

MARGARETE AVRAM, DOINA DINU, GEORG MATEESCU
und COSTIN D. NENITZESCU

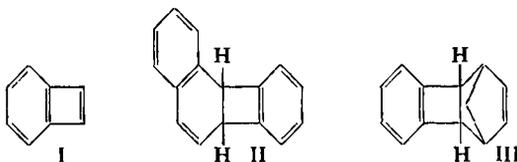
Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, VII¹⁾

Über Dibenzotricyclooctadien und Dibenzocyclooctatetraen

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest
(Eingegangen am 21. März 1960)

Das Benzocyclobutadien im Entstehungszustand dimerisiert sich, in Gegenwart von Nickeltetracarbonyl, zum 3.4;7.8-Dibenzo-tricyclo-[4.2.0.0^{2.5}]-octadien-(3.7) (IV). Dieses geht beim Erwärmen, unter Aufspaltung des mittleren Cyclobutanringes, in das 1.2;5.6-Dibenzo-cyclooctatetraen (V) über, welches bei der Anlagerung von Brom wiederum eine Ringverengung zu einem Cyclobutan-Derivat (VII) erfährt.

Wie M. P. CAVA und D. R. NAPIER²⁾ zeigten, bildet sich bei der Behandlung von 1.2-Dibrom-benzocyclobuten mit Zinkstaub in alkohol. Lösung an Stelle des erwarteten Benzocyclobutadiens (I) ein Dimeres davon (II), neben wenig polymerem Material. Es wurde später³⁾ gezeigt, daß das Benzocyclobutadien in Lösung genügend langlebig ist, um in Form eines Adduktes mit Cyclopentadien (III) abgefangen werden zu können. Ein analoges Addukt mit Anthracen konnte ebenfalls erhalten werden.



Die leichte Dimerisierung des Benzocyclobutadiens hängt wahrscheinlich mit der Tendenz des Cyclobutadiensystems zusammen, entweder im Grundzustand⁴⁾ oder in einem energetisch nur wenig höheren Elektronenzustand⁵⁾ als Triplett aufzutreten. Auch ist auf quantenmechanischer Grundlage vorausgesagt worden⁶⁾, daß der Cyclobutadienring durch Bildung von Komplexen mit Metallen erheblich stabilisiert sein würde, was im Falle des Cyclobutadiens⁷⁾ und des Tetramethyl-cyclobutadiens⁸⁾ experimentell bestätigt werden konnte.

Auf Grund dieser Betrachtungen und Analogien wurde versucht, das Benzocyclobutadien im Entstehungszustand in Form eines Metallkomplexes abzufangen. Zu diesem Zweck wurde das 1.2-Dibrom-benzocyclobuten in äther. Lösung in Gegenwart

¹⁾ V. und VI. Mitteil.: M. AVRAM, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, Akademie R. V. R., *Revue de Chimie* **4**, 253, 265 [1959].

²⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 500 [1956]; **79**, 1701 [1957].

³⁾ C. D. NENITZESCU, M. AVRAM und D. DINU, *Chem. Ber.* **90**, 2541 [1957].

⁴⁾ J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER und C. M. REGAN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4579 [1952].

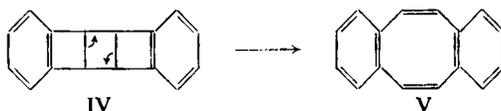
⁵⁾ C. A. COULSON, *Chem. Soc. Symposia Bristol 1958, Special Publication* **12**, 100.

⁶⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS und L. E. ORGEL, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 1969.

⁷⁾ M. AVRAM, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, *Chem. Ber.* **92**, 1088 [1959].

⁸⁾ R. CRIGEE und G. SCHRÖDER, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 1 [1959].

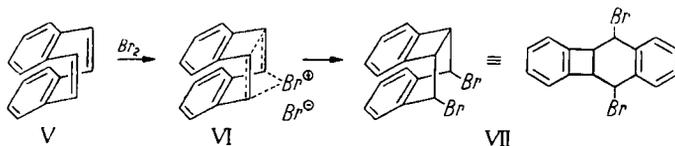
von Nickeltetracarbonyl mit Lithium- oder Natriumamalgam behandelt. An Stelle eines Metallkomplexes des Benzocyclobutadiens wurde aber ein mit dem Dimeren von CAVA und NAPIER isomerer Kohlenwasserstoff erhalten⁹⁾. Diesem kommt auf Grund seines leichten Überganges in das Dibenzo-cyclooctatetraen V, die Struktur eines linearen Tricyclooctan-Derivats IV zu.



