

Chemie thermisch und photochemisch erzeugter Cyclobutan- und Cyclobutenylidene¹⁾

Helmut Nickels^a, Heinz Dürr^{*a} und Fumio Toda^b

Fachbereich 13 – Organische Chemie der Universität des Saarlandes^a,

D-6600 Saarbrücken

Department of Chemistry, University of Ehime^b,

Matsuyama, Japan

Eingegangen am 13. November 1985

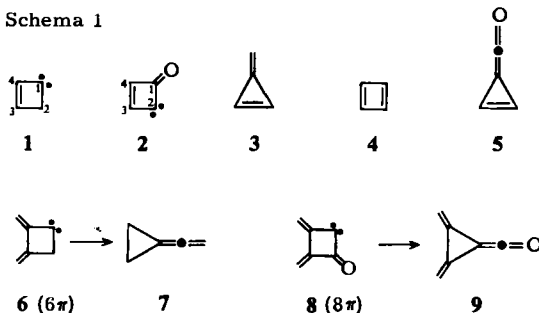
EHT- und MINDO/3-Rechnungen an endo- und exocyclischen Vierringcarbenen mit 4π (**1**), 6π (**2** und **6**) und 8π (**8**) Elektronen werden vorgestellt. Blitzthermolysen und Photolysen der entsprechenden Carbenvorläufer führen zu den intramolekularen Reaktionsprodukten **18**. Intermolekulare Reaktionen liefern **15**, **19**, **20**. Entsprechende Multiplizitäten von **1**, **2**, **6** und **8** werden erörtert.

Chemistry of Thermally and Photochemically Generated Cyclobutan- and Cyclobutenylidenes¹⁾

EHT- and MINDO/3-calculations of endo- and exocyclic 4-membered ring carbenes with 4π (**1**), 6π (**2** and **6**), and 8π (**8**) electrons are presented. Flash thermolysis and photolysis of suitable precursors yield **18** intramolecularly. Intermolecular reactions afford **15**, **19**, and **20**. Multiplicities of carbenes **1**, **2**, **6**, and **8** are discussed.

Über die Chemie der Cyclobutenylidene oder Carbena-cyclobutene ist relativ wenig bekannt²⁾. Nach *Gaspar* ist die Chemie des Cyclobutenylidens „conspicuous by its absence from literature“^{2a)}. Wir interessieren uns seit einiger Zeit für Cycloalkencarbene. In diesem Rahmen erschienen uns Untersuchungen an Carbena-cyclobutenen infolge der Carben- π -Wechselwirkung besonders reizvoll und theoretisch interessant. Wir wählten daher Vierring-Carbene aus, in denen das Carben-Zentrum mit 2- oder 3- sp^2 -C-Atomen in Wechselwirkung treten kann. Carbene des Typs **1** und **2** zeigen

Schema 1



interessante Elektronenkonfigurationen (s. u.). Andererseits sollten sie sowohl intra- als auch intermolekular weiterreagieren können. Während bei der intermolekularen Reaktion die klassischen Additions- und Insertionsprodukte entstehen sollten, waren bei der intramolekularen Reaktion interessante hochgespannte Moleküle zu erwarten.

Aus **1** (4π) sollte *exo*-Methylen-cyclopropen (**3**) oder Cyclobutadien (**4**), aus **2** (6π) durch Wolff-Umlagerung Carbonylcyclopropen (**5**) entstehen (Schema 1). In diese Untersuchungen wurden außerdem die Carbene **6** (6π) und **8** (8π) mit analogen Konjugationsmöglichkeiten der π -Elektronen einbezogen. **6** und **8** sollten intramolekular die interessanten Primärprodukte **7** und **9** ergeben. **2** und **8** sind bemerkenswert, da sie sowohl als Vinyl- als auch als Keto-Carbene aufgefaßt werden können.

In dieser Arbeit beschreiben wir: 1) semiempirische Rechnungen an **1** und **2**, 2) Blitz- und klassische Thermolysereaktionen der Vorläufer **10**–**14** für die Carbene **1**, **2**, **6** und **8** sowie intermolekulare Reaktionen der Carbenvorläufer **11** und **14**.

