

Armin de Meijere und Wolfgang Lüttke

Darstellung und schwingungsspektroskopische Untersuchung der Konformation des Bicyclobutyls *)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 11. Februar 1966)

Bicyclobutyl (4) entsteht sowohl bei der Umsetzung von Cyclobutylmagnesiumbromid mit Kupfer(II)-chlorid als auch bei der Behandlung von Tri-cyclobutyl-boran mit Silbernitrat in brauchbaren Ausbeuten. Aus dem Vergleich der IR-Spektren der flüssigen und der kristallinen Substanz ist zu schließen, daß in der Flüssigkeit mehrere Konformere des Moleküls im Gleichgewicht vorliegen, während im Kristall nur eine Form existiert. Eine Gegenüberstellung des IR-Kristallspektrums mit dem Raman-Spektrum der Flüssigkeit gibt Anhalt dafür, daß die im Kristall allein vorliegende Form des Moleküls zentrosymmetrisch ist.

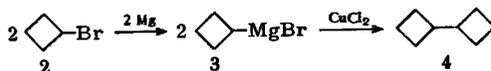
Darstellung des Bicyclobutyls

Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs Bicyclobutyl (1, $n = 3$) ist unseres Wissens bisher nicht in der Literatur beschrieben worden ¹⁾.



Im Rahmen unserer Untersuchungen ²⁾ über die Rotationsisomerie des Butadiens und der niederen Bicycloalkyle (1, $n = 1-5$) war es wünschenswert, auch dieses in der Reihe fehlende Glied zu erfassen. Wir haben daher Bicyclobutyl auf zwei Wegen synthetisiert.

Zunächst haben wir die bekannte Kupplungsreaktion der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Kupfer(II)-chlorid ³⁾ auf das leicht zugängliche Cyclobutylmagnesiumbromid (3) ⁴⁾ angewendet.



*) Teil d. Dissertat. v. A. de Meijere, Univ. Göttingen 1966.

1) D. L. Kantro und H. E. Gunning [J. chem. Physics **21**, 1797 (1953)] haben bei der durch Hg (6^3P_1) sensibilisierten Photolyse von Cyclobutan den Kohlenwasserstoff 1 möglicherweise in Spuren erhalten.

2) W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig und H. W. Schrötter, Angew. Chem. **78**, 141 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 124 (1966).

3) J. Krizewsky und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] **115**, 559 (1919); E. Sakellarios und Th. Kyrimis, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 322 (1924); H. Gilman und H. H. Parker, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2823 (1924).

4) J. D. Roberts und Ch. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 (1949).

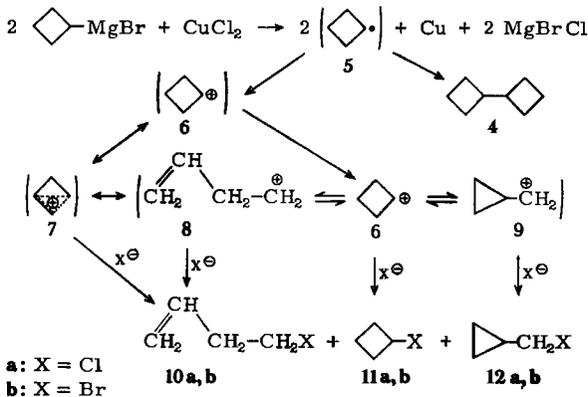
Bei der Umsetzung von **3** mit 2 Moläquivv. Kupfer(II)-chlorid erhielten wir ein Produktgemisch, das sich gaschromatographisch in fünf Fraktionen auftrennen ließ. An Hand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten wir den Fraktionen die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen zuordnen.

