

## VALENZISOMERISIERUNGEN AM TETRAMETHYLCYCLOBUTEN

## 2. Mitteilung

Eugen Müller und Andreas Huth

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen

(Received in Germany 26 January 1972; received in UK for publication 4 February 1972)

Während das cis-3, 4-Diphenyläthynyl-1, 2, 3, 4-tetramethylcyclobuten-(1), wie im voranstehenden gezeigt <sup>1)</sup>, thermisch eine conrotatorische Ringöffnung zum offenkettigen cis-trans-1, 8-Diphenyl-3, 4, 5, 6-tetramethyl-octadien-(3, 5)-diin-(1, 7) erfährt, verhält sich die entsprechende trans-Verbindung anders. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung des trans-3, 4-Diphenyläthynyl-1, 2, 3, 4-tetramethylcyclobuten-(1) (1) in Cyclohexan tiefrot. Die Ursache für die rote Farbe, die nach ESR-Messungen <sup>2)</sup> nicht durch Radikale hervorgerufen wird, ist noch ungeklärt. Diese rote Farbe verschwindet beim Einleiten von Sauerstoff. Leitet man fünf Stunden lang im Wechsel von je zehn Minuten Sauerstoff in die am Rückfluß siedende Lösung ein bzw. über die Lösung hinweg, so ist das Ausgangsprodukt 1 dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar. An seine Stelle sind zwei Verbindungen 2 (20 % Ausbeute, Fp. 140-141 °C) und 3 (35 % Ausbeute, Fp. 136-137 °C) getreten, die sich wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften aber durch Säulen-chromatographie und anschließendes mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol trennen lassen.

Die C, H-Analytik sowie das massenspektrometrisch ermittelte Molgewicht stehen mit den Formeln  $C_{24}H_{22}O_2$  für 2 und  $C_{24}H_{22}O_3$  für 3 in Einklang. Die spektroskopischen Daten für die Verbindungen 2 und 3 sind in nachstehender Tabelle Nr. 1 aufgeführt.

Tabelle Nr. 1

Methode	Substanz <u>2</u>	Substanz <u>3</u>
Massenspektrum (70 eV) m/e (% base peak)	343 (12); 342 (40; $M^+$ ); 341 (40); 265 (27); 263 (23); 237 (7); 222 (5); 194 (8); 179 (17); 178 (10); 105 (95); 77 (100)	358 (8; $M^+$ ); 253 (5); 236 (3); 106 (9); 105 (100); 78 (5); 77 (41)
IR Carbonylbande ( $cm^{-1}$ )	1680	1680; 1740
<sup>1</sup> H-NMR [ $\tau$ -Werte in CCl <sub>4</sub> bez. auf TMS]	2, 10-2, 85 (5); 7, 70 (3); 7, 95 (3)	2, 10-2, 80 (10); 7, 70 (3); 7, 75 (3); 7, 90 (6)
UV $\lambda_{max}$ nm ( $\log \epsilon$ ) <sup>3)</sup>	254 (4, 5); 282 (3, 8)	233, 5 (4, 46); 248 (4, 39); 275 (s, 381); 281 (s, 3, 78)

a) Strukturaufklärung von 2

Die Elementaranalyse von 2 in Verbindung mit dem Massenspektrum (Molekülion bei  $m/e$  342) zeigt, daß 1 ein Mol Sauerstoff aufgenommen hat.

Aus der Lage der Carbonylbande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum zusammen mit den starken Peaks bei  $m/e$  77 und 105 im Massenspektrum kann man auf das Vorhandensein von Benzoylgruppen im Molekül schließen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für die vier vorhandenen Methylgruppen zwei Singulets bei  $\tau$  7,7 und 7,9 auf, was auf ein zweizähliges Symmetrieelement in 2 hindeutet. Die chemische Verschiebung der Signale ist typisch für aromatisch gebundene Methylgruppen. Diese aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturbedingungen erfüllt 1,2-Dibenzoyl-3,4,5,6-tetramethylbenzol.

Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit dieser Struktur liefert eine unabhängige Synthese der bisher unbekanntten Verbindung nach Adams und Geismann <sup>4)</sup>.

b) Strukturaufklärung von 3

Das andere Reaktionsprodukt 3 unterscheidet sich vom Ausgangsprodukt 1 durch Aufnahme von drei Sauerstoffatomen, was sich massenspektrometrisch und durch die Elementaranalyse beweisen läßt. Eine enge Verwandtschaft der Verbindungen 2 und 3 ergibt sich aus den in Tabelle Nr. 1 genannten Daten.