Es ist wahrscheinlich, daß die katalytische Wirkung des Nickeltetracarbonyls auf der intermediären Bildung eines Komplexes mit Benzocyclobutadien beruht. Dafür spricht auch das Auftreten einer intensiven roten Färbung im ersten Stadium der Reaktion. Ähnlich dürfte auch die Dimerisierung des Cyclobutadiens zum Cyclooctatetraen unter der Einwirkung von Nickelacetessigeste¹⁰⁾ zu erklären sein. Um so merkwürdiger ist es, daß das Tetramethyl-cyclobutadien mit Nickel(II)-chlorid einen beständigen Komplex bildet¹¹⁾. Dieser besitzt, wie die Röntgen-Analyse zeigte, eine Sandwich-Struktur mit zentraler Stellung des Nickelatoms¹²⁾. Deshalb dürften die unbeständigen, an der Katalyse beteiligten Nickel-Komplexe des Benzocyclobutadiens und des Cyclobutadiens eher der Formel $(RCH=CHR)_2-NiX_2$ entsprechen, mit zwei benachbarten, je durch eine Olefinmolekel besetzten Koordinationsstellen am Nickel.

Beim Erwärmen des Dimeren IV in höhersiedenden Lösungsmitteln oder sogar bei langsamer Bestimmung des Schmelzpunkts (133°) findet eine irreversible Umlagerung zu dem bekannten 1,2:5,6-Dibenzo-cyclooctatetraen (V)^{13,14,15)} statt. Zur Identifizierung wurde V in den Silbernitrat-Komplex¹⁶⁾ und in einen Palladium(II)-chlorid-Komplex übergeführt.

In Fortsetzung dieser Arbeit wurden einige Derivate des nunmehr verhältnismäßig leicht zugänglichen Dibenzo-cyclooctatetraens V dargestellt. Bei der Behandlung von V mit überschüssigem Brom wird nur ein Dibromid VII erhalten, dessen IR-Spektrum auf das Vorhandensein eines viergliedrigen Ringes hinweist. Die Entstehung dieses Dibromids dürfte über ein intermediäres Bromoniumion VI verlaufen, ähnlich wie bei der Addition von Brom an Cyclooctatetraen¹⁷⁾:



⁹⁾ S. vorläufige Mitteil.: M. AVRAM, D. DINU und C. D. NENITZESCU, Chem. and Ind. 1959, 257.

¹⁰⁾ M. AVRAM, E. MARICA, J. POGANY und C. D. NENITZESCU, Angew. Chem. 71, 626 [1959].

¹¹⁾ R. CRIGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

¹²⁾ R. CRIGEE, Privatmitteilung.

¹³⁾ L. F. FIESER und M. M. PECHET, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 [1946].

¹⁴⁾ A. C. COPE und S. W. FENTON, J. Amer. chem. Soc. 73, 1668 [1951].

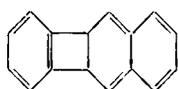
¹⁵⁾ G. WITTIG, H. TENHAEFF, W. SCHOCH und G. KOENIG, Liebigs Ann. Chem. 572, 1 [1951].

¹⁶⁾ G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958].

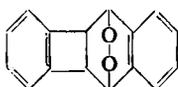
¹⁷⁾ W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

Das Dibromid VII spaltet beim Schütteln der äther. Lösung mit Lithiumamalgam leicht die beiden Bromatome ab und liefert einen farblosen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$, welcher von V verschieden ist und ein merkwürdiges, eher der Formel VIII entsprechendes Verhalten zeigt. Bei den üblichen Reinigungsversuchen steigt der ursprünglich $70-80^\circ$ betragende Schmelzpunkt dauernd, wobei Sauerstoff aufgenommen wird. Durch längeres Liegenlassen an der Luft oder durch Blasen von Sauerstoff durch die äther. Lösung entsteht ein beim Erwärmen auf dem Spatel verpuffendes Peroxyd. Dessen Zusammensetzung entspricht der Formel IX, könnte aber, in Anbetracht seiner Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, auch ein Polymeres von IX sein. Bei der katalytischen Hydrierung des Peroxydes IX mit Pd/Kohle wird merkwürdigerweise der Sauerstoff vollkommen eliminiert, und es entsteht, an Stelle des erwarteten Dialkohols, ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, in welchem wahrscheinlich der Cyclobutanring aufgespalten vorliegt. Unter Luftausschluß aufbewahrt, geht VIII in ein hochschmelzendes amorphes Polymeres über.

