

Rudolf Criegee und Rolf Huber

Tetrachlor- und Tetrabrom-cyclobutadien als Zwischenprodukte

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 28. Januar 1970)



Enthalogenierung von Hexachlor- und Hexabrom-cyclobuten mit Lithiumamalgam liefert die tricyclischen Dimeren **6** und **15** des Tetrachlor- bzw. Tetrabrom-cyclobutadiens, die zu den Cyclooctatetraen-Derivaten **3** und **16** pyrolysiert werden können. Auch die Photolyse des Ozonids **9** führt zu Tetrachlor-cyclobutadien, das sich in Form verschiedener Addukte nachweisen läßt.

Tetrachloro- and Tetrabromo-cyclobutadiene as Intermediates

Elimination of halogen from hexachloro- and hexabromocyclobutene leads to the tricyclic dimers **6** and **15** of tetrachloro- and tetrabromo-cyclobutadiene, respectively. These are pyrolysed to the cyclooctatetraenes **3** and **16**. By irradiation in CCl_4 the ozonide **9** likewise gives tetrachloro-cyclobutadiene, trapped in the form of different adducts.



Vor kurzem berichtete *Scherer*¹⁾ über die Herstellung des Dimeren **6** von Tetrachlor-cyclobutadien (**5**) aus dem Pentachlor-cyclobuten **4**. Wir konnten im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Synthese von Halogenderivaten des Dewar-Benzols^{2,3)} **6** auf zwei weiteren Wegen gewinnen.

Aus Hexafluor-cyclobuten (**1**) konnte die Hexachlorverbindung **2** mit Aluminiumchlorid nach einer gegenüber der Vorschrift von *Solomon*⁴⁾ wesentlich vereinfachten Methode gewonnen werden. Die Umsetzung von **2** mit Lithiumamalgam führte — allerdings nur mit mäßiger Ausbeute — zu **6**, das mit dem Produkt von *Scherer* in allen Eigenschaften übereinstimmte.

1.2.3.4-Tetrachlor-5.6-dimethyl-Dewar-Benzol (**8**)²⁾ gab mit 75% Ausbeute das kristallisierte Monoozonid **9**. Dessen Photolyse nach der Methode von *Story*⁵⁾ in Tetrachlorkohlenstoff als Solvens²⁾ ergab neben Acetanhydrid als einziges isolierbares Produkt den Octachlor-tricyclus **6**. Das auch hier als Zwischenprodukt anzunehmende Cyclobutadien **5** läßt sich mit geeigneten Dienen abfangen. So gibt die Belichtung von **9** in Gegenwart von Cyclopentadien das Addukt **10**. Bemerkenswerterweise liefert die UV-Bestrahlung eines Gemisches von **9** mit dem Monoozonid

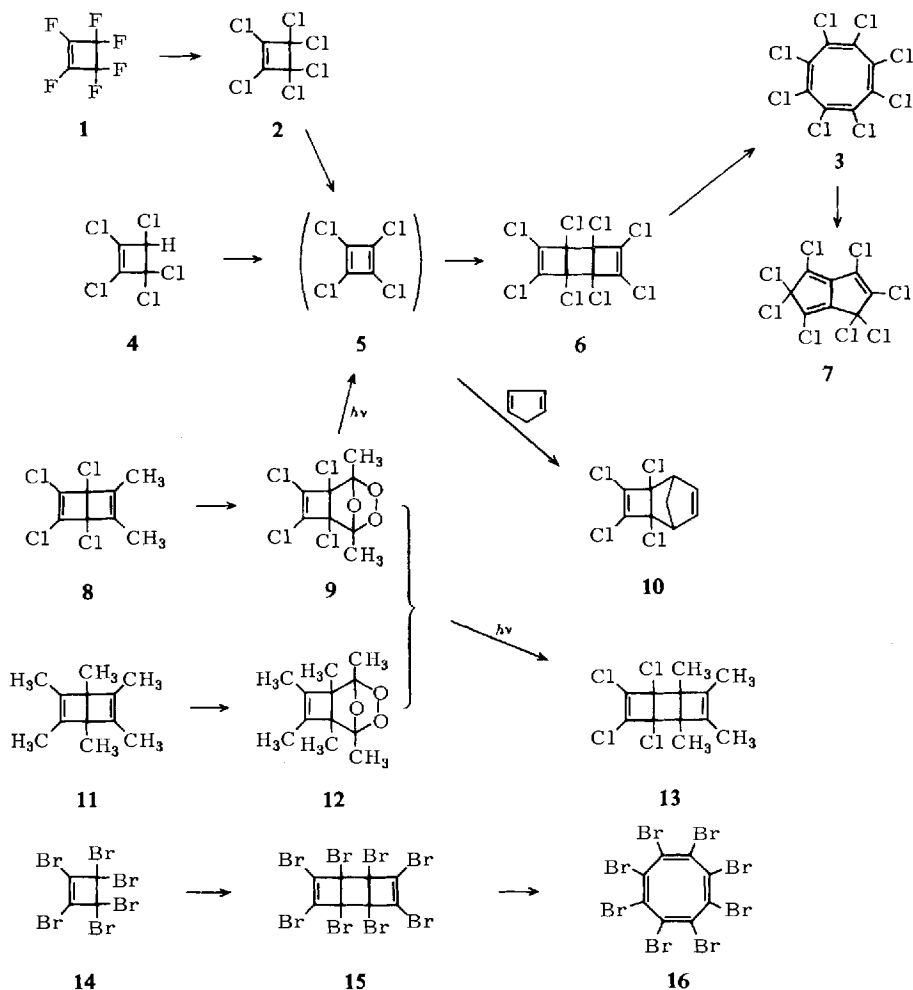
1) K. V. Scherer und T. J. Meyers, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6253 (1968).