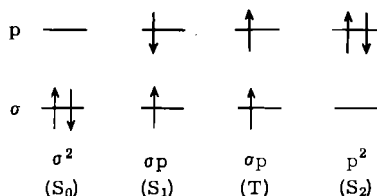
1. Semiempirische Rechnungen

Cyclobutenylidene und *exo*-Methylen-cyclobutanylidene gehören in die Klasse der Vinylcarbene³⁾. Von den vier theoretisch möglichen Elektronenkonfigurationen der Vinylcarbene besitzt der σ^2 -Zustand in einer Valence-Bond-Darstellung zwitterionische Eigenschaften, während die σp -Zustände diradikalischen Charakter haben. Neueren theoretischen Berechnungen von *Bergman*⁴⁾ zufolge sind die einzelnen Konfiguratio-

Tab. 1. EHT- und MINDO/3-Rechnungen an den Carbenen **1** und **2**

EHT-Ergebnisse					
	σp -Splitting (eV)	Ladungsdichte am Carben-C	Konfiguration		
1	+0.50	-0.48	σ^2		
2	+0.29	-0.68	σ^2		
MINDO/3-Ergebnisse					
	Bindungslänge [Å]	Winkel [°]	Bildungswärme [kcal/mol]	Orbitalladungen	
1	1-2: 1.529	412: 89.0	114.3	C-1	s: 1.712
	2-3: 1.503	123: 84.6			p^x : 1.017
	3-4: 1.366	234: 93.4			p^y : 1.010
	1-4: 1.449	341: 92.9			p^z : 0.294
2	1-2: 1.516	412: 88.30	79.1	C-1	s: 1.708
	1-4: 1.510	123: 86.38			p^x : 1.066
	3-4: 1.380	234: 90.76			p^y : 1.013
	2-3: 1.439	341: 94.53			p^z : 0.340
	O-1: 1.193				

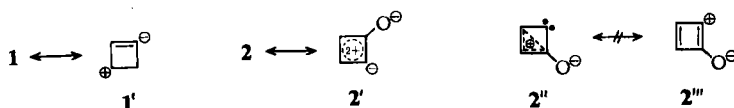
Schema 2



nen in eine Reihe steigender Energie folgendermaßen einzuordnen: $\sigma p(T) < \sigma^2 < \sigma p(S_1) < p^2$.

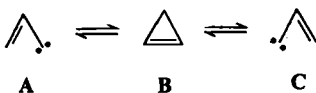
ESR-spektroskopisch konnten Roth⁵⁾ und Arnold⁶⁾ Triplettgrundzustände bei Vinylcarbenen nachweisen. Die Ergebnisse theoretischer Berechnungen an den cyclischen Vinylcarbenen **1** und **2** sind in Tab. 1 zusammengestellt⁷⁾.

Aus den σp -Differenzen $\Delta E < 0.5$ eV folgt, daß alle Grundzustände *Triplettmultiplizität* haben. Analog dem Grundkörper Vinylmethylen bedingt die Wechselwirkung mit dem π -System einen Ladungsüberschuß am Carbenzentrum. Man erwartet daher *nucleophiles Verhalten*. Weiterhin zeigt die MINDO/3-Rechnung, daß **1** und **2** planare Carbene sind. Nichtplanare Resonanzformen vom Typ **2''** (Homocyclopropenyliumform) sind deshalb auszuschließen. Analoges gilt für eventuelle Butadien-Resonanzstrukturen vom Typ **2'''**.



Auffallend kurz sind jedoch die C-1-4-Bindungen in **1** und **2**, was auf einen gewissen Anteil der Formen **1'** und **2'** hindeutet.

Vinylcarbene nehmen in der Carbenchemie insofern eine Sonderstellung ein, als sie, von wenigen Ausnahmen abgesehen⁸⁾, ausschließlich intramolekular reagieren. Die Bildung von Cyclopropenen aus Vinylcarbenen ist eine cheletrope Reaktion, die eine sehr geringe Aktivierungsenergie erfordert (6 kcal/mol; Spannungsenergie 54 kcal/mol)⁹⁾.



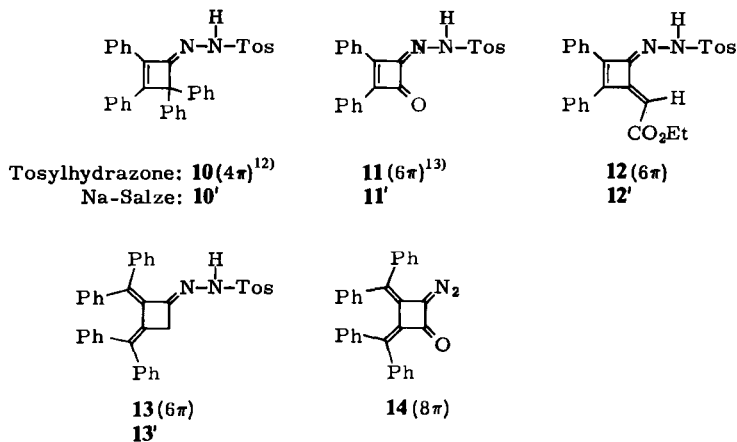
Da die Reaktion konzertiert verläuft, ist nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die Bildung von Carbenen aus Cyclopropenen ebenfalls möglich⁹⁾. Dies erklärt die oben skizzierte Carben-Carben-Umlagerung (**A** \rightleftharpoons **C**), die bei Arylcarbenen und Cycloheptatrienyldienen weit verbreitet ist¹⁰⁾.

