

Hexamethyl-Dewar-Benzol (Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien)

VON W. SCHÄFER UND H. HELLMANN [1*]

Herrn Professor Friedrich Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

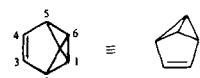
Durch die aluminiumchlorid-katalysierte Bicyclotrimerisierung von 2-Butin zu Hexamethyl-Dewar-Benzol wurde erstmals die präparative Voraussetzung für eine umfassende Untersuchung der chemischen Reaktivität eines Dewar-Benzol-Derivats geschaffen. Neben Hydrierung und Oxidationsreaktionen erlauben besonders die Additionen H-acider Verbindungen sowie Substitutions- und Eliminierungsreaktionen mit diesen Addukten interessante Rückschlüsse auf die Reaktionsmöglichkeiten des Dewar-Benzol-Systems.

1. Einleitung

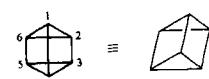
Dewar-Benzol, Benzvalen und Prismen – die drei nicht-ebenen „Valenzisomeren“ des Benzols – sind 100 Jahre, nachdem Kekulé seine Benzolformel konzipierte, im Begriff, aus dem Bereich der esoterischen organischen Verbindungen herauszutreten (s. auch [1,2]).



Dewar-Benzol (Dewar, 1867) [**]
Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien [3]



Benzvalen (Hückel, 1937)
Tricyclo[3.1.0.0^2.6]hex-3-en [3]



Prismane (Ladenburg, 1869)
Tetracyclo[2.2.0.0^2.6]oct-3,5-dien [3]

Befürchtungen, die energetisch nicht begünstigten valenzisomeren Formen müßten aufgrund ihrer sterischen Spannung leicht zu Benzol isomerisieren, sind kaum noch zu begründen. In den letzten Jahren wurden Derivate von allen drei „Valenzisomeren“ hergestellt; diese Verbindungen lassen sich in Abwesenheit von Umlagerungskatalysatoren durchaus handhaben. Ob diese Feststellung auch für die drei Grundkörper gilt, muß sich noch erweisen. Bisher ist nur die Synthese des unsubstituierten Dewar-Benzols gelungen [4,4a]; es ist von allen Dewar-Benzolen am wenigsten stabil (Halbwertszeit 2 Tage bei 20 °C).

[*] Dr. W. Schäfer und Prof. Dr. H. Hellmann
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG.
4370 Marl

[1] E. E. van Tamelen, Angew. Chem. 77, 759 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 738 (1965).

[2] H. G. Viehe, Angew. Chem. 77, 768 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 746 (1965).

[**] Die Bezeichnung „Dewar-Benzol“ erweckt noch die Vorstellung, es handele sich um eine ebene Grenzform des Benzols. Es fehlt ein Trivialname analog zu Benzvalen und Prismen. Dem räumlichen Bau und dem ungesättigten Charakter würde die Bezeichnung „Tectadien“ (tectum, lat. = das Dach) für Dewar-Benzol gerecht.

[3] Zur Nomenklatur vgl. J. Meinwald u. J. K. Crandall, J. Amer. chem. Soc. 88, 1300 (1966).

Aus präparativer Sicht nehmen die Dewar-Benzol-Derivate unter den Derivaten der Benzol-Valenzisomeren eine Sonderstellung ein, denn Prismane sind bisher ausschließlich durch photochemische Anregung aus Dewar-Benzol-Derivaten erhalten worden. Mehrfach wurden unerwartete Reaktionsabläufe über Dewar-Benzol-Strukturen als Zwischenstufe erklärt. Für die Synthese von Dewar-Benzolen gibt es bisher fünf Möglichkeiten.

1.1. Photoisomerisierung von Benzolderivaten

Man bestrahlt ein Benzolderivat mit kurzwelligem UV-Licht.



Die erste Synthese eines Dewar-Benzol-Derivats gelang van Tamelen und Pappas [5] durch Photoisomerisierung einer ätherischen Lösung von 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzol zu 1,2,5-Tri-tert.-butyl-Dewar-Benzol.

1,2,3,5-Tetra-tert.-butyl-Dewar-Benzol wurde neben dem entsprechenden Benzolderivat durch Bestrahlen von 1,2,4,5-Tetra-tert.-butylbenzol erhalten [6]. Besonders glatt (60 % Ausbeute) verläuft die photochemische Umlagerung von Hexafluorbenzol zu Hexafluor-Dewar-Benzol [7,8]; mit Octafluortoluol bildet sich dagegen ein Gemisch von 1- und 2-Trifluormethyl-pentafluor-Dewar-Benzol [8].

Van Tamelen und Pappas wählten 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzol, weil sie aus der sterischen Wechselwirkung der volumi-

[4] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).

[4a] Anmerkung bei der Korrektur: K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 89, 1031 (1967), konnten Benzvalen aus den Produkten der Photolyse ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) von Benzol in flüssiger Phase gaschromatographisch abtrennen; es racemisiert bei Raumtemperatur nur langsam.

[5] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 84, 3789 (1962).

[6] E. M. Arnett u. J. M. Bollinger, Tetrahedron Letters 1964, 3803.

[7] I. Haller, J. Amer. chem. Soc. 88, 2070 (1966).

[8] G. Camaggi, F. Gozzo u. G. Cividalli, Chem. Commun. 1966, 313.

nösen *o*-ständigen tert.-Butylgruppen („aromatische Destabilisierung“, vgl. z.B. [9]) eine Begünstigung der nichtebenen Dewar-Form ableiteten, in der diese Gruppen weiter voneinander entfernt sind.

Das Gelingen der Photoisomerisierung ist jedoch nicht an solche sterischen Voraussetzungen geknüpft [10]. Das beweisen Photoisomerisierungen mit Hexafluorbenzol und Octafluortoluol sowie einige Reaktionen, bei denen die Struktur der Reaktionsprodukte über die intermediäre Bildung von Dewar-Benzolen erklärt wurde. Dazu gehört eine Untersuchung von Kaplan et al. [11], die bei der Photolyse von [1,3,5-¹⁴C₃]-Trimethylbenzol über Dewar-Benzole [1,2,4-¹⁴C₃]-Trimethylbenzol erhielten; dieser Reaktionsverlauf zeigt überdies, daß bei der Wanderung der Methylgruppen keine Radikale beteiligt waren.

