

Asterane, VIII¹⁾

Über die Spaltung der Käfigdimeren aus 2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon

Henning Hopf und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg, 3550 Marburg-Lahn²⁾

Eingegangen am 7. August 1972

Die Pyrolyse des Käfigdimeren **2** aus 2,3-Dimethylbenzochinon liefert neben dem Ausgangschinon auch 25% 2,5-Dimethylbenzochinon. Die Pyrolyse der Käfigdimeren **3** und **5** liefert jeweils nur das reine 2,5- bzw. 2,6-Dimethylbenzochinon. Die Struktur des Käfigdimeren **5** wird durch das Massenspektrum und Abbaureaktionen zu Tetramethylbenzochinon bewiesen.

Asteranes, VIII¹⁾

Decomposition of the Cage Dimers from 2,3-, 2,5-, and 2,6-Dimethyl-*p*-benzoquinone

25% 2,5-dimethylbenzoquinone is obtained in addition to 2,3-dimethylbenzoquinone by pyrolysis of the cage dimer **2**. Pyrolysis of the cages from 2,5- and 2,6-dimethylbenzoquinone **3** and **5** yields only the starting quinones. The structure **5** of the cage dimer from 2,6-dimethylbenzoquinone is established by mass spectroscopy and degradation to tetramethylbenzoquinone.

Bei der Bestrahlung aller kristallisierten Dimethyl-1,4-benzochinone erhielten Cookson, Cox und Hudec^{3,4)} neben anderen Produkten Käfigdimere mit dem Kohlenstoffgerüst des Tetraasterans⁵⁾. Da für die Produkte in Bezug auf die Stellung der Methylgruppen jeweils zwei Isomere möglich sind und diese Verbindungen als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Tetraasteranen geeignet erscheinen, werden in dieser Mitteilung die experimentellen Argumente für die Strukturbeweise überprüft und ergänzt.

Der Käfig aus 2,3-Dimethylbenzochinon muß die Struktur **2** besitzen, denn das *cis*-dimere Zwischenprodukt **1** zeigt im NMR-Spektrum keine Olefinprotonen und läßt sich durch Bestrahlung in den gleichen Käfig umwandeln, der auch direkt entsteht^{4,6)}. Da andere Autoren⁷⁾ glauben, bei der thermischen Spaltung dieses Käfigs bei 300° neben 2,3- deutliche Mengen 2,5-Dimethylbenzochinon nachgewiesen zu

¹⁾ VII. Mitt.: K. Grychtol, H. Musso und J. F. Oth, Chem. Ber. **105**, 1798 (1972).

²⁾ Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, 75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee.

³⁾ R. C. Cookson und J. Hudec, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 11.

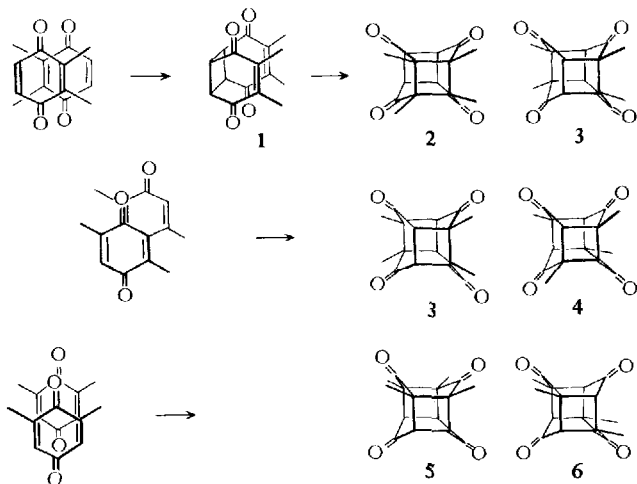
⁴⁾ R. C. Cookson, D. A. Cox und J. Hudec, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4499.

⁵⁾ U. Biethan, U. v. Gizycki und H. Musso, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1477; U. Biethan und H. Musso, Chem. Ber. **100**, 119 (1967).

⁶⁾ Eine Nacharbeitung durch U. v. Gizycki bestätigte diese Argumente.