2. Reaktionen von Vierringcarbenen

Als Vorläufer zur Untersuchung der Chemie der Vierringcarbene **1**, **2**, **6** und **8** wurden die leicht zugänglichen Anionen der Tosylhydrazone¹¹⁻¹³⁾ gewählt. Diese bzw. ihre Vorstufen^{14,15)} waren z. T. bekannt.

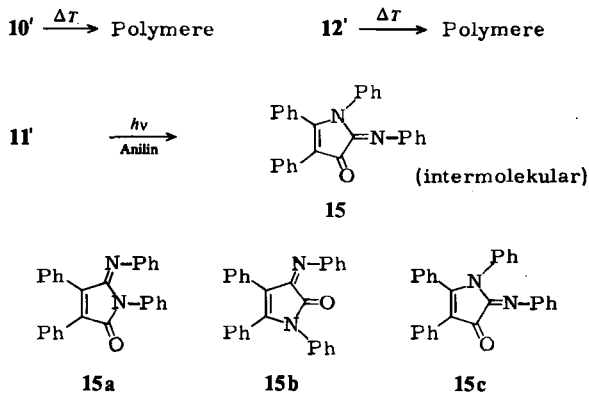
2.1. Vierringcarbene mit endocyclischen Doppelbindungen

Suspensionen der Na-Salze von **10**–**12** in Toluol wurden dreißig Minuten unter Rückfluß gekocht. Ohne Gasentwicklung trat quantitative Polymerisation ein. Auch die Bamford-Stevens-Reaktion der Tosylhydrazone mit Na-Ethylat in siedendem Ethanol lieferte nur Polymere. Vakuumblytzhthermolysse ergab ein unübersichtliches Produktgemisch. Analyse und Spektroskopie zeigten, daß im wesentlichen Ringöff-



nung und Spaltung der N–N-Bindung eintrat. Die Photolyse der Suspensionen in Trimethylethylen nahm den gleichen Verlauf. Unterschiedliche Filter wie Pyrex, GWV und Kupfersulfatlösung hatten keinen Einfluß.

Die Photolyse von **11'** in Anilin bei Verwendung eines Pyrexfilters ergab 50% der theoretischen Stickstoffmenge und eine Vielzahl von Produkten. Trotz mehrmaliger Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform wurde nur Verbindung **15** in geringer Ausbeute (2%) rein erhalten. ¹H-NMR, IR und Elementaranalyse zeigen die Abspaltung der Tosylgruppe sowie die Anlagerung von zwei Molekülen Anilin. Eine Unterscheidung der möglichen Strukturen **15a–c** ist durch Massenspektroskopie möglich. **15a** und **15b** können an Hand der Fragmentierung ausgeschlossen werden: Der Abspaltung von Phenylisonitril ($m/z = 103$) aus **15c** folgt die Eliminierung von C=O. Das Auftreten von Phenylketen ($m/z = 117$) und Ph–C=N–Ph ($m/z = 180$) als Hauptfragmente deutet auf ein intermediäres Iminoketen hin.



Diese Substanzklasse konnte bereits auf anderem Wege dargestellt werden¹⁶⁾. Farbe und spektroskopische Eigenschaften (IR, UV, Zerfallsmuster im MS) sind **15c** sehr ähnlich. Die Röntgenstrukturanalyse eines Derivates von **15c**¹⁷⁾ bestätigt die postulierte Struktur.

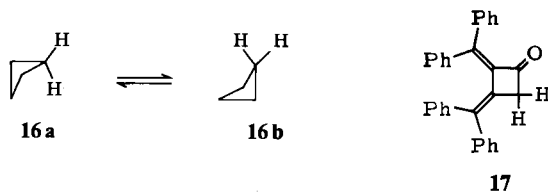
Aus den obigen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß der Zugang zu Cyclobutenylidenen und damit die Synthese von Spirohexadienen und -hexenen über Carbenzwischenstufen nur dann erfolgreich sein kann, wenn die Aktivierungsenergie der Ringöffnung erheblich größer ist als die der Carbenerzeugung. Die gleiche thermische und photochemische Ringöffnung von Cyclobutenon und seinen Derivaten ist beschrieben¹⁸⁾.

