alkohol **14** tritt die *tert*-Butylgruppe bei δ -Werten über 1 ppm auf. Im Falle einer *exo*-Orientierung hätte der benachbarte Carbonylsauerstoff eine Hochfeldverschiebung des Signals bewirkt.

Zur Stereochemie von C-10 sei gesagt, daß im Laufe der Umwandlung **11** → **13** eine Konfigurations-Umkehr der 5-ständigen *tert*-Butylgruppe von **11** auftritt.

Eine Isomerisierung des [3.3.1]-Systems in das [3.2.2]-System unter Beteiligung der C-10/C-11-Bindung und Inversion der C-10-Konfiguration findet auch bei der Umsetzung des Ketons **15** mit HBr/PdCl₂ statt, wobei das Keton **16** entsteht. Dessen IR- und NMR-Spektren weisen Ähnlichkeiten mit denen von **13** auf ($\nu_{\text{CO}} = 1765\text{ cm}^{-1}$).

Die *exo*-Orientierung der Isopropenylgruppe wurde mit dem Verschiebungsreagenz Eu(DPM)₃ im NMR-Spektrum ermittelt. Eines der vinyliischen Protonen weist eine größere, mit der des Brückenkopfprotons 11-H vergleichbare chemische Verschiebung auf, was nur auf eine *exo*-Orientierung der Isopropenylgruppe zurückgeführt werden kann.

Um zusätzliche Beweise für die C-10-Konfiguration zu erbringen, wurden die Ketone **13** und **16** mit Lithiumalanat zu den Alkoholen **14** bzw. **17** reduziert. Letztere ließen sich mit CrO₃/Pyridin zu den Ausgangsketonen rückoxidieren.

Im IR-Spektrum weisen beide Alkohole **14** und **17** intramolekulare Wasserstoffbindungen auf. Aus der OH-Frequenz läßt sich deutlich erkennen, daß in **14** die OH-Gruppe mit dem Benzolring ($\nu_{\text{OH}} = 3585\text{ cm}^{-1}$), in **17** dagegen mit der Doppelbindung der Isopropenylgruppe ($\nu_{\text{OH}} = 3550\text{ cm}^{-1}$) assoziiert ist.

Was den Mechanismus der Umwandlungen **11** → **13** und **15** → **16** anbetrifft, muß man annehmen, daß im sauren HBr-Medium **11** sich bekanntlich³⁾ in **18a** mit [3.3.0]-Gerüst umlagert. Ähnlich tritt in **15** eine Retroneopentyl-Umlagerung der C-5-*tert*-Butylgruppe ein. Das entstandene Bromketon erleidet eine Gerüstumlagerung zu **18b**. Die Ionen **18a** und **18b** führen über Ringerweiterung und Umlagerung der angulären *tert*-Butylgruppe – wie bei **5** – zum Intermediärprodukt **19** (**a** und **b**) mit [3.3.1]-Gerüst. Die Bildung der Ketone **13** und **16** mit umgekehrter Konfiguration an C-10 läßt sich aus **19** erklären. Während aus **19a** eine tricyclische Verbindung **20** entstehen kann, ist dies bei **19b** ausgeschlossen. Letzteres stabilisiert sich durch Beteiligung der C-10/C-11-Bindung zu **21**. Die ionische Ablösung des Broms ergibt, von der Umlagerung der *tert*-Butylgruppe begleitet, **16**.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein E. Sliam ausgeführt. – IR-Spektren: UR-20 Spektrophotometer Zeiss-Jena. – NMR-Spektren: Varian A-60A (TMS innerer Standard). – Für die Säulenchromatographie wurde ein Al_2O_3 neutral, Merck (Akt.-St. II), benützt.

