

Über die Thermolyse von *cis*- und *trans*-1,3-Divinylcyclobutan

Wolfgang Schwarz, Walter Trautmann und Hans Musso*

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

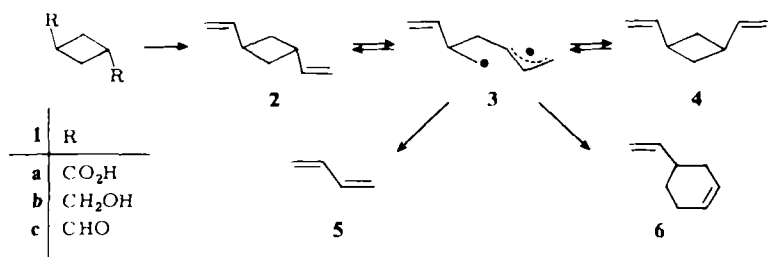
Eingegangen am 16. Juli 1980

cis-1,3-Divinylcyclobutan (**4**) reagiert um 300°C zu Butadien (**5**) und 4-Vinyl-1-cyclohexen (**6**), wobei *trans*-1,3-Divinylcyclobutan (**2**) in geringer Menge auftritt. **2** wird unabhängig hergestellt und liefert die gleichen Produkte sowie **4**. Das Diradikal **3** wird als Zwischenstufe angesehen.

Thermolysis of *cis*- and *trans*-1,3-Divinylcyclobutane

At 300°C *cis*-1,3-divinylcyclobutane (**4**) gives butadiene (**5**) and 4-vinyl-1-cyclohexene (**6**) as well as *trans*-1,3-divinylcyclobutane (**2**) in small quantity. **2** has been synthesized in an independent way and yields the same products as **4**. The diradical **3** is considered as an intermediate.

Die niedrigen Aktivierungsenergien für die thermischen Umlagerungen von *cis*- und *trans*-Divinylcyclopropan (88¹⁾ und 134²⁾ KJ) sowie von *cis*- und *trans*-1,2-Divinylcyclobutan (99.6 und 146³⁾ KJ) sind bekannt und wohlverstanden. In dieser Arbeit soll untersucht werden, was passiert, wenn man *cis*- und *trans*-1,3-Divinylcyclobutan (**4** und **2**) erhitzt.



In der voranstehenden Mitteilung⁴⁾ war vergeblich versucht worden, zwischen den Doppelbindungen des *cis*-1,3-Divinylcyclobutans (**4**) durch photochemische Anregung eine [2π + 2π]-Cycloaddition zu erreichen. Statt dessen trat eine Ringverengung zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-Allylvinylcyclopropan ein. Um die Produkte kennenzulernen, die aus dem Diradikal **3** entstehen, wurde **4** in der Gasphase zwischen 290 und 330°C pyrolysiert und die Produktzusammensetzung gaschromatographisch bestimmt.

Bei 328°C ist das Ausgangsmaterial nach 4 h weitgehend verbraucht, und es haben sich ca. 60% Butadien (**5**) und ca. 30% 4-Vinyl-1-cyclohexen (**6**) gebildet. Ferner erkennt man noch ein Zwischenprodukt, das, wie im Konzentrationsprofil (Abb.) zu sehen, nach 1–2 h ca. 10% ausmacht und nach 4 h fast verschwunden ist. Dieses besitzt eine etwas höhere Retentionszeit im GC als **4**, aber die gleiche Molmasse und ein

Chem. Ber. 114 (1981)

sehr ähnliches Zerfallsmuster im Massenspektrum. Die Vermutung, daß es sich dabei um *trans*-1,3-Divinylcyclobutan (**2**) handelt, wurde durch dessen unabhängige Synthese aus der bekannten *trans*-1,3-Dicarbonsäure **1a** über den Alkohol **1b** und Wittig-Olefinierung des Aldehyds **1c** bewiesen.