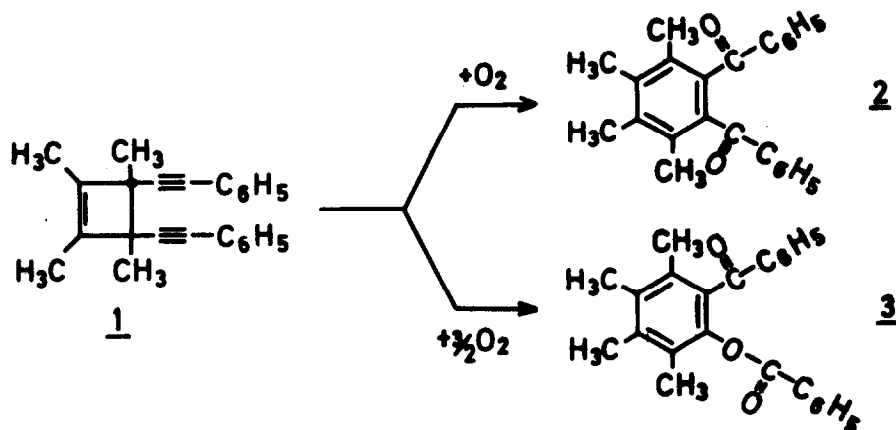
Im IR-Spektrum treten zwei Carbonylabsorptionen auf. Während die eine Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  in Analogie zur Verbindung 2 für ein alkyliertes Benzophenon spricht, kann die zweite bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  in Verbindung mit Absorptionen bei  $1100$  und  $1250\text{ cm}^{-1}$  als typisch für Benzoesäureester angesehen werden.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält im Bereich der Methylgruppen drei Singulets bei  $\tau$  7,7,  $\tau$  7,75 und  $\tau$  7,90 im Integrationsverhältnis 3:3:6. Die chemische Verschiebung läßt sich wie schon bei 2 nur durch aromatisch gebundene Methylgruppen erklären. 3 muß unsymmetrisch gebaut sein, weil für vier Methylgruppen drei Sorten Methylprotonen vorhanden sind.

Aus diesen spektroskopischen Daten läßt sich für 3 die Struktur eines 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetramethylbenzophenonbenzoates ableiten.

Zum Beweis wurde der bisher ebenfalls unbekannte Phenolester nach einer Methode von Perrot und Cerutti <sup>5)</sup> dargestellt. Er stimmt in allen Daten mit 3 überein. Damit ist die Struktur eines 2-Hydroxy-3,4,5,6-tetramethylbenzophenonbenzoates für 3 eindeutig sichergestellt.

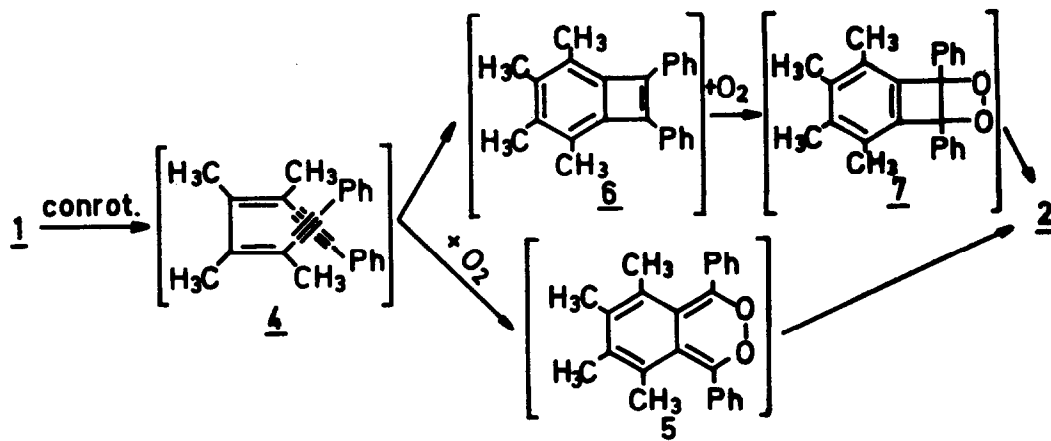
Die Reaktion von trans-3,4-Diphenyläthinyl-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten-(1) (1) mit Sauerstoff kann daher folgendermaßen formuliert werden:



### c) Zur Frage des Reaktionsmechanismus

Die Reaktion muß zweifellos über mehrere Stufen verlaufen. Als ersten Schritt kann man die thermische, conrotatorische Ringöffnung von 1 zum cis-cis-1,8-Diphenyl-3,4,5,6-tetramethyloctadien-(3,5)-diin-(1,7) annehmen (4).