Zusammensetzung des Produktgemisches bei der Umsetzung von Cyclobutylmagnesiumbromid mit Kupfer(II)-chlorid

Fraktion Nr.	Verbindung	Anteil in % (nach Gaschromatogramm)	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in τ -Einheiten (in Klammern die Feinstruktur, $m = \text{Multipllett}$)
(1)	4-Chlor-buten-(1) (10 a)	1	4.16 (12), 4.79 (m), 5.02 (m) 6.50 (3), 7.50 (4)
(2)	66% Chlorcyclobutan (11 a) 34% Chlormethylcyclopropan (12 a)	3	5.65 (5), 7.75 (m)
		2	6.63 (2), 8.86 (m), 9.52 (m)
(3)	4-Brom-buten-(1) (10 b)	12	4.18 (12), 4.81 (m), 5.03 (m) 6.66 (3), 7.41 (4)
(4)	91% Bromcyclobutan (11 b) 9% Brommethylcyclopropan (12 b)	34	5.54 (5), 7.74 (m)
		3	6.72 (2), 8.77 (m), 9.45 (m)
(5)	Bicyclobutyl (4)	43	7.70 (m), 8.25 (m)
Rest: Lösungsmittel (Äther) + nicht identifizierte Produkte		5	

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Fraktion (5) zeigte ein gar nicht und ein wenig aufgelöstes Multipllett, mit Zentrum bei $\tau = 7.70$ bzw. $\tau = 8.25$, mit dem ungefähren Flächenverhältnis 1:6. Zum Vergleich: die Protonen des Cyclobutans absorbieren bei $\tau = 8.04$. Demnach war die Fraktion (5) das gesuchte Bicyclobutyl (**4**).

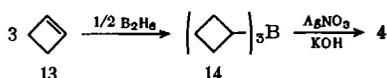
Die Entstehung der in der Tabelle aufgeführten Produkte läßt sich folgendermaßen erklären: Das Kupfer(II)-chlorid oxydiert die Grignard-Verbindung **3** unter Bildung eines Cyclobutylradikals (**5**), dieses vereinigt sich mit einem weiteren **5** zu Bicyclobutyl (**4**) oder es wird durch das im Überschuß vorhandene Kupfer(II)-chlorid zum Cyclo-



butyl-Kation (6) weiteroxydiert. 6 steht entweder direkt oder über das von Roberts⁵⁾ postulierte nichtklassische Bicyclobutonium-Ion (7) mit dem Δ^3 -Butenyl-Kation (8) und dem Cyclopropyl-methyl-Kation (9) im Gleichgewicht. Durch Kombination der drei möglichen Carboniumionen mit den beiden zur Verfügung stehenden nucleophilen Agenzien, Chlorid- und Bromid-Ion, resultieren die drei isomeren Chloride 10a–12a sowie die entsprechenden Bromide 10b–12b.

Dieser Mechanismus wird noch durch zwei Befunde gestützt: Erstens wurden keine mit Bicyclobutyl isomeren Kohlenwasserstoffe im Reaktionsgemisch gefunden; auf der Stufe des Radikals (5) kann folglich keine Umlagerung eingetreten sein. Zweitens wurden bei Verwendung eines nur geringen Überschusses Kupfer(II)-chlorid in der Umsetzung auch nur ganz geringe Anteile der Nebenprodukte 10–12 erhalten; das ist ein Hinweis darauf, daß überschüssiges Kupfer(II)-chlorid für deren Bildung verantwortlich ist.

Eine zweite Möglichkeit zur Darstellung von 4 bot die von Brown und Snyder⁶⁾ beschriebene Kupplung von Trialkylboranen mit Silbernitrat in alkalischer Lösung:



Cyclobuten (13) wurde bei 0° mit überschüssigem Borwasserstoff hydroboriert, die erhaltene Lösung des Tri-cyclobutyl-borans (14) analog der allgemeinen Vorschrift⁶⁾ in methanolisch-alkalischer Lösung mit wäßrigem Silbernitrat behandelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man eine Lösung, in der gaschromatographisch als einziges Reaktionsprodukt 4 gefunden wurde. Nach der Retentionszeit und dem ¹H-NMR-Spektrum war dieses Produkt mit dem aus Cyclobutylmagnesiumbromid gewonnenen 4 identisch.