⁷⁾ W. Flaig, J. C. Salfeld und A. Llanos, Angew. Chem. **72**, 110 (1960); A. Llanos-Grande, Dissertation, Techn. Hochschule Braunschweig 1962.

haben, hat sich auch die isomere Struktur **3** für das Käfigdimere aus 2,3-Dimethylbenzochinon in die Literatur⁸⁾ eingeschlichen. Obwohl die Lage der Methyl- und Cyclobutan-Protonensignale in den NMR-Spektren von **2**, **3** und **5** (Tab. 1) und von den aus **2** und **3** durch Reduktion erhaltenen Tetramethyl-tetraasteranen⁹⁾ die Struktur **2** bestätigen¹⁰⁾, wird hier die Spaltung von **2** erneut bei der Pyrolyse und zudem im Massenspektrometer untersucht.



Zur Pyrolyse werden die nach dem NMR-Spektrum zu 99% einheitlichen Käfigdimeren im Stickstoffstrom durch ein 360° heißes Rohr sublimiert und die Produkte in einer Kühlfalle aufgefangen. Das im Falle des Käfigdimeren **2** in 90% erhaltene Produktgemisch bestand nach Abzug von 5% Ausgangsmaterial zu 75% aus 2,3- und zu 25% eindeutig aus 2,5-Dimethylbenzochinon. Zur quantitativen Analyse erwies sich die Integration der getrennten Signale im NMR-Spektrum als besonders geeignet. Da eine Verunreinigung im Ausgangsmaterial 1% nicht überschritten haben kann, und die glatte horizontale und vertikale Spaltung von **2** nur zum 2,3-Dimethylbenzochinon führen kann, muß bei der Pyrolyse teilweise eine Methylgruppenwanderung stattfinden. Wie unten gezeigt wird, besitzt der Käfig aus 2,5-Dimethylbenzochinon die Struktur **3**; da der aus 2,3-Dimethylbenzochinon von **3** verschieden ist, muß er die Struktur **2** haben, und man darf aus der partiellen Bildung des isomeren Dimethylbenzochinons nicht auf die Struktur des Käfigs schließen. 2,3- und 2,5-Dimethylbenzochinon überleben alleine und im Gemisch die Pyrolysebedingungen unverändert.

⁸⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry*, S. 547, Reinhold Publ. Comp., New York 1961.

⁹⁾ J. P. Chesick, J. D. Dunitz, U. v. Gizeycki und H. Musso, *Chem. Ber.* **106**, 150 (1973), nachstehend.

¹⁰⁾ Über den Einfluß einer Methylgruppe auf die chemische Verschiebung eines vicinalen tert. Wasserstoffs im NMR-Spektrum, vgl. z.B. J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, L. Saunders und W. B. Whalley, *Tetrahedron* [London] **23**, 2339 (1967).

Tab. 1. NMR-Daten und Pyrolyseprodukte der Käfigdimeren

	F_3CCO_2H	δ (ppm)	$CDCl_3$	Temp.	Pyrolyse-Produkte	% Ausb.
2	1.40 4.27	CH_3 CH	1.30 — *)	360°	75% 2,3-Dimethylchinon 25% 2,5-Dimethylchinon	89
3	1.46 3.81	CH_3 CH	1.37 3.50	365°	2,5-Dimethylchinon	96
5	1.49 3.69	CH_3 CH	1.38 3.42	360°	2,6-Dimethylchinon	87

*) Zu geringe Löslichkeit.

Im Massenspektrum von **2** ist das M^+ -Ion mit 60% vertreten (Tab. 2). Als intensives Subspektrum ist das des 2,3-Dimethylbenzochinons mit den dafür typischen Bruchstücken m/e 82 und m/e 54 zu erkennen¹¹⁾. Charakteristische Bruchstücke des 2,5-Dimethylbenzochinons bei m/e 96 und 68 sind nur mit 2 und 4% vorhanden, am Gesamtionenstrom ist ihr Beitrag minimal (0.6%).

