

Thermische Isomerisierungen, VII¹⁾

Die Gasphasenpyrolyse von *trans*- und *cis*-1,2-Diäthynylcyclobutanen

Ludwig Eisenhuth und Henning Hopf*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

Eingegangen am 31. Januar 1975

Dis Gasphasenpyrolyse von *trans*- und *cis*-1,2-Diäthynylcyclobutan (*trans*- und *cis*-**8**) im Strömungsrohr zwischen 300 und 700°C liefert 1,2-Dihydropentalen (**13**) und Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien (**14**) als Hauptisomerisierungsprodukte. Pyrolyseexperimente mit den Methylderivaten **20** und **21** sprechen dafür, daß bei dieser Reaktion durch eine [3,3]sigmatrope Umlagerung im 1,5-Hexadiin-Teil des Moleküls zunächst Bisallene **26** entstehen, die in den Folgeschritten entweder durch Disrotation zu **14** oder durch 1,5-C-C-Verknüpfung über Carbenzwischenstufen (**24**) und Einschiebung zu **13** reagieren.

Thermal Isomerisations, VII¹⁾

The Gas Phase Pyrolysis of *trans*- and *cis*-1,2-Diethynylcyclobutanes

Gas phase pyrolysis of *trans*- and *cis*-1,2-diethynylcyclobutane (*trans*- and *cis*-**8**) in a flow system between 300 and 700°C affords 1,2-dihydropentalene (**13**) and bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-triene (**14**) as the main isomerisation products. Pyrolysis experiments with the methyl derivatives **20** and **21** indicate that in the first step of this reaction bisallenenes (**26**) are formed by a [3,3]sigmatropic rearrangement of the 1,5-hexadiyne part of the molecule. These isomerise subsequently to **14** by a disrotatory process, and to **13** by 1,5-carbon bridging and insertion of the resulting carbene intermediates (**24**).

Die thermische Isomerisierung von 1,5-Hexadiin (**1**, $R^1 - R^6 = H$)^{2a-c)} und seinen Derivaten (u. a. $R^1 = R^6 = CH_3$ ^{2b)}, C_2H_5 ^{3a)}, D ^{2c)}, Br ^{3b)}; $R^1 = H$, $R^6 = C_2H_5$ ^{2c, 3c)}, $n-C_3H_7$ ^{2c)}, $i-C_3H_7$ ^{3d)}; $R^1 = CH_3$, $R^6 = C_2H_5$ ^{3a)}, in allen Fällen $R^2 - R^5 = H$) zwischen 250 und 500°C liefert in guten bis quantitativen Ausbeuten 3,4-Bismethylencyclobutene (**3**), die u. a. als Ausgangsverbindungen in der Cyclobuten- und Cyclobutadien-Chemie von Interesse sind⁴⁾:

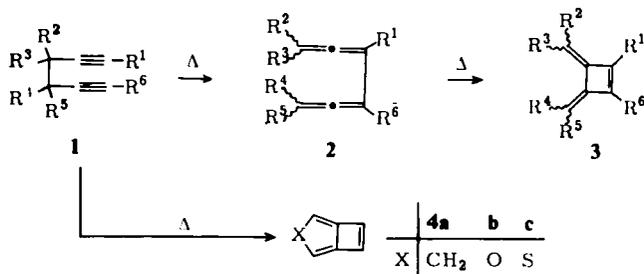
¹⁾ VI. Mittel.: L. Eisenhuth und H. Hopf, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5667 (1974).

²⁾ ^{2a)} W. D. Huntsman und H. J. Winters, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3308 (1963). — ^{2b)} **89**, 342 (1967).

— ^{2c)} B. A. W. Collier, M. L. Heffernan und A. J. Jones, Aust. J. Chem. **21**, 1807 (1968).

³⁾ ^{3a)} H. A. Brune, H. Hüther und H. P. Wolff, Tetrahedron **27**, 3949 (1971). — ^{3b)} R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 1855 (1970). — ^{3c)} H. A. Brune und H. P. Wolff, Tetrahedron **24**, 4861 (1968). — ^{3d)} H. A. Brune, H. P. Wolff und H. Hüther, ebenda **25**, 1089 (1969).

⁴⁾ D. Seebach in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/4, Isocyclische Vierring-Verbindungen, Thieme Verlag, Stuttgart 1971.



Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus^{2a-c, 5a-c)} zeigen, daß es sich bei der Isomerisierung um einen Zweistufenprozeß handelt, bei dem in einer langsamen [3,3]sigmatropen Verschiebung zunächst Derivate des 1,2,4,5-Hexatetraens (2) entstehen ($E_a = 34.4$ kcal/mol für 1,5-Hexadiin^{2a, b)}), die in einem raschen Folgeschritt konrotatorisch zu 3 cyclisieren. Für das Auftreten dieser bislang bei der Hexadiin-Pyrolyse nicht nachgewiesenen Zwischenstufe spricht einerseits das Verhalten des Stammkohlenwasserstoffs Biallenyl (2, $R^1 - R^6 = H$), der sich bei der Gasphasenpyrolyse quantitativ zu 3 ($R^1 - R^6 = H$) umlagert ($E_a = 29.3$ kcal/mol^{5a, 5b)}), andererseits die Isomerisierung von *meso*- und *d,l*-3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin (1, $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = H$, $R^3 = R^4 = CH_3$), die zu *syn,anti*- bzw. *syn,syn*- und *anti,anti*-3,4-Diäthylidencyclobuten führt^{2b, 5c)}.

Die 1 → 2-Umlagerung, eine Isomerisierung vom Propargyl-Cope-Typ⁶⁾, läßt sich wie die klassische Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen⁷⁾ auf mono- und polycyclische Moleküle übertragen. So haben Bergman und Mitarbeiter kürzlich durch Gasphasenpyrolyse die Dreiringdiene 1 mit $R^3 - R^4 = -CH_2-$, $-O-$, $-S-$ ($R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = H$) in die Bicyclen 4a ($X = CH_2$)^{8a)}, 4b ($X = O$, „Furocyclobutadien“)^{8b, c)} und 4c ($X = S$, „Thienocyclobutadien“)^{8d)} umgewandelt.

In dieser Arbeit wird über die thermische Isomerisierung von *trans*- und *cis*-1,2-Diäthylcyclobutan [*trans*- und *cis*-8, Schema 1 ($R^3 - R^4 = -CH_2CH_2-$, $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = H$ in 1)] berichtet, den acetylenischen Pendants des gründlich studierten 1,2-Divinylcyclobutan-Systems⁹⁾.

Darstellung der 1,2-Diäthylcyclobutane

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe *trans*- und *cis*-8 bieten sich die isomeren 1,2-Divinylcyclobutane (*trans*- und *cis*-6) an¹⁰⁾. Ihre Bromierung bei $-78^\circ C$ in Chloroform liefert in quantitativer Ausbeute die entsprechenden Tetrabromide *trans*- und *cis*-7, die ungereinigt der Dehydrobromierung mit Natriumamid in

⁵⁾ ^{5a)} H. Hopf, *Angew. Chem.* **82**, 703 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 732 (1970). –

^{5b)} R. Schneider, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1974. – ^{5c)} W. D. Huntsman und D. G. Onderak, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck (Privatmitteilung von Prof. Huntsman).

⁶⁾ H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3571.