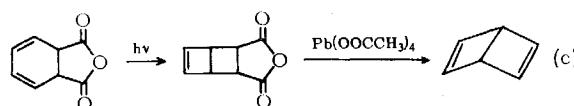
Beim Bestrahlen einer 20-vol.-proz. Lösung von Cyclobuten in Benzol mit UV-Licht ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur wurde eine neuartige Cycloaddition ausgelöst. In 50-proz. Ausbeute entstand der tetracyclische Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₂, dessen Bildung durch Addition von Cyclobuten an intermediär entstandenes Dewar-Benzol erklärt werden kann [12] (Gl. (b)).



Andererseits ließ sich nach Bestrahlung des „aromatisch destabilisierten“ *o*-Di-tert.-butyl-benzols kein Dewar-Benzol-Derivat isolieren, sondern ein Gemisch von *m*- und *p*-Di-tert.-butyl-benzol in einem von der Bestrahlungsdauer abhängigen Verhältnis [13, 14], ein Resultat, das ebenfalls über Dewar-Benzol- und Prisman-Zwischenstufen zu interpretieren ist.

1.2. Bleitetraacetat-Abbau von Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid

Durch UV-Bestrahlung einer ätherischen *cis*-1,2-Dihydrophthalsäureanhydrid-Lösung entsteht Bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, das durch



Abbau mit Bleiacetat unter milden Bedingungen mit 20-proz. Ausbeute in das unbeständige Dewar-Benzol übergeführt wurde [4].

[9] A. W. Burgstahler, P.-L. Chien u. M. O. Abdel-Rahman, J. Amer. chem. Soc. 86, 5281 (1964).

[10] Vgl. dagegen D. Seebach, Angew. Chem. 77, 119 (1965), und zwar S. 122; Angew. Chem. internat. Edit. 4, 121 (1965).

[11] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown u. S. S. Yang, J. Amer. chem. Soc. 87, 675 (1965).

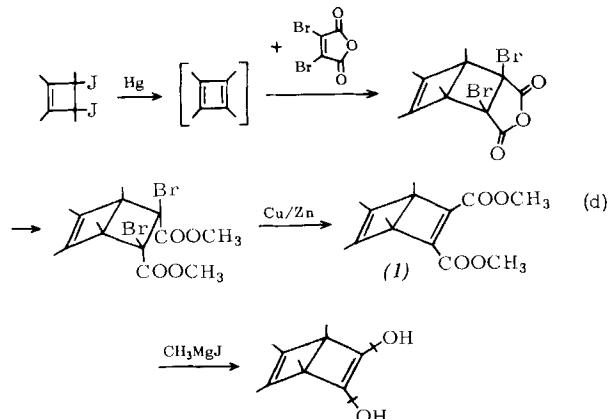
[12] R. Srinivasan u. K. A. Hill, J. Amer. chem. Soc. 87, 4653 (1965); s. dagegen K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, ibid. 88, 2066 (1966).

[13] K. Kirk, Dissertation, University of Wisconsin (1963).

[14] A. W. Burgstahler u. P.-L. Chien, J. Amer. chem. Soc. 86, 2940 (1964).

1.3. Addition von Cyclobutadien *in situ* an Dihalogenmaleinsäureanhydrid, Veresterung und Dehalogenierung

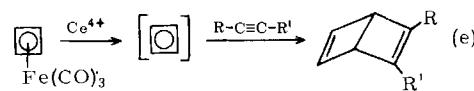
Criegee und Zanker [15] haben gemäß Gl. (d) Tetramethyl-Dewar-phthalsäuredimethylester (1) erhalten. Die letzte Stufe erinnert an das Verfahren, nach dem ein Dewar-Anthracen-Derivat hergestellt wurde [16] [*].



Der „Dewar“-Phthalsäuredimethylester (1) ließ sich mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid in ein weiteres Dewar-Benzol-Derivat umwandeln, das Octamethyl-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dimethanol [17].

1.4. Addition von Cyclobutadien *in situ* an Acetylene

Alle Versuche, Cyclobutadien oder dessen Derivate in Substanz zu isolieren, sind bis heute gescheitert. Es gibt aber eine Reihe stabiler Cyclobutadien-Metallkomplexe [18], von denen sich Cyclobutadien-eisentricharbonyl, das durch Umsetzung von *cis*-3,4-Dichlorcyclobuten mit Fe₂(CO)₉ in 40 % Ausbeute hergestellt werden kann [19], für Dewar-Benzol-Synthesen nutzbar machen läßt [20]. Der Komplex wird in Gegenwart von Acetylenederivaten mit Ce(IV)-Salzen oxidativ zerstört, wobei Cyclobutadien *in situ* unter Bildung des Dewar-Benzol-Systems abgefangen wird (Gl. (e)).



R	R'	Lit.
H	COOCH ₃	[21]
COOCH ₃	COOCH ₃	[21]
H	C ₆ H ₅	[22]

[15] R. Criegee u. F. Zanker, Chem. Ber. 98, 3838 (1965); Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964).

[16] D. E. Applequist u. R. Searle, J. Amer. chem. Soc. 86, 1389 (1964).

[*] Bei allen folgenden Formeln bedeuten die von den Ringen ausgehenden Striche Methylgruppen, die Kreuze tert.-Butylgruppen.

[17] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 78, 494 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 519 (1966).

[18] P. M. Maitlis, Advances organometallic Chem. 4, 95 (1966).

[19] G. F. Emerson, L. Watts u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 87, 131 (1965).

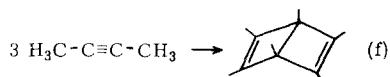
[20] Chem. Engng. News 43, Nr. 34, S. 38 (1965).

[21] L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 87, 3253 (1965).

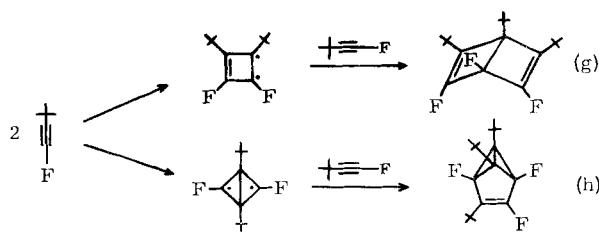
[22] G. D. Burt u. R. Pettit, Chem. Commun. 1965, 517.