Obwohl sehr reaktionsfähig, ist der Kohlenwasserstoff VIII genügend beständig, um eine Elementaranalyse und die Vermessung des IR-Spektrums zu gestatten. Der angenommenen Formel VIII entsprechend, ist dieser Kohlenwasserstoff ein Derivat des noch unbekanntenen 2.3-Dihydro-naphthalins bzw. des *o*-Chinodimethans. Dies veranlaßte uns, Versuche zur Darstellung des 2.3-Dihydro-naphthalins anzustellen; diese bestätigen die angenommene Struktur für VIII¹⁸⁾. In der Tat bildet VIII unter sehr milden Bedingungen, ähnlich wie das 2.3-Dihydro-naphthalin, Addukte mit Maleinsäure-anhydrid und mit *N*-Phenyl-maleinimid (X und XI). Während dieser Umsetzungen lagert sich ein Teil des Kohlenwasserstoffs VIII in Dibenzo-cyclooctatetraen V um. (Besonders angestellte Versuche zeigten aber, daß unter diesen Bedingungen das Dibenzo-cyclooctatetraen mit den erwähnten Philodienen keine Reaktion eingeht.) Mit weniger aktiven Philodienen, z. B. mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester geht VIII keine Dien-Synthese ein, sondern es entsteht nur polymeres Material.



VIII



IX



X: X = O
 XI: X = N-C₆H₅

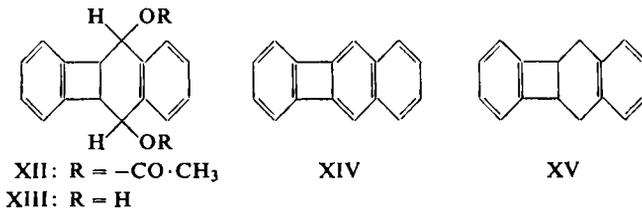
Mit Kaliumacetat reagiert das Dibromid VII normal unter Bildung des Diacetoxy-Derivats XII. Dieses liefert aber bei der alkalischen Verseifung in äthanolischer Lösung an Stelle des erwarteten Dialkohols XIII einen farblosen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (XV) und, in wechselnden, meistens geringen Mengen, auch einen mit diesem isomeren, gelben Kohlenwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Alkali auf einen Dialkohol wie XIII wäre, analog der von G. OHLÖFF¹⁹⁾ vor kurzem beobachteten Wasserabspaltung aus Alkyl- und β -Phenyl-äthyl-alkoholen, die Entstehung von 2.3-Benzo-biphenylen (XIV) zu erwarten. Der

¹⁸⁾ Siehe I. G. DINULESCU, M. AVRAM und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. 93, 1795 [1960], nachstehend.

¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 627, 79 [1959].

von uns erhaltene, um vier Wasserstoffatome reichere, farblose Kohlenwasserstoff entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit der Formel XV, welche auch durch das IR-Spektrum gestützt wurde. Die überschüssigen Wasserstoffatome stammen aus dem als Lösungsmittel benutzten Äthanol, in welchem qualitativ Aldehyd nachge-



wiesen werden konnte. Wasserstoffübertragungen etwas verschiedener Art sind auch beim Cyclobutadien selbst beobachtet worden²⁰⁾. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß in beiden Fällen die große Neigung zur Aufnahme von Wasserstoff mit dem vermuteten Diradikalcharakter des Cyclobutadiensystems zusammenhängt. Weitere Untersuchungen sollen über diese eigenartige Erscheinung Aufschluß bringen.

IR-ABSORPTIONSMESSUNGEN *)

Die Spektren wurden mit einem Zeiß-Jena-UR 10-Doppelstrahlgerät aufgenommen.

In allen vermessenen Spektren sind, wie zu erwarten, zwischen 700 und 800/cm die Banden der CH-Deformationsschwingungen an aromatischen Systemen gut ausgeprägt. Bei IV erscheint eine starke Bande bei 746/cm (mit einer Schulter bei 731/cm) und eine schwache Bande bei 773/cm charakteristisch für ortho-disubstituierte Benzolderivate^{21,22)}.

Sämtliche Spektren weisen zwischen 930 und 975/cm vier Ringschwingungsbanden des Cyclobutanringes auf. Eine mittelstarke Bande bei 998/cm im Spektrum des Dimeren IV rührt zweifelsohne von einer Ringschwingung des zentralen gespannten Vierrings her^{21,23)}.

