

## HOCHDRUCKVERSUCHE—IX<sup>1</sup>

### DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG VON 1,2-DIPHENYL-3-METHYL-CYCLOBUTEN-(1)-*CIS*-3,4-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER UND 3,4-DIMETHYL-1,2-DIPHENYL-CYCLOBUTEN-(1)-*CIS*-3,4-DICARBONSÄUREDIMETHYLESTER

R. MÜNDNICH und H. PLIENINGER

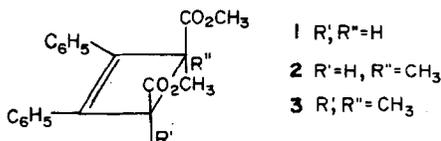
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität D-69 Heidelberg, Deutschland

(Received in Germany 10 June 1977; Received in the UK for publication 1 October 1977)

**Zusammenfassung**—1,2-Diphenyl-3-methyl-cyclobuten-(1)-*cis*-3,4-dicarbonsäuredimethylester (2) führt bei thermischer Ringöffnung zu einem Gleichgewicht mit dem (E, Z)-3,4-Diphenyl-5-methyl-muconsäuredimethylester (4), das durch Druck zum Cyclobutenderivat verschoben wird. Der 3,4-Dimethyl-1,2-diphenyl-cyclobuten-(1)-*cis*-3,4-dicarbonsäuredimethylester (3) öffnet sich thermisch zu dem (E, Z)-2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-muconsäuredimethylester (6). Unter Druck erhöht sich in beiden Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit. Für beide Ringöffnungen wurde das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_n^*$  bestimmt.

**Abstract**—Dimethyl-1,2-diphenyl-3-methyl-cyclobutene-(1)-*cis*-3,4-dicarboxylate (2) leads in a thermal reaction to an equilibrium with (E, Z)-dimethyl-3,4-diphenyl-5-methyl-muconate (4). The equilibrium is shifted to the cyclic compound by pressure. Dimethyl-3,4-dimethyl-1,2-diphenyl-cyclobutene-(1)-*cis*-3,4-dicarboxylate (3) isomerizes thermally to (E, Z)-dimethyl-2,5-dimethyl-3,4-diphenylmuconate (6). Both reactions are accelerated by pressure. The activation volumes  $\Delta V_n^*$  are given for each ringopening reaction.

Nach den Untersuchungen über die Isomerisierung des 1,2 - Diphenyl - cyclobuten - (1) - *cis* - 3,4 - dicarbonsäuredimethylesters (1) unter hohem Druck<sup>1</sup> interessierte uns das Verhalten der in 3- oder 3,4-Stellung methyl-substituierten Cyclobutenderivate 2 und 3.



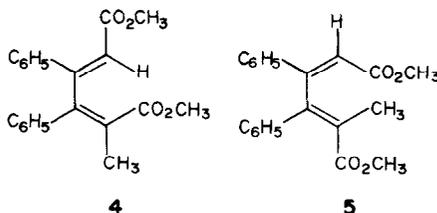
Dabei zeigte sich schon unter Normaldruck bei 70° in Tetrachlorethylen, dass (2) sich wesentlich schneller als 1 zum Butadienderivat 4 öffnet, dass aber in diesem Fall bald ein Gleichgewichtszustand zwischen 2 und 4 erreicht wird. Im Gegensatz zu den früheren Befunden<sup>1</sup> werden nach langen Reaktionszeiten (21 Tage, 70°) auch unter Druck keine anderen stereoisomeren Muconester als 4 beobachtet. Nach etwa 100 Stunden bei 70° hat sich das Gleichgewicht zwischen 2 (23%) und 4 (77%) eingestellt.

Es handelt sich hier unseres Wissens um einen der wenigen Fälle, bei denen das Cyclobutenderivat zu einem so hohen Prozentsatz im Gleichgewicht mit dem Butadienderivat vorhanden ist. Bisher sind solche Gleichgewichte nur bei halogensubstituierten Verbindungen bekannt geworden.<sup>2</sup>

Unter Hochdruck verschiebt sich das Gleichgewicht 2 ⇌ 4 überraschenderweise zugunsten des Cyclobutenderivates, was besagt, dass 4 das grössere Molvolumen hat als 2. Das ist erstaunlich, da normalerweise kleine Ringe gegenüber den entsprechenden offenkettigen Verbindungen die grösseren Molvolumina aufweisen. (Volumenunterschied zwischen Cyclobutan

und Butan bei 0°:  $\Delta V = -17$  ccm/Mol).<sup>3</sup> Bei 9000 Atm. (70°) liegen beide Komponenten nahezu im gleichen Mol-Verhältnis vor (2:4 = 48%:52%).

