

MARGARETE AVRAM, ELISE MARICA und
COSTIN D. NENITZESCU

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, IV¹⁾

Über einen Silbernitrat-Komplex $C_4H_4 \cdot AgNO_3$

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Akademie der R. V. R., Bukarest
(Eingegangen am 5. Januar 1959)

Durch Abspaltung von Brom aus 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan mittels Lithium-amalgams wurde eine unbeständige Quecksilberverbindung erhalten, welche mit Silbernitrat in einen kristallisierten, stabilen Komplex, $C_4H_4 \cdot AgNO_3$, übergeht.

Wie in einer früheren Arbeit²⁾ mitgeteilt, entsteht bei manchen Umsetzungen an Stelle des erwarteten Cyclobutadiens das um zwei Wasserstoffatome reichere Butadien. Dieses wurde beim Hofmannschen Abbau der diquartären Base aus 1.3-Diamino-cyclobutan und bei der thermischen Spaltung einiger Cyclooctatetraen-Addukte von Reppe nachgewiesen. Das Butadien entsteht vermutlich aus dem primär auftretenden Cyclobutadien, indem dieses dem Reaktionsmilieu Wasserstoffatome entzieht; da dieser Vorgang wahrscheinlich durch die hohe Temperatur der beiden erwähnten thermischen Zersetzungen begünstigt wird, schien es uns angebracht, unter milderen Bedingungen ablaufende Reaktionen für die Erzeugung von Cyclobutadien aufzusuchen. Wir hofften, dabei andere, weniger veränderte Stabilisierungsprodukte dieses unbeständigen Kohlenwasserstoffs abfangen zu können.

Zur Durchführung dieses Vorhabens schien die Abspaltung von Brom aus 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan mit Metallen besonders geeignet. Das noch nicht bekannte 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan wurde aus dem Silbersalz der 3.4-Dibrom-cyclobutan-*cis*-1.2-dicarbonsäure³⁾ über die Hunsdiecker-Reaktion als einheitliche, kristallisierte Substanz, mit wahrscheinlich *all-trans*-Konfiguration, gewonnen.

Die Abspaltung des Halogens aus 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan wurde mittels Lithiumamalgams⁴⁾ in äther. Lösung bei Raumtemperatur ausgeführt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein quecksilberhaltiges, halogenfreies Produkt zurück, dessen Reinigung vorläufig wegen der großen Zersetzlichkeit nicht versucht wurde. Bei gelindem Erwärmen zersetzte sich diese Verbindung heftig unter Abscheidung von Quecksilber.

Wird diese Verbindung oder besser ihre ursprüngliche äther. Lösung mit überschüssiger, gesättigter, wäßriger Silbernitratlösung kurz geschüttelt, so scheidet sich eine kristallisierte, ziemlich beständige Substanz aus, welche sich aus Äthanol umkristallisieren läßt, scharf schmilzt und die Zusammensetzung $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ zeigt.

Im Vakuumexsikkator längere Zeit aufbewahrt, zerfällt diese Verbindung unter Hinterlassung von fast reinem Silbernitrat. In Wasser eingetragen, zersetzt sie sich

¹⁾ III. Mittel.: C. D. NENITZESCU, M. AVRAM und D. DINU, Chem. Ber. **90**, 2541 [1957].

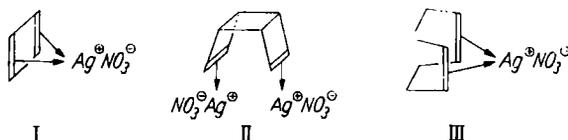
²⁾ M. AVRAM, C. D. NENITZESCU und E. MARICA, Chem. Ber. **90**, 1857 [1957].

³⁾ E. VOGEL, Angew. Chem. **66**, 640 [1954]; Liebigs Ann. Chem. **615**, 14 [1958].