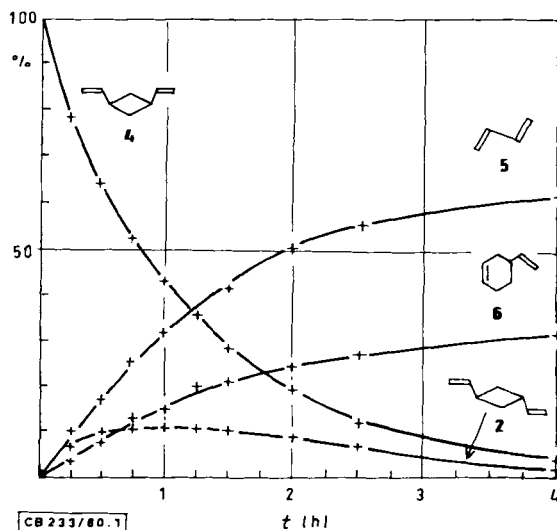


Abb. Konzentration der Produkte bei der Pyrolyse von *cis*-1,3-Divinylcyclobutan (**4**) bei 328 °C

Die Pyrolyse der *trans*-Verbindung **2** liefert ebenfalls Butadien (**5**) und 4-Vinyl-1-cyclohexen (**6**) sowie entsprechend **4**. Da **6** durch Diels-Alder-Reaktion aus **5** hervorgehen kann, wurde die Bildungsgeschwindigkeit von **6** aus **5** abgeschätzt, indem beide den gleichen Pyrolysebedingungen wie **2** und **4** unterworfen wurden. Zusammen mit kinetischen Daten aus der Literatur⁵⁾ erkennt man, daß nur ein geringer Bruchteil des 4-Vinyl-1-cyclohexens (**6**) aus Butadien (**5**), die Hauptmenge aber direkt aus **4** und **2** gebildet wird. Für die gegenseitige Umwandlung von **2** in **4** kann das Diradikal **3** als Zwischenstufe angenommen werden. Ob **3** auch an der Bildung der übrigen Produkte beteiligt ist, kann wie im Falle der 1,2-Divinylcyclobutane⁶⁾ nicht ohne weiteres entschieden werden.

Wenn die Reaktion bei **4** mit einem radikalischen Bindungsbruch beginnt, dann sollte sie eine ähnliche Aktivierungsenergie besitzen wie Vinyl- und Isopropenylcyclobutan⁷⁾. Deshalb wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von **4** die kinetischen Parameter bestimmt. Die Gegenüberstellung der Daten zeigt befriedigende Übereinstimmung, besonders wenn man noch die doppelte Chance bei **4** wegen dessen zwei Vinylgruppen berücksichtigt.

	Häufigkeitsfaktor	Aktivierungsenergie
<i>cis</i> -1,3-Divinylcyclobutan (4)	$5.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$222 \pm 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Vinylcyclobutan ⁷⁾	5.2×10^{14}	208.3
Isopropenylcyclobutan ⁷⁾	9.1×10^{14}	213.6

Dem *Fonds der Chemische Industrie* danken wir für ein Stipendium und die finanzielle Unterstützung, Frau I. Süß, Frau A. Kuiper und Frau I. Mayer für zahlreiche Spektren, Analysen und Gaschromatogramme. Herrn Prof. H. Hopf und seinen Mitarbeitern sind wir für die Möglichkeit und Hilfe bei der Benutzung ihrer Pyrolyseapparatur sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe vorstehend⁴⁾. Die Synthese der *cis*- und *trans*-1,3-Cyclobutandicarbonsäuren aus Pentaerythrit nach Lit.⁸⁾ wurde an einigen Stellen abgewandelt.