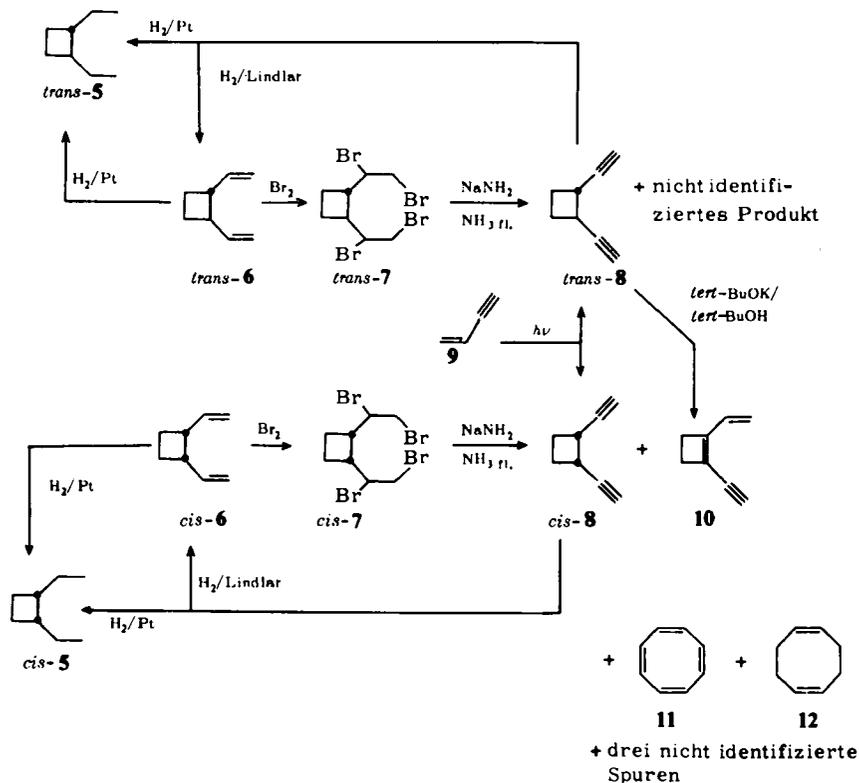
⁷⁾ G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, Chem. Taschenbücher, Bd. 17, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.

⁸⁾ ^{8a)} T. J. Henry und R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5103 (1972). – ^{8b)} R. G. Bergman und K. P. C. Vollhardt, *ebenda* **94**, 8950 (1972). – ^{8c)} R. G. Bergman, *Accounts Chem. Res.* **6**, 25 (1973). – ^{8d)} K. P. C. Vollhardt und R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7538 (1973).

⁹⁾ Neue Ergebnisse über die thermische Umlagerung substituierter 1,2-Divinylcyclobutane beschreiben J. A. Berson und P. B. Dervan, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 269 (1973).

¹⁰⁾ Für eine großzügige Spende von *cis*-6 danken wir Herrn Prof. Dr. G. Wilke (Mülheim).

fl. Ammoniak (-78°C) unterworfen wurden. Aus *trans*-7 entsteht dabei in einer Gesamtausbeute von 23% ein Produktgemisch, das laut Gaschromatogramm zu 80% (18%, bezogen auf *trans*-7) aus dem gewünschten Kohlenwasserstoff 1,2-Diäthynylcyclobutan (*trans*-8) und zu 20% (4,6%) aus einer nicht identifizierten Verbindung besteht. Reines *trans*-8 wurde durch präparative Gaschromatographie erhalten. Die Eliminierung von *cis*-7 verläuft unübersichtlicher: neben drei nicht weiter untersuchten Spuren (Gesamtausbeute 2,6%) und *cis*-8 (8,4%) werden hier als weitere C_8 -Kohlenwasserstoffe 1-Äthynyl-2-vinylcyclobuten (10, 2,4%), Cyclooctatetraen (11, 2,4%) und 1,5-Cyclooctadien (12, 4,2%) erhalten.



Schema 1: Die Darstellung der 1,2-Diäthynylcyclobutane *trans*- und *cis*-8

Der Strukturbeweis für 8 bzw. 10–12 beruht auf spektroskopischen Daten und chemischem Verhalten.

Die Kernresonanzspektren ($\text{CDCl}_3/\text{int. TMS}$) von *trans*- und *cis*-8 bestehen aus je drei Signalgruppen bei $\delta = 2.85\text{--}3.25$ (m, 2H), 2.50 (d, $J = 1$ Hz, 2H) und 2.40–1.90 (m, 4H) bzw. 3.4–3.05 (m, 2H) und 2.45–2.10 ppm (m, 6H), die den tertiären, acetylenischen und sekundären Wasserstoffatomen zugeschrieben werden. Das Schwingungsspektrum (CDCl_3) zeigt die erwarteten Absorptionsmaxima bei 3310 und 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2958, 2878 und 1258 cm^{-1} (Cyclobutanring) für *trans*- und bei 3304, 2996, 2950, 2870,

2115 und 1250 cm^{-1} für *cis*-**8**. Die Elektronenspektren (Äthanol) zeigen keine Absorptionsmaxima oberhalb 200 nm. Die Molekülmasse beider Isomeren beträgt laut Massenspektrum 104.

Die relative Stereochemie wurde durch Partial- und Totalhydrierung bewiesen. Wie Schema 1 zeigt, wird *trans*-**8** in Gegenwart des Lindlar-Katalysators in das Ausgangsmaterial *trans*-**6** zurückverwandelt, während die Hydrierung mit Platin zum gesättigten Kohlenwasserstoff *trans*-**5** führt. Dieselbe Verbindung (Vergleich von Gaschromatogramm und Massenspektrum) wird durch Hydrierung von *trans*-**6** über Platin erhalten. Analog liefert *cis*-**8** die *cis*-Isomeren von **6** und **5**.

Die Kohlenwasserstoffe **11** und **12** wurden durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen identifiziert. Für die Dienin-Struktur von **10** sprechen die folgenden Befunde: Molekülmasse 104; Schwingungsspektrum (CDCl_3): 3305 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 3095 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 3010 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 2965 und 2930 (CH_2), 2086 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1632 und 1605 ($\text{C}=\text{C}$), 1575 ($\text{C}=\text{C}$ im Ring¹¹⁾), 1412 (CH_2) und 987 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$); Kernresonanzspektrum (CDCl_3): $\delta = 2.55$ (pseudo-s, 4 H, CH_2CH_2), 3.16 (s, 1 H, $\equiv\text{CH}$), 5.08–5.46 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$) und 6.28–6.78 ppm (q, 1 H, $J_{cis} = 10$, $J_{trans} = 17.5$ Hz); Elektronenspektrum (Äthanol): $\lambda_{max} = 267\text{ nm}$ ($\epsilon = 22400$). Diese Daten stimmen mit denjenigen der Modellverbindung *cis*-1,3-Hexadien-5-in gut überein ($\lambda_{max} = 252.5\text{ nm}$, $\epsilon = 24500$ in Methanol)^{12a)}. Der Kohlenwasserstoff **10** entsteht wahrscheinlich aus *cis*-**8** durch basenkatalysierte Isomerisierung. Die Umlagerung von α,ω -Diinen zu Dieninen durch Basen ist mehrfach beschrieben worden^{12a-c)}; außerdem wurde in einem Kontrollexperiment *trans*-**8** mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol zu **10** umgelagert. Die Bildungswege von **11** und **12** sind nicht bekannt. Eine plausible Vorstufe für **12** ist *cis*-**6**, das durch Debromierung aus *cis*-**7** entstanden sein könnte. Debromierungsreaktionen spielen bei der Darstellung von Alkinen aus vicinalen Dibromiden mit Natriumamid/fl. Ammoniak vermutlich eine größere Rolle als bisher angenommen wurde. Beispielsweise liefert die Eliminierung von 1,2,5,6-Tetrabrom-1-phenylhexan mit diesem Basen/Lösungsmittel-System ein Produktgemisch, das 10% 1-Phenyl-1,5-hexadien, 80% *trans*-1-Phenyl-1-hexen-5-in, aber nur 2% des gewünschten 1-Phenyl-1,5-hexadiins enthält¹³⁾. Auch aus Styrol-dibromid werden, entgegen früheren Annahmen¹⁴⁾, mit Natriumamid/fl. Ammoniak neben Phenylacetylen beträchtliche Mengen Styrol erhalten¹⁵⁾. Wird hingegen mit Natriumamid in Äther eliminiert, so fällt nahezu reines (96%)¹⁵⁾ Phenylacetylen an.