1.5. Bicyclotrimerisierung von Acetylenen

Die formal einfachste Art zur Darstellung von Dewar-Benzolen besteht in der Bicyclotrimerisierung von Acetylenen, z.B. 2-Butin, nach Gl. (f).



1964 berichteten Viehe et al. [2, 23] von einer spontanen Trimerisierung des äußerst reaktionsfähigen tert.-Butylfluoracetylens. 1,2,6-Tri-tert.-butyl-3,4,5-trifluor-Dewar-Benzol und 1,3,6-Tri-tert.-butyl-2,4,5-trifluorbenzvalen entstanden in jeweils 33 % Ausbeute. Die Trimerisierung des tert.-Butyl-fluoracetylens verläuft

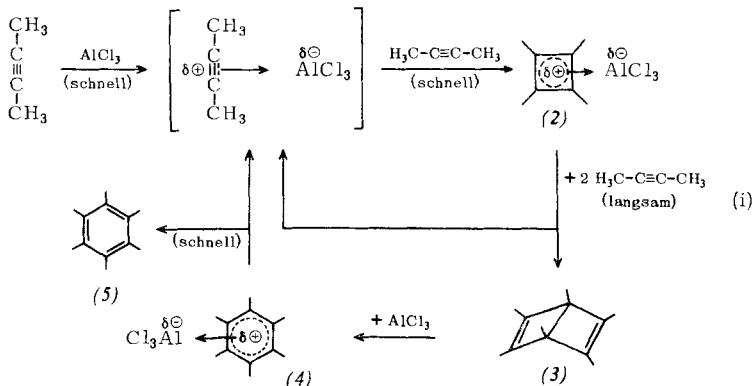


über dimere Zwischenstufen, die sich mit einem Überschuss von Acrylnitril oder Styrol abfangen lassen. Geringe Mengen von Tetrameren, die bei der Oligo-

Anfang 1966 fanden wir eine neue Synthese, die diese Nachteile nicht aufweist. Sie besteht in der durch Aluminiumchlorid katalysierten Bicyclotrimerisierung von 2-Butin zu Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) [25], verläuft also formal nach Gl. (f).

Optimierungsversuche ergaben, daß man die Synthese am besten bei 35–40 °C in Benzol oder Methylenchlorid ausführt. Der Katalysator wird in einer Menge von etwa 5 Gew.-% zugegeben (bezogen auf 2-Butin); die Reaktionszeit beträgt 5–7 Std. bei 35 °C. Das braune Reaktionsgemisch wird in Eis gegossen, mit verdünntem Alkali gewaschen und (3) durch Rektifikation der organischen Phase in hoher Reinheit isoliert. Der 2-Butin-Umsatz beträgt dabei etwa 80 %, die Ausbeute 60 bis 70 %, bezogen auf umgesetztes 2-Butin. Als Nebenprodukt fallen Hexamethylbenzol und etwa die gleiche Menge eines dunklen Öls an. Verlängerung der Reaktionszeit erhöht den Umsatz, führt aber zu einer Ausbeutesenkung an (3) zugunsten von Hexamethylbenzol (5). Daran ist zu erkennen, daß (3) eine Zwischenstufe und (5) das eigentliche, stabile Endprodukt der AlCl_3 -katalysierten Trimerisierung von 2-Butin ist. (5) läßt sich denn auch in maximal 85 % Ausbeute durch Trimerisierung von 2-Butin mit AlCl_3 in siedendem Benzol erhalten. Wenn die Reaktionszeit hinreichend lang ist, entsteht auch bei niedrigen Temperaturen ausschließlich (5).

Der Reaktionsablauf wird formal durch Gl. (i) wiedergegeben.



merisierung des tert.-Butyl-fluoracetylens beobachtet wurden, lassen sich auf die Dimerisierung der dimeren Zwischenstufen zurückführen. Viehe erklärt den Reaktionsverlauf formal über Biradikale (Gl. (g) und (h)) [24].

2. Synthese von Hexamethyl-Dewar-Benzol

Die Übersicht zeigt, daß vielstufige Verfahren zur Darstellung von Dewar-Benzolen herangezogen werden müssen. Bei den photochemisch hervorgerufenen Valenzisomerisierungen lassen Ausbeute und Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufs meist zu wünschen übrig.

[23] H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders u. P. Valange, Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964).

[24] Vgl. [2], und zwar S. 771 und 772.

(3) reagiert beim Zusammenbringen mit wasserfreiem AlCl_3 äußerst heftig zu (5). Die exotherme Umlagerung zu (5) verläuft quantitativ, wenn (3) langsam zu einer AlCl_3 -Aufschämmung in Benzol getropft wird. Daraus ist zu schließen, daß bei der Bicyclotrimerisierung des 2-Butins kein freies AlCl_3 im Reaktionsgemisch vorliegt, jedenfalls nicht, solange die 2-Butin-Konzentration hinreichend groß ist.

2-Butin reagiert mit AlCl_3 sofort zu einer braunen Komplexverbindung, die sich gut in Methylenchlorid, aber wenig in Benzol löst. UV-, IR- und NMR-Spektren des Komplexes (2) sind den Spektren des von Gold und Katz [26] durch Einwirkung von AlCl_3

[25] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966).

[26] E. H. Gold u. Th. J. Katz, J. org. Chemistry 31, 372 (1966); vgl. auch D. E. Applequist u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 78, 4012 (1956).

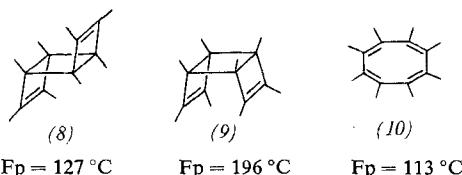
auf 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten in Methylenchlorid hergestellten 4-Chlor-1,2,3,4-tetramethylcyclobutyl-Kations (6) sehr ähnlich. Man kann daher den kationischen Teil der polaren, komplexen



Zwischenverbindung (2), die mit Benzol oder Methylchlorid solvatisiert ist, auch gemäß (7) formulieren. (2) ist also mit den stabilen Cyclobutadienkomplexen, die ein d^8 -Zentralion des Fe(0), Co(I), Ni(II) oder Pd(II) aufweisen^[18], nicht vergleichbar.