Konformationsanalyse des Bicyclobutyls

Zur Untersuchung der Konformation des Bicyclobutyls (4) wurden die IR-Spektren der Substanz im flüssigen und kristallinen Zustand sowie das Raman-Spektrum der Flüssigkeit aufgenommen (s. Abbild. 2). Nach allgemeiner Erfahrung nehmen alle Moleküle einer Substanz im Kristall die energetisch günstigste Konformation an. Diese ist in den meisten Fällen gleichzeitig die Form höchstmöglicher Symmetrie. Man kann deshalb häufig aus einem Vergleich der Schwingungsspektren der Flüssigkeit und des Kristalls auf die im flüssigen und festen Zustand vorliegenden Konformeren des Moleküls schließen^{7–9)}. Wie Modellbetrachtungen am Bicyclobutyl zeigen, hat man unabhängig von einer Rotationsisomerie um die zentrale C–C-Bindung drei verschiedene Konformationen dieses Moleküls zu unterscheiden, weil der Cyclobutanring nicht eben gebaut ist und infolgedessen analog wie der Cyclohexanring äquatoriale

5) R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. S. Silver und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4390 (1959); M. C. Caserio, W. H. Graham und J. D. Roberts, Tetrahedron [London] **11**, 171 (1960).

6) H. C. Brown und C. H. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1002 (1961).

7) K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. **B 18**, 61 (1932).

8) S. I. Mizushima, Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press, New York 1954.

9) N. Sheppard, in: Advances in Spectroscopy **1**, 288 (1959), Interscience Publ. Inc., New York 1959.

(e-) und axiale (a-) Stellungen eines Substituenten ermöglicht¹⁰⁻¹²). Die bei Verknüpfung zweier Cyclobutanringe entstehenden drei verschiedenen Konformeren (ee-, ea- und aa-Form) kann man als „Klappisomere“ des Moleküls bezeichnen, weil sie durch „Umkappen“ der Vierringe ineinander überführbar sind¹³) (s. Abbild. 1). Zusätzlich ist für jede der drei „klappisomeren“ Formen noch eine Rotationsisomerie bezüglich der zentralen C—C-Einfachbindung als möglich anzunehmen.

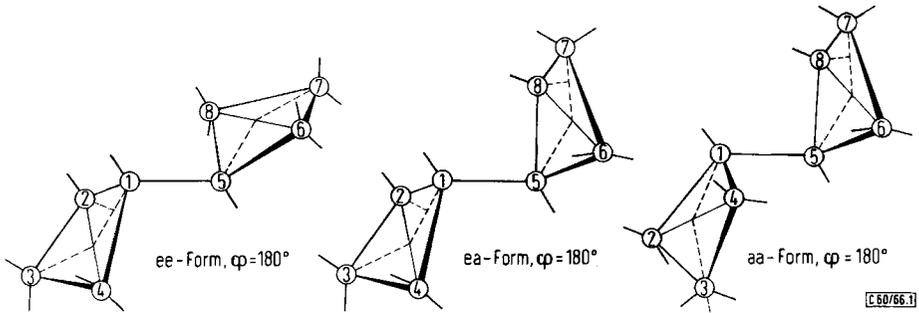


Abbildung 1. Die drei möglichen „klappisomeren“ *s-trans*-Formen des Bicyclobutyls (φ = Torsionswinkel)

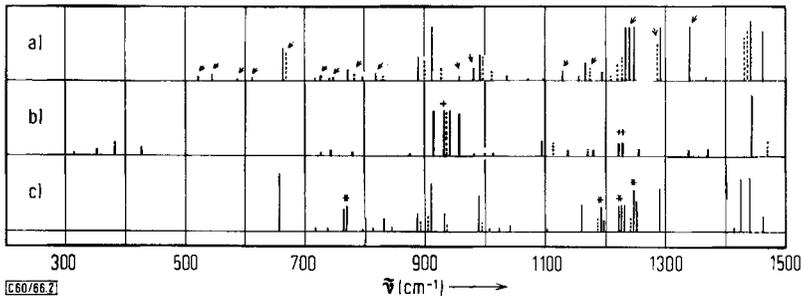


Abbildung 2. Strichdiagramme der Schwingungsspektren des Bicyclobutyls im Bereich 300 bis 1500/cm. Höhe der Linien proportional zur Intensität, ---- Schulter

