

VALENZISOMERISIERUNGEN UNTER DER BETEILIGUNG  
VON CARBONYLGRUPPEN (I)

Gunther Maier und Manfred Wießler

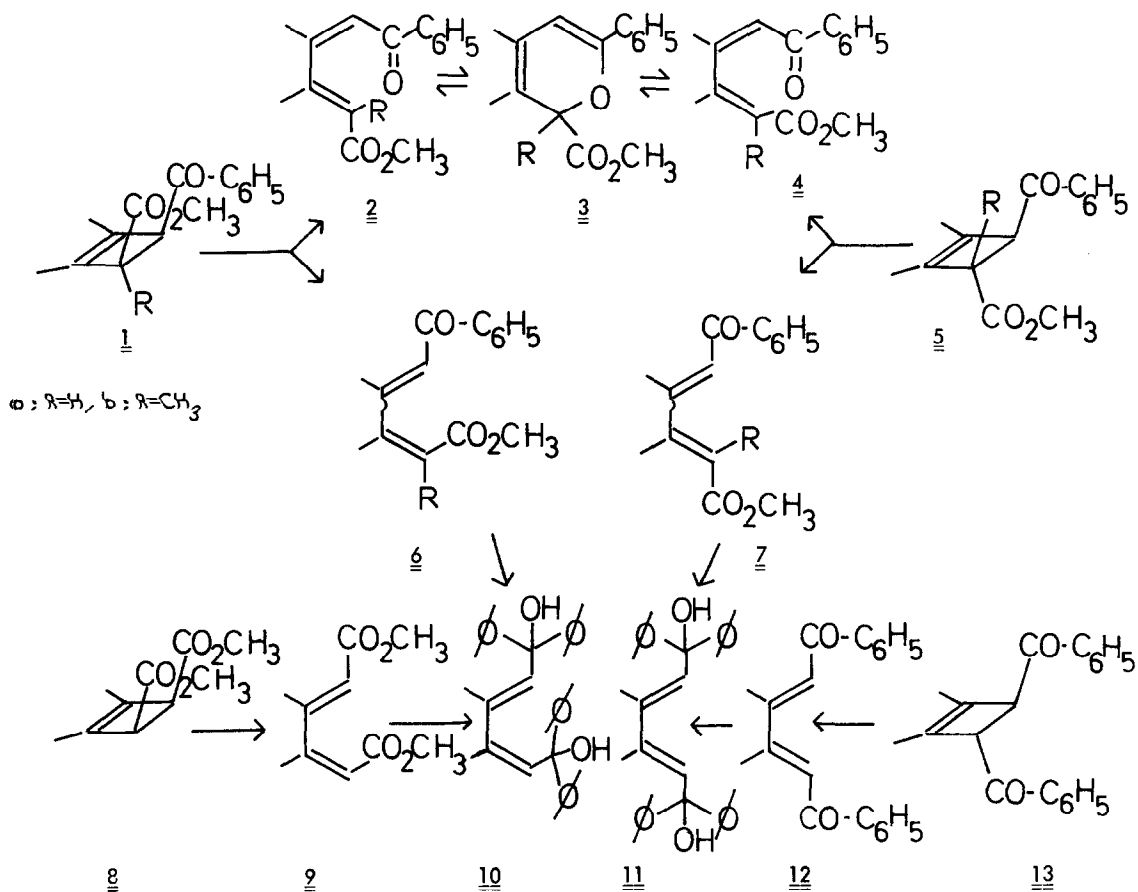
Institut für Organische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe

(Received in Germany 17 October 1969; received in UK for publication 7 November 1969)

A. Monoacyl-cyclobutene

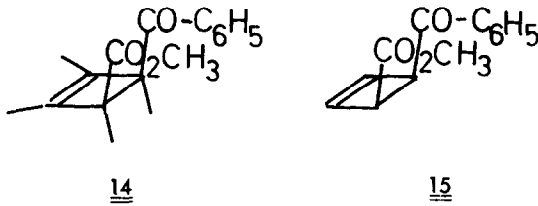
Das thermische Verhalten von Benzoyl-cyclobuten-carbonsäureestern (z.B. 1 oder 5) ist in zweifacher Hinsicht von Interesse. Zum einen kann bei ihnen die conrotatorische Ringöffnung zu einem Paar von cis-trans-isomeren (2) Butadien-Derivaten führen. Zum anderen können die Butadien-Abkömmlinge mit einer cis-ständigen Benzoylgruppe eine erneute electrocyclische Reaktion eingehen und unter Einbeziehen der Carbonylgruppe die entsprechenden Pyrane (3) ausbilden.