Da überschüssiges 2-Butin im Reaktionsgemisch vorhanden ist, wird AlCl_3 langsam aus (2) verdrängt, und zwar unter sofortiger Neubildung von (2) und Freisetzung des instabilen Tetramethyl-cyclobutadiens, das ebenfalls augenblicklich von 2-Butin in einer Dien-synthese als Hexamethyl-Dewar-Benzol abgefangen wird.

Außer Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) (60–70 %) und Hexamethylbenzol (5) (12–18 %) (beide Angaben bezogen auf umgesetztes 2-Butin) entstehen bei der 2-Butin-Trimerisierung noch etwa 2 % eines kristallinen Gemisches, die sich – verunreinigt mit Hexamethylbenzol – aus dem dunklen, sehr uneinheitlichen ölichen Rückstand (10–15 %) durch Kühlen abscheiden lassen. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation ließ sich dieses Gemisch in drei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{24}$ trennen, die als *syn*- (9) und *anti*-Octamethyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (8) sowie als Octamethylcyclooctatetraen (10) identifiziert wurden.



T_p = 127 °C T_p = 190 °C T_p = 113 °C

Diese Kohlenwasserstoffe waren bereits früher von Criegee^[27] als dimere Folgeprodukte des instabilen Tetramethylcyclobutadiens hergestellt worden. In ihrem Auftreten bei den AlCl_3 -katalysierten 2-Butin-Bicyclomerisierung sehen wir einen wichtigen Hinweis für die intermediaire Bildung von Tetramethylcyclobutadien.

Reaktionsschema (i) wirft schließlich die Frage auf, wie sich die Anwesenheit von Hexamethylbenzol auf den Ablauf der Reaktion auswirkt, da es mit AlCl_3 ebenfalls einen Additionskomplex (4) bildet. Zur Prüfung dieser Frage wurde der Aufschlämung des Aluminiumchlorids in Benzol das Hexamethylbenzol im Überschuß zugefügt und danach 2-Butin zudosiert. Die Reaktion verlief normal. Dieses Resultat zeigt, daß 2-Butin den Komplex (4) unter Bildung von (5) und (2) zerlegt.

Außer AlCl_3 eignen sich auch andere Aluminiumverbindungen als Katalysatoren für die 2-Butin-Bicyclo-trimerisierung, vor allem Alkylaluminiumdichloride (Alkyl = Äthyl-, n-Propyl-, n-Hexyl-, sek.-Butyl). Die Reaktionszeit muß vervielfacht und die Katalysatormenge dem steigenden Molekulargewicht entsprechend

erhöht werden. AlBr_3 und Alkylaluminiumdibromide ergaben ebenfalls positive Resultate. Dagegen sind Dialkylaluminiumchloride katalytisch unwirksam, ebenso wie andere Lewis-Säuren (z.B. FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 oder BF_3).

3. Reaktionen mit Hexamethyl-Dewar-Benzol

Die Bicyclotrimerisierung von 2-Butin ermöglichte erstmals, ein Dewar-Benzol-Derivat in einer einfachen, einstufigen Synthese im kg-Maßstab herzustellen. Neben dieser präparativen Voraussetzung prädestinierten zwei Eigenschaften das Hexamethyl-Dewar-Benzol für die Untersuchung seiner chemischen Reaktivität: seine beträchtliche thermische Stabilität – nach 48-stündigem Erhitzen auf 100 °C beträgt der Hexamethylbenzolgehalt weniger als 1 % – und die Tatsache, daß die Verbindung ausschließlich methylsubstituiert ist. Damit braucht bei einer chemischen Veränderung am Dewar-Benzol-Ring der Einfluß unterschiedlicher Substituenten nicht berücksichtigt zu werden.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der physikalischen Konstanten von Hexamethyl-Dewar-Benzol.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten von Hexamethyl-Dewar-Benzol (3)

Kp	60 °C/20 Torr (\approx 152 °C/760 Torr)
n _D ²⁰	1,4479
Fp	7,5 °C
d ₄ ²⁰	0,8125
Flammpunkt (Pensky-Martens)	42 °C
Zündpunkt	238 °C
Viscosität (20 °C)	1,47 cP; 1,81 cSt
Verbrennungswärme	1765 \pm 1 kcal·mol ⁻¹
UV-Spektrum (Endabsorption)	250 nm, E = 0,76 lg ⁻¹ ·cm ⁻¹ 240 nm, E = 2,9 lg ⁻¹ ·cm ⁻¹ 230 nm, E = 7,3 lg ⁻¹ ·cm ⁻¹ 220 nm, E = 13,7 lg ⁻¹ ·cm ⁻¹ 1680, 1370, 1280, 1220, 1060, 735, 660 cm ⁻¹
IR-Spektrum	τ = 8,45 und 8,95 (2:1) (in CCl ₄ ; innerer Standard: TMS)
NMR-Spektrum	
Thermische Stabilität:	105 Std. bei 120 °C
Halbwertszeit (3) \rightarrow (5)	5,5 Std. bei 140 °C 2,1 Std. bei 150 °C

3.1. Valenzisomerisierungen

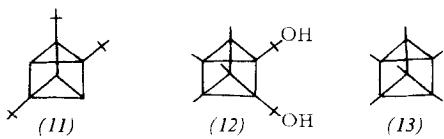
Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) lässt sich durch AlCl_3 quantitativ zu Hexamethylbenzol (5) isomerisieren (vgl. Abschnitt 2). Diese Isomerisierung können auch andere Lewis-Säuren bewirken, z.B. FeCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 oder bei geringem Erwärmen SbCl_3 , SnCl_4 und ZnCl_2 .

