

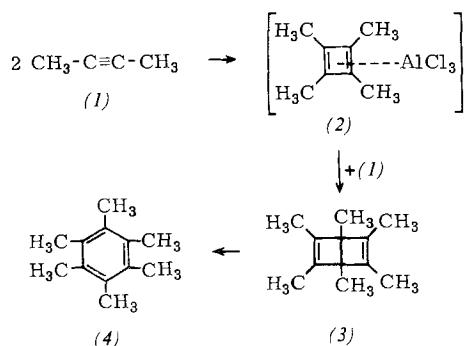
Einstufige Synthese von Hexamethyl-Dewar-Benzol aus 2-Butin^[1]

Von Dr. Wolfgang Schäfer

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG., Marl

Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (= Hexamethyl-Dewar-Benzol) (3) läßt sich mit 70 % Ausbeute durch Trimerisierung von 2-Butin (1) mit wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator bei 20 bis 35 °C herstellen. Als Lösungsmittel dient z.B. Benzol. Die Verbindung (3) ist bisher nicht bekannt gewesen^[2].

Die Trimerisierung von (1) verläuft möglicherweise über eine Komplexverbindung (2) von AlCl₃ mit dem in freier Form nicht existenten Tetramethyl-cyclobutadien.



Die Verbindung (3) läßt sich katalytisch bei Raumtemperatur quantitativ zu Hexamethylbenzol (4) isomerisieren (Umlagerungswärme $\Delta H = -62,4 \pm 0,4$ kcal/Mol (exotherm)).

Trimerisiert man (1) oberhalb 50 °C, so bildet sich überwiegend (4), und (3) läßt sich nur in geringer Menge isolieren. In siedendem Benzol ergibt die Trimerisierung (4) mit 80 bis 90 % Ausbeute neben uneinheitlich zusammengesetzten Ölen. Zum Teil sind diese Öle Dimerisationsprodukte des Tetramethyl-cyclobutadiens, die von Criegee^[3] bereits auf andern Wege erhalten wurden.

1 kg 2-Butin^[4] wird unter Rühren innerhalb 2,5 Std. in eine Aufschämmung von 50 g frisch sublimiertem AlCl₃ in 1 l über Natrium getrocknetem Benzol getropft. Dabei sorgt man durch Wasserkühlung dafür, daß eine Temperatur von 35 °C nicht überschritten wird. Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man noch 4 Std. bei 35 °C. Bei 20 °C ist die Reaktionszeit auf ca. 20 Std. zu verlängern. Danach wird auf 0 °C abgekühlt und der Katalysator durch langsames Zutropfen von 50 bis 100 ml Wasser zersetzt, bis das vorher braune Gemisch hellgelb geworden ist. Nicht umgesetztes 2-Butin treibt man mit etwas Benzol bei Raumtemperatur und 200 Torr in zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen, die mit CO₂/Methanol auf ca. -75 °C gekühlt sind. Durch Fraktionieren des Kühlfalleninhalts erhält man ca. 200 g 2-Butin zurück.

Die butinfreie Benzollösung wird mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Nach einem Benzolvorlauf erhält man 490 bis 510 g (3) als farblose Flüssigkeit, K_p = 43–45 °C/15 Torr, n_D²⁰ = 1,4479, Fp = 7 °C. Aus dem Destillationsrückstand kristallisiert beim Abkühlen 150 bis 165 g Hexamethylbenzol (4). Die Verbindung (3) ist im Kühlschrank monatelang und unter Lichtausschluß auch bei Raumtemperatur lange Zeit haltbar.

Das NMR-Spektrum von (3) (in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard) zeigt zwei Singulets bei 8,4 und 8,9 τ, deren Flächenverhältnis 2:1 beträgt. Das Signal bei 8,4 τ ist den CH₃-Gruppen zuzuordnen, die an doppelt gebundenen C-Atomen stehen, das Signal bei 8,9 τ den an tert. C-Atome gebundenen Methylgruppen. Das NMR-Spektrum von (4) enthält nur ein Signal bei 7,85 τ.

Im IR-Spektrum von (3) liegt eine schwache Bande bei 1680 cm⁻¹ (C=C in gespannten Ringsystemen). Weitere Bänder befinden sich bei 1370 cm⁻¹ (-CH₃) und bei 1060 cm⁻¹ (CH₃-C=C) sowie bei 1280, 1220, 735 und 660 cm⁻¹.

Mit dieser Synthese ist erstmals die Herstellung technischer Mengen eines Dewar-Benzol-Derivats in den Bereich des Möglichen gerückt^[5].

Eingegangen am 20. Mai 1966 [Z 243]

[1] Anwendungsbreite der Reaktion und Umsetzungen von (3) werden z. Zt. untersucht.

[2] C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec u. R. O. Williams, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 312, haben lediglich vermutet, daß bei der Dehalogenierung von Tetramethyl-3,4-dichlorcyclobuten mit aktiviertem Zinkstaub in Gegenwart von (1) das mit 20 % Ausbeute erhaltenen (4) über (3) gebildet wird, vgl. J. chem. Soc. (London) 1965, 199.

[3] R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962).

[4] Über Na getrocknet; gaschromatographisch ermittelte Reinheit: 92,7 % (1).

[5] 2-Butin fällt z. B. als Nebenprodukt bei der Dehydrierung von Butan zu 1,3-Butadien nach dem Houdry-Verfahren an.

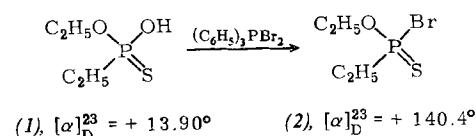
Stereospezifische Synthese und Hydrolyse des optisch aktiven Äthanthiophosphonsäure-O-äthylester-bromids

Von Prof. J. Michalski, Dr. M. Mikołajczyk und Dr. B. Pliszka-Krawiecka

Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Łódź (Polen)

Optisch aktive Äthanthiophosphonsäure-O-äthylester-chloride gewinnt man aus den Antipoden des Äthanthiophosphonsäure-O-äthylesters (1) und Phosphor(V)-chlorid^[1].

Einen einfachen Zugang zu den optisch aktiven Bromiden (2) fanden wir in der Umsetzung von (1) mit Triphenylphosphin-dibromid, (C₆H₅)₃PBr₂.



Zu einem aus Triphenylphosphin und Brom in situ erhaltenen Triphenylphosphin-dibromid^[2] in Äther wurde bei 0 °C die Lösung einer äquimolaren Menge der (+)-Thiophosphonsäure (1) in Äther getropft. Das Gemisch wurde 8,5 Std. bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Der nach Entfernung des Äthers verbleibende Rückstand wurde im Vakuum destilliert. So erhält man das (+)-Bromid (2) als farblose, optisch stabile Flüssigkeit, K_p = 23–24 °C/0,1 Torr, n_D²³ = 1,5235, Ausbeute: 53 %.

Die gleiche Umsetzung in siedendem Äther (6,5 Std.) führt mit 50 % Ausbeute zu einem (+)-Bromid (2) mit [α]_D²³ = +135,3 °^{[*}].

Um die optische Reinheit und die relative Konfiguration des (+)-Bromids (2), [α]_D²³ = +140,4 °, zu ermitteln, wurde es mit 2,85 N KOH in Dioxan-Wasser (20:35 v/v) bei 0 °C zu (+)-Thiophosphonsäure (1), [α]_D²³ = +13,0 °, hydrolysiert (2,5 Std., Ausbeute 80 %).