2) R. Criegee und R. Huber, Angew. Chem. **81**, 749 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 759 (1969).

3) R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 1855 (1970), vorstehend.

4) W. C. Solomon, L. A. Dee und D. W. Schults, J. org. Chemistry **31**, 1551 (1966).

5) P. R. Story, W. H. Morrison, T. K. Hall, J. C. Farine und C. E. Bishop, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3291.



12 des Hexamethyl-Dewar-Benzols (**11**)⁶⁾ das gemischte Dimere **13**, das wir früher durch gemeinsame Enthalogenerung von **2** und Dihalogen-tetramethyl-cyclobutenen gewonnen hatten²⁾. Man kann diese Reaktionen kaum ohne die Annahme von Tetrachlor-(**5**) bzw. Tetramethyl-cyclobutadien erklären. Für die Existenz des letzteren hat kürzlich *Maier*⁷⁾ einen überzeugenden Beweis erbracht; der vorliegende Versuch weist in dieselbe Richtung.

Beim Erwärmen lagert sich **6** in das schon von *Roedig*⁸⁾ auf anderem Wege erhaltene Octachlor-cyclooctatetraen (**3**) um. Beim stärkeren Erhitzen entsteht ein gelbes

6) P. R. Story, W. H. Morrison und J. M. Butler, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2398 (1969).

7) G. Maier und U. Mende, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3155.

8) A. Roedig, Angew. Chem. **81**, 157 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 150 (1969); A. Roedig, R. Helm, R. West und M. Smith, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2137. Auch K. V. Scherer hat die gleiche Verbindung erhalten (Privatmitteil. Roedig).

C_8Cl_8 -Isomeres, das vielleicht das Perchlor-Derivat **7** eines Dihydropentalens ist. Die Formulierung gründet sich auf das UV-Spektrum und die Analogie mit den von Jones⁹⁾ und von Roberts¹⁰⁾ durchgeführten Pyrolysen von Cyclooctatetraen bzw. dessen Derivaten¹¹⁾.

Hexabrom-cyclobuten (**14**)⁴⁾, ebenfalls nach verbesserter Vorschrift gewonnen, läßt sich zu Octabrom-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (**15**) enthalogenieren. Bei vorsichtigem Erwärmen entsteht daraus Octabrom-cyclooctatetraen (**16**). Die Konstitutionen von **15** und **16** ergeben sich aus der großen Ähnlichkeit der UV- und IR-Spektren mit denen von **6** und **3**.

Eine ¹³C-NMR-Aufnahme von **15** wurde von Herrn Dr. W. Bremser im Institut von Professor J. D. Roberts^{11a)} ausgeführt. Sie ergab nur ein einziges ¹³C-Signal, wie für **16** zu erwarten. Wegen der Schwerlöslichkeit mußte **15** in heißem Dimethylsulfoxid gelöst werden. Dabei fand offenbar schon die Isomerisierung von **15** zu **16** statt.

Beschreibung der Versuche

Hexachlor-cyclobuten (**2**)⁴⁾: In einen 500-ccm-Dreihalskolben, bestückt mit einem KPG-Rührer, dessen Teflon-Rührer gut am Kolbenboden anliegen muß, sowie mit einem mit Trockeneis/Methanol gefüllten Tieftemperaturkühler gibt man 200 g techn. $AlCl_3$ und kondensiert dazu langsam unter heftigem Rühren und äußerer Eiskühlung 90 g *Hexafluor-cyclobuten* (**1**). Das Aluminiumchlorid verfärbt sich nach Dunkelviolett. Man bringt auf Raumtemp. und zersetzt am anderen Tag unter Eiskühlung vorsichtig mit 300 ccm Wasser. Die sich abscheidende Gallerte wird mit 1 l Chloroform ausgezogen. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete organische Phase wird vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des Rückstandes im Säbelkolben (Sdp.₃ 68–80°) liefert 110 g (76%) **2** vom Schmp. 56° (Lit.⁴⁾: 51–52°).