Ideale Verhältnisse liegen in der Reihe der dimethylierten Cyclobuten-Verbindungen vor. Hier lassen sich alle diese Valenzisomerisierungen experimentell nachweisen. So liefert der cis-Cyclobutenester 1 in siedendem Toluol (20 Std.) zwei Butadienester, von denen der eine - vermutlich 2 - über das Pyran 3, welches sich mit Tetracyanäthylen als Diels-Alder-Addukt abfangen läßt, in einen dritten Dienester übergeht. Dem anderen bei der Ringöffnung entstehenden Ester, welcher sich nicht weiter verändert, kann durch Korrelation mit dem auf dem Wege 8 → 9 dargestellten Diol 10 die cis-trans-Struktur 6 zugeordnet werden (Verhältnis 6 : 2 = 1 : 2). Der trans-Cyclobutenester 5 gibt unter analogen Bedingungen als Hauptprodukt einen vierten Benzoyl-butadien-carbonsäureester, welcher bei der Reaktion mit Phenyllithium das gleiche Diol 11 liefert wie das bei der Pyrolyse der Dibenzoylverbindung 13 ausschließlich entstehende Dibenzoyl-butadien 12 und demnach die trans-trans-Konfiguration 7 besitzen muß. Außerdem wird derselbe Ester - wahrscheinlich 4 - gefunden (Verh. 7 : 4 = 9 : 1), welcher aus 1 über das Pyran gebildet wird. Bei genügend langer Reaktionsdauer wird dasselbe Gleichgewichtsgemisch 2 ⇌ 3 ⇌ 4 erreicht.



Daß die Ester 1<sub>a</sub> und 5<sub>a</sub> conrotatorisch zu zwei isomeren Butadienestern geöffnet werden, ist nicht so selbstverständlich, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Zwar zeigen die Trimethyl-benzoyl-cyclobuten-carbonsäureester ein ähnliches Bild. Der trans-Ester 5<sub>b</sub> wird zu 4<sub>b</sub> und 7<sub>b</sub> isomerisiert, 4<sub>b</sub> bildet wiederum ein Gleichgewicht mit 3<sub>b</sub> und 2<sub>b</sub> aus. Hierbei ist das Pyran zu über 50% im Gemisch vorhanden und kann daraus kristallin isoliert werden. Der cis-Ester 1<sub>b</sub> gibt beim Erwärmen dagegen nur ein Produkt, für welches auf gleiche Weise wie im Falle von 6<sub>a</sub> die cis-trans-Struktur 6<sub>b</sub> bewiesen werden kann. Die Methylgruppe dreht sich bevorzugt nach außen. Aus sterischen Gründen ist der Übergangszustand für diesen Prozeß günstiger.

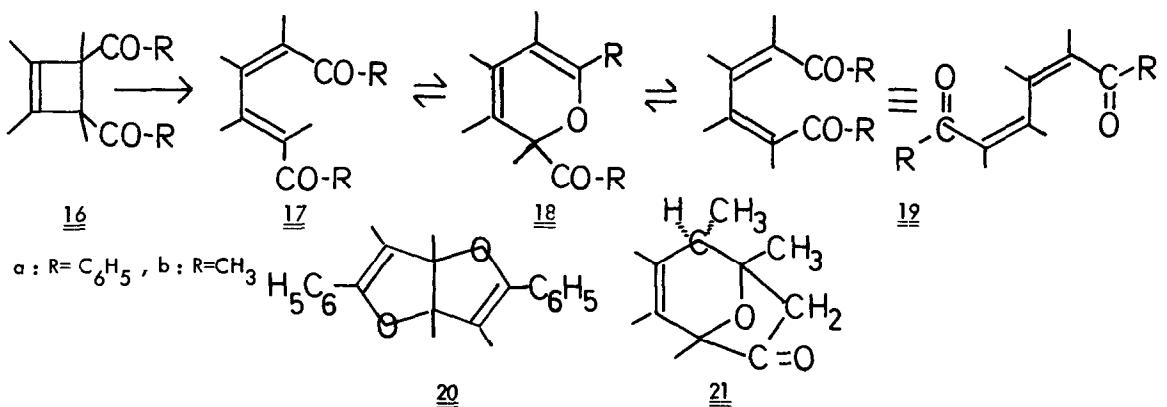
Weniger verständlich ist dagegen, warum auch der tetramethylierte cis-Ester 14 nur ein einziges Produkt liefert, denn die Raumerfüllung einer Benzoyl- und einer Estergruppe sollten nicht sehr unterschiedlich sein. Der aus 14 entstehende Butadienester muß eine cis-ständige Benzoylgruppe aufweisen, denn er läßt sich über das zugehörige Pyran einer sekundären Isomerisierung unterwerfen. Der unsubstituierte cis-Benzoyl-cyclobuten-carbonsäureester 15 gibt ebenfalls schnell und quantitativ ein einziges Produkt; in diesem Falle entsteht jedoch der trans-trans-Benzoyl-butadien-carbonsäureester, ohne daß irgendwelche Zwischenprodukte zu beobachten sind (4). Es scheint so, als ob bei der Valenzisomerisierung von 14 und 15 nur solche Butadienderivate entstehen, welche formal die Produkte einer "verbotenen" disrotatorischen Ringöffnung darstellen. Ob tatsächlich ein solcher Mechanismus vorliegt oder die isolierten Verbindungen bereits Endprodukte einer Folge mehrerer sehr schnell ablaufender Isomerisierungen sind, muß durch zusätzliche Versuche noch geklärt werden. Bemerkenswert ist, daß bei der unter