In Anbetracht der schlechten Ausbeuten von **8** bei den Eliminierungsreaktionen wurde nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode gesucht und diese in der Photodimerisierung von Vinylacetylen (**9**) gefunden. Die besten Ausbeuten (84%, *trans*-/*cis*-**8** = 2.6:1, GC-Analyse) wurden bei 50stdg. Bestrahlung von **9** in Substanz (Pyrexampullen) mit Michlers Keton als Sensibilisator erzielt.

Vinylacetylen ist bereits früher photolysiert worden¹⁶⁾, jedoch isolierte man seinerzeit nur *trans*-**8** neben fünf nicht identifizierten Nebenprodukten; Ausbeuteangaben fehlen in dieser Arbeit.

¹¹⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektren und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 13, 24, D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

^{12a)} D. A. Ben-Efraim und F. Sondheimer, Tetrahedron **25**, 2837 (1969). — ^{12b)} G. Eglinton, R. A. Raphael und R. G. Willis, Proc. Chem. Soc. (London) **1960**, 247; vgl. R. A. Raphael und F. Sondheimer, J. Chem. Soc. **1950**, 120. — ^{12c)} H. Hopf, Chem. Ber. **104**, 3087 (1971); vgl. H. Hopf, Tetrahedron Lett. **1970**, 1107.

¹³⁾ H. Hopf, Habilitationsschrift, Univ. Karlsruhe 1972.

¹⁴⁾ T. H. Vaughn, R. R. Vogt und J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2120 (1934), bzw. K. N. Campbell und B. K. Campbell, Org. Syn. **30**, 72 (1950).

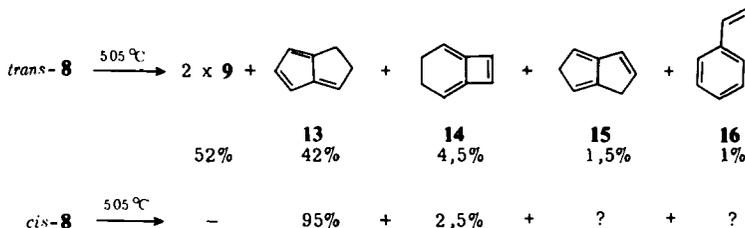
¹⁵⁾ R. N. Renand und L. C. Lettch, Can. J. Chemistry **42**, 2089 (1964).

¹⁶⁾ G. T. Kwiatkowski und D. B. Selley, Tetrahedron Lett. **1968**, 3471.

Pyrolyseexperimente

Zur Pyrolyse wurden 50–200-mg-Portionen von *trans*- und *cis*-**8** durch einen Strom hochreinen Stickstoffs verdampft und anschließend über einen Vorheizofen (150°C) in ein mit Raschigringen gefülltes Pyrolyserohr geleitet. Nach Passieren der Reaktionszone (durchschnittliche Verweilzeit 28 s) wurde das gasförmige Pyrolysat in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert, das tieforangefarbene Produktgemisch in Tetra-chlorkohlenstoff aufgenommen und seine qualitative und quantitative Zusammensetzung durch Kernresonanzspektroskopie und präparative Gaschromatographie bestimmt.

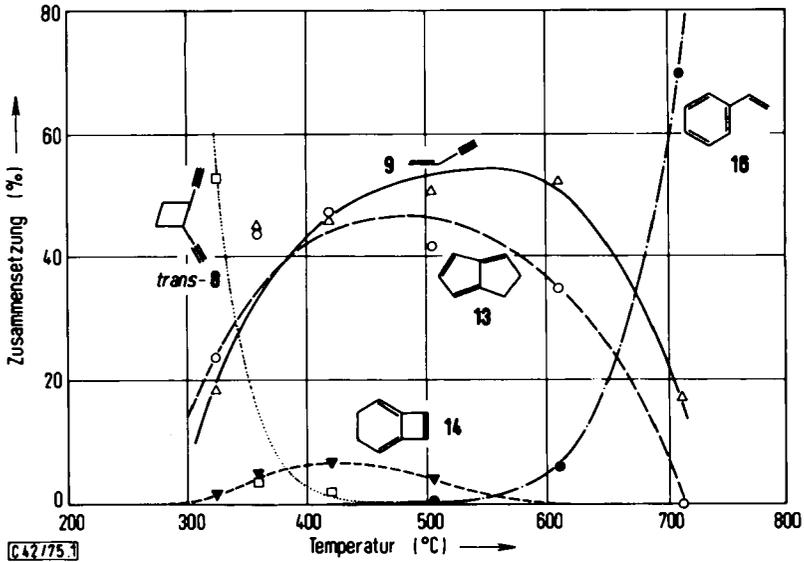
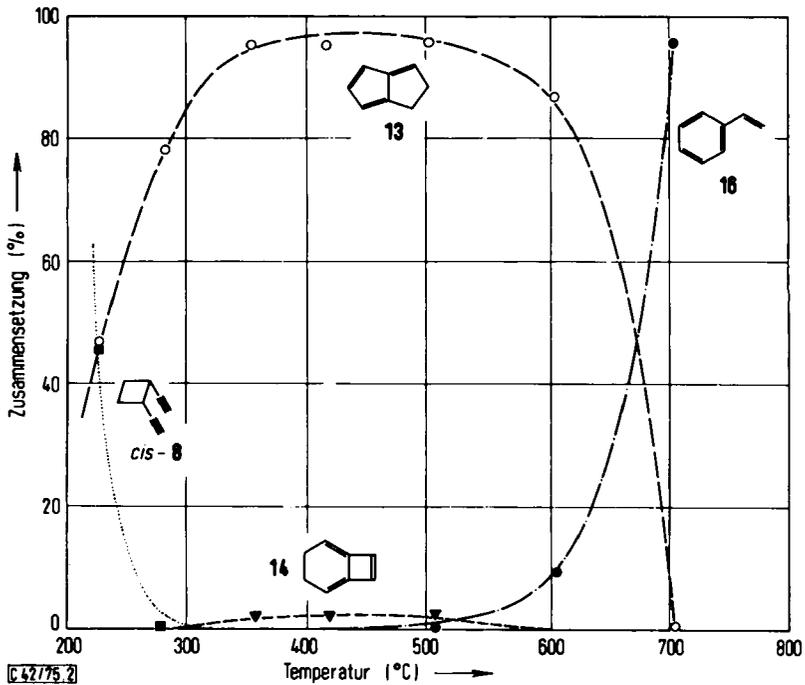
Die Pyrolyse von *trans*-**8** zwischen 320 und 710°C liefert neben dem Spaltprodukt Vinylacetylen (**9**) die C₈H₈-Kohlenwasserstoffe 1,2-Dihydropentalen (**13**), Bicyclo[4.2.0]-octa-1,5,7-trien (**14**), 1,5-Dihydropentalen (**15**) und Styrol (**16**)¹⁷⁾. Im Falle der *cis*-Verbindung (230–705°C) fehlt **9**; **15** und **16** können nur aufgrund gaschromatographischer Retentionszeiten nachgewiesen werden.