1,1,3,3-Cyclobutanetetracarbonsäure: 29.2 g 7-Phenyl-6,8-dioxaspiro[3.5]nonan-2,2-dicarbonsäure und 25 ml 2 N HNO₃ wurden 5 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich ein zweiphasiges Gemisch bildete. Nach dem Abkühlen wurde die obere Phase verworfen, die untere wurde ausgeethert und kurz aufgeköcht. Dann tropfte man diese Lösung unter Rühren bei 90°C zu 100 ml 65proz. Salpetersäure. Die Reaktion setzte kurz nach Beginn der Zugabe unter starker Entwicklung nitroser Gase ein. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 15 min bei 90°C und entfernte überschüssige Salpetersäure i. Vak. Den Rückstand löste man in Ether und gab zur filtrierten Lösung die Hälfte des Volumens Benzol. Beim Einengen im Rotationsverdampfer fiel die Säure aus, wurde durch nochmaliges Umfällen aus Ether/Benzol weiter gereinigt und an der Luft getrocknet. Ausb. 11.2 g (49%), Schmp. 204°C (Zers.) (Lit.⁸⁾ 205°C, Zers.).

cis- und *trans*-1,3-Cyclobutandicarbonsäure (**1a**): Aus 40 g 1,1,3,3-Cyclobutanetetracarbonsäure erhielt man wie in Lit.⁸⁾ 4.74 g (19%) reine *trans*-Säure **1a** vom Schmp. 190°C (6 N HCl) (Lit.⁸⁾ 192–193°C) und 7.2 g (30%) *cis*-Säure, Schmp. 135–137°C (Aceton/Benzol 1:1) (Lit.⁸⁾ 131–132°C).

trans-1,3-Cyclobutanedimethanol (**1b**): Zur unter Rückfluß siedenden Lösung von 4.25 g Lithiumalanat in 250 ml trockenem THF tropfte man innerhalb von 30 min eine Lösung von 3.85 g *trans*-Dicarbonsäure **1a** in 80 ml THF und kochte noch 5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen zerstörte man überschüssiges Alanat mit Essigester und hydrolysierte mit wenig Wasser. Der Aluminiumhydroxid-Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und 2 d mit THF extrahiert. Das Filtrat und den Extrakt trocknete man über Natriumsulfat. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende gelbliche Öl von zwei Ansätzen wurde bei 0.5 Torr und ca. 80°C destilliert und ergab 4.53 g (72%) farbloses Diol. – IR (Film): 3600–3100 (breit); 2930 (Schulter bei 2960); 2860; 1465; 1430; 1370; 1250; 1110; 1080; 1035; 995; 970 cm⁻¹. – ¹H-NMR (D₂O), δ: 1.90 (2 CH₂), m 2.55 (2H_{tert}), t d 3.70 (2 CH₂O, J = 7 Hz), s 4.86 (HDO).

trans-1,3-Cyclobutandicarbaldehyd (**1c**): Zur Lösung von 2.5 g (21.5 mmol) **1b** in 125 ml CH₂Cl₂ gab man unter Rühren 17 g Pyridiniumchlorochromat⁹⁾ und rührte noch 2 h bei Raumtemp. Danach verdünnte man mit 125 ml Ether und filtrierte über eine kurze Säule mit grobem Kieselgel. Das Filtrat wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, wobei die Temp. des Wasserbades 20°C nicht übersteigen darf. Man erhielt 1.44 g (60%) *trans*-Dialdehyd als stechend riechendes farbloses Öl. Auf eine weitere Reinigung des Aldehyds wurde wegen seiner Empfindlichkeit und Polymerisationsneigung verzichtet. Er wurde nach seiner Darstellung in CH₂Cl₂ gelöst, wenige Stunden im Eisschrank aufbewahrt und dann sofort in die nachfolgende Wittig-Reaktion eingesetzt. – ¹H-NMR (CDCl₃), δ: t 2.45 (2 CH₂), m 3.1 (2H_{tert}), s 9.78 (2 CHO). *Bis*(2,4-dinitrophenylhydrazon): Schmp. 240–241°C (Dioxan), 27% Ausbeute.

