

Synthesen mit Cyclobutadienen, 5¹⁾

5,5,6,6-Tetracyan-5,6-dihydrodewarbenzol/3,3,4,4-Tetracyan-3,4-dihydrobenzvalen – ein neues äquilibrierendes System

Manfred Regitz* und Philipp Eisenbarth

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

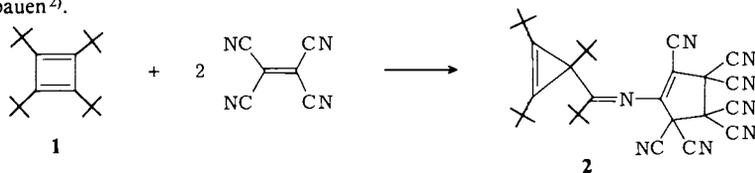
Eingegangen am 1. Dezember 1983

Syntheses with Cyclobutadienes, 5¹⁾

5,5,6,6-Tetracyano-5,6-dihydro-Dewar benzene/3,3,4,4-Tetracyano-3,4-dihydrobenzvalene – a Novel Equilibrating System

The cyclobutadiene **3** reacts with tetracyanoethylene to give a 1:1-mixture of the dihydro-Dewar benzene **5** and the dihydrobenzvalene **6**, which can be separated by crystallisation. In deuteriochloroform solution **5** and **6** are in a 1:1 equilibrium.

Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (**1**) geht mit zwei Äquivalenten Tetracyanethylen (TCNE) eine ungewöhnliche Reaktion ein; zunächst entsteht unter Elektronentransfer ein Radikalionenpaar, das über einen Nitrilstickstoff eine Bindung eingeht, um dann das zweite Äquivalent TCNE zu 2 einzubauen²⁾.

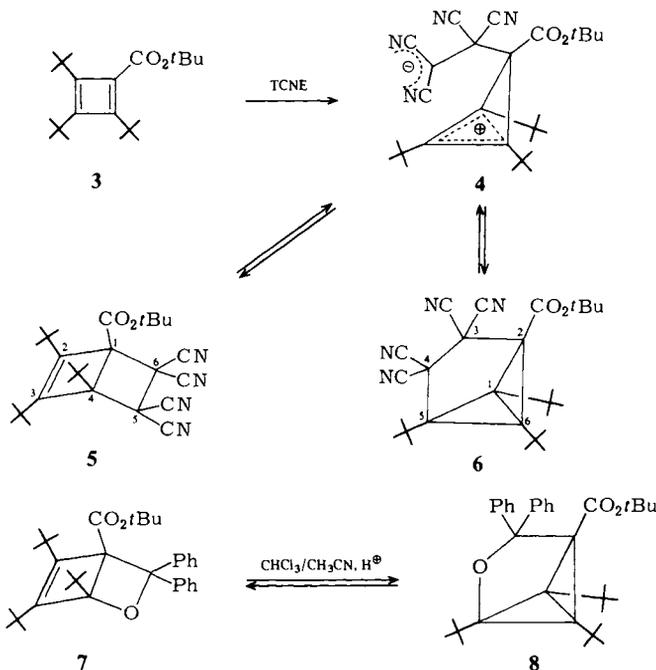


Im Gegensatz dazu spielt sich zwischen 2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadien-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**3**)³⁾ und TCNE eine momentane 1:1-Umsetzung ab, die zu einem Gemisch aus Dihydrodewarbenzol **5** und Dihydrobenzvalen **6** führte (Ausbeute 84%, Verhältnis 1:1, ¹H-NMR). Alle Versuche, dieses chromatographisch (DC, PSC, SC, HPLC) aufzutrennen, waren erfolglos, was – wie sich später zeigte – darauf beruht, daß **5** und **6** in einem sich in Lösung einstellenden Gleichgewicht stehen. Überraschenderweise läßt sich aber isomerenfreier Bicyclus **5** (Schmp. 158–159 °C) durch Kristallisation des Rohproduktes aus Chloroform/Pentan oder Ethanol gewinnen. Reiner Tricyclus **6** (Schmp. 147–148 °C) dagegen wird aus dem gleichen Rohprodukt mit Benzol zunächst als 1:1-Addukt erhalten, das aber im Vakuum vom Solvens befreit werden kann. Von beiden Isomeren ausgehend hat sich nach 1 1/2 h in Deuteriochloroform wieder das 1:1-Gleichgewicht **5** ⇌ **6** eingestellt. Einem Teilaspekt der vorhergehenden Beobachtungen entspricht die oxidative Umsetzung des Eisentricarbonylkomplexes von 1,3-Di-*tert*-butylcyclobutadien mit TCNE, die zu einem Dihydrobenzvalen führt; Hinweise auf eine Äquilibrierung mit einem Dihydrodewarbenzol gibt es allerdings nicht⁴⁾.