Polymerisationsprodukte entstehen aus beiden Isomeren nur bei Temperaturen oberhalb 550°C und auch dann nur in untergeordnetem Maße. Die Produkte **9**, **13**, **15** und **16** wurden durch spektroskopischen Vergleich mit den authentischen Verbindungen identifiziert¹⁸⁾. Der bislang noch nicht beschriebene Bicyclus **14** ist nach der gaschromatographischen Trennung eine farblose Flüssigkeit, die bei Luftausschluß einige Stunden bei Raumtemperatur haltbar ist, an der Luft jedoch rasch polymerisiert. Ihr Kernresonanzspektrum (CCl₄/TMS) zeigt in Übereinstimmung mit der symmetrischen Molekülstruktur drei Signale bei $\delta = 2.30$ (pseudo-t, $J \approx 2\text{ Hz}$, CH₂CH₂), 5.18 (m, CH=C im Sechsring) und 6.80 ppm (pseudo-s, CH=CH im Vierring). Im Schwingungsspektrum (CCl₄) werden die Valenzschwingungen der olefinischen C–H-Bindungen im Sechsring bei normalen Frequenzen beobachtet (m, 3050 cm⁻¹), während diejenigen des Cyclobutenrings zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind (w, 3100 cm⁻¹)¹¹⁾. Die Methylengruppen absorbieren bei 2920 (s) und 2840 cm⁻¹ (s, νCH_2) bzw. 1436 (m) und 1336 (m, δCH_2). Die C₈H₈-Konstitution von **14** wird durch das Massenspektrum mit dem Molekülpeak bei $m/e = 104$ bewiesen. Elementaranalyse und quantitatives Elektronenspektrum scheiterten an der Luftempfindlichkeit der Verbindung, jedoch liegen die beobachteten Absorptionsmaxima im erwarteten Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 213$ und 258 nm, Äthanol).

¹⁷⁾ Vorversuche im statischen System (Ampulle, Rundkolben) führten zu qualitativ gleichartigen Ergebnissen; wegen der längeren Pyrolysedauer können jedoch die Reaktionstemperaturen auf 250°C (*trans*-**8**) bzw. 130°C (*cis*-**8**) gesenkt werden.

¹⁸⁾ Herrn Prof. Dr. K. Hafner (Darmstadt) danken wir für die Überlassung von Kernresonanz- und Elektronenspektrum von **13**. Das Kernresonanzspektrum von **15** ist bei J. Katz, M. Rosenberger und R. K. O' Hara abgebildet: J. Amer. Chem. Soc. **86**, 249 (1964).

Abb. 1. Zusammensetzung des Pyrolysats von *trans*-8 in Abhängigkeit von der TemperaturAbb. 2. Zusammensetzung des Pyrolysats aus *cis*-8 in Abhängigkeit von der Temperatur

Für die beiden Modellverbindungen, 3,4-Bismethylen-cyclobuten und 1,3-Cyclohexadien, aus denen **14** formal besteht, sind folgende spektroskopischen Daten charakteristisch:

3,4-Bismethylen-cyclobuten¹⁹⁾: Kernresonanzspektrum (CCl₄/TMS): $\delta = 4.59$ (pseudo-s, 2 H), 4.67 (pseudo-s, 2 H) und 6.90 ppm (pseudo-s, 2 H); Schwingungsspektrum (CCl₄): 3095 (m, $\nu\text{C}=\text{C}-\text{H}$ im Ring), 3000 (w, $\nu\text{C}=\text{CH}_2$), 1691 (s) und 1648 (s, $\nu\text{C}=\text{C}$), 860 cm^{-1} (s, $=\text{CH}_2$, wagging); Elektronenspektrum (Isooctan)²⁰⁾: $\lambda_{\text{max}} = 211.5$ ($\epsilon = 10000$) und 248 nm (19950). 1,3-Cyclohexadien: Kernresonanzspektrum (CDCl₃/TMS): $\delta = 2.14$ (m, 4 H) und 5.85 ppm (m, 4 H); Schwingungsspektrum (CCl₄): 3042 (s, $\nu\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 2939 (s), 2878 (s) und 2830 (s, νCH_2), 1604 (m, $\nu\text{C}=\text{C}$), 1427 (m) und 1328 cm^{-1} (w, δCH_2).

Die quantitative Zusammensetzung der Pyrolysegemische in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen Abb. 1, 2. Die verschiedenen Prozentanteile wurden durch Auswertung von Kernresonanzspektren und Gaschromatogrammen erhalten, wobei die aus den Spektren nicht berechenbaren Konzentrationen der Spuren und Nebenprodukte ohne Berücksichtigung thermischer Leitfähigkeitsunterschiede durch Integration der entsprechenden Peaks im Chromatogramm bestimmt wurden²¹⁾. Die Kurve für 1,5-Dihydropentalen (**15**) fehlt in den Abbildungen, da die Fehler bei der Konzentrationsbestimmung dieses nur zu 1,5–2,5% entstehenden Kohlenwasserstoffs zu groß sind.

Pyrolyseversuche mit *trans*-**8** bei 400°C und von 28 auf 60 bzw. 120 s verlängerter Kontaktzeit riefen keine Veränderungen der Produktzusammensetzung hervor.

In einem diese Versuchsserie abschließenden Experiment bei 460°C mit *trans*-**8** wurde der Druck im Pyrolyserohr auf ca. 0.5 Torr gesenkt. Der Anteil von **14** stieg dabei auf 15%, während der von **13** auf 30% fiel. Ein Signal im Kernresonanzspektrum (CCl₄) bei $\delta = 5.72$ ppm (s) und ein Peak entsprechender Retentionszeit im Gaschromatogramm deuten darauf hin, daß bei dieser Versuchsführung auch Spuren von Cyclooctatetraen anfallen (authentisches Spektrum: $\delta = 5.72$ ppm, s).

Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Ein erster Mechanismus für die Bildung der beiden Hauptprodukte bis 500°C, **13** und **14**, läßt sich aufgrund von Literaturanalogien formulieren (Schema 2). Wie im Falle der thermischen Umlagerung von *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (*trans*-**6**)²²⁾ wird bei der Pyrolyse von *trans*-**8** zunächst die Bildung eines Diradikals (**22**) angenommen. Dieses zerfällt anschließend in das Monomere **9**, oder es recycliciert zu *cis*-**8**. Für diesen Kohlenwasserstoff ist die eingangs beschriebene [3,3]sigmatrope Umlagerung des 1,5-Hexadiin-Teils offenbar energetisch günstiger (kein Spaltprodukt) und er lagert sich zu dem Bisallen **26** ($R^1 = R^2 = \text{H}$, 1,2,4,5-Cyclooctatetraen) um. Modellreaktion für die Folgeschritte ist die thermische Isomerisierung von 1,2-Dideuterio-3,4-bismethylen-cyclobuten (**17**) zu 1,2-Dideuteriobenzol (**18**) und 1,2-Dideuteriofulven (**19**)^{2c, 8a, 23)}:

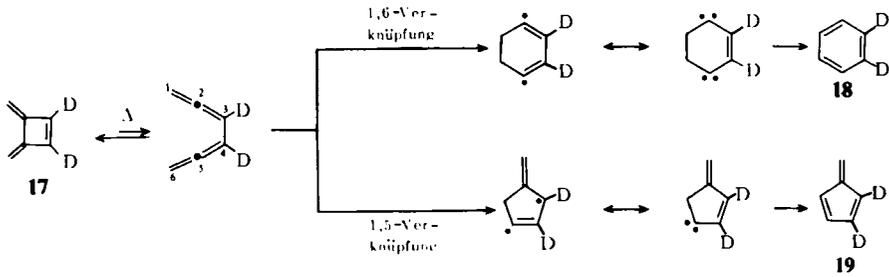
¹⁹⁾ H. Hopf und F. T. Lenich, Chem. Ber. **106**, 3461 (1973), und dort zitierte Literatur.

²⁰⁾ A. T. Blomquist und P. M. Maitlis, Proc. Chem. Soc. (London) **1961**, 332.

²¹⁾ In Abb. 1, 2 wird die Gesamtmenge des Pyrolysats bei allen Temperaturen 100% gesetzt, die ab 550°C einsetzenden Zersetzungsreaktionen bleiben also unberücksichtigt (s. o. und exp. Teil).