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1628/cm.

Octachlor-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (**6**): 38.2 g **2** in 100 ccm absol. Äther werden mit 382 g 0.64 proz. *Lithiumamalgam* 3 Stdn. kräftig gerührt. Am anderen Tag gießt man vom Quecksilberschlamm durch ein Faltenfilter ab und extrahiert 4 mal mit je 150 ccm heißem Chloroform. Die vereinigten Filtrate dampft man ein, löst in 200 ccm warmem Cyclohexan, filtriert über 400 g Al_2O_3 und eluiert mit 1.5 l Pentan. Nach erneutem Eindampfen kristallisiert man aus Methanol. Schmp. (Zers.) 169–171°, Ausb. 4–6 g (14–22%).

C_8Cl_8 (379.7) Ber. C 25.30 Cl 74.70

Gef. C 25.52 Cl 73.70 Mol.-Gew. 375.1 (osmometr. in Chloroform)

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1608/cm.

UV (Äther): λ_{max} 239 nm ($\epsilon = 5200$).

⁹⁾ M. Jones und L. O. Schwab, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6549 (1968).

¹⁰⁾ K. Nagarajan, H. C. Caserio und J. D. Roberts, Rev. roum. Chimie **7**, 1109 (1962), C. A. **61**, 4231f (1964).

¹¹⁾ Nach freundlicher Privatmitteil. von Professor Roedig ist unsere gelbe Substanz mit dem von ihm beschriebenen δ -Isomeren identisch.

^{11a)} Beiden Kollegen danken wir herzlich für ihre Hilfe. Die Aufnahme erfolgte mit einem DFS 60-Gerät bei einer Frequenz 15.08 MHz unter Verwendung der ¹H-Resonanz von DMSO als innerem Standard. Das Signal für **15** bzw. **16** wird bei 68.6 ppm gefunden, während dasjenige für Octamethyl-cyclooctatetraen bei 60.2 ppm liegt.

Ozonid 9 von 1.2.3.4-Tetrachlor-5.6-dimethyl-Dewar-Benzol (8): 535 mg **8**²⁾ werden bei -78° in 30 ccm reinem Pentan bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Man filtriert durch eine mit 30 g Kieselgel gefüllte Säule, eluiert noch vorhandenes Ausgangsmaterial mit Pentan, darauf das Ozonid mit Pentan/Äther (10:1). Das nach Abziehen der Lösungsmittel bald erstarrende *Ozonid* wird aus Methanol (Abkühlen auf -78°) umkristallisiert. Schmp. $78-80^\circ$, Ausb. 480 mg (75%).

$C_8H_6Cl_4O_3$ (292.0) Ber. C 32.91 H 2.07 Cl 48.58 Gef. C 32.78 H 2.26 Cl 48.43

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1618/cm.

UV (Äther): Nur Endabsorption.

NMR (CCl₄): $\tau = 8.33$ ppm (s).

Belichtung von 9: 200 mg **9** in 7 ccm CCl₄ („Uvasol“) werden in einer Glasampulle unter Stickstoff mit der Labortauchlampe Heraeus S 81, 1.4 A, bei -25° 20 Stdn. bestrahlt. Nach Chromatographie an Kieselgel oder Al₂O₃ und Eluieren mit Pentan erhält man 70–80 mg (ca. 30%) **6** vom Schmp. $169-171^\circ$, dessen Spektren mit denen von authentischem **6** (s. o.) übereinstimmen.

2.3.4.5-Tetrachlor-tricyclo[4.2.1.0^{2.5}]nonadien-(3.7) (**10**): 500 mg des *Ozonids 9* und 2 ccm frisch destilliertes Cyclopentadien werden in 7 ccm CCl₄ wie im vorigen Versuch bestrahlt. Die chromatographische Aufarbeitung (s. o.) ergibt nach Sublimation (35 Torr, Bad 75°) 188 mg (43%) **10** vom Schmp. $68-69^\circ$ (aus Methanol).

$C_9H_6Cl_4$ (256.0) Ber. C 42.23 H 2.36 Cl 55.41 Gef. C 42.11 H 2.33 Cl 55.24

IR (CCl₄): ν_{C-H} 3085, $\nu_{C=C}$ 1620/cm.

UV (Äther): λ_{max} 234 nm ($\epsilon = 5900$).