2.2. Vierringcarben-Vorstufen mit exocyclischen Doppelbindungen

Die große Ringöffnungstendenz in **10** – **12** veranlaßte uns, stabilere Systeme mit exocyclischer Doppelbindung zu studieren. Über die Chemie der *exo*-Methylen-cyclobutanone¹⁹⁾ und ihrer Derivate ist wenig bekannt. Die Vertreter dieser Verbindungsklasse sind experimentell meist schwierig zugänglich. Die Vorstufe zu **13**, das 2,3-Bis(diphenylmethyl)-1-cyclobutanon, wurde über acht Stufen nach einer Vorschrift von Toda²⁰⁾ dargestellt.

Am Modell läßt sich die sterische Hinderung der Phenylreste demonstrieren. Das Molekül sollte deshalb von der Planarität abweichen. Dies zeigt sich auch ¹H-NMR-spektroskopisch an der Aufspaltung der Aromatensignale. Das Auftreten nicht planarer Strukturen ist ein häufig beobachtetes Phänomen in der Vierringchemie. Beim Cyclobutanring ist die Aktivierungsenergie der Konformationsänderung so gering, daß man von Pseudorotation spricht²¹⁾. Auch bei Cyclobutenonen²²⁾ und Systemen mit exocyclischen Doppelbindungen²³⁾ wurden Abweichungen von der Planarität röntgenographisch und spektroskopisch nachgewiesen. Die langwelligen UV-Absorptionen von 4n-Radialenen²⁴⁾ werden auf stark deformierende Schwingungen zurückgeführt.

13 und seine Derivate sollten in zwei konformerer Formen (**16**) auftreten, die in einem raschen thermischen Gleichgewicht stehen. Bei genügend tiefen Temperaturen würde man daher im ¹H-NMR-Spektrum von **17** ein AB-System für die Methylenprotonen erwarten. Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie von **17** in [D₁₀]Ether bis zu 190 K lieferte jedoch keinen Hinweis auf eine Aufspaltung des bei $\delta = 3.70$ ppm auftretenden CH₂-Singulets.



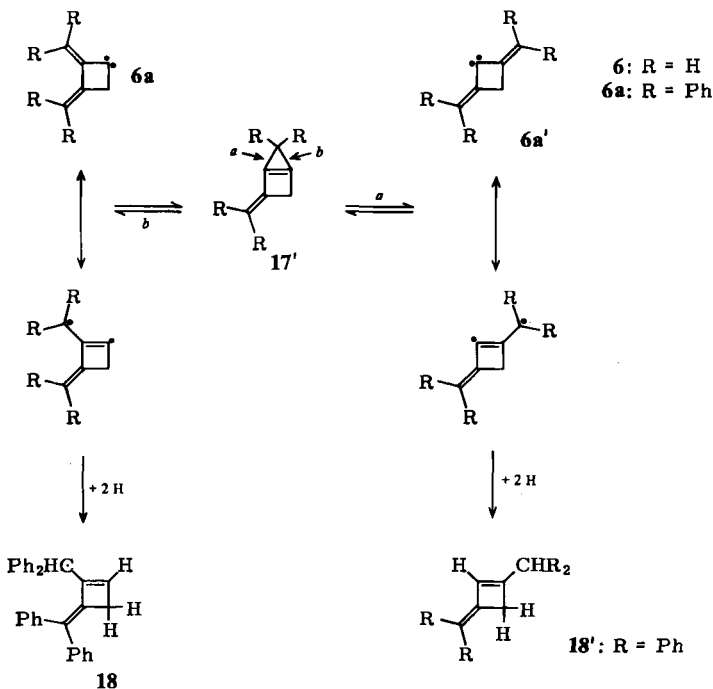
Die Aktivierungsenergie der Konformationsänderung liegt daher unter 5 kcal/mol²⁵⁾, oder die Abweichung von der Planarität ist so gering, daß ein AB-System nicht zu beobachten ist. Dies ist unwahrscheinlich angesichts eines röntgenographisch ermittelten Verformungswinkels von 26° bei einem C-4-substituierten Derivat. Somit ist die erste Deutung wahrscheinlicher.

Vakuumblytthermolyse von 13': Bei der Thermolyse von **13'** entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, das intensiv rot war. Auf Grund der Instabilität und der geringen Substanzmenge war eine Strukturaufklärung unmöglich.