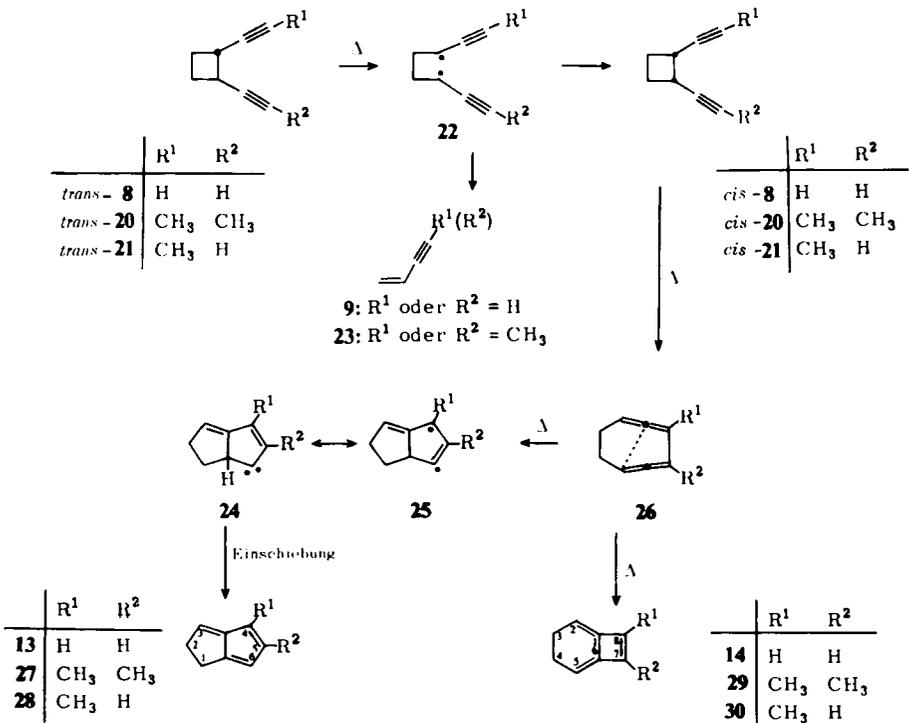
²²⁾ G. S. Hammond und C. D. De Boer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 899 (1964); die Pyrolyse von *cis*-**6** hat erstmals E. Vogel beschrieben: Liebigs Ann. Chem. **615**, 1 (1958).

²³⁾ J. E. Kent und A. J. Jones, Aust. J. Chem. **23**, 1059 (1973).



Zur Erklärung der Isotopenverteilung in 18 und 19 wird angenommen, daß 17 zunächst zu 3,4-Dideuterio-1,2,4,5-hexatetraen öffnet und diese Verbindung durch 1,6- bzw. 1,5-Verknüpfung über carbenoide Zwischenstufen und Einschlebung zu den monocyclischen Kohlenwasserstoffen reagiert.

Das Bisallen 26 in Schema 2 cyclisiert dementsprechend zum Bicyclooctatrien 14 bzw. durch 1,5-Überbrückung zum Diradikal 25 \leftrightarrow 24 und weiter zu 1,2-Dihydropentalen (13). Das 1,6-Verknüpfungsprodukt Benzocyclobuten wird bei der Pyrolyse von *trans*- und *cis*-8 nicht gefunden; der authentische Kohlenwasserstoff übersteht Temperaturen bis 700°C unzersetzt²⁴⁾.



Schema 2: Reaktionsmechanismus der 8 \rightarrow 13/14-Umlagerung

²⁴⁾ Wir danken Prof. M. Jones (Princeton) für die Überlassung einer Probe dieses C₈H₈-Isomeren; zum Pyrolyseverhalten zwischen 700 und 925°C siehe W. J. Baron und M. R. Decamp, Tetrahedron Lett. 1973, 4225.

Direktere Hinweise auf den Reaktionsverlauf liefern Versuche mit den Mono- und Dimethyl-Derivaten *trans*- und *cis*-21 bzw. *trans*- und *cis*-20, die durch Methylierung der Natriumsalze von **8** mit Methyljodid in fl. Ammoniak hergestellt wurden (Strukturbeweis im exp. Teil). Im Einklang mit dem in Schema 2 postulierten Mechanismus lagert sich *trans*-20 bei 480°C zu 1-Penten-3-in (**23**, 46%), 4,5-Dimethyl-1,2-dihydropentalen (**27**, 51%) und 7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien (**29**, 3%) um. Aus *cis*-20 entsteht laut Kernresonanzspektrum fast reines **27** (480°C); wie bei der Stammsubstanz *cis*-8 fehlt das Spaltprodukt **23** im Pyrolysegemisch. Die Strukturen der Isomeren **27** und **29** folgen unmittelbar aus den Kernresonanzspektren, in denen die Signale für 4-, 5-H- bzw. 7- und 8-H-Protonen in **13** bzw. **14** fehlen. Bei der Umlagerung der unsymmetrischen Verbindungen *trans*- und *cis*-21 (470°C) wird der im Schema hervorgehobene 1,5-Brückenschlag offenbar bevorzugt (Zwischenstufe **25** mit $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$): das Dihydropentalen-Derivat zeigt in diesem Falle kein dem 4-H-Proton von **13** entsprechendes Signal und besitzt demnach die Struktur **28**. Der zum Isomeren (**28**, $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) führende Alternativweg würde über ein weniger stabiles Diradikal verlaufen (**25**, $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$).

Wenn das Carben **24** tatsächlich Vorstufe von **13** ist, so sollte die Blockierung der α -Position durch einen Substituenten die Einschlebung und damit die Dihydropentalen-Bildung verhindern. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden die Diäthynylcyclobutane *trans*- und *cis*-31 durch Photodimerisierung von 2-Methyl-1-buten-3-in (**35**, Isopropenylacetylen) hergestellt²⁵⁾. Umlagerungsversuche wurden nur mit dem Hauptprodukt dieser Reaktion, *trans*-31, durchgeführt (*trans/cis*-31 = 9.6:1). Bei 420°C dissoziiert *trans*-31 zwar weitgehend zum Ausgangsmaterial **35** (67%), jedoch können im Pyrolysat auch drei C_{10} -Kohlenwasserstoffe identifiziert werden: 2,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien (**37**, 1%), 3-Methylinden (**43**, 16%) und 1-Methylinden (**44**, 2%) (Schema 3). Die Strukturzuordnung beruht wiederum auf den spektroskopischen Daten sowie bei **43** und **44** dem Vergleich mit den publizierten Kernresonanzspektren²⁶⁾.

Der Rest des Produktgemisches (14%) besteht aus mehreren farblosen Kohlenwasserstoffen (keine Dihydropentalene **41**), die wegen geringer Konzentration nicht charakterisiert wurden. Bei einer dieser Verbindungen handelt es sich aufgrund der Spektren (siehe exp. Teil) vermutlich um 6-Methyl-3-methylen-1,5-octadien-7-in, einen acyclischen Kohlenwasserstoff, der aus dem Diradikal **32** durch eine Folge von Wasserstoffverschiebungen entstanden sein könnte.