⁴⁾ S. Lit. in l.c.¹⁾.

unter Bildung eines durch starke Metallabscheidung schwarz gefärbten Harzes. Daneben bildet sich in sehr geringer Ausbeute ein nach Cyclopentadien riechendes Gas. Bei der ähnlichen Zersetzung mit verd. Ammoniak scheidet sich ein braunes, in Äther und Chloroform unlösliches Harz aus. Das gleichzeitig mit weniger als 1% Ausbeute entstehende Gas konnte wegen der ungenügenden Menge nicht genau untersucht werden*). Beim Erwärmen des Silbernitrat-Komplexes mit Phenylazid findet keine Umsetzung statt. Mit Cyclopentadien gelinde erwärmt, findet nur starke Silberabscheidung statt. In eine Lösung von Brom in Methylenchlorid eingetragen, reagiert der Silbernitrat-Komplex energisch unter Abscheidung von Silberbromid. Aus der Lösung wurde eine flüssige Verbindung erhalten, welche beim Destillieren verpufft, welche Brom und die Nitroxygruppe enthält und deren Struktur noch zu bestimmen ist.

Der Silbernitrat-Komplex $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ ist nicht identisch mit den Niederschlägen, welche beim Einleiten von Acetylen bzw. Vinylacetylen in konz. Silbernitratlösung entstehen. Beide sind stark explosiv und zersetzen sich mit verd. Salzsäure unter erheblicher Gasentwicklung, wie bei Acetyliden zu erwarten ist. Es folgt daraus, daß die durch Abspaltung von Brom aus Tetrabromcyclobutan und Anlagerung von Silbernitrat erhaltene Substanz nur ein π -Komplex, von einer bei einfachen Olefinen seit langer Zeit bekannten Art⁵⁾ sein kann. Für diese Verbindung kommen die Konstitutionsformeln I oder II in Frage



Formel II leitet sich von einem hypothetischen Dimeren des Cyclobutadiens, ähnlich gebaut wie das bekannte Dimere des Tetramethyl-cyclobutadiens⁶⁾, ab. Eine Verbindung der Formel II würde bei der Zersetzung mit Wasser ein zweifellos stabiles, flüssiges Dimeres C_8H_8 (Tricyclooctadien oder Cyclooctatetraen) in Freiheit setzen, was, wie schon erwähnt, nicht der Fall ist. Die augenblickliche und fast vollständige Polymerisation, welche den Zerfall des Silbernitrat-Komplexes begleitet, spricht deutlich für Formel I. Daß das Cyclobutadien durch Bildung von Komplexen mit Metallen entsprechend I stabilisiert würde, ist auf Grund quantenmechanischer Berechnungen vorausgesagt worden⁷⁾.

Interessant ist auch der Vergleich mit den Silbernitrat-Komplexen anderer Olefine. Bei den Monoolefinen sind diese Komplexe meistens nicht isolierbar; bei den Cycloolefinen sind sie um so beständiger, je größer die Ringspannung ist⁸⁾. So bildet z. B. das spannungsreiche *trans*-Cycloocten leicht⁹⁾, das spannungsfreie *cis*-Cycloocten dagegen nur schwer¹⁰⁾ einen Silbernitrat-Komplex. Bei den Dienen tritt auch ein sterischer Faktor in Erscheinung. Das Addukt $C_8H_{12} \cdot AgNO_3$ des Cyclooctadiens-(1.5)

*) S. Zusatz b. d. Korr. S. 1091.

5) S. WINSTEIN und H. J. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 836 [1938].

6) R. CRIGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957]; Angew. Chem. **70**, 607 [1958].

7) H. C. LONGUET-HIGGINS und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1969.

8) J. G. TRAYNHAM und M. F. SEHRT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4024 [1958].

9) A. C. COPE, R. A. PIKE und C. F. SPENCER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3212 [1953].

10) W. O. JONES, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1808.

verdankt seine ausnehmend große Beständigkeit¹¹⁾ der Wannenkongstellatation als Folge der *cis.cis*-Konfiguration dieses Kohlenwasserstoffs; diese ermöglicht eine chelatartige Beteiligung beider Doppelbindungen an der Bindung des Silberions, entsprechend Formel III. Die Silbernitrat-Komplexe der Cyclooctadiene-(1.3) und -(1.4)¹²⁾ unterscheiden sich von III durch ihre Zusammensetzung, $C_8H_{12} \cdot 2 AgNO_3$, welche darauf hindeutet, daß jede Doppelbindung unabhängig ein Silberion bindet. Dementsprechend sind diese Komplexe weniger beständig als III. Analog dazu wäre Unbeständigkeit auch bei einem Komplex der Formel II zu erwarten.