NMR (CCl₄): 3 symmetr. Multipletts bei $\tau = 3.72$ (Vinylprotonen), 6.98 (Brückenkopfprotonen) und 7.23–7.89 ppm (Methylenprotonen) im Verhältnis 1:1:1.

Gemeinsame Belichtung der Ozonide 9 und 12: 200 mg **9** und 143 mg **12**⁶⁾ in 7 ccm CCl₄ werden, wie oben beschrieben, belichtet und danach an 50 g Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan lassen sich 51 mg (25%) 2.3.4.5-Tetrachlor-1.6.7.8-tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(3.7) (**13**) in 95proz. Reinheit isolieren und an Hand des NMR-Spektrums mit einer authentischen Probe²⁾ identifizieren. Die Verunreinigung, die sich chromatographisch schwer abtrennen läßt, besteht aus dem Octamethyl-Derivat desselben Tricyclus¹²⁾.

*Octachlor-cyclooctatetraen (3)*⁸⁾: 2.40 g **6** werden in 30 ccm Tetrachloräthylen 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die schon nach einer halben Stde. blaßgelbe Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol unter Abkühlen auf -30° kristallisiert. Ausb. 1.80 g (75%), Schmp. $170-173^\circ$ (unter Gelbfärbung).

C_8Cl_8 (379.7) Ber. C 25.30 Cl 74.70 Gef. C 25.21 Cl 73.50

IR (CCl₄): $\nu_{C=C}$ 1560/cm.

UV (Äther): λ_{max} 237 nm ($\epsilon = 36800$).

Octachlor-bicyclo[3.3.0]octatrien-(1.4.6) (? , 7)

a) *Aus 6*: Erhitzen von 1.0 g **6** in 5 ccm *o*-Dichlorbenzol für 15 Min. auf 190° liefert nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ein langsam erstarrendes gelbes Öl, dessen Sublimation bei 0.05 Torr (Bad 55°) gelbe Kristalle vom Schmp. $85-86^\circ$ liefert. Ausb. 600–700 mg (60–70%).

¹²⁾ R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. **90**, 417 (1957).

b) Aus **3**: 540 mg **3**, in *o*-Dichlorbenzol 6 Min. auf 190° erhitzt und wie oben aufgearbeitet, ergeben 540 mg (70%) **7**, nach Schmp. und Spektren identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.

C_8Cl_8 (379.7) Ber. C 25.30 Cl 74.70 Gef. C 25.52 Cl 73.70

IR (CCl_4): ν_{C-C} 1620, 1540/cm.

UV (Äther): λ_{max} 260 ($\epsilon = 9760$), 352 nm (4630).

Hexabrom-cyclobuten (**14**)⁴⁾: In gleicher Weise wie bei der Hexachlorverbindung **2** werden 166 g pulverisiertes $AlBr_3$ mit 40 g **1** umgesetzt. Bei der Zersetzung mit Wasser muß mit einem Bad von -30 bis -40° gekühlt werden. Ausb. 120 g (92%), Schmp. 145° (Lit.⁴⁾: 148–149.5°. Für die Bereitung von **15** kann das Rohprodukt verwendet werden. — IR (CCl_4): 1596/cm.

Octabrom-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (**15**): 10.8 g **14** werden in 50 ccm absol. Äther mit 50 g 0.64proz. *Lithiumamalgam* magnetisch gerührt. Nach 10 Min. beginnt die Reaktionslösung zu sieden und muß mehrmals durch Eintauchen mit Wasser gekühlt werden. Die wie bei **6** vorgenommene Aufarbeitung liefert 2–3 g (27–40%) **15**. Aus Essigester oder Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 186–188° (Zers.).

C_8Br_8 (735.4) Ber. C 13.07 Br 86.93 Gef. C 13.55 Br 86.85

IR (KBr): ν_{C-C} 1580/cm.

UV (Äther): λ_{max} 250 nm ($\epsilon = 6700$).

Octabrom-cyclooctatetraen (**16**): 100 mg **15** werden 1–2 Min. in 2 ccm *o*-Dichlorbenzol zum Sieden erhitzt. Die blutrote Lösung scheidet auf Zusatz von 10 ccm Methanol wenige mg eines roten Niederschlags ab. Man filtriert, zieht das Solvens i. Vak. ab und kristallisiert aus Essigester, dann nochmals aus 1 ccm CCl_4 . Ausb. 58 mg (58%). Farblose, sich an der Luft langsam gelbbraun verfärbende Prismen. Schmp. (unter Rotfärbung und Zers.) 186–190°.

C_8Br_8 (735.4) Ber. C 13.07 Br 86.93 Gef. C 13.24 Br 86.65

IR (KBr): ν_{C-C} 1530/cm.

UV (Äther): λ_{max} 240 nm ($\epsilon = 27600$).

[36/70]