Der nach den Woodward-Hofmann-Regeln ebenfalls erlaubte stereoisomere Muconsäureester 5, bei dem die Methylgruppe *trans*-ständig zur Phenylgruppe steht, tritt nicht auf. Offenbar liegt im Übergangszustand bei der Ringöffnung eine sterische Hinderung vor, da sich die Methylgruppe und eine Estergruppe nach "innen" drehen müssten. Ein nach den Woodward-Hofmann-Regeln verbotenes Produkt entsteht nicht.



Wir bestimmen bei 70° die Gleichgewichte 2 ⇌ 4 bei verschiedenen Drücken in *n*-Pentan mit 10% Aceton und in CDCl<sub>3</sub>.

Aus den Werten der Abb. 1 wurde nach der Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_{T,p=0} = -\frac{1}{RT}\Delta V_0$$

aus der Anfangssteigung der Kurve die Differenz des Molvolumens zwischen 4 und 2 zu etwa +25 ccm/mol ermittelt.<sup>4</sup> Entsprechend (siehe 889) führte die Auswertung der in Abb. 2 dargestellten kinetischen Werte zu einem Aktivierungsvolumen für die Ringöffnung von 2 nach 4 von  $\Delta V_0^*(70^\circ) = -12.7 \pm 1.5$  ccm/mol.

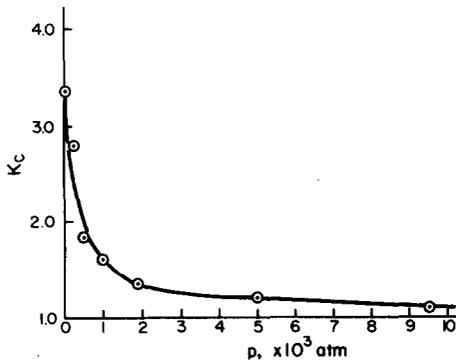


Abb. 1. Lage des Gleichgewichts  $2 \rightleftharpoons 4$  in Abhängigkeit vom Druck bei  $70^\circ$   $K_c = (4) \text{ eqn}/(2) \text{ eqn}$

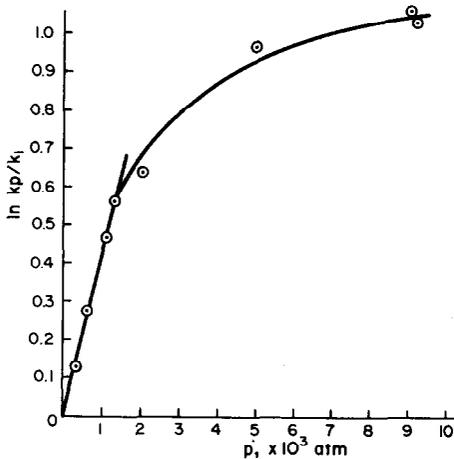
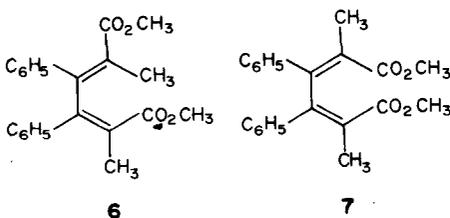


Abb. 2. Werte von  $\ln k_p/k_1$  gegen  $p$  für die Isomerisierung von 2 nach 4 bei  $70^\circ$  (Ermittlung der Werte siehe 889).

Der 3,4 - Dimethyl - 1,2 - diphenyl - cyclobuten - (1) - *cis* - 3,4 - dicarbonsäuredimethylester 3 zeigt gegenüber der Verbindung 2 mit einer Methylgruppe eine geringere Tendenz zur Isomerisierung. Er öffnet sich bei  $70^\circ$  unter Normaldruck langsam konrotatorisch zum (E, Z) - 2,5 - Dimethyl - 3,4 - diphenylmuconsäuredimethylester (6). Die Ringöffnung wird durch Druck ebenfalls beschleunigt. Auch unter hohem Druck, sowie langen Reaktionszeiten, tritt im Gegensatz zum analogen Cyclobutenderivat 1,<sup>1</sup> das keine Methylgruppen in 3,4-Stellung trägt, kein (Z, Z)-Muconsäureester 7 auf.