Besonders hervorgehoben sei im Spektrum des Dimeren IV eine starke CH-Valenzschwingungsbande bei 2963/cm, welche wegen der starken Spannung im mittleren Cyclobutanring nach ungewöhnlich hoher Wellenzahl verschoben ist. In den Spektren von VII und XII sind die CH-Valenzschwingungsbanden im Gebiet 2800–3000/cm wegen der benachbarten funktionellen Gruppen stark abgeschwächt, während bei XV die Banden bei 2827, 2877, 2925, 2944/cm auf das Vorkommen von CH_2 neben CH-Gruppen hinweisen.

Im Spektrum von VIII tritt die Ringschwingungsfrequenz des Cyclobutanringes bei 954/cm auf.

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2) veröffentlicht werden.

²⁰⁾ M. AVRAM, C. D. NENITZESCU und E. MARICA, Chem. Ber. **90**, 1857 [1957].

²¹⁾ M. P. CAVA und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2255 [1958].

²²⁾ L. J. BELLAMY, „The infrared Spectra of Complex Molecules“, London Methuen Co. 1959.

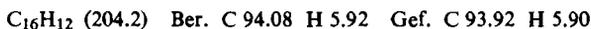
²³⁾ L. W. MARRISON, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1614.

Die oberhalb von 3000/cm erscheinenden Frequenzen rühren von aromatischen CH-Valenzschwingungen her. Im Spektrum von XII ist die Ester-carbonylbande bei 1746–1771/cm und die C—O-Valenzschwingungsbande bei 1200–1300/cm, im Spektrum von VII die für Brom charakteristische Dublettbande bei 570–597/cm leicht zu erkennen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Elementaranalysen wurden von FrI. ELVIRA SLIAM und FrI. VIOLETA SANDULESCU ausgeführt.)

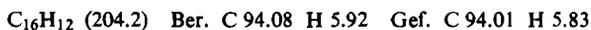
3.4;7.8-Dibenzo-tricyclo-[4.2.0.0^{2.5}]-octadien-(3.7) (IV): 30 g (0.115 Mol) *1.2-Dibrombenzocyclobuten* und 8.5 g (0.05 Mol) Nickeltetracarbonyl werden in 300 ccm absol. Äther gelöst und in einer Glasstöpselflasche mit 600 g 0.5-proz. Lithiumamalgam (oder mit 1800 g 0.5-proz. Natriumamalgam) 30 Min. energisch mit der Hand, dann 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Am Anfang tritt eine intensive Rotfärbung auf, welche später nachläßt. Nach Abheben der äther. Schicht wird der Quecksilberschlamm wiederholt mit Äther gewaschen und die vereinigten äther. Auszüge mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers werden farblose Kristalle erhalten (7.8 g, 67% d. Th.); Schmp. 133° (aus Ligroin oder Äther).



Mol.-Gew. 204.2 (RAST); 216.0 (ebullioskopisch in Benzol).

Beim oben beschriebenen Waschen der äther. Schicht mit Wasser scheidet sich eine in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche gelbe Verbindung aus (7.6% d. Th.; 16% Ni), welche nicht näher untersucht wurde.

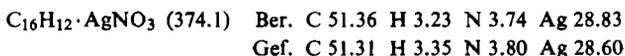
1.2;5.6-Dibenzo-cyclooctatetraen (V): 1 g (5 mMol) *IV* werden in 20 ccm *o*-Dichlorbenzol gelöst und 4–5 Stdn. in einer Stickstoffatmosphäre zum Sieden erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. scheiden sich 0.73 g (73% d. Th.) Kristalle aus, welche aus Äthanol umkristallisiert und dann i. Vak. sublimiert werden: Schmp. 109°. Der Misch-Schmp. mit einem authent.¹³⁾ Präparat zeigte keine Depression.



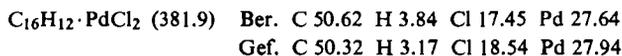
Dieselbe Umlagerung von *IV* in *V* findet auch beim Erwärmen ohne Lösungsmittel statt.

Bei der Ozonisierung von *V* in Äthylacetat-Lösung und Nachoxydation mit Wasserstoffperoxyd wurde Phthalsäure bzw. Phthalsäure-anhydrid erhalten.

Silbernitrat-Komplex: 0.1 g *V*, in 2 ccm Methanol gelöst, wird mit einer gesätt. wäßrigen Silbernitrat-Lösung versetzt. Farblose Kristalle¹⁶⁾; Schmp. 222° (aus Äthanol).