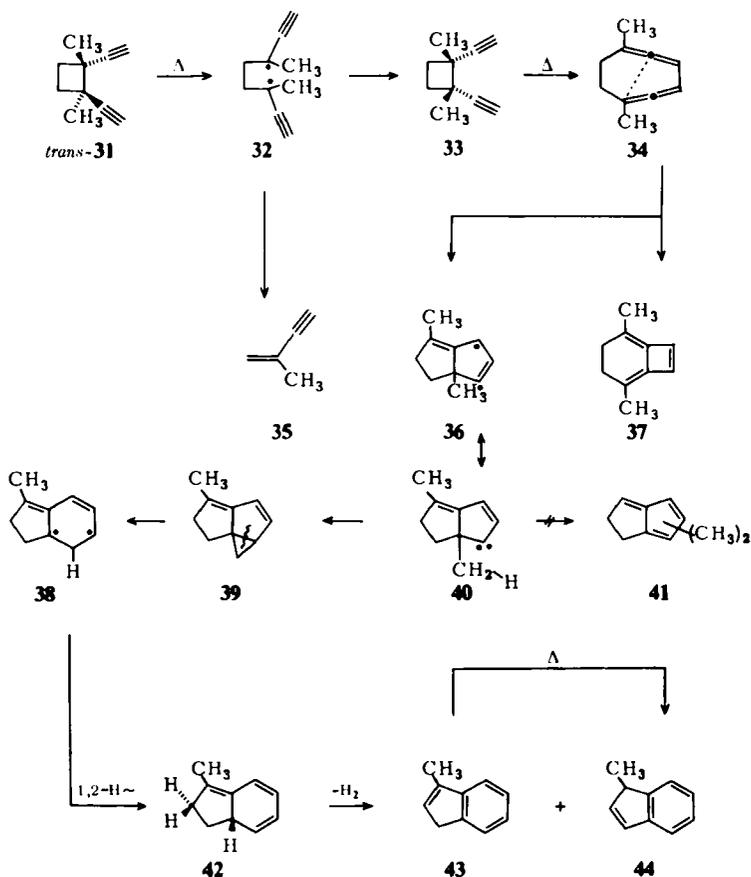
Die Bildung der isomeren Methylindene ergänzt und bestätigt die obigen Annahmen über den Verlauf der **8** \rightarrow **13/14**-Isomerisierung. Wie Schema 3 zeigt, verläuft die Umlagerung von *trans*-31 bis zum symmetrischen Bicyclus **37** bzw. dem Carben **40** nach dem gleichen Mechanismus wie die von **8**. Zwischenstufe **40** findet jedoch die α -Stellung besetzt (**41** entsteht nicht) und wird auf einen anderen Reaktionsweg gezwungen: Einschlebung in die γ -C-H-Bindung, eine bei Carbenen häufig beobachtete Reaktion²⁷⁾, liefert das Homofulven **39**, das über das resonanzstabilisierte Diradikal **38** und anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung in den $C_{10}H_{12}$ -Kohlenwasserstoff **42** übergeht. Dieser aromatisiert in einer symmetrieerlaubten Dehydrierung zu 3-Methylinden (**43**). Modell-

²⁵⁾ Diese Photoreaktion wurde erstmals von M. Herberhold und G. S. Hammond beschrieben: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 309 (1968).

²⁶⁾ A. Bosch und R. K. Brown, Can. J. Chem. **42**, 1718 (1964).

²⁷⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 236ff., Academic Press, New York 1971.

reaktion für diesen Schritt ist die 1,4-Eliminierung von Wasserstoff aus Cyclopenten zu Cyclopentadien²⁸⁾. Die gegenseitige thermische Umlagerung von **43** und **44** ist bekannt²⁶⁾.

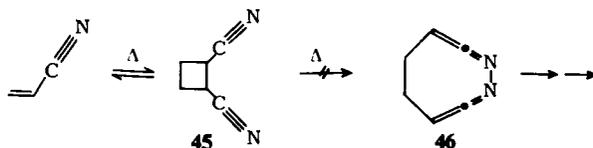


Schema 3: Hinweis auf eine Carben-Zwischenstufe bei der $8 \rightarrow 13/14$ -Umlagerung

Die erwähnte Druckabhängigkeit der Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse von *trans*-**8** wird als Hinweis auf das Auftreten schwingungsangeregter Zwischenstufen gedeutet: bei tiefen Drücken werden diese weniger wirkungsvoll durch Stoß deaktiviert und verwenden ihre Überschussenergie zur Bildung des Bicyclus **14**, formal ein Produkt eines disrotatorischen und somit symmetrieverbotenen Prozesses. Welche Rolle derartige Spezies bei der Isomerisierung von 1,2-Diäthynylcyclobutanen spielen, und welche Alternativen zu dem hier vorgeschlagenen Modell bestehen, sollen weitere, insbesondere kinetische, Untersuchungen klären. Auch das präparative Potential der photochemischen

²⁸⁾ J. E. Baldwin, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2953, und dort zitierte Literatur. Vgl. D. A. Knecht, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7933 (1973), und für die Rückreaktion, die 1,4-*cis*-Addition von Deuterium an Cyclopentadien: F. A. L. Anet und F. Leyendecker, *ibid.* **95**, 156 (1973), sowie C. J. Grant und R. Walsh, *J. C. S. Chem. Commun.* **1969**, 667.

Vinylacetylen-Dimerisierung ist mit den beschriebenen Beispielen noch nicht erschöpft. Daß sich die Propargyl-Cope-Umlagerung von **8** nicht auf heteroanaloge Systeme übertragen läßt, zeigt ein abschließendes Experiment mit den isomeren 1,2-Dicyanocyclobutanen *trans*- und *cis*-**45**. Diese in guten Ausbeuten durch thermische Dimerisierung von Acrylonitril zugänglichen Verbindungen²⁹⁾, zerfallen bei der Gasphasenpyrolyse (680°C) in das Ausgangsmaterial. Produkte, die sich von einer Bis-ketenimin-Zwischenstufe **46** ableiten, können nicht nachgewiesen werden.

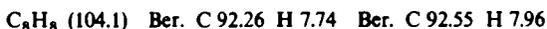


Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für die Überlassung von *cis*-2-Buten-1,4-diol und 2-Methyl-3-butin-2-ol, Herrn *U. Tanger* für die Aufnahme der Massenspektren, Fräulein *I. Gerhardt* für die Schwingungs- und Elektronenspektren und Herrn *K.-H. Müller* für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Cary-14-Spektrometer. — Schwingungsspektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 221 und Beckman IR-8. — Massenspektren: Varian MAT CH-5. — Kernresonanzspektren: Varian A-60-Spektrometer, Tetramethylsilan als innerer Standard; sofern nicht anders vermerkt, diente Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.

trans-1,2-Diäthynylcyclobutan (*trans*-**8**): Zu einer Lösung von 9.03 g (0.0836 mol) *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (*trans*-**6**)³⁰⁾ in 140 ml Chloroform wurden bei -78°C unter kräftigem Rühren 26.8 g (0.168 mol) mit Schwefelsäure getrocknetes Brom in 100 ml Chloroform getropft. Nach Stehenlassen über Nacht (-35°C) wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der gelbe, ölige Rückstand (*trans*-**7**, 35.8 g, 0.084 mol, 100%) ohne weitere Reinigung in 140 ml trockenem Äther aufgenommen und zur Dehydrobromierung innerhalb 1.5 h bei -78°C in eine aus 16.0 g (0.695 mol) Natrium und 500 ml fl. Ammoniak bereitete Natriumamid-Suspension getropft. Nach weiterem 3stdg. Rühren ließ man über Nacht den größten Teil des Ammoniaks verdampfen, gab nach erneuter Abkühlung auf -78°C 350 ml Äther zu und hydrolysierte mit 200 ml Eiswasser unter kräftigem Rühren ohne Kühlung. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, die wäbr. Phase mehrfach mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen nacheinander mit verd. Schwefelsäure, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde die Hauptmenge des Äthers durch Destillation über eine 60-cm-Füllkörperkolonne entfernt und der schwach gelbe Rückstand zur Entfernung von polymerem Material unter Hochvakuum bei Raumtemp. umkondensiert. Präparative Gaschromatographie (DEGS-Säule, 75°C) lieferte 1.6 g (18%) reines *trans*-**8** als farblose Flüssigkeit, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4724$. — Spektroskop. Daten s. allg. Teil.



cis-1,2-Diäthynylcyclobutan (*cis*-**8**): Wie oben wurden aus 8.0 g (0.074 mol) *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (*cis*-**6**)^{10, 19)} und 23.9 g (0.149 mol) Brom 31.9 g (0.074 mol, 100%) *cis*-**7** hergestellt

²⁹⁾ E. C. Coyner und W. S. Hillman, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 324 (1949).