C₁₈H₁₆N₈O₈ (472.3) Ber. C 45.76 H 3.41 N 23.72 Gef. C 45.60 H 3.61 N 21.77

trans-1,3-Divinylcyclobutan (**2**): 22 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium (35 mmol) in n-Hexan wurden unter N₂ i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 90 ml trockene-

nem Ether aufgenommen. Dazu gab man unter Rühren und unter N_2 11.3 g (32 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid. Zur orangefarbenen Ylid-Lösung tropfte man nach 40 min unter heftigem Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 1.44 g (13 mmol) rohem Dialdehyd **1c** in 10 ml trockenem Ether, wobei ein farbloser, flockiger Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 55 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend 60 h bei Raumtemp. gerührt und dann nochmals 72 h unter Rückfluß gekocht. Die anfangs breiartige Suspension wurde dabei zusehends dünnflüssiger. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen, das Filtrat ergab nach Trocknen, Abdampfen, Destillation des Rückstandes bei 0.2 Torr bis 40°C und präparativer GC (6 m SE 30, 60°C, 170 ml H_2 /min) 126 mg (9.2%) **2** als farblose Flüssigkeit. – IR (CCl_4): 3075; 2960; 2930; 2850; 1815; 1630; 1410; 1280; 1225; 980; 900 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$), δ : t 2.06 (4H am Ring), sext 2.92 ($2H_{tert}$, $J = 8$ Hz), m 4.89–5.07 (4 Vinyl-H), m 6.02 (7 Linien 2 Vinyl-H).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.94 H 11.06 Molmasse 108 (M^+)

Pyrolysen wurden in einem gealterten 100-ml-Kolben durchgeführt, der an einem Hochvakuumsystem angeschlossen war und in einem geschmolzenen Salzbad auf $\pm 0.5^\circ C$ erhitzt wurde. Je ca. 10 mg **4** wurden über das Vakuumsystem bei 5–25 Torr eingegeben, bei 289, 299, 308, 318 und 328°C erhitzt und zu verschiedenen Zeiten zwischen 10 und 90% Umsatz Proben entnommen, indem man in evakuierte Gasampullen expandieren ließ. Die Proben analysierte man in einem Perkin-Elmer F 11-Gaschromatographen an zwei verschiedenen Säulen, wobei die Intensitäten auf $\pm 1\%$ genau ermittelt wurden (siehe Abb.).

Temp. ($^\circ C$)	328	318	308	299	289
$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	23.8	11.8	5.44	2.56	1.13

Weiterhin wurden noch je 10 mg **2** und **4** bei 30 Torr auf $325^\circ C \pm 1^\circ$ 1.1 h erhitzt und die anschließend ausgefrorenen Produktgemische analog analysiert (Tab.), wobei **5** nicht vollständig erfaßt wurde.

Tab. Relative Retentionszeiten und % im Produktgemisch nach 65 min

2-m-Säule (Temp.)	DEGS (70°C)	OPN (45°C)	% im Gemisch	
			aus 2	aus 4
Butadien (5)	0.49	0.15	3	8
<i>cis</i> -1,3-Divinylcyclobutan (4)	1.00	1.00	21	65
<i>trans</i> -1,3-Divinylcyclobutan (2)	1.07	1.11	58	8
4-Vinyl-1-cyclohexen (6)	1.49	1.73	18	18

¹⁾ W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, G. Klumpp, R. M. Rubin und M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967).

²⁾ R. Sanderman, Dissertation, Univ. Köln 1966.

³⁾ G. S. Hammond und C. D. DeBoer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 899 (1964).

⁴⁾ W. Trautmann und H. Musso, *Chem. Ber.* **114**, 982 (1981), vorstehend.

⁵⁾ D. Rowley und H. Steiner, *Discuss. Faraday Soc.* **10**, 198 (1951).

⁶⁾ J. A. Berson, P. B. Dervan, R. Malherbe und J. A. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5937 (1976).

⁷⁾ R. J. Ellis und H. M. Frey, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2076 (1963); H. M. Frey und R. Pottinger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, 1827.

⁸⁾ N. L. Allinger und L. A. Tushaus, *J. Org. Chem.* **30**, 1945 (1965).

⁹⁾ E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.