5,10,11,12-Tetrahydro-10-endo-isopropenyl-5,10-exo,13,13-tetramethyl-5,11-methanodibenzo[a,d]cycloocten (3)

a) *Aus 1 mit HgCl_2* : In eine Lösung von 0.50 g (1.58 mmol) **1** in 12 ml Methylenchlorid wurden einige Kristalle HgCl_2 gegeben und trockenes HBr bis Sättigung eingeleitet. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Der rohe kristalline Rückstand wurde mit Petrolether/Ether (4/1) an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel bestand der Rückstand aus farblosen Kristallen. Ausb. 0.40 g (80%) **3**, Schmp. 140°C.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1.24$ und 1.36 (zwei s, 12H, zwei 13- CH_3 , 5- CH_3 und 10- CH_3), 1.91 (s, 3H, 10'- CH_3), 2.14 (d, 2H, 12-H, $J_{11,12} = 3.2$ Hz), 3.03 (t, 1H, 11-H), 3.79 und 4.84 (m, 2H, 10'- CH_2), 6.85–7.45 (m, 8H, arom.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}$ (316.5) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.80 H 9.01

b) *Aus 1 mit PdCl_2* : Aus 0.35 g (1.1 mmol) **1** in 10 ml Methylenchlorid mit PdCl_2 und trockenem HBr entstehen nach der obigen Vorschrift 0.275 g (78%) **3**. Das NMR-Spektrum stimmt mit dem des Produkts nach a) überein.

10-endo-tert-Butyl-10,11-dihydro-5,13,13-trimethyl-5,11-ethano-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-12-on (13)

a) *Aus 11*: 0.25 g (0.75 mmol) **11** in 7 ml Methylenchlorid wurden – wie oben beschrieben – mit PdCl_2 und trockenem HBr umgesetzt. Der nach üblicher Aufarbeitung hinterbliebene Rückstand wurde an Al_2O_3 (Laufmittel Petrolether mit 20% Ether) gereinigt. Ausb. 0.20 g (80%) **13**, farblose Kristalle, Schmp. 117°C.

NMR (CCl_4): $\delta = 1.05$ (s, 9H, 10-tBu), 1.15 (s, 3H, 13- CH_3), 1.65 (s, 3H, 13- CH_3), 1.88 (s, 3H, 5- CH_3), 3.03 (d, 1H, 10-H, $J_{10,11} = 2.0$ Hz), 3.9 (d, 1H, 11-H), 6.85–7.85 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4): ν_{CO} 1765 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}$ (332.4) Ber. C 86.70 H 8.48 Gef. C 86.56 H 8.74

b) *Aus 12*: Umsetzung von 0.15 g (0.365 mmol) **12** in 5 ml Methylenchlorid mit PdCl_2 und trockenem HBr lieferte 0.10 g (83%) **13** (IR- und NMR-Vergleich).

c) *Aus 14*: 0.10 g (0.3 mmol) **14** in 3 ml Methylenchlorid wurden mit dem Komplex $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ (aus 0.4 g [4 mmol] CrO_3 und 0.5 ml Pyridin) in 5 ml Methylenchlorid oxidiert. Nach üblicher Aufarbeitung Ausb. 0.85 g (85%) **13**, übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Produkt.

10-endo-tert-Butyl-10,11-dihydro-5,13,13-trimethyl-5,11-ethano-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-12-syn-ol (14): 0.30 g (0.93 mmol) **13** in 15 ml absol. Ether wurden mit 0.30 g (7.9 mmol) LiAlH_4 in 15 ml absol. Ether behandelt. Nach 4stdg. Sieden und üblicher Aufarbeitung Ausb. 0.20 g (66%) **14**, Schmp. 141°C (aus Methanol).

NMR (CCl_4): $\delta = 1.21$ (s, 9H, 10-tBu), 1.55 (s, 9H, zwei 13- CH_3 und 5- CH_3), 2.67 (breites s, 1H, 10-H, $J_{10,11} < 1.0$ Hz), 3.63 (d, 1H, 11-H, $J_{11,12} = 6.0$ Hz), 4.66 (dd, 1H, 12-H, $J_{11,12} = 6.0$ Hz, $J_{12, \text{OH}} = 10.0$ Hz), 6.78–7.95 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4): ν_{OH} 3585 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}$ (334.5) Ber. C 86.18 H 9.04 Gef. C 85.94 H 9.13

10,11-Dihydro-10-exo-isopropenyl-5,10-endo,13,13-tetramethyl-5,11-ethano-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-12-on (16)

a) *Aus 15*: 0.25 g (0.76 mmol) **15** in 7 ml Methylenchlorid wurden mit PdCl_2 und trockenem HBr (bis zur Sättigung) umgesetzt. Nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde das PdCl_2

filtriert und die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Nach Chromatographie an Al_2O_3 (mit Petrolether und Petrolether/Ether 4/1) wurden 0.15 g (60%) **16** isoliert. Farblose Kristalle, Schmp. 109°C .