Palladium(II)-chlorid-Komplex: 0.1 g *V*, in wenig Benzol gelöst, wird mit einer Lösung von Benzonitril-Palladium(II)-chlorid-Komplex²⁴⁾ in Benzol vermischt; Schmp. 224°.



2.5-Dibrom-3.4;7.8-dibenzo-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(3.7) (VII): Eine Lösung von 1 g (4.5 mMol) *V* in 5 ccm Methylenchlorid wird bei –5° bis 0° unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Rühren mit einer Lösung von 1.5 g (8.3 mMol) *Brom* in demselben Lösungsmittel langsam versetzt. Nach 30 Min. langem Aufbewahren in der Kälte wird das Lösungsmittel i. Vak.

²⁴⁾ M. S. KHARASCH, R. C. SEYLER und F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **60**, 882 [1938].

abgedampft. Der Rückstand (1.72 g, 97% d. Th.) wird aus 50 ccm Ligroin (Sdp. 60–80°) umkristallisiert; Ausb. 76% d. Th.; Schmp. 157°.

$C_{16}H_{12}Br_2$ (364.1) Ber. C 52.78 H 3.32 Br 43.90 Gef. C 52.86 H 3.45 Br 43.88

4.5-Benzotricyclo-[6.4.0.0^{3,6}]-dodecapentaen-(1.4.7.9.11) (VIII): 360 mg Dibromid VII werden in 150 ccm absol. Äther gelöst und 30 Min. mit 10 g 0.5-proz. Lithiumamalgam intensiv geschüttelt. Die äther. Lösung wird in einer Stickstoffatmosphäre vom Quecksilberschlamm filtriert, möglichst rasch mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft; Ausb. 90–120 mg (45–60% d. Th.); farblose Kristalle; Schmp. 78–80°. Zur Analyse wurde das Rohprodukt angewandt.

$C_{16}H_{12}$ (204.2) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.54 H 6.47

Beim Umkristallisieren aus Äthanol steigt der Schmp. erheblich, und es entstehen immer sauerstoffreichere Produkte.

Peroxyd IX: Wird VIII an der Luft 12 Stdn. stehengelassen oder bläst man Sauerstoff einige Stdn. durch die äther. Lösung von VIII, so erhält man das in Äther, Äthanol und Ligroin schwerlösliche Peroxyd IX. Schmp. 135° (Zers.); verpufft auf dem Spatel und während der Verbrennung.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 79.53, 78.50 H 5.66, 5.47

Bei der Hydrierung von IX mit Pd/Kohle wurde ein Kohlenwasserstoff (C 91.07; H 8.06), Schmp. 105°, erhalten.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt X: 90 mg frisch dargestelltes VIII werden mit 50 mg Maleinsäure-anhydrid 5 Min. auf 80–90° erwärmt. Nach Extraktion mit Äther werden 30 mg X erhalten; Schmp. 250–255°. Die Substanz nimmt Wasser aus der Luft auf.

$C_{20}H_{14}O_3$ (302.3) Ber. C 79.46 H 4.66 Gef. C 77.77 H 4.80

N-Phenyl-maleinimid-Addukt XI: Das ähnlich wie X dargestellte Produkt wurde aus Chloroform und aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. über 250° (Zers.).

$C_{26}H_{19}NO_2$ (377.1) Ber. N 3.71 Gef. N 4.32

2.5-Diacetoxy-3.4;7.8-dibenzo-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(3.7) (XII): Die Lösung von 2 g (5.5 mMol) Dibromid VII in 5 ccm Eisessig wird mit 1.09 g (11 mMol) Kaliumacetat 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren des sich ausscheidenden Diacetats XII, wird die Lösung mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Die äther. Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft; Ausb. 1.3 g (59% d. Th.); Schmp. 192° (aus Methanol).

$C_{20}H_{18}O_4$ (322.3) Ber. C 74.53 H 5.63 Gef. C 74.37 H 5.76

3.4;7.8-Dibenzo-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(3.7) (XV): 0.13 g (0.4 mMol) XII werden mit einer Lösung von 0.112 g (2 mMol) Kaliumhydroxyd in 5 ccm Äthanol 2 Stdn. zum Sieden erwärmt. Aus der Lösung scheiden sich farblose Kristalle von XV ab; Ausb. 0.0778 g (90% d. Th.); Schmp. 133°.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.23 H 6.67

Bei der Konzentrierung der Mutterlaugen wurden orangegelbe Kristalle erhalten, deren Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol und Äthanol auf 130° stieg; Misch-Schmp. mit XV 128–130°.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.06 H 6.67