Bestrahlt man Hexamethyl-Dewar-Benzol mit einer Niederdruck-UV-Lampe, so bildet sich zwar ebenfalls hauptsächlich Hexamethyl-Benzol, daneben erhält man aber in 20–25 % Ausbeute [bezogen auf umgesetztes (3)] ein zweites Valenzisomeres, das Hexamethylprisman (13), $F_p = 91^\circ\text{C}$ [28, 29]. Bisher sind

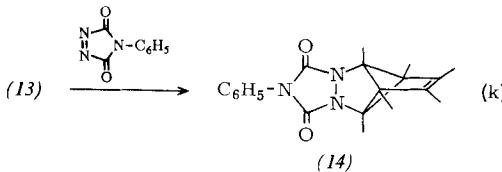
[28] D. M. Lemal u. J. P. Lokensgard, J. Amer. chem. Soc. 88, 5934 (1966).

[29] W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani u. H. Grüner, Angew. Chem. 79, 54 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 78 (1967).

damit drei Prismanderivate bekannt [30, 31], (11) allerdings nur in 82 % Reinheit. Alle wurden durch Bestrahlung der entsprechenden Dewar-Benzole mit UV-Licht der Wellenlänge ≈ 254 nm erhalten.

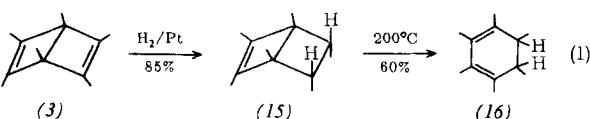


Beim Erhitzen geht (13) in Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) und Hexamethylbenzol (5) über [28, 29]. (13) reagiert mit dem stark dienophilen 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in polaren Lösungsmitteln nach Gl. (k) [28] zu (14).



3.2. endo-1,2,3,4,5,6-Hexamethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en [32]

Die Hydrierung von Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) zu endo-1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (15) verläuft glatt unter Normaldruck an Pt/Aktivkohle bei Raumtemperatur oder im Autoklaven bei 50 °C und 20 atm mit Raney-Ni als Katalysator, wenn man sie in Essigester als Lösungsmittel ausführt. Ohne Lösungsmittel müssen Temperatur und Druck erhöht werden (60–100 °C/100 atm). Die physikalischen Konstanten der Verbindungen (15) bis (45) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



(15) ist bereits von Criegee et al. [33] auf andere Weise in geringer Menge hergestellt worden. Auch die thermische Umlagerung von (15) zu Hexamethyl-cyclohexa-1,3-dien (16) wurde bei kinetischen Messungen der Valenzisomerisierung von Cyclobutenen untersucht [34], ohne die Substanz zu isolieren. Die Umlagerung von (15) zu (16) vollzieht sich im V4A-Autoklaven bei 200 °C in 3 Std.; bei 250 °C bildet sich daneben Hexamethylbenzol (5).

Führt man die thermische Spaltung von (15) bei 250 °C in einem Glas-Bombenrohr aus, so entstehen außer (16) Pentamethylbenzol und Methan! Der Pyrolyseverlauf wird demnach durch Metallionen beeinflusst.

Die Ozonisierung von (15) in Methylenechlorid bei 50 °C ergibt mit quantitativer Ausbeute das destillier-

[30] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 4004 (1965).

[31] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 78, 494 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 519 (1966).

[32] H.-N. Junker, W. Schäfer u. H. Niedenbrück, unveröffentlicht.

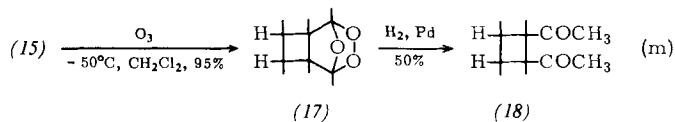
[33] R. Criegee, H. Kristinsson, D. Seebach u. F. Zanker, Chem. Ber. 98, 2331 (1965).

[34] R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen u. H.-A. Brüne, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).

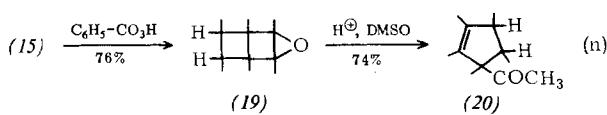
Tabelle 2. Physikalische Konstanten der Folgeprodukte von Hexamethyl-Dewar-Benzol (3).

Verb.	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	Fp (°C)
(15)	64/20	1,4498	3,5
(16)	91–92/11		
(17)	54–55/0,13		
(18)	132–134/12		40–42
(19)	73/12	1,4471	
(20)	94/10		
(21)	63–64/14	1,4475	
(22)			87
(23)			155–157
(24)	88–92/11		50–52
(25)			53–54
(26)			184–186
(27)			57
(28)			72–73
(29)	110–112/19	1,4979	–3
(30)	76–77/9		62–64
(31)	63–64/1	1,5183	3–5
(32)	118/19	1,4809	
(33)			43–44
(34)	120/0,6		36–40
(35)	128/0,2	1,4986	
(36)	87–90/13	1,4761	
(37)	143–145/8	1,4962	
(38)	72–73/9	1,4570	10
(39)			70
(40)	90–92/18	1,5054	
(41)	64/11	1,4670	
(42)	71/11	1,4665	
(43)	70–71/12	1,4898	
(44)			194
(45)			268–269

bare Ozonid (17), dessen reduktive Spaltung zu 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2-diacetylcyclobutan (18) führt. (18) entsteht durch Oxidation mit KMnO₄ in geringerer Ausbeute auch direkt aus (15).



Die Epoxidierung von (15) lässt sich mit Perbenzoësäure in Benzol (76 % Ausbeute) oder mit Peressigsäure in Methylenchlorid unter Zusatz der äquivalenten Menge wasserfreier Soda (65 % Ausbeute) ausführen.



Behandelt man das Epoxid (19) mit 1-proz. Schwefelsäure in Dimethylsulfoxid, so wird es nicht hydrolysiert, sondern zu 1,2,3,4,5-Pentamethyl-3-acetyl-cyclopenten (20) isomerisiert.