Tab. 2. Einige charakteristische Ionen in den Massenspektren der Käfigdimeren und Chinone (70 eV), Intensitäten in %

m/e	2,3-Dimethyl- chinon	2	2,5-Dimethyl- chinon	3	2,6-Dimethyl- chinon	5	Tetramethyl- chinon
54	57	67	—	6	—	11	28
68	—	4	66	69	71	88	—
79	22	27	13	52	27	37	—
82	52	47	—	3	—	3	8
91	—	14	—	5	—	5	—
93	—	7	—	—	—	4	20
96	—	2	18	41	33	31	—
107	19	18	—	15	—	12	—
108	18	53	7	53	23	56	7
121	—	4	—	4	—	7	56
136	100	100	100	100	100	100	31
137	8	52	7	12	8	10	2
164	—	—	—	—	—	9	100
173	—	14	—	—	—	—	—
272	—	61	—	13	—	12	—

Der Käfig aus 2,5-Dimethylbenzochinon muß nach der röntgenographisch ermittelten Symmetrie¹²⁾ die Struktur **3** besitzen, was mit der Röntgenstrukturanalyse des daraus durch Reduktion erhaltenen 1,4,5,8-Tetramethyltetraasterans bestätigt wird⁹⁾. Die Pyrolyse von **3**, die bei horizontaler Spaltung auch 2,3-Dimethylbenzochinon geben könnte, liefert nur 2,5-Dimethylbenzochinon (Tab. 1). Mehr als 1% des anderen Isomeren wären zu erkennen gewesen. Im Massenspektrum von **3** erscheint das M^+ -Ion mit 13% und es enthält als Subspektrum das des 2,5-Dimethylbenzochinons

¹¹⁾ J. H. Bowie, D. W. Cameron, R. G. F. Giles und D. H. Williams, J. chem. Soc. [London] B 1966, 335.

¹²⁾ G. M. J. Schmidt und D. Rabinovich, J. chem. Soc. [London] B 1967, 144; G. M. J. Schmidt, The Photochemistry in the Solid State, Contribution to the 13^e Conseil de Chimie de l'Institut International de Chimie, Bruxelles 25—30 Oktober, 1965.

(Tab. 2). Die für 2,3-Dimethylbenzochinon typischen Ionen m/e 82 und 54 treten nur mit 3% und 6% auf, sind aber im Spektrum von 2,5-Dimethylbenzochinon praktisch nicht zu erkennen; ihr Beitrag am Gesamtionenstrom ist ebenfalls unbedeutend (1.2%). Die gegenüber der horizontalen bevorzugte vertikale Spaltung von **3** kann darin ihre Ursache haben, daß beim ersten Bindungsbruch zwischen zwei methyl-substituierten C-Atomen stabilere Radikale gebildet werden, als bei den anderen Möglichkeiten.

Für den Käfig aus 2,6-Dimethylbenzochinon hat Cookson^{3,4)} die Struktur **6** bevorzugt, während die Regel¹³⁾ von Schmidt und Rabinovich¹²⁾ die andere Möglichkeit **5** voraussagt. Da diese z.B. bei Zimtsäuren bewährte Regel im Falle des 2,5-Dimethylbenzochinons gilt, aber beim 2,3-Dimethylbenzochinon nicht, ist es notwendig, zwischen den Strukturen **5** und **6** sicher zu entscheiden.

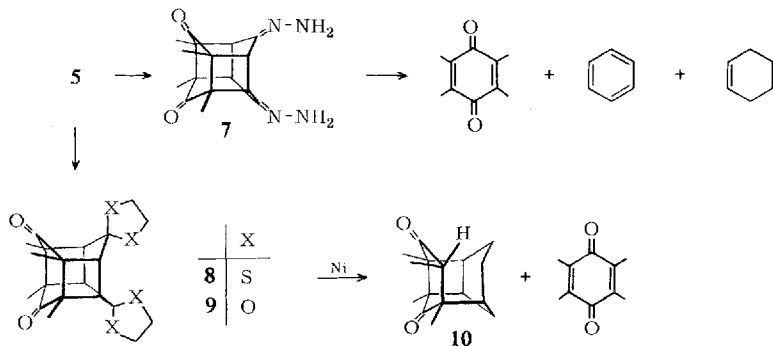
Die Pyrolyse liefert nur 2,6-Dimethylbenzochinon, was mit dem oben aufgeführten Argument über den Bindungsbruch nicht gegen die Formulierung **5** spricht. Das Massenspektrum des Käfigs enthält das M^+ -Ion mit einer Intensität von 12% und das Subspektrum des 2,6-Dimethylbenzochinons mit den besonders häufigen und charakteristischen Ionen m/e 96 (32%) und 68 (88%). Daneben ist jedoch deutlich das Subspektrum des Tetramethylbenzochinons, $M^+ m/e$ 164 (9%), 121 (7%), zu erkennen (Tab. 2). Gleichzeitig gebildetes Benzochinon kann im Massenspektrum nicht nachgewiesen werden, da die dafür typischen Ionen auch in den Spektren von 2,6-Dimethyl- und Tetramethylbenzochinon auftreten. Das Massenspektrum liefert also einen guten Hinweis für die Struktur **5**, die an Hand der folgenden Abbaureaktionen bewiesen wird.

