

HOCHDRUCKVERSUCHE—VIII¹

DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG VON 1,2-DIPHENYL-CYCLOBUTEN-(1)-CIS-3,4-DICARBONSÄURE-DIMETHYL-ESTER ZU 3,4-DIPHENYLMUCONSÄURE-ESTERN†

R. MÜNDNICH, H. PLIENINGER* und H. VOGLER
(mitbearbeitet von K. EHL.)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Deutschland

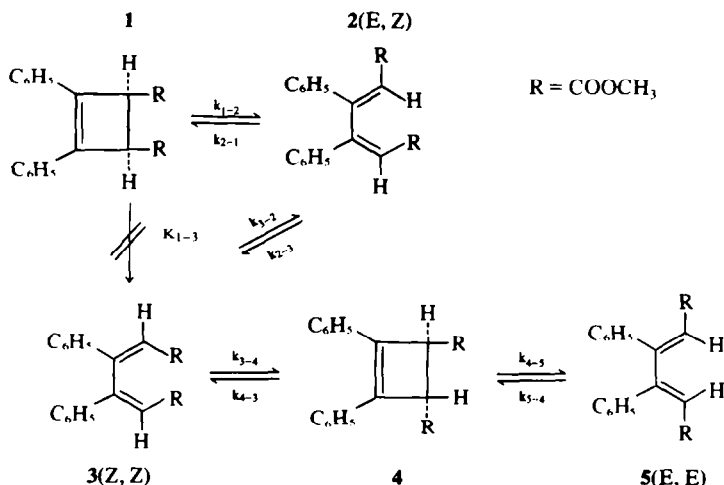
(Received in Germany 23 December 1976; received in the UK for publication 4 April 1977)

Zusammenfassung—Die thermische Ringöffnung des 1,2-Diphenyl-cyclobuten-(1)-cis-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (1) zum (E,Z) 3,4-Diphenylmuconsäuredimethylester (2) wird durch den Druck von 9500 atm. 1.4 fach beschleunigt. Ausserdem entsteht der nach den Woodward-Hoffmann-Regeln "verbotene" (Z,Z) 3,4-Diphenylmuconsäuredimethylester (3). Durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten konnte nachgewiesen werden, dass 3 nicht durch Ringöffnung von 1 sondern durch Isomerisierung von 2 gebildet wird. Dieser Vorgang ist bei 9500 atm. gegenüber Normaldruck 11 fach beschleunigt.

Abstract—The ring opening reaction of dimethyl-1,2-diphenyl-cyclobutene-cis-3,4-dicarboxylate (1) into (E,Z) dimethyl-3,4-diphenylmuconate (2) is accelerated 1.4 times by a pressure of 9500 atm. In addition the (Z,Z) dimethyl-3,4-diphenylmuconate (3), forbidden by the Woodward-Hoffmann-rules, is generated. By determination of the rate constants we could show that 3 is not formed by the ring opening of 1 but by an isomerization of 2. This reaction is accelerated 11 times by a pressure of 9500 atm.

Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist die wechselseitige Isomerisierung zwischen dem 1,2-Diphenyl-cyclobuten-(1)-cis-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (1) und dem Butadienderivat 2 thermisch erlaubt; ebenso die Umwandlung des 1,2-Diphenylcyclobuten-(1)-trans-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (4) in die Butadienderivate 3 und 5.

Ein Teil der Verbindungen wurde von D'yakonov, Razin und Komendatov^{2,3} sowie von Dalrymple und Russo⁴ untersucht. Die letztgenannten Autoren berichten über die thermische Isomerisierung der 3,4-Diphenylmuconsäure-methylester 2, 3 und 5† und ihre Beziehung zu dem Cyclobutenderivat 4. Es wurde festgestellt, dass sich bei 140°C ein Gleichgewicht zwischen 2, 3, 4 und 5



*E. Gil-Av und J. H. Lechtin. Weizmann-Institut Rehovot/Israel danken wir für die Anregung zu Hochdruckversuchen mit den genannten Muconsäureestern.