³⁰⁾ G. S. Hammond, R. S. H. Liu und N. J. Turro, *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963).

und das gelbe Öl ungereinigt mit 0.6 mol Natriumamid (aus 13.8 g, 0.6 mol, Natrium) in 500 ml fl. Ammoniak bei -78°C dehydrobromiert. Aufarbeitung wie oben lieferte 0.65 g (8.4%) *cis*-8. Die spektroskop. Daten und die Charakterisierung der Nebenprodukte dieser Reaktion sind im allgemeinen Teil beschrieben.

Das Isomere *cis*-8 konnte nicht analysenrein erhalten werden: die stets schwach gelbgefärbten Proben waren durch ca. 0.5% 1,2-Dihydropentalen (13) verunreinigt (NMR-Analyse). Da die Reaktionslösung vor der gaschromatographischen Trennung (DEGS, 65°C) farblos war, entsteht 13 offenbar beim Passieren des Chromatographen aus *cis*-8. Bei der Elementaranalyse kam es zu heftigen Zersetzungen, in einem Fall wurde das Verbrennungsrohr zerstört. Beste Analysenwerte:



Katalytische Hydrierung von *trans*- und *cis*-8: In einer thermostatisierten Mikrohydrierapparatur (20.7°C) wurden 100 mg Lindlar-Katalysator (Fluka) in Gegenwart von 40 mg frisch dest. Chinolin in 6 ml Pentan während 2.5 h vorhydriert und anschließend 90 mg (0.865 mmol) *trans*-8 in 2 ml Pentan zu der Suspension gegeben. Die Reaktion kam nach einer H_2 -Aufnahme von 39.7 ml (96.4%) zum Stillstand. Das Kernresonanzspektrum des Hydrierungsprodukts in Pentan zeigte im Olefinbereich die gleiche Feinstruktur wie authentisches *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (*trans*-6) in Pentan. Vollständige Hydrierung von *trans*-8 über Platin in Äther liefert *trans*-1,2-Diäthylcyclobutan (*trans*-5), das in gaschromatographischer Retentionszeit und Massenspektrum mit dem durch Hydrierung über Platin aus *trans*-6 erhaltenen authentischen Kohlenwasserstoff übereinstimmte.

Im Falle von *cis*-8 (32 mg, 0.307 mmol) wurden in Gegenwart des Lindlar-Katalysators 14.25 ml (94%) H_2 aufgenommen. Das Kernresonanzspektrum der Hydrierlösung war im Olefinbereich deckungsgleich mit demjenigen von authentischem *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (*cis*-6) in Pentan. Totalhydrierung über Platin lieferte *cis*-1,2-Diäthylcyclobutan (*cis*-5), identisch mit der Vergleichsprobe aus *cis*-6.

Basenkatalysierte Isomerisierung von *trans*-8: In einem Kernresonanzrohr wurden 55.0 mg (0.529 mmol) *trans*-8 in 1.0 ml einer gesätt. Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol auf 80°C erwärmt. Wie periodisch aufgenommene Spektren zeigten, war die Umlagerung nach 3 h beendet, und das Isomerisierungsprodukt (10) identisch mit dem Kohlenwasserstoff, der bei der Dehydrobromierung von *cis*-7 mit Natriumamid in fl. Ammoniak als Nebenprodukt anfällt (s. o. und allg. Teil).

Bei einem Versuch mit Natriummethylat in Tetradeuteriomethanol wurde auch nach mehrtägigem Erwärmen auf 80°C keine Umlagerung von *trans*-8 beobachtet.

Photodimerisierung von 1-Buten-3-in (Vinylacetylen, 9): Vinylacetylen wurde nach der Literatur³¹⁾ aus 1,4-Dichlor-*cis*-2-Buten hergestellt. Im Hochvakuum wurden 9.8 g (0.19 mol) 9 in 6 l-mil-Pyrexampullen kondensiert, in die ca. 30 mg Michlers Keton vorgelegt war, und die Proben nach mehrmaligem Entgasen i. Vak. abgeschmolzen. Nach 50stdg. Bestrahlung mit einer 450-Watt-Hanovia-Lampe bei 28°C bestand das Photolysat neben polymerem Material (10%), unumgesetztem 9 (3.6 g, 37%), das abdestilliert und erneut zur Photodimerisierung verwendet wurde, aus 5.2 g (90%) *trans*- und *cis*-8. Aus dem Isomerengemisch (72% *trans*, 28% *cis*) wurden bei Bedarf durch präparative Gaschromatographie auf einer DEGS-Säule bei 65°C die reinen Isomeren abgetrennt (relative Retentionszeiten 1:1.93).

cis- und *trans*-1-Äthynyl-2-(1-propinyl)cyclobutan (*cis*- und *trans*-21) sowie *cis*- und *trans*-1,2-Di-(1-propinyl)cyclobutan (*cis*- und *trans*-20): Eine Lösung von 5.0 g (0.048 mol) des Isomeren-

³¹⁾ L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, S. 122, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1971.

gemisches **8** in 30 ml trockenem Äther wurde während 10 min bei -78°C unter kräftigem Rühren in eine Suspension von Natriumamid (aus 2.5 g, 0.109 mol, Natrium) in 250 ml fl. Ammoniak getropft. Nach 1 h wurden zur Reaktionslösung in 30 min 60 g (0.42 mol) frisch dest. Methyljodid in 100 ml Äther gegeben und anschließend 6 h bei -78°C gerührt. Nach erneuter Zugabe von 100 ml Äther ließ man das Ammoniak über Nacht verdampfen, hydrolysierte mit 100 ml Eiswasser und arbeitete wie bei der Darstellung von *trans*-**8** auf (s. o.). Die durch Destillation bei 40°C eingeeengte Lösung wurde i. Hochvak. bei Raumtemp. umkondensiert, und die Alkylierungsprodukte wurden gaschromatographisch abgetrennt (DEGS-Säule, 105°C). In der Reihenfolge der Elution wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten:

a) *cis*-**21** (gaschromatographisch ermittelter Produktanteil 1%, relative Retentionszeit 0.4): NMR (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (d, $J = 1.0$ Hz, 3H, CH_3), 2.1–2.4 (m, 5H, CH_2 und $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.1 bis 3.4 ppm (m, 2H, CH). – IR (CDCl_3): 3310 (s, $\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2990 (s) und 2954 (s, νCH_3), 2922 (m) und 2868 (m, νCH_2), 2240 (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$), 2110 (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) und 1240 cm^{-1} (m, Cyclobutanring). – Mol.-Masse (MS): 118.

b) *trans*-**21** (8%, 0.5): NMR (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (d, $J = 1$ Hz, 3H, CH_3), 1.8–2.3 (m, 4H, CH_2), 2.24 (d, $J = 1$ Hz, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.1–3.2 ppm (m, 2H, CH). – IR (CCl_4): 3312 (s, $\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2990 (s) und 2953 (s, νCH_3), 2922 (s) und 2857 (m, νCH_2), 2240 (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$), 2110 (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) und 1240 cm^{-1} (m, Cyclobutanring). – Mol.-Masse (MS): 118.