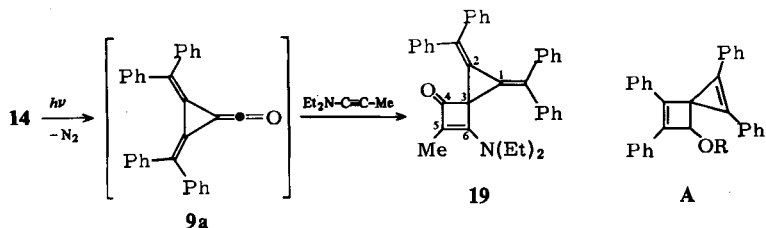
Thermolyse von 13' in Lösung: Bei der Zersetzung von 13' in Toluol unter Stickstoff ($T = 90^\circ\text{C}$) entstand eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen. Aus diesem Produktgemisch ließ sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether eine farblose, intensiv fluoreszierende Substanz abtrennen. Analyse und Massenspektrum zeigen, daß das Cyclobuten **18** durch Abstraktion von zwei Wasserstoffatomen aus **6a** bzw. einer umgelagerten Form von **6a** entstanden sein muß. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Vierringstruktur. Die beiden Methylenprotonensignale erscheinen bei $\delta = 3.72$ ppm als Singulett. Das Spektrum zeigt allerdings nicht mehr die für den Grundkörper charakteristische Aufspaltung der Aromatensignale²⁶⁾. Zwei weitere Singulett befinden sich bei $\delta = 4.90$ bzw. $\delta = 5.72$ ppm, die jeweils einem Proton entsprechen. Demnach scheint es naheliegend, dem Reaktionsprodukt Struktur **18** oder **18'** zuzuordnen. Zwischen den Strukturen **18** und **18'** kann jedoch nicht entschieden werden. **18** könnte aus **6a** durch H-Abstraktion entstehen.

Aber auch ein zweiter Weg ist denkbar: Die Umlagerung **6a** \rightarrow **6a'** ist der Umlagerung von α -Ketocarbenen über Oxirene verwandt²⁷⁾. Die Literatur kennt ähnliche Beispiele von Carbenumlagerungen, bei der nur Folgeprodukte – wie hier **18'** – beobachtet werden²⁸⁾.

Die Photolyse von 13' ergab keine definierten Produkte.



Photolyse von 14: Da **14** mit seinen elektronenreichen Doppelbindungen keine 1,3-dipolaren Cycloadditionen eingeht, sollte es möglich sein, das nach Photolyse intermediär auftretende Keten mit Alkinen unter Bildung von Spiroverbindungen abzufangen.



Bei der Photolyse von **14** in einer benzolischen Lösung von 1-(Diethylamino)-1-propin wurde quantitative Stickstoffentwicklung beobachtet. Nach zweimaliger Chromatographie des Photolysats an Kieselgel mit Methylchlorid konnte in 30% Ausbeute die orangefarbene Verbindung **19** isoliert werden. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich um ein 1:1-Addukt von Alkin und Keten handelt. Im Massenspektrum erscheint der M^+ -Peak bei $m/z = 507$. Die $C=O$ -Absorption tritt im IR-Spektrum bei 1740 cm^{-1} auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Multiplett zwischen $\delta = 6.90 - 7.50\text{ ppm}$, das den aromatischen Protonen entspricht. Das Singulett der Methylgruppe erscheint bei $\delta = 2.10\text{ ppm}$. Die Ethylgruppen ergeben ein Quartett bei $\delta = 3.73\text{ ppm}$ und ein Triplet bei $\delta = 1.16\text{ ppm}$. Da die Cycloaddition von Keten an Inamine und Enamine ausschließlich in der durch die Polarität der Komponenten vorgezeichneten Weise erfolgt, entsteht als einziges Addukt das vinyloge Carboxamid **19**. Diese Regiospezifität läßt sich mit dem Konzept der „Frontier-MO“-Theorie erklären²⁹⁾, nach der die HOMO-LUMO-Wechselwirkungen und MO-Koeffizienten einen entscheidenden Einfluß auf die Energie des Übergangszustandes ausüben.

Verbindung **19** ist das erste ungeladene Derivat der Verbindungsklasse der vollständig konjugierten Spirohexene. Der Versuch, analoge Systeme durch Oxidation von **A** darzustellen, schlug fehl³⁰⁾.

Spirohexadiene finden theoretisches Interesse bei der Untersuchung der Stabilisierung von spiroverknüpften π -Systemen durch Homokonjugation. Die Spirokonjugation wird an anderer Stelle diskutiert.

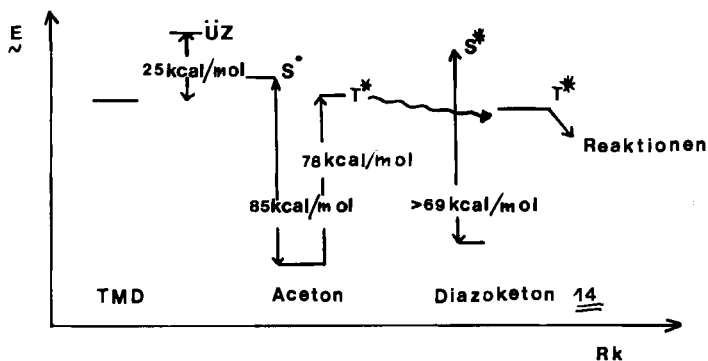
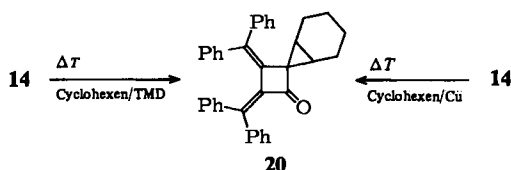