†Um die conrotatorische Öffnung von 1 besser erkennen zu können, werden die Butadienderivate in der s-cis Konformation gezeichnet, obwohl die bevorzugte Konformation s-trans sein dürfte.

etwa im Verhältnis 15:75:3:7 ausbildet. Kinetische Daten für einige Umwandlungen wurden angegeben. Bemerkenswert ist die Woodward-Hoffmann "verbotene" Isomerisierung 2 ⇌ 3, deren Mechanismus diskutiert wurde.⁴ Das "erlaubte" Gleichgewicht 1 ⇌ 2 wurde in diese Untersuchungen nicht einbezogen. Wir haben uns ebenfalls mit diesen Isomerisierungen

beschäftigt,⁵ um den Druckeinfluss auf solche Vorgänge zu studieren. Insbesondere interessierte uns die Frage, ob die Umwandlung von 2 in 3 über das Cyclobuten-derivat 1 verlaufen könnte, das sich möglicherweise in geringem Ausmass entgegen den Woodward-Hoffmann-Regeln (Reaktion 1 → 3) öffnet.

Wir sind bei den Versuchen von dem gut zugänglichen 1,2-Diphenylcyclobuten - (1) - *cis* - 3,4-dicarbonsäure-dimethylester (1) und dem daraus herstellbaren (E,Z) 3,4-Diphenyl-muconsäure-dimethylester (2) ausgegangen. Dabei haben wir gefunden, dass sich zwischen 1, 2 und 3 bei 90°C langsam ein Gleichgewicht einstellt. Die von Dalrymple geschilderten Verhältnisse werden durch das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ nochmals kompliziert.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus nahmen wir ausgehend vom Cyclobuten-derivat 1 in CDCl_3 Zeitkonzentrationskurven auf von 1, 2 und 3 bei Normaldruck (Abb. 1) und bei 9500 atm. (Abb. 3). Die Übereinstimmung der aus den angegebenen *k*-Werten berechneten Kurven mit den Messpunkten zeigen die Abb. 1 und 3. Man beachte den in den einzelnen Abbildungen unterschiedlichen Zeitmaßstab. Der Kurvenverlauf ist für eine Konsekutivreaktion ($1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$) charakteristisch und beweist, dass 3 nicht aus 1, sondern ausschliesslich über 2 gebildet wird. Auch unter hohem Druck erfolgt keine Verletzung der Woodward-Hoffmann-Regeln ($k_{1-3} < 10^{-10} [\text{h}^{-1}]$). Ausserdem haben wir die Isomerisierung von 2 bei 90°C und Normaldruck (Abb. 2) und unter Hochdruckbedingungen (Abb. 4) untersucht. Auch diese Messreihen sind nur mit dem direkten Übergang von 2 in 3 in Übereinstimmung ($k_{2-3} < 10^{-10} [\text{h}^{-1}]$).

Man erkennt, dass die Messpunkte bei hohem Druck weniger gut auf den berechneten Kurven liegen als bei Normaldruck. Insbesondere differieren die Werte von k_{3-2} bei den Hochdruckversuchen (Abbs. 3 und 4) erheblich; die Abweichungen müssen auf methodische Mängel zurückgeführt werden.

Interessanterweise wird die Ringöffnung des Cyclo-

butenderivates 1 durch Druck nur unwesentlich (1.4-fach) beschleunigt, während die Z, E Isomerisierung von 2 nach 3 bei 9500 atm. eine 11-fache Beschleunigung erfährt.

Versuche bei Normaldruck und erhöhtem Druck in Dimethylsulfoxid zeigten keine zusätzliche Beschleunigung gegenüber den Versuchen in *n*-Pentan oder Tetrachloräthylen. Die Isomerisierung von 2 nach 3 (drucklos) wird durch Zusatz von Jod nicht beschleunigt.⁶ Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass beim Einsatz von 2 unter Normaldruck (Abb. 2), besonders aber unter Hochdruckbedingungen (Abb. 4) auch das Cyclobuten-derivat 1 entsteht. Die Lage des Gleichgewichtes $1 \rightleftharpoons 2$ wird offenbar unter Druck zugunsten von 1 verschoben (Abb. 4). Unabhängig von Dalrymple und Russo haben wir auch die Isomerisierung des *trans*-Cyclobutenesters 4 bei 90°C (1 atm.) untersucht (Abb. 5). Aus dem Kurvenverlauf und den *k*-Werten erkennt man, dass sich in diesem Fall 4 und 5 in einem relativ rasch einstellenden Gleichgewicht befinden, und 3 durch eine "erlaubte" Ringöffnung von 4 gebildet wird und nicht durch Isomerisierung von 5.