Die Konstitution beider Isomere geht eindeutig aus den NMR-Spektren (CDCl₃) hervor; die Protonenspektren erhält man, wenn man deren Lösung unverzüglich mißt. Das ¹³C-Spektrum enthält aufgrund der langen Meßzeit naturgemäß sowohl die Signale von **5** als auch von **6**. Ent-

scheidend für die Strukturzuordnung ist die Tatsache, daß der Tricyclus **6** im Gegensatz zum Bicyclus **5** eine Symmetrieebene besitzt. Während **5** im $^1\text{H-NMR}$ vier magnetisch verschiedene *tert*-Butylsingulets enthält, zeigt **6** für die gleichen Reste nur 3 Signale (s. experimenteller Teil). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man nur zwei olefinische Kohlenstoffe, die C-2 und C-3 des Bicyclus zukommen. Die vergleichsweise geringe Differenz der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 5$ ppm läßt zudem erkennen, daß die TCNE-Addition an zwei ungleich substituierten olefinischen Kohlenstoffen von **3** stattgefunden haben muß. Befände sich die *tert*-Butyloxycarbonylgruppe an einem olefinischen Kohlenstoff, so müßte man einen $\Delta\delta$ -Wert der $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome von ca. 20 ppm finden³⁾. Äquivalent und damit strukturbeweisend für den Tricyclus **6** sind die Absorptionen der Gerüstkohlenstoffe C-1 und C-6, der CH_3 -Kohlenstoffe der an diese gebundenen *tert*-Butylgruppen sowie der Cyankohlenstoffe an C-3 und C-4 (s. experimenteller Teil). Im IR-Spektrum von **6** (und auch von **5**) ist die CN-Dreifachbindung nicht auffindbar, was aber keine Seltenheit darstellt⁵⁾. Schließlich sei festgehalten, daß eine recht gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen von C-1 bzw. C-6 in **6** mit den entsprechenden Kohlenstoffen des analogen Systems **8** (48.7 gegen 48.4 ppm) besteht, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert ist⁶⁾.

Eine einleuchtende Deutung der Reaktion von **3** mit TCNE geht vom nucleophilen Charakter des [4]Annulens aus und sieht die Bildung des Homocyclopropenyliumbetains **4**⁷⁾ als Zwischenstufe vor; dieses zeigt gute Ladungsstabilisierung im kationischen und auch im anionischen Molekülteil und kann sowohl zum Bicyclus **5** als auch zum Tricyclus **6** abreagieren. Über das gleiche homoaromatische Intermediat dürfte auch die zuvor erwähnte Äquilibrierung $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{6}$ ablaufen.



Unseres Wissens gibt es bisher nur ein einziges Beispiel einer vergleichbaren Äquilibrierungsreaktion: Es handelt sich um die 2-Oxabicyclo[2.2.0]hexen/3-Oxatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Isomerisierung $\mathbf{7} \rightleftharpoons \mathbf{8}$, die in Chloroform/Acetonitril allerdings nur unter Säurekatalyse abläuft (7: 8 = 20: 80)⁶⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Kollegen *Christl*, Würzburg, danken wir auch an dieser Stelle für anregende mechanistische Diskussion sehr herzlich.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR-20 A. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – Die Umsetzung von **3** wurde nach der Schlenkrohr-Technik (unter Argon) ausgeführt; die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert.