Abb. 1. Qualitatives Energieprofil des Chemieexcitationsexperimentes von Diazoketon **14** durch Tetramethyl-1,2-dioxetan (TMD)

Chemieexcitation: Die Triplett-Energien von Diazoverbindungen liegen unter 70 kcal/mol, so daß eine Chemieexcitation mit Tetramethyl-1,2-dioxetan (TMD) bei 14 prinzipiell möglich sein sollte²⁰.

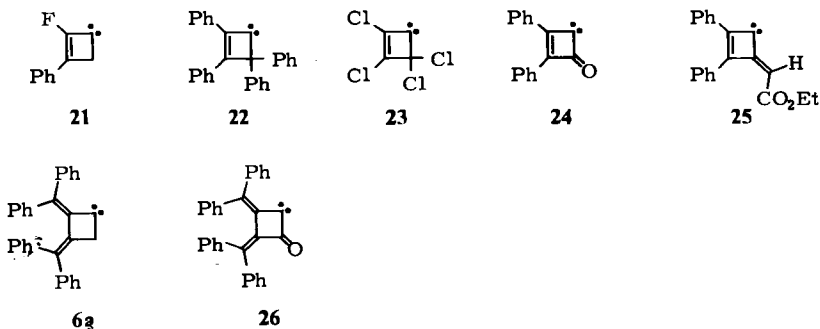
Das Diazoketon **14**³¹) wurde in Gegenwart von überschüssigem TMD in einem Tetra-chlormethan/Cyclohexen-Gemisch unter Rückfluß gekocht. Bei Abwesenheit von TMD trat unter den gleichen Bedingungen keine merkliche Zersetzung der Diazoverbindung ein. Bei Gegenwart von TMD wurde jedoch innerhalb einer Stunde ein Umsatz von 70% beobachtet. Im Substanzgemisch konnte die Verbindung **20** durch DC-Vergleich und IR-Spektroskopie identifiziert werden. Die Struktur von **20** wurde durch unabhängige Synthese gesichert.



Carbenoid-Route: Die Cu-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen kann zu Carbenkomplexen führen, in denen die Wolff-Umlagerung ebenfalls unterdrückt ist³²). Wurde **14** unter Rückfluß in Cyclohexen in Gegenwart von Kupferpulver erhitzt, so entstand als Hauptprodukt in 60% Ausbeute **20**. Die charakteristische Ketobande erscheint im IR-Spektrum bei 1760 cm^{-1} . Das Multiplett zwischen $\delta = 0.80\text{--}1.90\text{ ppm}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht den Methylenprotonen des Cyclohexanrings.

3. Diskussion

Die Reaktionen der Carbena-cyclobutene vom Typ **1** und **2** mit endocyclischer Doppelbindung verliefen sehr unübersichtlich. In den meisten Fällen dürfte Ringöffnung und anschließende Polymerisation eingetreten sein. Dies wurde von anderen Autoren bereits früher beschrieben³⁾. Eine eindeutige intermolekulare Reaktion von Carbena-cyclobuten wurde von *Gaspar*^{2a)} und *Semmelhack*^{2b)} an **21** und **22** beobachtet. *Gaspar* konnte zeigen, daß **21** weitgehend *stereospezifische* Cycloaddition eingeht und damit als Singulett-Carben anzusehen ist. Selektivitätsstudien an **21** wurden nicht vorgenommen. Kombiniert man die in dieser Arbeit und die von *Gaspar* erhaltenen Ergebnisse, so ist zu postulieren, daß Carbena-cyclobuten als Singulett reagieren dürfte, wenn man




die an den substituierten Carbenen gemachten Experimente auf den Grundkörper übertragen darf. Carbena-cyclobuten (**1**) selbst ist instabil und zerfällt zu Vinylacetylen, wie *Shevlin*^{3c)} zeigen konnte.

Für **2** muß das Problem der Multiplizität offen bleiben. Das zu **2** π -isoelektronische 6π -Carben **6** geht nur eine intramolekulare Carben-Carben-Umlagerung ein. Für den ersten Reaktionsschritt und damit für **6** dürfte daher ein S_0 -Zustand anzunehmen sein.