Mit Hydrazin, Dithioglycol und Glycol reagiert das Käfigdimere aus 2,6-Dimethylbenzochinon nur an zwei Carbonylgruppen zu den Derivaten **7**, **8** und **9**. Ein vollständiger Umsatz an allen Carbonylgruppen wie bei **2** und **3**⁹⁾ wird durch die flankierenden Methylgruppen vereitelt. Die Wolff-Kishner-Reduktion des bisher nicht rein erhaltenen Dihydrazons **7** ergibt ein öliges Gemisch aus 7 Komponenten, aus dem mit einer Ausbeute von 25% reines Tetramethyl-*p*-benzochinon isoliert wird, und in dem Benzol und Cyclohexen gaschromatographisch nachweisbar sind. Die Entschwefelung des Bis-dithioacetals **8** mit Raney-Nickel in siedendem Äthanol liefert ebenfalls ein kompliziertes Substanzgemisch, aus dem durch Flüssigkeits- und Gaschromatographie zwei Verbindungen rein abgetrennt werden: ca. 1.5% Tetramethylbenzochinon und 25% 2,4,5,7-Tetramethyltetracyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}]dodecan-3,6-dion (**10**).

Das Auftreten von Tetramethylbenzochinon und von C_6 -Bruchstücken bei diesen Reaktionen beweist, daß bei der Photodimerisierung von kristallisiertem 2,6-Dimethylbenzochinon die Regel von Schmidt und Rabinovich befolgt wird und das Produkt die Konstitution **5** hat.

Für das zweite Produkt der Entschwefelung von **8** führen die Analyse und das Massenspektrum zur Summenformel $C_{16}H_{22}O_2$. Nach dem IR-Spektrum sind keine

¹³⁾ Die Regel von Schmidt und Rabinovich¹²⁾ sagt aus, daß bei Photodimerisierungen im Kristall die Konstitution und Konfiguration des Produktes durch die Anordnung der Monomeren im Kristall bestimmt wird. Die Lagen der nächsten Nachbarn in den Kristallen der Dimethylbenzochinone sind im Formelschema mit eingezeichnet.



OH-Gruppen, aber zwei C=O-Gruppen ($1703, 1689\text{ cm}^{-1}$) vorhanden, die wie bei **5** nicht mit Dithioglycol reagieren, also von vier Methylgruppen flankiert sein müssen. Das NMR-Spektrum von **10** zeigt dementsprechend 3 Methylgruppen als Singulett bei 1.18, 1.25 und 1.32 ppm an, die vierte als Dublett bei 1.33 ppm ($J = 7\text{ Hz}$). Das dazugehörige Methin-Proton ist als Quartett bei 2.33 ppm ($J = 7\text{ Hz}$) deutlich zu erkennen und tauscht in alkalischer Lösung gegen Deuterium aus. Auf weitere Konstitutionsbeweise für **10** und die Isolierung der übrigen Entschwefelungsprodukte wird verzichtet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung; Herrn Dr. U.-I. Záhorszky für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmp. wurden unter dem Heitzischmikroskop nach Kofler bestimmt und nicht korrigiert. IR: Perkin-Elmer 421 in KBr. NMR: Varian-A60, CDCl_3 und TMS als Standard. MS: Atlas CH-4.