Bei unseren Versuchen ausgehend von 1 (Abb. 1) und 2 (Abb. 2) bei 90°C konnten wir niemals die Verbindungen 4 oder 5 NMR-spektroskopisch nachweisen. Die Umwandlung von 3 in 4 ($k_{3-4} = 7.4 \times 10^{-5} [\text{h}^{-1}]$) ist offenbar so langsam, dass sich selbst nach längeren Zeiträumen (Abb. 1; 550 h) 4 und 5 dem NMR-spektroskopischen Nachweis entziehen. Das oben gezeichnete Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ kann daher weitgehend unabhängig von dem unten gezeichneten Gleichgewicht 3, 4, 5 betrachtet werden.

Diskussion der Ergebnisse

Obwohl die Hochdruckversuche, offenbar wegen der Aufheiz- und Abkühlperiode weniger genau sind, als die Versuche bei Normaldruck, lässt sich jedoch aussagen, dass durch den hohen Druck die Ringöffnung von 1 nach

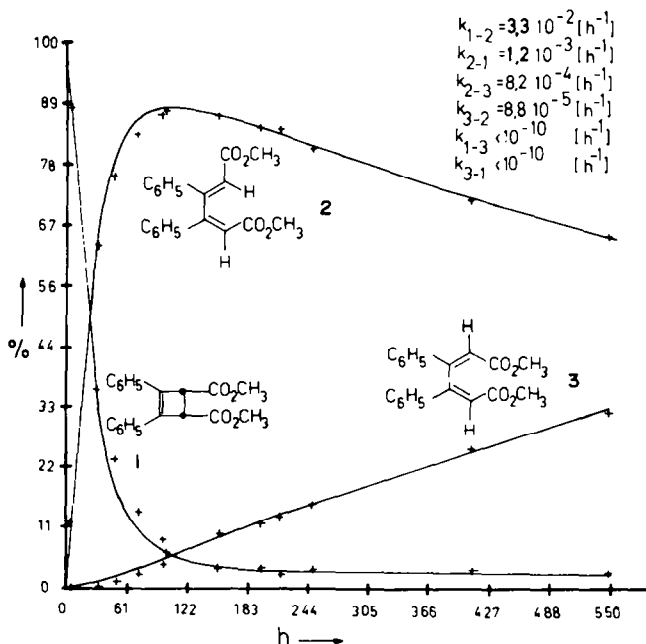


Abb. 1. Messpunkte und mit den angegebenen *k*-Werten berechnete Kurven für die Isomerisierung von 1 in 2 und 3 unter Normaldruck bei 90°C in C_2Cl_4 .

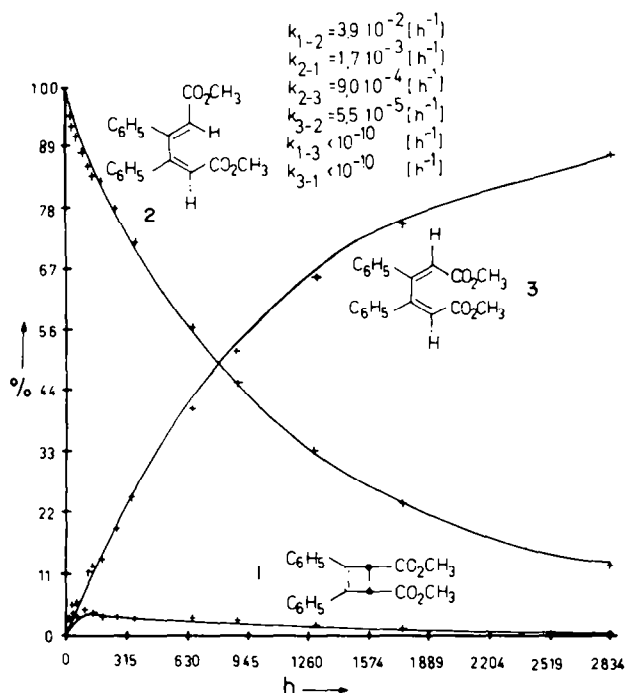


Abb. 2. Messpunkte und mit den angegebenen k -Werten berechnete Kurven für die Isomerisierung von 2 in 1 und 3 unter Normaldruck bei 90°C in C_2Cl_4 .