Eindeutige Verhältnisse liegen vor für das 8π -Carben **8**. Bei der direkten Photolyse der Diazo-Verbindung **14** wird das Singulett-Carben **26** gebildet, das Wolff-Umlagerung zu **9a** erleidet. Dieses kann anschließend zu den entsprechenden Produkten reagieren. Triplett-**26** ist durch Chemieexcitation zugänglich, eine zur gezielten Carben-Erzeugung angewandte Methode.

Die Reaktionen sowie die experimentell gesicherten Spin-Zustände für die Carbene vom Typ **1**, **2**, **6** und **8** sind tabellarisch noch einmal zusammengestellt.

Carben	Reaktion			Carben	Reaktion			
	inter- molekular	intra- molekular	Multipli- zität ^{17a)}		inter- molekular	intra- molekular	Multipli- zität ^{17a)}	
	-	+	? ^{3c)}	24	+	-	?	
21	+	-	S_0 ^{2a)}	25	-	-	?	
22	-	-	?	6a	-	+	S_0 (?)	
23	+	-	S_0 (?) ^{2b)}	26	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ + \\ + \end{array} \right.$	+	S_0 ¹¹⁾	
						-	-	T_1
						-	-	Carbenoid

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktsapparat Büchi; SMP 20. – Photolysen: Normag-Apparatur. Strahlungsquelle für die Photolyse von **14**: HPK 125 W (Philips). – Tosylhydrazon-Salze: 450-W-Quecksilberhochdrucklampe (Hanovia). – Alle Photolysen wurden unter Stickstoff durchgeführt. – Blitzpyrolysen: Quarzglasapparat.

Analytische Methoden: Säulenchromatographie: Kieselgel (Merck; 0.02–0.5 mm), automatischer Fraktionssammler (Hösl V 150). – Analytische DC: DC-Fertigplatten Polygram SIL G/UV₂₅₄. – Präparative DC: PSC-Fertigplatten; Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck; 2 mm). – HPLC: Eigenbaugerät (nach *Halasz*; s. *H. Engelhardt*, Hochdruckflüssigkeitschromatographie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975). – Trennmateriale: SiO₂ (10 μ) (Merck), LiChrosorb RP-18 (10 μ) (Merck). Säulen: Edelstahl (3 \times 300 mm; 3 \times 100 mm). – Detektor: UV-Zelle (254 nm).

Meßgeräte: ¹H-NMR: A-60; EM-360 (Varian Associates). – ¹H und ¹³C: WH-90 (Bruker). – IR: Spektrometer IR-33, IR 4230 (Beckman); Leitz Unicam SP 200. – UV: Cary 14 (Applied Physics Corporation); Spektrometer 556 (Perkin Elmer). – MS: Massenspektrometer MAT-311 (Varian MAT).

Darstellung der Ausgangsprodukte: Die Tosylhydrazone **10**¹²⁾ und **11**¹³⁾ sind bereits in der Literatur beschrieben. Die Tosylhydrazone **12** und **13** wurden aus den bekannten Ketonen hergestellt: (*E*)-**12** ausgehend vom Gemisch (*Z*)- und (*E*)-2-(4-Oxo-2,3-diphenyl-2-cyclobuten-1-yliden)essigsäure-ethylester¹⁴⁾ und **13** aus 2,3-Bis(diphenylmethyl)-1-cyclobutanon¹⁵⁾.

Darstellung der Tosylhydrazone 12, 13. – Allgemeine Vorschrift: 5.0 mmol Keton wurden in 100 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe einer äquivalenten Menge Tosylhydrazin und 0.5 ml konz. Salzsäure wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde gekühlt, die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

(*E*)-2-[2,3-Diphenyl-4-(tosylhydrazono)-2-cyclobuten-1-yliden]essigsäure-ethylester (**12**): Ausb. 90%; Schmp. 166°C. – IR (KBr): 1700 (C=O), 1180 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 12.80 (s; 1H, NH), 7.30–8.25 (m; 14H, Aromaten-H), 5.70 (s; 1H, Olefin-H), 4.40 (q, *J* = 8 Hz; 2H, Ester-CH₂), 2.40 (s; 3H, CH₃), 1.30 (t, *J* = 8 Hz; 3H, Ester-CH₃). – MS: *m/z* = 472 (M⁺).

C₂₇H₂₄N₂O₄S (472.4) Ber. C 68.64 H 5.08 N 5.93 Gef. C 68.40 H 5.18 N 5.70

2,3-Bis(diphenylmethyl)-1-cyclobutanon-tosylhydrazon (**13**): Ausb. 75%; Schmp. 193°C. – IR (KBr): 3250 (NH), 1180 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.80 (s; 1H, NH), 6.70–7.65 (m; 24H, Aromaten-H), 3.40 (s; 2H, Vierring-CH₂), 2.35 (s; 3H, Tosyl-CH₃). – MS: *m/z* = 566 (M⁺).