- a) IR-Spektrum der Flüssigkeit bei -35° . (Mit \sphericalangle bezeichnete Banden treten im Kristallspektrum nicht auf)
 b) Raman-Spektrum der Flüssigkeit. (Mit + bezeichnete Banden koinzidieren mit Banden des IR-Kristallspektrums)
 c) IR-Spektrum der kristallinen Substanz bei -160° . (Mit * bezeichnete Banden sind gegenüber dem Flüssigkeitsspektrum aufgespalten¹⁴)

¹⁰) O. Bastiansen und P. N. Skancke, Acta chem. scand. **15**, 711 (1961). O. Bastiansen und L. Walloe, unveröffentlichte Ergebnisse an 1,3-Dihalogen-cyclobutanen, Privatmittel. an A. de Meijere.

¹¹) W. G. Rothschild und B. P. Dailey, J. chem. Physics **36**, 2931 (1962).

¹²) R. C. Lord und I. Nakagawa, J. chem. Physics **39**, 2951 (1963).

¹³) Eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Konformationen des Bicyclobutyls findet sich bei A. de Meijere, Acta chem. scand. **20** (1966), im Druck. Vgl. auch O. Bastiansen und A. de Meijere, Angew. Chem. **78**, 142 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 124 (1966).

¹⁴) Derartige Bandenaufspaltungen im IR-Spektrum einer Substanz beobachtet man häufig beim Übergang vom flüssigen zum kristallinen Zustand. Die verschiedenen Ursachen dafür sind ausführlich diskutiert bei: H. H. Perkampus und E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 16 (1963).

Bei einem Vergleich der IR-Spektren des flüssigen und kristallisierten Bicyclobutyls beobachtet man, daß eine ganze Reihe von Banden des Flüssigkeitsspektrums im Kristallspektrum nicht auftritt (in Abbild. 2a mit einem kleinen Pfeil \swarrow gekennzeichnet). In der flüssigen Phase liegen demnach mehrere klapp- und/oder rotationsisomere Formen des Moleküls im Gleichgewicht miteinander vor, während im Kristall höchstwahrscheinlich nur eine dieser Formen existiert. Da die äquatoriale Stellung eines Substituenten am Cyclobutanring energetisch günstiger ist als die axiale¹⁵⁾, darf man annehmen, daß beim Bicyclobutyl die zentrosymmetrische *ee-s-trans*-Form¹³⁾ die energieärmste ist und folglich im Kristall als einzige auftritt. Diese Annahme ließe sich an Hand eines Raman-Spektrums der kristallisierten Substanz prüfen, denn für zentrosymmetrische Moleküle gilt als wichtigste Auswahlregel das sogenannte Alternativverbot¹⁶⁾, d. h. alle ihre IR-aktiven Schwingungen sind im Raman-Effekt verboten und umgekehrt. Leider stand uns nur ein Raman-Spektrum der flüssigen Substanz zur Verfügung, so daß eine exakte Prüfung noch nicht möglich war. Immerhin deutet schon dieses Spektrum darauf hin, daß für die kristallisierte Substanz das Alternativverbot erfüllt ist, denn nur an drei Stellen (in Abbild. 2b mit + bezeichnet) treten Koinzidenzen zwischen dem Raman-Spektrum und dem IR-Kristallspektrum auf. Die koinzidierenden Banden sind dann solchen Konformeren in der Flüssigkeit zuzuordnen, die eine geringere Symmetrie haben als die *ee-s-trans*-Form des Kristalls.

Über die genaue Gestalt der im flüssigen Bicyclobutyl nebeneinander vorliegenden Formen war auf Grund der Schwingungsspektren keine Aussage möglich. Aufschluß darüber hat erst eine Elektronenbeugungs-Strukturuntersuchung ergeben¹⁷⁾. Danach besteht die gasförmige Substanz aus einem Gemisch von mindestens drei Konformeren, die das gleichzeitige Auftreten einer „Klappisomerie“ und einer Rotationsisomerie in diesem Molekül beweisen¹⁸⁾.

Wir danken Herrn Dr. E. Ziegler (Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr) sehr herzlich für die sorgfältige Messung des Raman-Spektrums. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, sind wir für die Förderung dieser Arbeiten durch Sachbeihilfen zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁵⁾ Im Cyclobutylbromid wurde z. B. an Hand des Mikrowellenspektrums eine ausschließlich äquatoriale Stellung des Broms gefunden¹¹⁾.