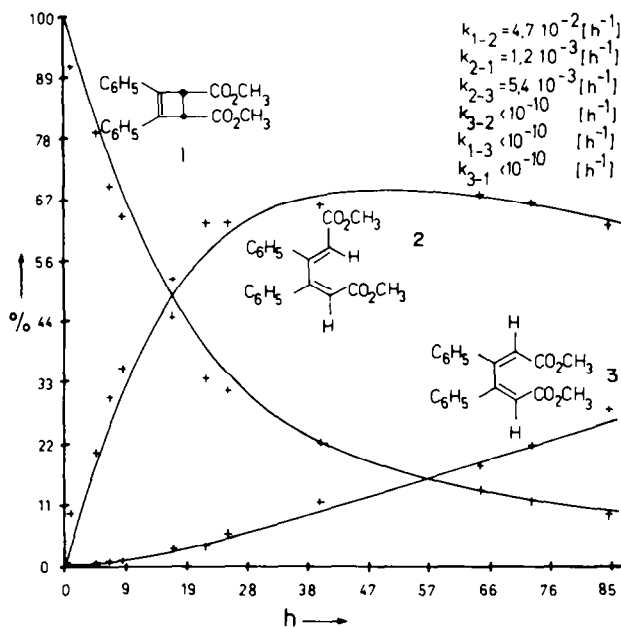


Abb. 3. Messpunkte und mit den angegebenen k -Werten berechnete Kurven für die Isomerisierung von 1 in 2 und 3 unter 9500 Atm. bei 90°C in n -Pentan und in CDCl_3 .

2 nur geringfügig, die *cis-trans*-Isomerisierung von 2 nach 3 dagegen stark beschleunigt wird. Die berechneten Kurven zeigen bei den Niederdruck- und den Hochdruckversuchen, dass 3 stets über 2 und nicht direkt aus 1 gebildet wird. Eine Verletzung der Woodward-Hoffmann-Regeln erfolgt offenbar auch unter Druck nicht.

Die Isomerisierung von 2 nach 3 verläuft vermutlich über das von Dalrymple und Russo vorgeschlagene Diradikal 6. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von polaren Lösungsmitteln schliesst

einen ionischen Übergangszustand aus. Sicherlich ist die sterische Hinderung in 2 die treibende Kraft zur Umwandlung in 3. Der starke Einfluss des Druckes auf diese Isomerisierung dürfte ähnliche Gründe haben wie bei der Überwindung sterischer Hinderung.^{1,7}



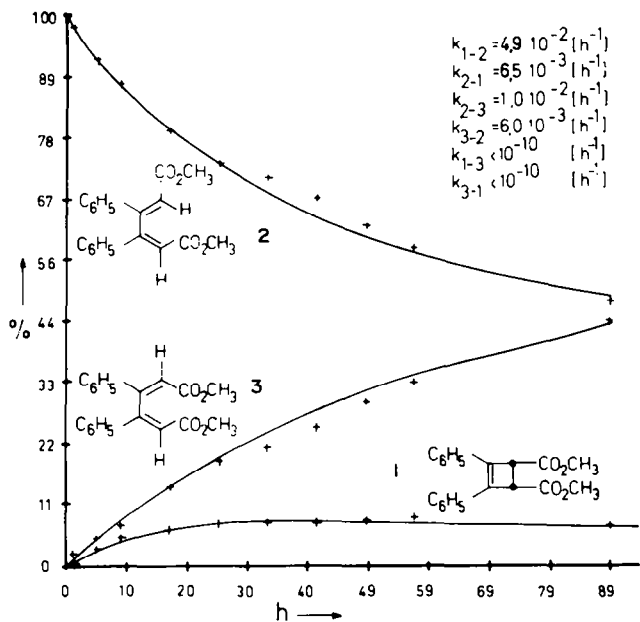


Abb. 4. Messpunkte und mit den angegebenen k-Werten berechnete Kurven für die Isomerisierung von 2 in 1 und 3 unter 9500 Atm. bei 90°C in n-Pentan und in CDCl₃.