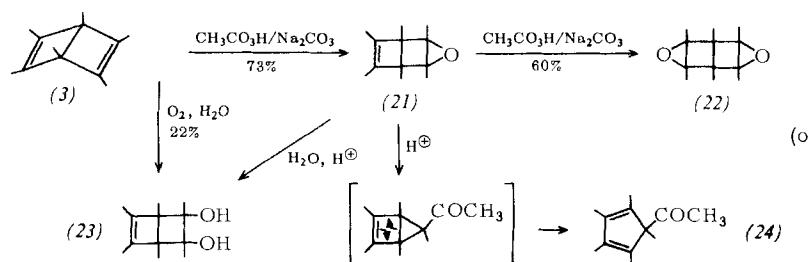
3.3. Oxidationsreaktionen mit Hexamethyl-Dewar-Benzol [35]

Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) ist autoxidabel und wird deshalb zweckmäßig unter einem Inertgas aufbewahrt. Ältere, teilweise oxidierte, sauer reagierende

[35] H.-N. Junker, W. Schäfer u. H. Niedenbrück, Chem. Ber., im Druck.

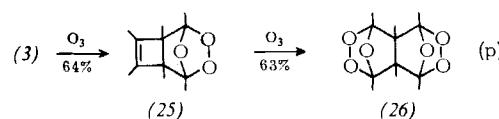
Proben wäscht man vor der destillativen Reinigung mit wäßrigem Alkali, weil sie sich sonst – u.U. recht stürmisch – zu Hexamethylbenzol (5) umlagern können. Läßt man Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) an der Luft stehen, so scheiden sich schon nach 1–2 Tagen farblose Kristalle ab (Ausbeute \approx 20 %), bei denen es sich um Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-2,3-diol (23) handelt. (23) bildet sich auch aus Hexamethyl-5,6-epoxy-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (21) durch Hydrolyse, z.B. mit einem Äther-Wasser-Gemisch, in Gegenwart von H^+ -Ionen. Vermutlich entsteht (23) bei der Autoxidation von (3) ebenfalls über das Monoepoxid.

Zum Epoxid (21) gelangt man durch Einwirkung der molaren Menge Perbenzoësäure auf (3). Peressigsäure – in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat – ist ebenfalls geeignet.



Die Epoxidierung ist von einer Nebenreaktion begleitet: durch eine protonenkatalysierte Ringverengung und anschließende Valenzisomerisierung entsteht Pentamethyl-5-acetyl-cyclopentadien (24). Bei Epoxycyclobutanen hat man ähnliche, durch Säure katalysierte Umlagerungen zu Dreiringen beobachtet [36, 37]. (21) läßt sich mit Perbenzoë- oder Peressigsäure in guter Ausbeute zum Hexamethyl-2,3;5,6-bisepoxy-bicyclo[2.2.0]hexan (22) umsetzen. Unter den für das Monoepoxid (21) angewendeten Hydrolysebedingungen ist (22) stabil.

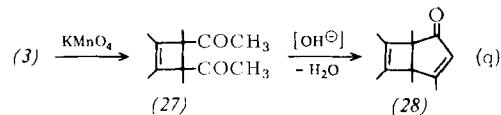
Leitet man die stöchiometrische Menge Ozon bei -50°C in eine CH_2Cl_2 -Lösung von (3), so bildet sich das Monoozonid (25) und mit einem weiteren Mol O_3 das Diozonid (26).



(26) ist im Gegensatz zu (25) in Methanol unlöslich (Trennungsmöglichkeit) und thermisch so stabil, daß es ohne Zersetzung schmilzt! Die hydrierende Spaltung von (26) verläuft uneinheitlich und führt hauptsächlich zu Tetramethylfuran und Essigsäure.

Bei der Oxidation von (3) mit KMnO_4 in wäßrigem alkalischem Butanol bei 0°C entstand in 50 % Ausbeute als Hauptprodukt das wasser dampfflüssige 1,4,5,6,7-Pantanethylbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-on (28), das in der alkalischen Lösung durch intramolekulare Aldolkondensation des Primärprodukts Tetramethyl-3,4-diacetyl-cyclobuten (27) gebildet wird.

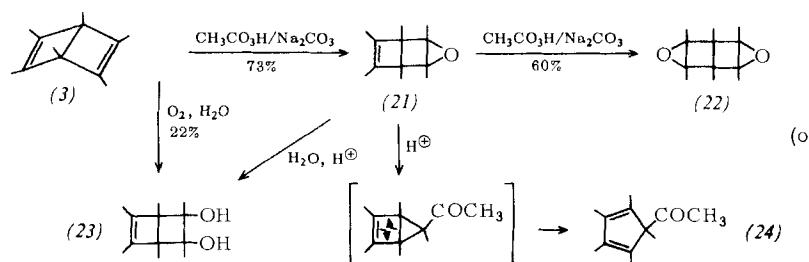
[36] R. Criegee u. K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959).
[37] J.-L. Ripoll u. J. M. Conia, Bull. Soc. chim. France 1965, 2755.



Nimmt man die Oxidation von (3) mit einer wäßrigen acetonischen KMnO_4 -Lösung vor und setzt MgSO_4 zum Auffangen der OH^- -Ionen zu, so kann (27) in guter Ausbeute in Form farbloser Kristalle vom $\text{Fp} = 57^\circ\text{C}$ isoliert werden.

3.4. Einwirkung H-acider Verbindungen auf Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) [38]

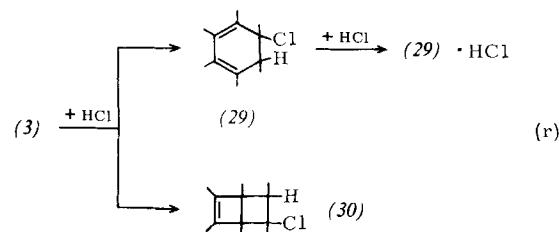
In der Literatur finden sich mehrfach Hinweise auf die Säureempfindlichkeit der Dewar-Benzole. Diese Labilität ist auch sicher gegeben, nur sollte man nicht



grundlegend erwarten, daß die Dewar-Benzole ausschließlich zum Benzolderivat isomerisieren.