Von hier aus sind mehrere Wege denkbar, wie die Verbindung 2 gebildet werden kann.



Es ist denkbar, daß 4 direkt mit Sauerstoff über ein Peroxyd 5 in 2 übergeht. Vgl. dazu <sup>8)</sup>. Eine andere Erklärung läßt sich auf der Grundlage des von Sondheimer dargestellten cis-cis-Octadien-(3,5)-diin-(1,7) ableiten <sup>6)</sup>. Diese Verbindung ist sehr unbeständig und dimerisiert sich in kürzester Zeit zu einem Cava Stoff, wobei der Ablauf über ein Benzocyclobutadien postuliert wurde. Bei einer Analogformulierung für die Verbindung 4 erhält man als Zwischenstufe ein 7,8-Diphenyl-1,2,3,4-tetramethylbenzocyclobutadien (6), das sich dann mit Sauerstoff über ein ebenfalls instabiles Peroxyd (7) in 2 umwandeln könnte.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten dürfte sicherlich sehr schwierig sein.

Da das 1,2-Dibenzoyl-3,4,5,6-tetramethylbenzol nach unseren Erfahrungen nicht mit Sauerstoff reagiert, muß der dritte Sauerstoff zur Bildung von 3 auf einer Zwischenstufe, möglicherweise nach Art einer Baeyer-Villiger-Oxydation, eingebaut worden sein.

Trans-3,4-Diphenyläthynyl-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten-(1) (1) unterscheidet sich in seinem thermischen Verhalten charakteristisch vom cis-Isomeren.

Während das cis-Isomere beim Erhitzen (auch unter Sauerstoff) ein stabiles cis-trans-1,8-Diphenyl-3,4,5,6-tetramethyloctadien-(3,5)-diin-(1,7) ergibt, reagiert die trans-Verbindung 1 in Gegenwart von Sauerstoff <sup>7)</sup> zu den Verbindungen 2 und 3.

Offenbar bildet sich hierbei intermediär ein offenkettiges cis-cis-1,8-Diphenyl-3,4,5,6-tetramethyloctadien-(3,5)-diin-(1,7) (4), dessen besondere Reaktivität aus der unmittelbaren räumlichen Nachbarschaft der beiden gekreuzten Dreifachbindungen resultiert <sup>8)</sup>.

Durch die thermische Reaktion von trans-3,4-Diphenyläthynyl-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten-(1) (1) lassen sich die relativ kompliziert gebauten Verbindungen 2 (1,2-Dibenzoyl-3,4,5,6-tetramethylbenzol) und 3 (2-Hydroxy-3,4,5,6-tetramethylbenzophenonbenzoat) erstaunlich einfach synthetisieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten.

### L i t e r a t u r

1. Vgl. die voranstehende Mitteilung Nr. 1.
2. Herrn Dr. K. Scheffler und Herrn Dr. H.B. Stegmann danken wir für die Aufnahme der ESR-Spektren.
3. Die zur Strukturableitung nicht unbedingt erforderlichen UV-Spektren sind der Vollständigkeit halber in die Tabelle aufgenommen.
4. R. Adams, T. A. Geismann, J. Amer. chem. Soc. 61, 2083 (1939).
5. C. Perrot, E. Cerutti, C.R. Acad. Sc. Paris 264, 1301 (1967).
6. F. R. Sondheimer, M. J. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 91, 7520 (1969).
7. Unter Ausschluß von Sauerstoff entsteht ein Dimeres noch unbekannter Struktur.
8. Vgl. zur Reaktion benachbarter Dreifachbindungen
  - a) E. Müller et al., Tetrahedron Letters 1968, 1195.
  - b) E. Müller et al., Liebigs Ann. Chem., im Druck