Das Gleichgewicht  $3 \rightleftharpoons 6$  liegt auch unter Druck nahezu vollständig auf der Seite des Butadienderivates (6). Der Wert für das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_o^\ddagger$  wurde aus der Kurve in Abb. 3 zu  $-6.9 \pm 1.5 \text{ ccm/mol}$  ermittelt.<sup>4</sup>

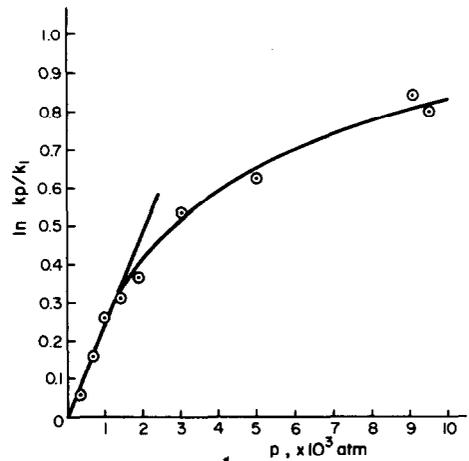


Abb. 3. Werte von  $\ln k_p/k_1$  gegen  $p$  für die Isomerisierung von 3 nach 6 bei  $70^\circ$ .

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die starke Verschiebung des Gleichgewichts bei der Reaktion  $2 \rightleftharpoons 4$  in Richtung auf die cyclische Verbindung bei Erhöhung des Drucks stellt ein überraschendes Ergebnis dar, da der Druck eher die offenkettige Verbindung begünstigen sollte. Wahrscheinlich liegt das Butadienderivat 4 nicht in der vollen *s-trans*-Form vor, sondern ist wegen seiner vielen sperrigen Substituenten verdrillt. Dies wurde auch schon von anderen Autoren bei ähnlichen Butadienen angenommen und kann dazu führen, dass solche Verbindungen chiral werden und in stabile optische Antipoden getrennt werden können.<sup>5,6</sup> Dadurch entsteht das von Weale<sup>4</sup> angenommene "included volume" nicht nur beim Cyclobutenderivat, da auch bei einem verdrillten Butadienderivat keine Lösungsmittelmoleküle in die "Hohlräume" des Moleküls eindringen könnten. Überdies wird durch die Verdrillung der Ringschluss erleichtert.<sup>5</sup>

Ganz überraschend, und unseres Wissens noch nicht beobachtet, ist das Volumprofil des Reaktionsablaufes von (2) nach (4). Es ergibt sich insgesamt eine Zunahme des Molvolumens von etwa  $+25 \text{ ccm/mol}$ . Jedoch ist das Aktivierungsvolumen negativ, was besagt, dass das Molvolumen vom Cyclobutenderivat (2) zum Übergangszustand abnimmt, um dann bis zum Endprodukt wieder stark anzusteigen, wie die Abb. 4 zeigt. Der Effekt kann nicht auf Elektrostriktion zurückgeführt werden, da die Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln gleichschnell verläuft und da die Reaktion zu den electrocyclischen unpolaren Umlagerungen gehört.

Wir kennen jetzt demnach folgende Volumprofile für Reaktionen mit negativem Aktivierungsvolumen:

1. Die Reaktion verläuft unter Volumabnahme und das Volumen des Übergangszustandes liegt zwischen Edukt und Produkt (Normalfall).

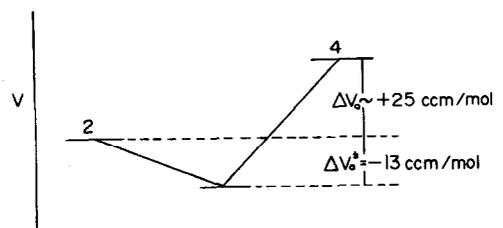


Abb. 4. Volumprofil der Reaktion von (2) nach (4).