2,3-, 2,5- und 2,6-Dimethyl-*p*-benzoquinon und die Käfigdimere **2**, **3** und **5** wurden nach der Lit.⁴⁾ hergestellt und wie üblich so gereinigt, daß spektroskopisch keine Verunreinigungen zu erkennen waren. Schmp. **2**: 270° (Zers.) (Lit.⁴⁾: 270° Zers.); **3**: 280° (Zers.) (Lit.⁴⁾: 250° Zers.); **5**: 270° (Zers.) (Lit.⁴⁾: 300° Zers.).

Pyrolysen: Im trockenen N_2 -Strom wurden ca. 100 mg von **2**, **3** und **5** am Eingangsende eines $40 \times 1\text{ cm}$ -Pyrexrohres bei 160° langsam verdampft. Der Gasstrom (140 ml/min) passierte das 360° heiße Rohr und wurde am Ausgang in ein -80° kaltes U-Rohr geleitet. Bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit entstand ein schwarzes Öl, das kaum noch Chinone enthielt, bei größerer Geschwindigkeit wurden **2**, **3** und **5** weitgehend in der Kühlfalle zurückerhalten. Nachdem alles Ausgangsmaterial wegsublimiert war, wog man das U-Rohr und löste das Pyrolysat in CDCl_3 für das NMR-Spektrum.

	Einwaage (mg)	Gesamt	Auswaage (mg) Chinon	Käfigdimere	gesamte Ausb. (%)
2	98	88	84	4	90
3	100	96	93	3	96
5	103	90	86	4	85

Unter diesen Bedingungen wurden die reinen Chinone bei der Pyrolyse unzersetzt und quantitativ zurückerhalten.

Hydrazon von 5 (7): 0.1 g **5** wurden in 12 ml absol. Äthanol mit 1 ml 85proz. *Hydrazinhydrat* 24 h auf 70° erwärmt. Abkühlen und Einengen ergaben keinen Niederschlag. Der Abdampfrückstand wurde beim Trocknen i. Hochvak. bei 170° fest und zersetzte sich ab 210° ohne zu schmelzen. IR: 3370, 3255, 3120 (ν NH₂), 1690 (C=O), 1630 (δ NH), 1610 cm⁻¹ (C=N). Die Analysenwerte schwankten und lagen zwischen den für ein Di- und Trihydrazon berechneten; Gef. C 61.95 H 6.99 N 21.83.

Wolff-Kishner-Reduktion von 7: 1.43 g **7**, 2.80 g gepulvertes Natriumhydroxid, 9 ml 85proz. Hydrazinhydrat und 13 ml Diäthylenglycol wurden 5 h auf 170° erhitzt, wobei ab 140° N₂-Entwicklung einsetzte und lange gelbliche Nadeln in den Kühler sublimierten. Der mit Wasser verdünnte Ansatz wurde mit Äther/Pentan (1:1) ausgeschüttelt und der Kühler und die Vorlage damit gespült. Nach Trocknen (CaCl₂) und Abdampfen der Pentanlösung wurde der dunkelgelbe Rückstand (0.76 g) sublimiert und am Wilkens-Autoprep A-700 (Säule SE-30) bei 210° getrennt. Dabei wurden 0.19 g (25%) *Tetramethyl-p-benzochinon* erhalten, das in Schmp., IR- und NMR-Spektrum mit einer authent. Probe übereinstimmte. Weitere Fraktionen (zusammen 0.18 g) enthielten Gemische und wurden nicht näher untersucht. In einem zweiten Ansatz wurden unter den leicht flüchtigen Verbindungen *Benzol* und *Cyclohexen* im Verhältnis 3:1 gaschromatographisch an Hand reiner Proben identifiziert.

Bis-dithioäthylenacetal von 5 (8): Zu einer Lösung von 2.40 g **5** in 100 ml Eisessig und 25 ml Bortrifluorid-ätherat wurden 5.0 g *Dithioglycol* gegeben. Schon nach einigen min begann die Kristallisation. Nach 24 h wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und i. Hochvak. bei 100° getrocknet: 3.53 g (95%). Zur Analyse wurde eine Probe im Heißextraktor aus Essigester umkristallisiert. Beim Erhitzen zersetzte sich die Substanz ab 320°, ohne zu schmelzen. IR: 1700, 1680 cm⁻¹ (C=O).