¹⁶⁾ S. z. B. K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman-Effekt*, S. 34, Ergänzungsband, Springer-Verlag, Berlin 1938.

¹⁷⁾ I. c. ¹³⁾.

¹⁸⁾ Über die Zuordnung des Schwingungsspektrums von Bicyclobutyl und (im Zusammenhang damit) von Monoderivaten des Cyclobutans wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Bicyclobutyl (4) aus Cyclobutylbromid (2): Cyclobutylbromid (2) wurde nach Cason und Way¹⁹⁾ durch Hunsdiecker-Abbau der Cyclobutancarbonsäure dargestellt.

Aus 17.2 g (0.138 Mol) **2** in 25 ccm absol. Äther und 3.3 g (0.137 g-Atom) Magnesiumspänen in 25 ccm absol. Äther bereitete man in der üblichen Weise eine Lösung von Cyclobutylmagnesiumbromid (**3**)⁴⁾. Die Apparatur hatte man vor der Benutzung ausgeheizt und mit Reinst-Stickstoff gefüllt, auch die weitere Umsetzung wurde unter Stickstoff ausgeführt.

Im Verlauf einer Stde. tropfte man die Grignard-Lösung unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 32 g (0.24 Mol) wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid (fein gepulvertes Kupfer(II)-chlorid wurde 24 Stdn. bei 100° im Trockenschrank und weitere 12 Stdn. bei 100° i. Vak. getrocknet) in 50 ccm absol. Äther. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und weitergerührt. Unter Eiskühlung wurde durch Zutropfen von 50 ccm Eiswasser hydrolysiert. Die flüchtigen Anteile trennte man aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation ab. Nach Trocknen der erhaltenen ätherischen Lösung mit Calciumchlorid destillierte man den Hauptteil des Äthers über eine 15 cm lange Drehbandkolonne. Der Destillationsrückstand (8 g) enthielt nach dem Gaschromatogramm außer einem Rest Äther und einigen geringfügigen Spuren 7 Komponenten. Durch präparative Gaschromatographie wurde er in 5 Fraktionen aufgetrennt, von denen die letzte reines Bicyclobutyl (**4**) war. Die an Hand von ¹H-NMR-Spektren getroffene Zuordnung der Fraktionen ist in der Tabelle angegeben. Gemäß der Peakfläche im Gaschromatogramm betrug die Rohausb. an **4** 3.4 g (50%). Nach der gaschromatographischen Trennung erhielt man 1.1 g (16%) reines Produkt.

Die Zuordnung der Fraktionen (**3**) und (**4**) wurde durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denjenigen der auf anderem Wege erhaltenen Bromide **10b**, **11b** und **12b** gesichert. Die Spektren der Fraktionen (**1**) und (**2**) waren denen von (**3**) und (**4**) sehr ähnlich (siehe Tab., Spalte 4). Das deutete darauf hin, daß die Verbindungen der Fraktionen (**1**) und (**3**) sowie (**2**) und (**4**) jeweils den gleichen Gerüsttyp besitzen und sich nur durch den Substituenten unterscheiden. Ein Vergleich der Spektren von Äthylbromid und Äthylchlorid legte nahe, daß die Verbindungen der Fraktionen (**1**) und (**2**) die Chloride **10a**, **11a** und **12a** waren. Außerdem ergab eine Chlorbestimmung an der Fraktion (**2**) annähernd den für ein Chlorid C₄H₇Cl berechneten Wert.

Bicyclobutyl (4) aus Cyclobuten: Cyclobuten (**13**) wurde durch Thermolyse von Trimethylcyclobutyl-ammoniumhydroxyd hergestellt²⁰⁾. Das dazu als Ausgangsprodukt benötigte Dimethylcyclobutyl-amin erhielt man nach Roberts und Sauer⁴⁾ aus Cyclobutanon, welches nach Kaarsemaker und Coops²¹⁾ aus Diazomethan und Keten gewonnen worden war.