Die Untersuchung des Silbernitrat-Komplexes und der intermediären Quecksilber-Verbindung wird fortgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Die Elementaranalysen wurden von Fr. ELVIRA SLIAM und Fr. VIOLETA SÄNDULESCU ausgeführt)

*3.4-Dibrom-cyclobutan-cis-1.2-dicarbon-säure: Cyclooctetraen-dibromid*¹³⁾ wurde mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung nach dem für das analoge Dichlorid angegebenen Verfahren von A. C. COPE und M. BURG¹⁴⁾, jedoch bei -5° oxydiert. Ausb. 43 % d. Th.; Schmp. 191–192° (aus Äther und Petroläther).

$C_6H_6Br_2O_4$ (302.9) Ber. C 23.85 H 2.00 Br 52.95 Gef. C 24.07 H 2.03 Br 52.87

1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan: 41.2 g (0.136 Mol) *3.4-Dibrom-cyclobutan-cis-1.2-dicarbon-säure* (Schmp. 188–189°) werden in 100 g Wasser gelöst, mit 3-proz. Kalilauge auf p_H 7 neutralisiert und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 46.5 g (0.274 Mol) Silbernitrat in 900 ccm Wasser versetzt. Das rasch abgenutzte Silbersalz wird mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und 24 Stdn. über Diphosphorpentoxyd im Dunkeln getrocknet. Ausb. 64 g (91 % d. Th.).

40 g Silbersalz trägt man zusammen mit 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einen mit Rührer und Kühler versehenen Dreihalskolben ein und erhitzt die Mischung zum Sieden, bis durch den Kühler 30–40 ccm Lösungsmittel überdestillieren. Nach Abkühlen auf 0° gibt man 8.1 ccm Brom zu und erwärmt unter Rühren gelinde auf dem Wasserbade. Bei 52–55° beginnt eine heftige CO_2 -Entwicklung, welche 1–2 Min. dauert, wobei die Temperatur auf 73–74° steigt. Anschließend wird 15 Min. zum Sieden erwärmt, gekühlt, filtriert, mit Hydrogensulfit, Wasser und Natriumcarbonat gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Tetrachlorkohlenstoffs unter vermindertem Druck bleiben 9.15 g (31.5 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 98–100° zurück. Da das Produkt gegen Spuren von Säure empfindlich ist, wird es in absol. Äther aufgenommen und 24 Stdn. über K_2CO_3 aufbewahrt. Schmp. 104° (aus Methanol oder Petroläther).

$C_4H_4Br_4$ (371.7) Ber. C 12.92 H 1.08 Br 86.00 Gef. C 13.19 H 1.01 Br 86.12

In reinem Zustand ist die Verbindung gut haltbar; beim Umkristallisieren und Destillieren (Sdp.₂ 115–120°) wandelt sie sich teilweise in ein öliges Produkt um.

Abspaltung von Brom aus 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan: 1.87 g (5 mMol) *1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan* und 42 g 0.5-proz. *Lithiumamalgam* (50 % Überschuß) werden mit 35 ccm absol.

11) J. CHATT und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1957, 4735.

12) W. O. JONES, J. chem. Soc. [London] 1954, 313.

13) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 50 [1948].

14) J. Amer. chem. Soc. 74, 168 [1952]; s. auch l.c.³⁾.