Die HCl -Einwirkung auf Hexamethyl-Dewar-Benzol (3) in Methylenchlorid bei -30°C oder $+40^\circ\text{C}$ führt in 80–85 % Ausbeute zu einer neuen, im Vakuum destillierbaren Verbindung ($\text{Kp} = 110\text{--}112^\circ\text{C}/19\text{ Torr}$), deren Elementaranalyse zeigt, daß (3) 1 mol HCl aufgenommen hat. Daneben findet man ein niedriger siedendes Isomeres von $\text{Fp} = 62\text{--}64^\circ\text{C}$, das sich, abhängig von den Reaktionsbedingungen, mit 0–15 % bildet. Hexamethylbenzol entsteht nur zu wenigen Prozent! Die HCl -Addition an (3) kann in etwas verminderter Ausbeute auch mit konz. Salsäure vorgenommen werden.

Beim niedriger siedenden HCl -Addukt handelt es sich um 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-chlor-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (30), das höher siedende Isomere ist 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-chlor-cyclohexa-1,3-dien (29). Den Reaktionsverlauf veranschaulicht Gl. (r).



(29) kann ein weiteres mol HCl zu einer farblosen, salzartigen, nur bei tiefer Temperatur einigermaßen stabilen Verbindung addieren, die leicht wieder in HCl und (29) zerfällt.

Die Addition nach Gl. (r) ist nicht auf Chlorwasserstoff beschränkt, obwohl sie in diesem Falle besonders einheitlich

[38] H. Meister, W. Schäfer u. U. Sage, unveröffentlicht.

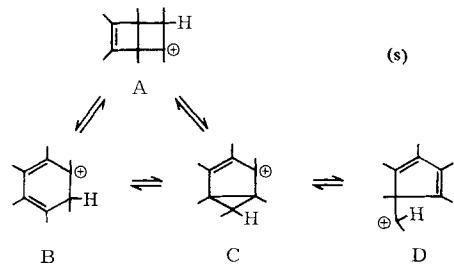
	Verb.	R	Ausb. (%)
(31)-(36)	(31)	-Br	65
	(32)	-OOCH	50
	(33)	-OOCCH ₃	26
	(34)	-OOCCH ₂ Cl	64
	(35)	-OOCCHCl ₂	65
	(36)	-OCH ₃	45

und glatt verläuft. Wir konnten auch Carbonsäuren an (3) addieren.

Die Addition der Säuren ist stets mit einer tiefen Violett-Färbung des Reaktionsgemisches verbunden, was auf einen ionischen Ablauf deutet. Bemerkenswerterweise reagiert auch Methanol mit Hexamethyl-Dewar-Benzol (3), wenn man die Komponenten einige Tage in einer N₂-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach 48 Std. können etwa 45 % (36) und 15 % (5) isoliert werden. Bei Raumtemperatur läßt sich (3) ebenfalls mit Methanol umsetzen, jedoch wesentlich langsamer. Einige Tropfen Natronlauge inhibieren die Umsetzung völlig.

3.5. Eliminierungs- und Substitutionsreaktionen mit 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-chlor-cyclohexa-1,3-dien^[39]

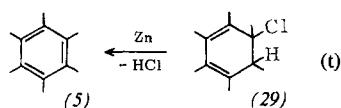
Bei unseren Versuchen, die Struktur der besonders leicht zugänglichen Verbindung (29) auf chemischem Wege zu beweisen, erhielten wir auch eine Reihe unerwarteter Reaktionsprodukte. Die Übersicht wird durch das in Gl. (s) formulierte Gleichgewicht der Carboniumionen A, B, C und D erleichtert. Sie können entweder durch Protonierung von (3) oder durch Cl⁻-Eliminierung aus (29) entstehen.



Es hängt von den Reaktionsbedingungen und der Art des angreifenden Agens ab, ob die Stabilisierung unter Substitution oder durch Protonenabspaltung zu einem Derivat von A, B, C oder D führt.

3.5.1. Hexamethylbenzol

Strukturbeweisend für (29) ist außer den spektralen Daten die unter HCl-Eliminierung vor sich gehende Einwirkung von Lewis-Säuren, wie ZnCl₂ oder AlCl₃.

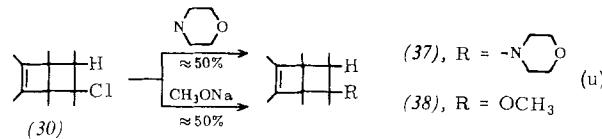


Schon unter sehr milden Reaktionsbedingungen erhält man Hexamethylbenzol (5) in quantitativer Ausbeute. Schwaches Erwärmen mit Zinkstaub oder Eisenpulver führt zum gleichen Ergebnis. (29) ist Diensynthesen zugänglich, z.B. mit Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanäthylen.

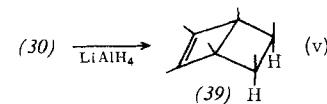
[39] H. Meister u. W. Schäfer, unveröffentlicht.

3.5.2. Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-Derivate

Durch mehrstündigiges Erhitzen von (30) mit Morpholin unter Rückfluß entstehen je etwa zur Hälfte das Substitutionsprodukt 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-morpholino-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (37) und ein Gemisch von Eliminierungsprodukten, darunter Hexamethylbenzol.



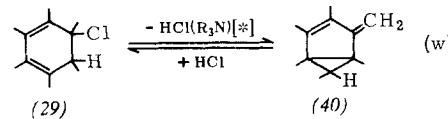
Analog verhält sich (30) beim Behandeln mit methanolischer Natriummethylat-Lösung; es bilden sich ca. 50 % 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-5-methoxy-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (38), der Rest ist u.a. Hexamethylbenzol.



Das Chloratom in (30) kann mit LiAlH₄ durch H substituiert werden, wobei exo-1,2,3,4,5,6-Hexamethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (39) entsteht.

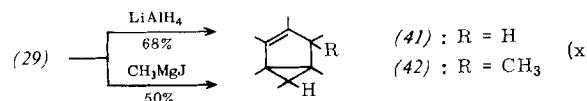
3.5.3. Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivate

Die Einwirkung von Aminen auf (29) führt zur Dehydrochlorierung. Abhängig vom pK_b-Wert des Amins können zwei isomere Kohlenwasserstoffe C₁₂H₁₈ gebildet werden. Primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, deren pK_b-Wert < 8 ist, ergeben ausschließlich 1,2,3,5,6-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (40). Geeignete starke Amine sind z.B. [(40)-Ausbeuten in Klammern]: Morphin (86 %), Cyclohexylamin (76 %), Piperidin (80 %), Diäthylamin (77 %), N-Methylmorpholin (72 %), Triäthylendiamin (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (75 %), Äthylendiamin (79 %) u.a. Zur Herstellung von (40) wird (29) mit den Aminen, evtl. unter Zusatz eines inerten Lösungsmittels (Dioxan), mehrere Stunden auf 60–200 °C erhitzt.