13 wurde zur Trocknung über Calciumhydrid destilliert. Die Hydroborierung von **13** und anschließende Kupplung des entstehenden Tri-cyclobutyl-borans (**14**) wurde analog der Vorschrift von Brown und Snyder⁶⁾ durchgeführt. Wegen des niedrigen Siedepunktes von **13** (^{2°}) verfuhr man folgendermaßen:

13.1 g (0.24 Mol) Cyclobuten (**13**) wurden aus einer Kühlfalle abdestilliert und in einem auf -45° gekühlten Tropftrichter mit Kühlmantel in 30 ccm absol. Diglyme aufgefangen. Aus dem Tropftrichter gab man die Mischung zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 9.2 g (0.24 Mol) Natriumborhydrid in 130 ccm absol. Diglyme. Der Reaktionskolben war mit einem auf -45°

¹⁹⁾ J. Cason und K. Way, J. org. Chemistry 14, 31 (1949).

²⁰⁾ R. Willstätter und W. von Schmaedel, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1992 (1905); vgl. auch l. c.³⁾.

²¹⁾ Sj. Kaarsemaker und J. Coops, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 70, 1033 (1951).

gehaltenen Intensivkühler versehen, damit möglichst kein Cyclobuten abdestillieren konnte. Unter Rühren wurden dann innerhalb von 2 Std. 34.5 g (0.24 Mol) frisch dest. *Bortrifluorid-ätherat* hinzuge tropft, das letzte Drittel davon nach Entfernen des Eisbades.

Zur Hydrolyse überschüss. Diborans wurden 55 ccm Methanol vorsichtig zugetropft, dann eine Lösung von 32.5 g (0.58 Mol) *Kaliumhydroxyd* in 290 ccm Methanol zugesetzt. Innerhalb von 25 Min. wurde schließlich eine Lösung von 49 g (0.29 Mol) *Silbernitrat* in 55 ccm Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes hielt man bei 20–30° und rührte noch 1 Stde. weiter. 250 ccm Wasser wurden zugesetzt und die Mischung fünfmal mit je 50 ccm Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen der Pentan-Extrakte mit Calciumchlorid destillierte man das Lösungsmittel über eine 15 cm lange Drehbandkolonne ab. Aus dem Rückstand (10.6 g) wurde durch präparative Gaschromatographie das *Bicyclobutyl* (4) in hoher Reinheit erhalten. Ausb. 3.0 g (22%).

Die Substanz war nach ihrer Retentionszeit im Gaschromatogramm, nach ihrem NMR-Spektrum und nach der C,H-Analyse mit dem aus 2 gewonnenen 4 identisch. Sdp. 133.5° (bestimmt nach der Mikromethode von *Siwolobow*²²⁾). n_D^{20} 1.4480.

C₃H₁₄ (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.48 H 12.70

Für die *gaschromatographische Reinigung* des Bicyclobutyls wurde ein Gerät des Typs Aerograph-A-700 „Autoprep“ der Firma Wilkens, Instruments Co, verwendet. Man arbeitete bei 120° Ofentemperatur mit einer 6 m langen Säule, die 20% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb P enthielt; als Trägergas diente Wasserstoff.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer A 60 der Firma Varian, die IR-Spektren mit dem Gitter-Spektrometer Modell 125 der Firma Bodenseewerk Perkin Elmer & Co gemessen.

Das IR-Spektrum des flüssigen Bicyclobutyls wurde bei +30° und bei –35°, das der kristallisierten Substanz bei –160° aufgenommen. Dazu diente eine Tieftemperaturküvette, die mit kleinen Modifikationen der von *Noack* und *Jones*²³⁾ beschriebenen Küvette nachgebaut worden war. Das bei –35° gemessene Spektrum unterschied sich von dem bei +30° erhaltenen durch schärfere Banden und wurde darum zur Auswertung verwendet.

Das *Raman-Spektrum* wurde freundlicherweise von Herrn Dr. E. Ziegler (Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr) mit einem Cary-Spektrometer Modell 81 aufgenommen.

²²⁾ S. z. B. „Organikum – Organisch-Chemisches Grundpraktikum“, S. 77, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

²³⁾ K. Noack und R. N. Jones, *Canad. J. Chem.* **39**, 2214 (1961).