vergleichbaren Bedingungen verlaufenden Valenzisomerisierung der den Verbindungen 14 und 15 entsprechenden Cyclobuten-dicarbonsäureester und Dibenzoyl-cyclobutene ausschließlich die geforderten cis-trans-konfigurierten Butadien-Derivate gefunden werden.

### B. Diacyl-cyclobutene

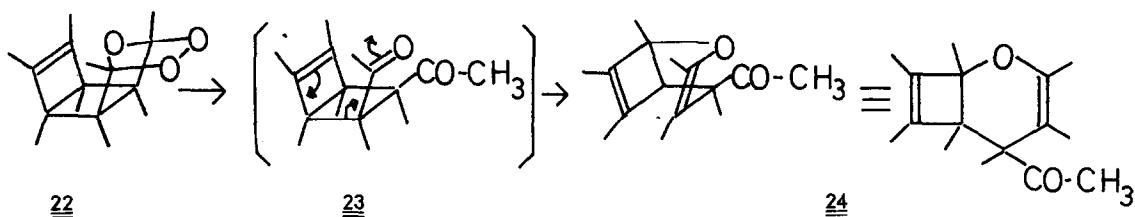
In Analogie zu den Ergebnissen bei den Monoacyl-Verbindungen sollte man erwarten, daß sich Diacyl-cyclobutene des Typs 16 beim Erhitzen in cis-trans-Diacyl-butadiene 17 umwandeln und letztere über die Pyran-Derivate 18 zu den cis-cis-Butadienen 19 isomerisieren.



In der Tat valenzisomerisiert 16 a bereits in siedendem Hexan zu 17 a. In einer Sekundärreaktion wird daraus der Bicyclus 20 gebildet. Es ist nicht sicher, ob diese Isomerisierung über 18 a und 19 a verläuft. Eventuell handelt es sich um eine durch Spuren Säure katalysierte Reaktion, denn 20 entsteht schneller, wenn in Gegenwart von  $SiO_2$  erwärmt wird. Die Vermutung, daß Pyrane wirklich eine Rolle spielen, wird dadurch bekräftigt, daß das Diacyl-Derivat 16 b (5), ohne daß irgendwelche Zwischenprodukte festgestellt werden können, in zwei Stereoisomere (verschiedene Anordnung der  $H_3C-C-H$ -Gruppierung) der Struktur 21 übergeht. Es ist naheliegend, die Entstehung dieser Verbindungen durch Addition der Acetylgruppe an die Enoläther-Doppelbindung in 18 b zu erklären.

### C. Hexamethyl-diacetyl-bicyclo [2.2.0] hexen

Carbonylgruppen vermögen außer elektrocyclischen Reaktionen auch Cope-Umlagerungen einzugehen. Bei der Reduktion des Ozonids 22 wird eine Substanz isoliert, welche nur eine Acetylgruppe besitzt und demnach



nicht die zu erwartende Konstitution 23 haben kann (6). Offenbar geht das primär entstehende Diketon 23 schon bei Raumtemperatur eine unmeßbar schnelle [3.3]-sigmatrope Verschiebung unter Ausbildung des Dihydropyran-Derivats 24 ein. Die früher unverständlich erscheinenden chemischen Eigenschaften des gefundenen Ketons (7) lassen sich gut mit dieser Struktur vereinbaren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATUR

- (1) Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 13. Mitteil.; 12. Mitteil.: G. Maier, Chem. Ber. 102, 3310 (1969).
- (2) Die Bezeichnung cis- bzw. trans- bezieht sich auf die zugrundeliegende Muconsäure.
- (3) R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. 94, 1784 (1961); neuere Arbeiten: A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlasser, Chem. Ber. 100, 2730 (1967); D.W. Hutchinson u. J.A. Tomlinson, Tetrahedron Letters (London) 1968, 5027; J. Royer und J. Dreux, Tetrahedron Letters (London) 1968, 5589; P. Schiess, H.L. Chia und C. Suter, Tetrahedron Letters 1968, 5747.
- (4) Versuche von G. Fritschi.
- (5) Diese Reaktion wurde von M. Straßer untersucht.
- (6) R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H.-G. Fischer, Chem. Ber. 93, 1553 (1960).
- (7) Diss. G. Maier, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1959.