2. Die Reaktion verläuft unter Volumabnahme, das Volumen des Übergangszustandes ist jedoch kleiner als das von Edukt und Produkt.<sup>7</sup>

3. Die Reaktion verläuft ohne Änderung des Volumens zwischen Edukt und Produkt, das Volumen des Übergangszustandes ist jedoch kleiner (Racemisierung eines Biphenylderivatives).<sup>8</sup>

4. Die Reaktion verläuft unter Vergrößerung des Volumens, das Volumen des Übergangszustandes ist jedoch kleiner als das vom Edukt und Produkt (Der vorliegende Fall).

*Cis-trans* Isomerisierung an den entstandenen (E, Z) Butadienderivaten 4 und 6 wurde bei den beiden beschriebenen Umlagerungen auch unter Hochdruckbedingungen im Gegensatz zu früheren Versuchen<sup>1</sup> nicht beobachtet.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Signale der Methylgruppen am Cyclobutenring in 3-Stellung bei 2, in 3,4-Stellung bei 3, sowie der Muconsäurederivate in  $\alpha$ -Stellung bei 4 und in  $\alpha, \alpha'$ -Stellung bei 6 ausgewertet.

Die Versuche bei Normaldruck wurden in Tetrachloräthylen bei 70° ± 1° vorgenommen, die Hochdruckversuche wurden bei der gleichen Temperatur in *n*-Pentan mit Zusatz von 10% Aceton und ausserdem in CDCl<sub>3</sub> ausgeführt. Bei den Versuchen in Pentan/Aceton wurde zur NMR-Auswertung das Lösungsmittel bei 25° im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen. Hinweise auf apparative Schwierigkeiten zur Messung der Kinetik finden sich in der 6. Mitt.<sup>9</sup>

Zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens  $\Delta V_0^\ddagger$  der Reaktion 2 → 4 wurde die Lage der Gleichgewichte bei verschiedenen Drücken experimentell bestimmt und daraus, sowie aus dem Umsatz der Reaktion bei verschiedenen Drücken, die Geschwindigkeitskonstanten nach der folgenden Formel errechnet:

$$\ln \frac{[2]_0 - [2]_{\text{eqn}}}{[2] - [2]_{\text{eqn}}} = (k_1 + k_{-1}) \times t = (1 + K_c^{-1}) \times k_1 \times t.$$

Die Reaktion 3 → 6 wurde nach 1. Ordnung ausgewertet. Das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_0^\ddagger$  wurde nach der Beziehung von Evans und Polanyi

$$\left( \frac{\partial \ln k_p}{\partial p} \right)_{T,p=0} = - \frac{1}{RT} \Delta V_0^\ddagger$$

aus der Anfangssteigung der Kurve in  $\ln k_p/k_1$  gegen *p* graphisch ermittelt.

1,2 - Diphenyl - 3 - methyl - cyclobuten - (1) - 3,4 - dicarbonsäuredimethylester (2). (Analog einer ähnlichen Photoaddition von Criegee und Mitarbeiter).<sup>10</sup> Man bestrahlt eine Mischung aus 12 g (71.5 mmol) Diphenylacetylen, 4.5 g (40 mmol) Methylmaleinsäureanhydrid und 1 g Benzophenon (als Sensibilisator) in einer Mischung aus 500 ml *n*-Pentan und 100 ml Aceton (rein) mit einer Hg-Hochdrucklampe, Hanau, TQ 150, in einer Duranglasapparatur. Nach 20–30 h ist kein Methylmaleinsäureanhydrid im Dünnschichtchromatogramm nachweisbar. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel *i. Vak.* verseift man mit 200 ml 2nNaOH und extrahiert die wässrige Lösung mit Äther. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fällt die rohe Dicarbonsäure aus und wird mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 199–201°. Bei der Veresterung mit Diazomethan entsteht in quantitativer Ausbeute der Dimethylester. Schmp. 91–93° (aus Cyclohexan). Gesamtaus-

beute 6.2 g (46% d.Th) C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (336.37) Ber.: C, 75.00; H, 5.95. Gef.: C, 75.10; H, 6.00%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.61 (3H, s, -CH<sub>3</sub>); 3.50 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 3.57 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 3.73 (1H, s, aliph. H); 7.0–7.65 (10H, m, arom. H).