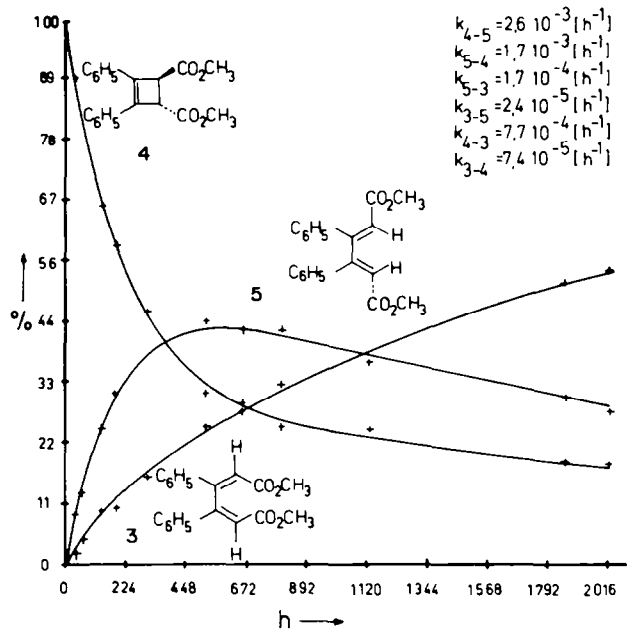


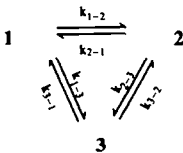
Abb. 5. Messpunkte und mit den angegebenen k-Werten berechnete Kurven für die Isomerisierung von 4 in 3 und 5 unter Normaldruck bei 90°C in C₂Cl₄.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der Protonen in 3,4-Stellung der Cyclobutenderivate und die der Protonen in α,α'-Stellung der Muconsäurederivate ausgewertet.

Die Niederdruckversuche wurden in Tetrachloräthylen bei 90 ± 1°C vorgenommen, die Hochdruckversuche in n-Pentan und in CDCl₃ ausgeführt. Hinweise auf apparative Ausführung und methodische Mängel finden sich in der 6. Mitt.⁸ Aus *Comprehensive Chemical Kinetics*, (Ed. C. H. Bamford und C. F.

Tipper), Elsevier, Amsterdam (1969), wurden die reaktionskinetischen Gleichungen für den folgenden Reaktionszyklus entnommen.



Von den sechs Geschwindigkeitskonstanten werden fünf mit Hilfe des Simplexverfahrens⁹ bestimmt. Die sechste Konstante ist durch das Prinzip der Mikroreversibilität gegeben durch $k_{1-3} = k_{1-2} \times k_{2-3} \times k_{3-1} (k_{2-1} k_{3-2})^{-1}$. Als Simplexvariablen dienen die $\lg k_i$ -Werte, als Simplexfunktion f wurde die mittlere quadratische Abweichung der Konzentrationen gewählt.

$$f = \frac{1}{n} \sum_{X=1,2,3} \sum_{i=1}^n (X_i^{\text{calc}} - X_i^{\text{exp}})^2$$

1,2 - Diphenyl - cyclobuten - (1) - cis - 3,4 - dicarbonsäuredimethylester (1). (Analog einer ähnlichen Photoaddition von Criegee und Mitarb.¹⁰ abgewandelt nach Gil-Av und Lechtkin¹¹): Man bestrahlt eine Mischung aus 12 g (71.5 mMol) Diphenylacetylen, 4 g (41 mMol) Maleinsäureanhydrid und 1 g Benzophenon (als Sensibilisator) in einer Mischung aus 500 ml n-Pentan und 100 ml Aceton (rein) mit einer Hg-Hochdrucklampe, Hanau T Q 150 in einer Duranglasapparatur. Nach 60–80 h ist im Dünnschichtchromatogramm kein Maleinsäureanhydrid mehr nachweisbar. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel i. Vak. verseift man mit 200 ml 2 n NaOH und extrahiert die wässrige Lösung zur Entfernung von Diphenylacetylen mit Äther. Beim Ansäuern fällt die rohe Dicarbonsäure aus und wird mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wird aus wässrigem Methanol (1:1) umkristallisiert. Schmp. 196°C, Ausb. 3.5 g (32%). Bei der Veresterung mit Diazomethan in Äther entsteht in quantitativer Ausbeute der Dimethylester 1. Schmp. 88°C (aus Cyclohexan). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.70 ppm (6 H, s, 2 OCH₃); 4.26 (2 H, s, aliph. H); 7.23–7.75 (10 H, m, arom. H).

