

VOLKER FRANZEN

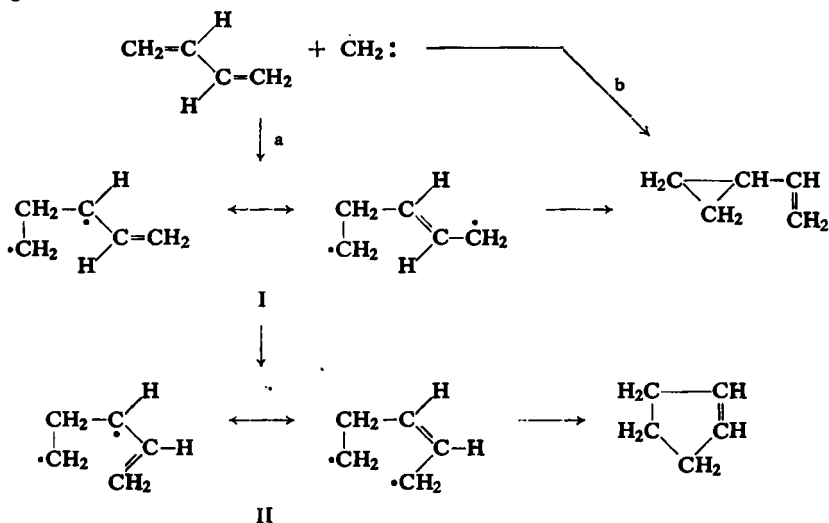
Untersuchungen über Carbene, X¹⁾

Notiz über die 1.4-Addition von Methylen an Butadien

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 27. Juli 1961)

Bei allen Additionsreaktionen von Carbenen an Olefine und 1.3-Diene hat man bisher immer nur 1.2-Additionen gefunden. M. ORCHIN und E. C. HERRICK²⁾ berichteten, daß sie bei der Umsetzung von Butadien mit Dichlorcarben Andeutungen für eine mögliche 1.4-Addition gefunden hätten. Es konnte jetzt beobachtet werden, daß bei der Addition von Methylen an Butadien-(1.3) in der Gasphase neben dem Reaktionsprodukt der 1.2-Addition, Vinylcyclopropan, in etwa 6–10% Ausbeute Cyclopenten entsteht.

Das Cyclopenten konnte durch präparative Gaschromatographie an einer Silikonsäule von den übrigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Da Vinylcyclopropan sich unter den Reaktionsbedingungen nicht zu Cyclopenten isomerisiert, muß das Cyclopenten direkt durch Reaktion von Methylen mit Butadien entstanden sein. Führt man die Umsetzung in einem abgeschlossenen System durch, so findet man, daß die Cyclopenten-Ausbeute etwas vom Gesamtdruck abhängig ist. Es ist unwahrscheinlich, daß alles Cyclopenten sich durch Isomerisierung eines primären energiereichen Reaktionsproduktes gebildet hat³⁾, da das Cyclopenten auch noch bei solchen Drucken (100 Torr) entsteht, bei denen die Stoßzahlen hoch genug sind, um eine sofortige Energieabgabe primär gebildeter „heißer“ Reaktionsprodukte zu gewährleisten.



¹⁾ IX. Mitteil.: V. FRANZEN, H.-J. SCHMIDT und CH. MERTZ, Chem. Ber. 94, 2942 [1961].

²⁾ J. org. Chemistry 24, 139 [1959].

³⁾ a) H. M. FREY und G. B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. chem. Soc. 79, 6373 [1957]; J. KNOX und A. TROTMAN-DICKENSON, Chem. and Ind. 1957, 1039. b) M. C. FLOWERS und H. M. FREY, J. chem. Soc. [London] 1961, 3547.

Am einfachsten läßt sich die Cyclopentenbildung durch eine in zwei Schritten verlaufende Additionsreaktion deuten. Das durch die primäre Addition entstehende Diradikal I enthält genügend Energie für die *cis-trans*-Isomerisierung. Eine solche Isomerisierung wurde auch bei der 1.4-Addition von Methylradikalen an Butadien-(1.3) gefunden⁴⁾. Durch Ringschluß des Diradikals II entsteht dann Cyclopenten. Daneben kann Cyclopenten, zumindest bei niedrigeren Drucken, auch durch Isomerisierung von energiereichem Vinylcyclopropan^{3b)} gebildet werden.