(E, Z) - 3,4 - Diphenyl - 5 - methyl - muconsäuredimethylester (4), der bei der Ringöffnung von 2 entsteht, wurde nicht isoliert. Seine chromatographische Abtrennung von 2 gelang nicht, lediglich seine Anreicherung. Wir ordnen ihm aufgrund seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums E,Z-Konfiguration zu. Darüber hinaus nimmt das Signal der Methylgruppe in 5-Stellung beim Einstrahlen der Frequenz der Aromatenprotonen um ca. 10% zu. Aufgrund dieses Kern-Overhauser-Effektes nehmen wir die *cis*-Konfiguration der Methylgruppe zur Phenylgruppe an. Das  $\alpha$ -H-Atom zeigt keinen Overhauser-Effekt. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) (in Mischung mit 2)  $\delta$  = 1.89 (3H, s, -CH<sub>3</sub>); 3.43 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 3.59 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 6.0 (1H, s,  $\alpha$ -H); 7.0–7.70 (10H, m, arom. H).

3,4 - Dimethyl - 1,2 - diphenyl - cyclobuten - (1) - *cis* - 3,4 - dicarbonsäuredimethylester (3): Man bestrahlt eine Mischung aus 12 g (71.5 mmol) Diphenylacetylen, 5 g (40 mmol) Diphenylmaleinsäureanhydrid und 1 g Benzophenon, wie bei der Synthese von 2 beschrieben. Schmp. der rohen Dicarbonsäure 218–220° (Methanol); Dimethylester: Schmp. 136°–138° (Cyclohexan). Gesamtausbeute: 9.0 g (64% d. Th), C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (350.39) Ber.: C, 75.43; H, 6.29. Gef.: C, 75.51; H, 6.33%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 1.64 (6H, s, 2-CH<sub>3</sub>); 3.64 (6H, s, 2-OCH<sub>3</sub>); 7.12–7.60 (10H, m, arom. H).

(E, Z) - 2,5 - Dimethyl - 3,4 - diphenyl - muconsäuredimethylester (6), der bei der Ringöffnung von 3 entsteht, wurde nicht isoliert. Auch hier gelang chromatographisch nur eine Anreicherung von 6. Wir ordnen der Verbindung aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums E,Z-Konfiguration zu. Darüberhinaus zeigt die bei niedrigerem Feld erscheinende Methylgruppe einen schwachen Kern-Overhauser-Effekt (~5–7%). Da die beiden Methylgruppen eine verschiedene chemische Verschiebung haben, muss es sich um eine E,Z-konfigurierte Verbindung handeln. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) (In Mischung mit 3)  $\delta$  = 2.05 (3H, s, -CH<sub>3</sub>); 2.15 (3H, s, -CH<sub>3</sub>); 3.38 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 3.74 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); 7.00–7.40 (10H, m, arom. H).

**Danksagungen**—Wir danken Herrn R. Bühler für die Bedienung des von der DFG zur Verfügung gestellten Hochdruckautoklaven. R. Mündnich dankt für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Herr Prof. G. Ege und Herr Dr. H. P. Kraemer haben das Manuskript kritisch durchgesehen, wofür auch herzlich gedankt sei.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>VIII. Mitteilung: R. Mündnich, H. Plieninger und H. Vogler, *Tetrahedron* **33**, 2661 (1977).
- <sup>2</sup>H. A. Brune und W. Schwab, *Ibid.* **25**, 4375 (1969); G. A. Doorakian und H. H. Freedmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3582 (1968).
- <sup>3</sup>K. E. Weale, *Chemical Reactions at High Pressures*. Spon's Chemical Engineering Series, (Edited by M. B. Donald), Seite 118, London (1967).
- <sup>4</sup>W. J. le Noble, *Progr. Phys. Org. Chem.* **5**, 207 (1967).
- <sup>5</sup>G. A. Doorakian, H. H. Freedmann, R. F. Bryan and H. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 399 (1970).
- <sup>6</sup>M. Rösner und G. Köbrich, *Angew. Chem.* **86**, 775 (1974).
- <sup>7</sup>J. R. McCabe und Ch. Eckert, *Ind. Engng Chem. Fundam.* **13**, 168 (1974).
- <sup>8</sup>H. Plieninger und H. O. Schnelle, *Tetrahedron* **33**, 1197 (1977).
- <sup>9</sup>R. Mündnich und H. Plieninger, *Ibid.* **32**, 2335 (1976).
- <sup>10</sup>R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, *Chem. Ber.* **97**, 2942 (1964).