C_9H_{10} (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53

cis-**21**: Gef. C 91.03 H 8.37

trans-**21**: Gef. C 91.23 H 8.58

c) *cis*-**20** (7%, 0.75): NMR: $\delta = 1.85$ (d, $J = 1$ Hz, 6H, CH_3), 1.95–2.20 (m, 4H, CH_2), 2.85 bis 3.25 ppm (m, 2H, CH). – IR (CCl_4): 2990 (s) und 2945 (s, νCH_3), 2920 (s) und 2851 (m, νCH_2), 2846 (w, $\nu\text{C}-\text{H}$), 2240 (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$) und 1230 (w, Cyclobutanring). – Mol.-Masse (MS): 132.

d) *trans*-**20** (84%, 1.0): NMR: $\delta = 1.80$ (d, $J = 1$ Hz, 6H, CH_3), 1.7–2.2 (m, 4H, CH_2), 2.6 bis 3.1 ppm (m, 2H, CH). – IR (CDCl_3): 2986 (s) und 2951 (s, νCH_3), 2921 (s) und 2868 (m, νCH_2), 2242 (w, $\nu\text{C}\equiv\text{C}$) und 1230 cm^{-1} (Cyclobutanring). – Mol.-Masse (MS): 132.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15

cis-**20**: Gef. C 91.10 H 9.37

trans-**20**: Gef. C 91.12 H 9.34

trans- und *cis*-1,2-Diäthynyl-1,2-dimethylcyclobutan (*trans*- und *cis*-**31**): 2-Methyl-1-buten-3-in (Isopropenylacetylen, **35**) wurde durch Dehydratisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure aus 2-Methyl-3-buten-2-ol in Analogie zur Literaturvorschrift³²⁾ hergestellt und wie Vinylacetylen (s. o.) photodimerisiert. Aus dem Produktgemisch wurden durch präparative Gaschromatographie (DEGS-Säule, 100°C) die farblosen Flüssigkeiten *trans*- und *cis*-**31** (Produktverhältnis 9.6:1, relative Retentionszeiten 0.6:1) isoliert, die in IR- und NMR-Spektrum mit den Literaturangaben übereinstimmen^{15, 24)}.

Pyrolyseversuche: Die Diäthynylcyclobutane wurden unmittelbar vor Versuchsbeginn gaschromatographisch aus einer kühl aufbewahrten ätherischen Vorratslösung isoliert. Nach Pyrolyse in der im allg. Teil beschriebenen Strömungsapparatur wurde das Pyrolysat sofort in CCl_4 aufgenommen, zunächst NMR-spektroskopisch untersucht und anschließend durch Trennung auf einer DEGS-Säule bei 75°C präparativ fraktioniert. Bis ca. 550°C wurden keine Zersetzungsprodukte im Pyrolyserohr beobachtet (quantitative Zurückgewinnung des organischen Materials, s. u.), ab 600°C färbten sich die Raschigringe gelb und bei 700°C hatte sich ein Film von polymerer Substanz auf ihnen niedergeschlagen. Unter diesen Bedingungen wurden 60–70% der

³²⁾ E. D. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1218 (1951).

Einwaage zurückerhalten. Pyrolyseprodukte und Ausbeuten bei der Isomerisierung von *trans*- und *cis*-**8**: siehe allg. Teil.

In einem präparativen Experiment mit dem Isomerengemisch **8** (1.70 g, 0.0163 mol) bei 430°C wurden 1.62 g (95%) Pyrolysat erhalten, das laut NMR-Spektrum 48% *1,2-Dihydropentalen* (**13**), 41% *Vinylacetylen* (**9**) und 5% *Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien* (**14**) enthält.

Bei der Pyrolyse von 0.25 g (1.9 mmol) *trans*-**20** bei 480°C entstanden 46% *1-Penten-3-in* (**23**, charakterisiert durch Vergleich mit der authent. Substanz), 51% *4,5-Dimethyl-1,2-dihydropentalen* (**27**) und 3% *7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien* (**29**).

27 liefert bei tiefer Temperatur aus Pentan 80 mg (32%) tieforangefarbene Nadeln vom Schmp. 14°C, $n_D^{20} = 1.5540$. – NMR: $\delta = 1.91$ (pseudo-s, 6H, CH₃), 2.56 (m, 2H, 1-H), 2.92 (m, 2H, 2-H), 5.55 (m, 6-H), 6.32 ppm (m, 3-H). – IR (CCl₄): 3060 (w, $\nu C=C-H$), 2912 (s) und 2855 (s, νCH_3), 1632 (m) und 1602 (m, $\nu C=C$), 1480 (m) und 1384 cm⁻¹ (m, δCH_3). – UV (Äthanol): $\lambda_{max} = 259$ ($\epsilon = 11900$) und 384 nm (438). – Mol.-Masse: 132 (MS).

C₁₀H₁₂ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 89.98 H 9.09

Verbindung **29** ist wie die Stammsubstanz **14** sehr polymerisationsempfindlich (s. o.): NMR: $\delta = 1.88$ (pseudo-s, 6H, CH₃), 2.23 (m, 4H, CH₂CH₂), 4.94 ppm (m, 2H, CH=CH). – IR (CCl₄): 3040 (s, $\nu C=C-H$), 2918 (s), 2858 (m) und 2840 (m, νCH_3), 1690 (w) und 1630 (w, $\nu C=C$), 1140 (m) und 1375 cm⁻¹ (w, δCH_3).

Die Pyrolyse von *cis*-**20** bei 480°C lieferte laut NMR-Spektrum des Pyrolyсата fast reines **27**.

Da die Monomethylderivate *trans*- und *cis*-*1-Äthynyl-2-(1-propinyl)cyclobutan* (*trans*- und *cis*-**21**) nur in sehr kleinen Mengen zur Verfügung standen (s. o.), konnte aus dem bei 470°C anfallenden Pyrolysegemisch nur das *4-Methyl-1,2-dihydropentalen* (**28**, insgesamt ca. 10 mg) charakterisiert werden. NMR: $\delta = 2.05$ (pseudo-s, 3H, CH₃), 2.60 (m, 2H, 1-H), 3.00 (m, 2H, 2-H), 5.65 (m, 6-H), 6.30 (m, 5-H) und 6.53 ppm (m, 3-H). – IR (CCl₄): 3050 (w, $\nu C=CH$), 2910 (s) und 2859 (m, νCH_3), 1628 (m) und 1596 (m, $\nu C=C$), 1472 (m) und 1386 cm⁻¹ (m, δCH_3). – Mol.-Masse: 118 (MS). – Qualitatives UV (Äthanol): $\lambda_{max} = 255$ und 386 nm.

Bei der Pyrolyse von *trans*-**31** bei 420°C entstanden neben *2-Methyl-1-buten-3-in* (**35**, 67%), *3-Methylinden* (**43**, 16%) und *1-Methylinden* (**44**, 2%), Spuren (1%) von *2,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien* (**37**); NMR: $\delta = 1.70$ (s, 6H, CH₃), 2.20 (m, 4H, CH₂CH₂) und 6.71 (m, 2H, CH=CH). Außerdem wird in 5proz. Ausb. (GC-Analyse) ein C₁₀H₁₂-Kohlenwasserstoff isoliert (Mol.-Masse 132), dem aufgrund folgender spektroskopischer Daten die Struktur von *6-Methyl-3-methylen-1,5-octadien-7-in* zugeordnet wird: NMR: $\delta = 1.92$ (d, 3H, $J = 1$ Hz, CH₃), 2.73 (pseudo-s, 1H, C \equiv CH), 3.10 (m, 2H, CH₂), 4.96 (m, 1H), 5.06 (m, 2H), 5.26 (m, 2H) und 5.47 ppm (m, 1H), sämtlich Olefinprotonen. – IR (CCl₄): 3312 (s, $\nu C\equiv C-H$), 3100 (m, $\nu C=CH_2$), 2974 (m), 2950 (m) und 2928 (m, $\nu C-H$), 1610 und 1600 (m, $\nu C=C$) und 1375 (m, δCH_3). – UV (Äthanol): $\lambda_{max} = 220$ nm ($\epsilon = 18600$).

[42/75]