C₂₀H₂₄O₂S₄ (424.7) Ber. C 56.31 H 5.67 S 30.20

Gef. C 56.88 H 5.68 S 30.39 Mol.-Masse 424 (massenspektrometr.)

Entschwefelung von 8: 3.48 g **8** wurden in 150 ml Äthanol mit 60 g Raney-Nickel 22 h unter Rückfluß gekocht. Der abfiltrierte Rückstand wurde erschöpfend mit Äthanol extrahiert. Die Äthanollösung und die Extrakte lieferten beim Abdampfen i. Vak. 1.5 g eines bald erstarrenden Öls, das im Dünnschichtchromatogramm (SiO₂, CHCl₃ mit 5% Essigester) ein Hauptprodukt und vier NebenkompONENTEN zeigte. Nach der Sublimation bei 80°/15 Torr chromatographierte man an SiO₂ mit CHCl₃/Essigester (9:1) und erhielt 0.70 g der Hauptkomponente in der ersten Fraktion, die noch eine geringe Menge einer anderen Verbindung enthielt. Die weiteren drei Produkte (zusammen 0.7 g) wurden nicht rein erhalten. Die präparativ gaschromatographische Reinigung des Hauptproduktes ergab 20 mg (1.5%) *Tetramethyl-p-benzochinon*, das im Schmp. und den Spektren mit einer authent. Probe übereinstimmte, und 0.50 g (25%) **10**.

2,4,5,7-Tetramethyltetracyclo[6.4.0.0^{2,7}.0^{4,11}]dodecan-3,6-dion (10): Beim Umkristallisieren aus wenig n-Pentan erhielt man farblose glänzende Schuppen vom Schmp. 121–123°, die zur Analyse bei 15 Torr und 100° sublimiert wurden. IR (KBr): 1703 und 1689 cm⁻¹ (C=O).

C₁₆H₂₂O₂ (246.3) Ber. C 78.01 H 9.00

Gef. C 77.99 H 8.83 Mol.-Masse 246 (massenspektrometr.)

NMR (CDCl₃) δ ppm: s 1.18 (3), s 1.25 (3), s 1.32 (3), d 1.33 (3, J = 7 Hz), q 2.33 (1, J = 7 Hz), t 1.53 (J = 2.5 Hz), t 1.67 (J = 2.5 Hz, zusammen 6 H), m 2.2 (1), m 2.4 (1), m 2.6 (1).

Bei der Umsetzung von **10** mit Dithioäthylenglycol wie bei **8** wurde **10** quantitativ zurück-erhalten.

Deuterierung von 10: 70 mg **10** wurden in einer Lösung von 7 mg Natrium in 0.6 ml D₂O und 2.0 ml Dioxan 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 0.5 ml D₂O verdünnt und 4 mal ausgeäthert. Aus dem Äther isolierte man 70 mg ²H₁-**10**. NMR (CDCl₃) δ ppm: s 1.18 (3), s 1.25 (3), verbr. s 1.32 (6), t 1.52 und t 1.67 (*J* = 2.5 Hz, zusammen 6H), m 2.2 (1), m 2.4 (1), m 2.6 (1), ein Quartett bei 2.33 war nicht zu erkennen.

Bis-äthylenacetal von 5 (9): 272 mg **5** wurden in 30 ml absol. Toluol mit 290 mg Äthylen-glycol und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 24 h unter Rückfluß gekocht und das entstehende Wasser abgeschieden. Das schon in der Hitze auskristallisierende Acetal wurde kalt abgesaugt und getrocknet: 300 mg (83%). Umkristallisieren durch Heißeextraktion aus Toluol lieferte glänzende dicke Nadeln, die ab 240° sublimierten und sich ab 310° zersetzten, ohne zu schmelzen. Zur Analyse trocknete man bei 70° i. Hochvak.

C₂₀H₂₄O₆ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.71

Gef. C 66.79 H 6.67 Mol.-Masse 360 (massenspektrometr.)

IR: 1710, Schulter bei 1700, 1685 (C=O), 1130, 1090 cm⁻¹ (C—O). NMR (CDCl₃) δ ppm: s 1.22 (12), s 2.77 (4), AA'BB' m 3.97 (8).

[303/72]