NMR (CCl_4): $\delta = 1.1$ (s, 3H, 13- CH_3), 1.32 (s, 3H, 10- CH_3), 1.56 (s, 3H, 13- CH_3), 1.9 (s, 6H, 5- CH_3 und 10'- CH_3), 3.33 (s, 1H, 11-H), 4.05 und 4.83 (zwei breite s, 2H, 10'- CH_2), 6.85 – 7.90 (m, 8H, arom.). – NMR mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (CCl_4 , Molverhältnis $\text{Eu}(\text{DPM})_3/\mathbf{16} = 0.54$): $\delta = 1.94$ (s, 6H, 13- CH_3 und 10- CH_3), 2.35 (s, 3H, 5- CH_3), 2.41 (s, 3H, 10'- CH_3), 2.67 (s, 3H, 13- CH_3), 5.13 (s, 1H, 10'- CH_2), 5.70 (s, 1H, 10'- CH_2), 5.85 (s, 1H, 11-H). – IR (CCl_4): ν_{CO} 1765 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}$ (330.4) Ber. C 87.23 H 7.93 Gef. C 86.75 H 7.99

b) *Aus 17*: 0.10 g (0.3 mmol) **17** in 3 ml Methylenchlorid wurden mit dem Komplex $\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}$ (aus 0.4 g [4 mmol] CrO_3 , 0.5 ml Pyridin) in 5 ml Methylenchlorid oxidiert. Nach 24 h wurde mit Wasser versetzt, mit Methylenchlorid extrahiert und die organische Phase mit 2proz. Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieben 0.85 g (85%) **16**, nach Schmp., NMR und IR übereinstimmend mit dem Produkt nach a).

10,11-Dihydro-10-exo-isopropenyl-5,10-endo,13,13-tetramethyl-5,11-ethano-5H-dibenzofa,dj-cyclohepten-12-syn-ol (17): Zu einer Lösung von 0.20 g (5.2 mmol) LiAlH_4 in 10 ml absol. Ether wurden 0.15 g (0.45 mmol) **16** in 12 ml absol. Ether getropft. Nach 4 h Sieden und üblicher Aufarbeitung hinterblieben 0.12 g (59%) **17**, Schmp. 135°C (aus Methanol).

NMR (CCl_4): $\delta = 1.17$ und 1.55 (zwei s, 12H, 5- CH_3 , 10- CH_3 , zwei 13- CH_3), 2.06 (s, 3H, 10'- CH_3), 2.93 (d, 1H, 12-OH, $J_{12,\text{OH}} = 11.0\text{ Hz}$), 3.36 (d, 1H, 11-H, $J_{11,12} = 5.5\text{ Hz}$), 4.66 (dd, 1H, 12-H), 4.6 und 4.96 (zwei s, 2H, 10'- CH_2), 6.48 – 8.0 (m, 8H, arom.). – IR (CCl_4): ν_{OH} 3550 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}$ (332.4) Ber. C 86.70 H 8.49 Gef. C 87.20 H 8.22

Literatur

- 1) L. Mitteil.: L. Enescu, I. G. Dinulescu und M. Avram, Rev. Roum. Chim. (im Druck).
- 2) O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, D. Constantinescu und M. Avram, Chem. Ber. **109**, 1294 (1976).
- 3) O. Constantinescu-Simon, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und M. Avram, Chem. Ber. **109**, 1301 (1976).
- 4) M. Avram, I. Pogany, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. **15**, 1207 (1970).

[154/79]