

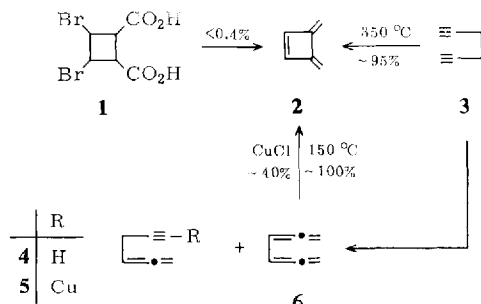
Notiz über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von 3,4-Bismethylencyclobuten

Henning Hopf* und Frank Th. Lenich

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 4. Juli 1973

Der monocyclische C_6H_6 -Kohlenwasserstoff 3,4-Bismethylencyclobuten (**2**) wurde erstmals von *Blomquist* und *Maitlis* in einer Mehrstufenreaktion aus 3,4-Dibrom-1,2-cyclobutan-dicarbonsäure (**1**) dargestellt (Ausb. $<0.4\%$)¹⁾. Später fanden *Huntsman* und *Wristers* durch



Isomerisierung von 1,5-Hexadiin (**3**) bei $350^\circ C$ einen in hoher Ausbeute (95%) verlaufenden pyrolytischen Zugang zu **2**²⁾. Im ersten Schritt dieser Valenzisomerisierung wird vermutlich durch eine [3.3]sigmatrope Umlagerung 1,2,4,5-Hexatetraen (**6**, Biallenyl) gebildet; **6** cyclisiert in der Gasphase bei $150^\circ C$ quantitativ zu **2**³⁾.

3,4-Bismethylencyclobuten und seine Derivate werden seit einigen Jahren als Ausgangsverbindungen in der Cyclobutadien-Chemie verwendet⁴⁾; neuere Arbeiten konzentrieren sich auf das pyrolytische Verhalten^{5,6)} bzw. die elektronischen Eigenschaften⁷⁾ von **2**.

Bei dem Versuch, das durch Dimerisierung von Propargylbromid erhaltene Isomerenmisch aus Biallenyl (**6**, 40%) und 1,2-Hexadien-5-in (**4**, 60%)⁸⁾ durch Kupfer(I)-chlorid/Ammoniak zu trennen, fiel zwar das gelbe Kupfersalz **5** aus, **6** hatte sich jedoch in ein neues C_6H_6 -Isomeres umgelagert, das in allen Eigenschaften mit authentischem **2**^{1,2)} identisch war. Laut Gaschromatogramm der Produktmischung verläuft die $6 \rightarrow 2$ -Cyclisierung quantitativ;

1) A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, Proc. Chem. Soc. (London) 1961, 332.

2) W. D. Huntsman und H. J. Wristers, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3308 (1963), 89, 342 (1967).

3) H. Hopf, Angew. Chem. 82, 703 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 732 (1970). Vgl. H. Hopf, Habilitationsschrift, Univ. Karlsruhe 1972.

4) Zusammenfassende Literatur bei D. Seebach in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. IV/4, Isocyclische Vierring-Verbindungen, S. 71 und S. 231 ff, Thieme-Verlag, Stuttgart 1971.

5) R. G. Bergman und T. J. Henry, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5103 (1972).

6) H. Hopf, unveröffentlichte Arbeiten unter Mithilfe von U. Langer.

7) Nach Meinung von Hess ist **2** das bisher einzige Beispiel für einen planaren konjugierten Kohlenwasserstoff, der antiaromatisch und doch stabil ist: B. A. Hess jr. und L. J. Schaad, Aust. J. Chem. 25, 2231 (1972).

8) H. Hopf, Chem. Ber. 104, 1499 (1971).

daß trotzdem nur 40% der berechneten Menge von **2** isoliert wurden, wird auf die bewußt einfach gehaltene Aufarbeitung des sehr polymerisationsempfindlichen Kohlenwasserstoffs²⁾ zurückgeführt.

Die hier beschriebene Synthese⁹⁾ verläuft zwar mit geringerer Ausbeute als die *Huntsmansche*, stellt aber, da sie von billigeren Verbindungen ausgeht und bei Raumtemperatur durchgeführt wird, eine brauchbare Alternative dar.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

3,4-Bismethylencyclobuten (2): Zu einer Lösung von 0.62 g (0.008 mol) 1,2,4,5-Hexatetraen (**6**) und 0.94 g (0.012 mol) 1,2-Hexadien-5-in (**4**) in 10 ml Äther (Gehaltsbestimmung des „Dimerisierungsgemisches“⁸⁾ durch NMR-Analyse) wurde eine Suspension von 1.25 g (0.0126 mol) frisch mit Natriumsulfid-Lösung reduziertem Kupfer(I)-chlorid (s.u.) in 5 ml konz. Ammoniak gegeben und die Mischung in einem verschlossenen Rundkolben bei Raumtemp. 3 h kräftig gerührt. Das unlösliche Kupfersalz **5** wurde abzentrifugiert, mehrmals mit Äther gewaschen, und die vereinigten Ätherphasen wurden nach gründlichem Waschen mit Wasser über Kaliumcarbonat getrocknet. Die gaschromatographische Trennung (Carbowax, 50°C) der eingeeengten Lösung lieferte 0.254 g (41%) einer farblosen Flüssigkeit, die im Massenspektrum (M^+ *m/e* 78), NMR-Spektrum (CCl_4/TMS , δ): 4.51 (s, 2H), 4.68 (s, 2H), 6.93 (s, 2H) [Lit.²⁾ ($CDCl_3$): 4.57, 4.68 und 6.70], IR-Spektrum (CCl_4): 3095, 3001, 1690, 1648, 1265, 860 und 675 cm^{-1} [Lit.¹⁾ (Gasphase): 3040, 2950, 1724, 1667, 870 und 800 cm^{-1}] und Mischchromatogramm (Retentionszeit 11.0 min) mit authentischem **2** übereinstimmte.

Die Cyclisierungsgeschwindigkeit hängt stark von der Qualität des Katalysators ab. Bei Verwendung des kommerziellen (grünen) Kupfer(I)-chlorids (Riedel de Haën) war die Reaktion erst nach 24 h bei Raumtemp. abgeschlossen.

⁹⁾ *Anm. b. d. Korr.* (4. 8. 1973): Über eine analoge Cyclisierung von 2,7-Diphenyl-2,3,5,6-octatetraen zu dem entsprechenden Bismethylencyclobuten-Derivat mit Kupfer (I)-chlorid in kochendem Tetrahydrofuran wurde inzwischen berichtet: *K. Kleveland* und *L. Skattebøl*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 432.