Es ist bemerkenswert, daß diese Eliminierung rückgängig gemacht werden kann, indem man HCl-Gas bei 0 °C in eine CH₂Cl₂-Lösung von (40) einleitet. Dabei entsteht (29) in 80 % Ausbeute.

Zu durch Substitution entstandenen Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivaten gelangt man nun, wenn (29) mit LiAlH₄ oder CH₃MgJ in Äther mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt wird.



[*] R₃N = starkes Amin.

Ein Reaktionsprodukt analoger Struktur erhält man in ca. 80-proz. Ausbeute bei der Einwirkung methanolischer Natriummethylat-Lösung auf (29). Mit gasförmigem HCl läßt sich das entstandene 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-4-methoxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en in (29) zurückverwandeln. Silberhydroxid gibt mit (29) das 4-Hydroxy-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Derivat, das beim Stehen leicht zu (40) dehydratisiert.

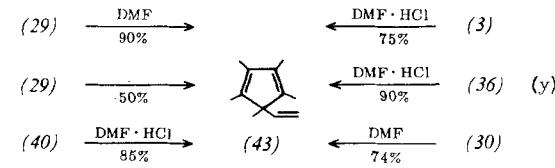
Kürzlich wurde über die Addition von Alkoholen sowie Säuren an Benzol oder Tri-tert.-butyl-benzol unter photochemischer Anregung mit einer Niederdruck-UV-Lampe berichtet^[40,41]. Den Reaktionsprodukten wurde eine Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-Struktur zugeordnet.

	R	R'	R''	Lit.
	$(CH_3)_3C$	OCH_3	H	[40]
	H	OCH_2CF_3	H	[40]
	H	H	OCH_2CF_3	[41]
	H	$OOCC_3$	H	[41]
	H	OH	H	[41]

Die Autoren nehmen an, daß die H-aciden Verbindungen von intermedier gebildetem Benzvalen unter Öffnung eines Dreiringes addiert wurden. Unsere Ergebnisse lassen vermuten, daß die photochemische Anregung überwiegend nur bis zum Dewar-Benzol gegangen ist; dessen Protonierung würde über das Carboniumionen-Gleichgewicht (s) ebenfalls eine zwanglose Interpretation der Ergebnisse erlauben.

3.5.4. Cyclopentadien-Derivate

Vom Carboniumion D (Gl. (s)) sich ableitende stabile Derivate wird man nur unter Reaktionsbedingungen erwarten können, die den vorgelagerten Ionen „Überlebenschancen“ bieten. Solche Bedingungen sind z.B. bei der Einwirkung schwacher Amine auf (29) gegeben. Sehr geeignet ist Dimethylformamid; erhitzt man die Komponenten – gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten Lösungsmittels (z.B. Toluol) – etwa 8–10 Stunden unter Rückfluß, so entsteht in 85–90 % Ausbeute das Dehydrochlorierungsprodukt Penta-methyl-5-vinyl-cyclopentadien (43).



Mit geringeren Ausbeuten kann die Dehydrochlorierung auch z.B. durch Formamid, Chinolin, Pyridin oder Harnstoff bewirkt werden. Im gleichen Sinne ver-

[40] L. Kaplan, J. S. Ritscher u. K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 88, 2881 (1966).

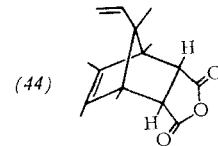
[41] E. Farenhorst u. A. F. Bickel, Tetrahedron Letters 1966, 5911.

läuft, wenn auch weniger einheitlich, die rein thermische Dehydrochlorierung von (29) (3 Std. bei 180 bis 205 °C) in einer N₂-Atmosphäre. Man erhält ca. 50 % (43) und ca. 40 % Hexamethylbenzol (5).

Anstelle von (29) kann auch der Methyläther (36) nahezu quantitativ durch Rückflußkochen mit DMF-Hydrochlorid in (43) umgewandelt werden, vgl. Gl. (y).

Weitere Möglichkeiten lassen sich aus dem Gleichgewicht (s) voraussagen und experimentell bestätigen. So ergeben die Bicyclen (30) und (40) beim Erhitzen mit DMF bzw. DMF-HCl (43) in sehr guter Ausbeute. Selbst (3) kann im Eintopfverfahren durch Erwärmen mit DMF-HCl in DMF als Lösungsmittel zu (43) isomerisiert und danach mit Ligroin extrahiert werden.

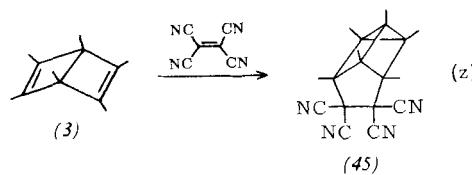
Die Struktur von (43) ergibt sich z.B. aus der sehr glatt ablaufenden Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid; dabei wird in einer Ausbeute von 90 % das Addukt (44) erhalten.



Bisher ist es uns nicht gelungen, ein von D (Gl. (s)) abzuleitendes Substitutionsprodukt zu fassen.

3.6. Einwirkung von Dienophilen auf Hexamethyl-Dewar-Benzol

Die in den vorstehenden Abschnitten behandelten Reaktionen von (3) sind nur eine Auswahl. Abschließend sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß sich (3) in Analogie zum Norbornadien an starke Dienophile addieren kann. Lemal und Lokensgard^[28] erwähnen, daß sie (14) nicht nur aus dem Prismanederivat (13) (vgl. Abschnitt 3.1.), sondern auch direkt aus (3) herstellen konnten.



Wir erhielten bei der Umsetzung von (3) mit Tetracyanäthylen die bei 268–269 °C schmelzende Verbindung (45).

Eingegangen am 14. März 1967 [A 584]