Äther in einer Glasstöpselflasche 15–20 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Während der ersten Stde. wird die Reaktion durch schwache Kühlung gemäßigt. Nach Dekantieren der äther. Schicht wäscht man den Quecksilberschlamm 2mal mit Äther, die vereinigten äther. Auszüge 3mal mit je 10 ccm kaltem Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Diese Behandlungen werden möglichst schnell unter Stickstoff ausgeführt, da bei Luftzutritt Verharzung stattfindet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. (N_2 -Anschluß an die Kapillare) bleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl von scharfem, charakteristischem Geruch zurück, welches sich beim Erwärmen auf etwa 60° plötzlich zersetzt, wobei die Gefäßwände mit einem dünnen Quecksilberhauch überzogen werden. Im öligen Produkt wurde, nach Zersetzung mit Salpetersäure, Quecksilber mit Diphenylcarbazon nachgewiesen; es enthält kein Halogen. An der Luft verwandelt sich das ölige Produkt nach einigen Stdn. in ein harziges Polymeres.

Silbernitrat-Komplex I: Wird die, wie oben geschildert, erhaltene äther. Lösung des quecksilberhaltigen Produkts mit einer gesätt. wäbr. kalten Silbernitratlösung 1–2 Min. geschüttelt, so scheidet sich ein krist., schwach gelblicher Niederschlag aus, welcher schnell abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Rohausb. 0.52 g (47% d. Th., bez. auf 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan); Schmp. $135-136^\circ$. Längeres Schütteln der Lösungen erniedrigt die Ausbeute. Nach Umkristallisieren aus Äthanol werden nahezu farblose Kristalle erhalten; Schmp. 140° , scharf.

$C_4H_4 \cdot AgNO_3$ (221.9) Ber. C 21.65 H 1.84 N 6.29 Ag 48.66

Gef. C 21.46 H 2.08 N 6.23 Ag 49.20

Zersetzung von I mit Ammoniak: 0.22 g I werden in einer dichten, mit CO_2 gefüllten Apparatur mit verd. NH_3 -Lösung versetzt. Das entwickelte Gas wird durch wenig 1-proz. Schwefelsäure geleitet und über 50-proz. Kalilauge gefangen; Ausb. 0.2 ccm (0.95% d. Th.).

Umsetzung von I mit Brom: 0.52 g I werden fein zerrieben und allmählich in eine Lösung von Brom in CH_2Cl_2 eingetragen. Es erfolgt augenblickliche Reaktion unter Zischen und $AgBr$ -Abscheidung. Die filtrierte Lösung wird mit verd. Natriumhydrogensulfatlösung, Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 0.1 g. Beim Destillieren i. Vak. erfolgt plötzliche Zersetzung. Mit Devarda-Legierung und Natronlauge erwärmt, entwickelt die Verbindung Ammoniak. Die Elementaranalyse ergibt 42.3% Br und 7.15% N.

Zusatz b. d. Korr. (eingegangen am 16. März 1959): Es gelang, die Existenzfähigkeit des Cyclobutadiens während einer kurzen Zeit, im Gaszustand, folgendermaßen nachzuweisen: Der $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ -Komplex wurde in einer Glasröhre, durch wenig Wasserdampf, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft zersetzt und das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Luft durch eine mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat beschickte Röhre in den Sauerstoffstrom einer Verbrennungsapparatur eingeleitet. Aus 0.11 g $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ wurden 8.70 mg CO_2 und 1.70 mg H_2O erhalten, was einem Verhältnis C:H = 1:0.95 entspricht. Aus der gewogenen CO_2 -Menge kann errechnet werden, daß das zur Verbrennung gelangte Cyclobutadien in einer Ausbeute von ca. 10% d. Th. entstanden war. Wird das Gemisch von Cyclobutadien und Luft in einer Gasbürette, über mit Kochsalz gesättigtem Wasser aufgefangen und erst nach 15–20 Min. verbrannt, so sind nur noch Spuren von CO_2 nachzuweisen.

Das, wie oben geschildert, erhaltene, mit Luft vermischte Cyclobutadien wurde auch durch Einleiten in eine Silbernitratlösung nachgewiesen. Es schied sich in etwa 10-proz. Ausb. der $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ -Komplex ab, welcher durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse identifiziert wurde. Das bei der thermischen Zersetzung der Quecksilberverbindung in geringer Menge entstehende Gas wurde ebenfalls durch Überführung in den $C_4H_4 \cdot AgNO_3$ -Komplex als Cyclobutadien erkannt.