Umsetzung von 3 mit Tetracyanethylen: Zu der aus 640 mg (2.0 mmol) Diazo(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)essigsäure-*tert*-butylester in 15 ml Pentan durch Photolyse hergestellten Lösung von **3**³⁾ gibt man bei -20°C 260 mg (2.0 mmol) Tetracyanethylen in 15 ml Benzol, wobei momentane Entfärbung eintritt. Weitgehendes Einengen und Kühlen bei 5°C liefert 610 mg Isomerengemisch aus **5** und **6**. Nach Zugabe von wenig Ether zur Mutterlauge kristallisieren weitere 90 mg **5/6**. Gesamtausbe. 700 mg (84%).

2,3,4-Tri-tert-butyl-5,5,6,6-tetracyanbicyclo[2.2.0]hex-2-en-1-carbonsäure-tert-butylester (5): Umkristallisieren des obigen Isomerengemisches aus Ethanol oder Chloroform/Pentan liefert farbloses **5** vom Schmp. $158 - 159^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1738 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39, 1.40, 1.51$ und 1.60 (jeweils s, 9H, 2,3,4-*t*Bu und Ester). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)⁸⁾: $\delta = 27.6$ (6C), 32.6, 33.4 [jeweils 3C, 2,3,4-(H_3C)₃C und Ester], 49.8 oder 51.9 (C-1), 67.9 (C-4), 86.7 [(H_3C)₃C-Ester], 110.0, 110.8, 112.1, 112.7 (CN), 147.5, 152.4 (C-2 und C-3), 163.1 (CO).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ (448.6) Ber. C 72.29 H 8.09 N 12.5 Gef. C 72.3 H 8.08 N 12.5

1,5,6-Tri-tert-butyl-3,3,4,4-tetracyantricyclo[3.1.0.0.2⁶]hexan-2-carbonsäure-tert-butylester (6): Umkristallisieren des obigen Isomerengemisches aus Benzol liefert farbloses Addukt von Benzol an **6** (1 : 1) vom Zers.-P. $80 - 85^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$ (526.7) Ber. C 75.20 H 8.04 N 10.64 Gef. C 74.6 H 7.90 N 10.8

Nach mehrstündigem Trocknen bei $60 - 70^\circ\text{C}/0.01$ Torr erhält man lösungsmittelfreies **6** vom Schmp. $147 - 148^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1748 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.46$ (18H), 1.64, 1.71 (jeweils s, 9H, 1,5,6-*t*Bu und Ester). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)⁸⁾: $\delta = 30.4, 31.0$ (jeweils 3C), 33.25 [6C, 1,5,6-(H_3C)₃C und Ester], 48.7 (C-1 und C-6), 59.1 (C-5), 87.2 [(H_3C)₃C-Ester], 112.3, 113.0 (CN), 163.1 (CO).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ (448.6) Ber. C 72.29 H 8.09 N 12.5 Gef. C 72.4 H 8.14 N 12.7

¹⁾ 4. Mittelteil.: *J. Fink* und *M. Regitz*, *Tetrahedron Lett.* **1983**, im Druck.

²⁾ *G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irrgartinger* und *A. Lenz*, *Angew. Chem.* **94**, 446 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 437 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1061.

³⁾ *Ph. Eisenbarth* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **115**, 3796 (1982) sowie *Angew. Chem.* **94**, 935 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 913 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 2016.

⁴⁾ *P. Reeves, J. Henery* und *R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5888 (1969).

⁵⁾ *M. Heese, H. Meier* und *B. Zeeh*, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 68, Thieme, Stuttgart 1979.

⁶⁾ *Ph. Eisenbarth, G. Maas* und *M. Regitz*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5134 (1983).

⁷⁾ Zur Existenz von Homocyclopropenylkationen s. *G. A. Olah, J. S. Starol, R. J. Spear* und *G. Liang*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5489 (1975); *P. B. J. Driessen* und *H. Hogeveen*, ebenda **100**, 1193 (1978); *R. C. Haddon* und *K. Raghavachari*, ebenda **105**, 118 (1983).

⁸⁾ Es werden nur Signale angegeben, deren Zuordnung einigermaßen sicher ist.