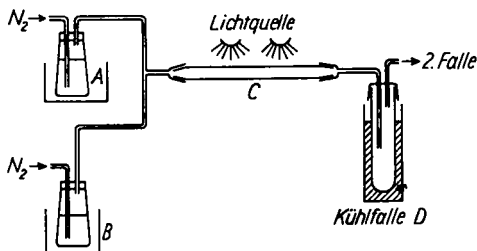
Butadien-(1.3) liegt in der Gasphase zu weniger als 1% in der *cis*-Form vor⁵⁾. Wollte man die 1.4-Addition von Methylen an Butadien-(1.3) durch eine in einem Schritt verlaufende Reaktion erklären, so müßte die 1.4-Addition mindestens 100 mal schneller als die 1.2-Addition erfolgen, eine Annahme, die nicht sehr wahrscheinlich ist.

Ob die 1.2-Addition radikalisch (a) oder aus dem Singulettzustand des Methylens heraus als ionische Addition verläuft (b), ist nicht zu entscheiden. Diese Versuchsergebnisse stimmen mit früheren Beobachtungen^{6,7)} überein, wonach das Methylen nicht immer nach einem einheitlichen Mechanismus reagiert. Man kann daher aus den Reaktionen nicht einfach auf den Zustand des Methylens schließen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Methylen mit Butadien-(1.3): Durch das auf -10 bis -8° gekühlte Gefäß A (siehe unten abgebildete Apparatur), in dem sich Butadien-(1.3) befindet, wird ein Stickstoffstrom durchgeblasen. Im Gefäß B befindet sich eine Lösung von Diazomethan in Decalin. Durch dieses Gefäß wird ein etwa gleichstarker Stickstoffstrom geblasen wie durch A. C ist ein Quarzrohr, in dem das Gemisch von Butadien, Diazomethan und Stickstoff photolytisiert wird. Der Gasstrom, der aus dem Quarzrohr austritt, wird in D teilweise kondensiert. D ist mit Kohlendioxyd/Aceton gekühlt. Das Kondensat in D ist farblos, das Diazomethan ist vollständig photochemisch zersetzt. Der Stickstoffstrom beträgt 8–16 l/Stde.; insgesamt wurden 100 g Butadien mit 15 g Diazomethan umgesetzt.

Das Kondensat in D wird nach beendetem Versuch auf $+5^\circ$ aufgewärmt, um das überschüssige Butadien möglichst weitgehend zu entfernen. Der Rückstand zeigt im Gaschromatogramm an einer Silikonöl-Säule mehrere Peaks, von denen einer die gleiche Laufzeit wie



Abbild. 1. Apparatur zur Umsetzung von Methylen mit Butadien

4) W. B. SMITH und H.-G. GILDE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1355 [1961].

5) A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN und M. TRÄTTENBERG, Acta chem. scand. **12**, 1221 [1958].

6) W. v. E. DOERING und H. PRINZBACH, Tetrahedron [London] **6**, 24 [1959].

7) F. L. ANET, R. F. W. BADER und A.-M. v. D. AUVERA, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3217 [1960].

Cyclopenten hat. Diese Fraktion wird an einer präparativen Kolonne (Silikonöl/Sterchamol) abgetrennt.

C_5H_8 (68.1) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.85 H 11.76

Das IR-Spektrum der Substanz ist mit dem des *Cyclopentens* identisch. Ausb. 9% d. Th.

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Cyclopentenausbeute wurden in einem evakuierten Kolben abgemessene Mengen Butadien und Diazomethan eindestilliert. Die Mengen wurden durch den Gasdruck bestimmt. Bei einigen Versuchen wurde noch mit Stickstoff verdünnt. Die Cyclopentenausbeuten wurden aus der Höhe der Peaks im Gaschromatogramm errechnet.

Als Strahlenquelle diente eine Hanauer Quarzlampe.

Die nachfolgende Tabelle enthält die experimentellen Ergebnisse.

Druckabhängigkeit der Ausbeute an Cyclopenten

Butadien Torr	Diazomethan Torr	Ausb.	$\frac{\text{Cyclopenten}}{\text{Vinylcyclopropan}}$
290	45		0.095
100	45		0.2
29	4.5		0.22
29	2		0.25