(E,Z) 3,4 - Diphenyl - muconsäuredimethylester (2)⁴ stellen wir durch Erhitzen von 1 ohne Lösungsmittel auf 140°C während 30 min. her. Die NMR-Kontrolle zeigte jetzt ein Gemisch von 17% 1, 81% 2 und 2% 3. Das Gemisch wurde an Al₂O₃ (basisch) mit Cyclohexan/Essigester = 95:5 chromatographiert. Die erste Fraktion enthält hauptsächlich 2 neben Spuren an 3. Sie wurde eingedampft und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 95–97°C (Lit.⁴ 96–98°C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.64 ppm (3 H, s, OCH₃); 3.70 (3 H, s, OCH₃); 6.07 (1 H, s, α -H); 6.30 (1 H, s, α' -H); 7.10–7.70 (10 H, m, arom. H).

(Z,Z) 3,4 - Diphenyl - muconsäuredimethylester (3)⁴. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 ppm (6 H, s, 2 OCH₃); 6.60 (2 H, s, α , α' -H); 7.10–7.70 (10 H, m, arom. H).

1,2 - Diphenyl - cyclobuten - trans - 3,4 - dicarbon-

säuredimethylester (4). (Analog einer ähnlichen Isomerisierung von Winter¹²): Man löst 500 mg 1 in 15 ml Methanol und gibt dazu 1 g KOH in 1.5 ml Wasser. Nach zwei Tagen Stehenlassen bei 20°C wird angesäuert und die Dicarbonsäuren werden mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über MgSO₄ verestert man mit Diazomethan. Der Ätherrückstand wird an Kieselgel mit CHCl₃/Cyclohexan = 6:4 chromatographiert. Man erhält 300 mg 4 Schmp. 76–78°C (aus Cyclohexan), (Lit.⁴ 77–78°C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.57 ppm (6 H, s, 2 OCH₃); 4.20 (2 H, s, aliph. H); 7.10–7.70 (10 H, m, arom. H).

(E,E) 3,4 - Diphenyl - muconsäuredimethylester (5)⁴. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45 ppm (6 H, s, 2 OCH₃); 5.80 (2 H, s, α , α' -H); 7.10–7.70 (10 H, m, arom. H).

Danksagung—Wir danken Dr. E. Gil-Av, Weizmann-Institute Rehovot/Israel, für die Überlassung mehrerer Muconsäureester und Spektren. Herrn R. Bühler sei für die Bedienung des Hochdruckautoklaven gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorliegende Arbeit durch Personal- und Sachmittel unterstützt. Herr Prof. G. Ege hat dankenswerterweise das Manuskript kritisch durchgesehen.

LITERATUR

- ¹7. Mitteilung: H. Plieninger und H. O. Schnelle, *Tetrahedron* **33**, 1197 (1977).
- ²1. A. D'yakonov, V. V. Razin und M. I. Komendantov, *Zh. Org. Khim.* **5**, 386 (1969); *Chem. Abstr.* **70**, 105667 (1969).
- ³1. A. D'yakonov, V. V. Razin und M. I. Komendantov, *Tetrahedron Letters* 1127 (1966), und E. Beschke, *Liebigs Ann. Chem.* **384**, 143 (1911).
- ⁴D. L. Dalrymle und W. B. Russo, *J. Org. Chem.* **40**, 492 (1975).
- ⁵H. Plieninger, R. Mündnich und H. P. Kraemer, *Proc. of the 4th Intern. Conf. on High Pressure*, Kyoto, 661 (1974).
- ⁶Vergl. auch K. Ehl unveröffentlichte Versuche.
- ⁷W. J. Le Noble, *Progr. Phys. Org. Chem.* **5**, 207 (1967).
- ⁸R. Mündnich und H. Plieninger, *Tetrahedron* **32**, 2335 (1976).
- ⁹J. A. Nelder und R. Road, *Comput. J.* **7**, 308 (1965); Programm Stepit von J. P. Chandler, QCPE 67.
- ¹⁰R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, *Chem. Ber.* **97**, 2942 (1964).
- ¹¹E. Gil Av und J. H. Lechtkin, persönliche Mitteilung.
- ¹²R. E. K. Winter, *Tetrahedron Letters* 1207 (1965).