C₃₇H₃₀N₂O₂S (566.5) Ber. C 78.44 H 5.30 N 4.96 Gef. C 78.20 H 5.22 N 4.80

Darstellung der Tosylhydrazon-Na-Salze 10'–13'. – **Allgemeine Vorschrift:** 5.0 mmol Tosylhydrazon wurden in 100 ml absol. THF gelöst und unter Stickstoff mit NaH (Mineralölsuspension; 80%) bis zum Ende der Gasentwicklung versetzt. Nach 2–3stdg. Rühren wurden die gebildeten Niederschläge abgenutscht und getrocknet. Die IR-Spektren zeigten nicht mehr die charakteristische N–H-Bande. Nach Schütteln mit Wasser und Extraktion mit CH₂Cl₂ ließen sich die Tosylhydrazone quantitativ zurückgewinnen.

Blitzthermolyse der Tosylhydrazon-Na-Salze. – **Allgemeine Vorschrift:** Jeweils 1.00 g der Tosylhydrazon-Na-Salze **10'–13'** wurde einer Blitzthermolyse (400°C; 0.1 Torr; Heizonenlänge: 90 cm; Durchmesser: 3 cm) unterworfen. Das Pyrolysat wurde nach Erwärmen auf Raumtemp. mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach DC-Untersuchung wurde die Lösung eingeeengt und chromatographiert. Der Umsatz betrug maximal 15–20%.

Blitzthermolyse von 10'–12': Durch präparative DC an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Petrolether (1:1) konnte von Ausgangsprodukt und Polymeren ein Substanzgemisch abgetrennt werden. Die Abspaltung der Tosylgruppe wurde IR-spektroskopisch an Hand des Fehlens der SO₂-Schwingung nachgewiesen. Die ¹H-NMR-Spektren waren wenig charakteristisch. Die Analysen zeigten Stickstoffgehalt.

Blitzthermolyse von 13': Nach präparativer DC des Pyrolyrats an Kieselgel mit CH₂Cl₂ wurde das erhaltene Produktgemisch i. Vak. sublimiert (50°C/0.1 Torr). 5 mg einer intensiv roten Verbindung wurden isoliert, deren IR-Spektrum sehr linienarm und wenig charakteristisch war. Im ¹H-NMR-Spektrum waren nur Signale im Aromatenbereich. Das MS zeigte keinen M⁺-Peak. Laut Analyse handelte es sich um einen Kohlenwasserstoff.

Bamford-Stevens-Reaktion der Tosylhydrazone 10–12: Jeweils 0.5 g der Tosylhydrazone **10–12** wurden in einer Lösung von Na-Ethanolat in Ethanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Es trat vollständige Polymerisation ein.

Thermolyse von 13': 1.50 g (2.55 mmol) **13'** wurden in 100 ml absol. Toluol suspendiert. Nach 2stdg. Erhitzen auf 90°C unter Stickstoff wurde das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand an

Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Die erste DC-reine Fraktion enthielt 0.10 g (10%) *2-Diphenylmethyl-3-diphenylmethyl-1-cyclobuten* (**18**) oder *1-Diphenylmethyl-3-diphenylmethyl-1-cyclobuten* (**18'**) als farblose Plättchen vom Schmp. 181 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.00–8.20 (m; 20H, Aromaten-H), 5.72 (s; 1H, Cyclobuten-H), 4.90 (s; 1H, Methin-H), 3.72 (s; 2H, Cyclobuten-CH₂). – MS: *m/z* = 384 (M⁺).

C₃₀H₂₄ (384.3) Ber. C 93.75 H 6.25 Gef. C 93.50 H 6.14

Photolyse von 10'–12' in Trimethylethylen: Jeweils 1.50 g der Salze **10'–12'** wurden in 150 ml Trimethylethylen suspendiert. Nach 20min. Spülen mit Stickstoff wurden die Suspensionen in einer Normag-Apparatur mit einer Hanovia-Lampe (450 W) unter intensivem Rühren 1 h bestrahlt. Es wurde keine Stickstoffentwicklung beobachtet. Nach Einengen der Photolyselösung blieb ein brauner harziger Rückstand zurück. Ein ¹H-NMR-Spektrum vom Rohprodukt zeigte, daß keine Reaktion mit dem Olefin stattgefunden hatte. Die Salze waren quantitativ zersetzt, wie durch Schütteln mit Wasser und Extraktion mit CH₂Cl₂ gezeigt werden konnte. Die Versuchsergebnisse waren unabhängig von der Verwendung unterschiedlicher Filter wie Pyrex (λ > 290 nm), gesättigte CuSO₄-Lösung (λ > 320 nm) und GWV (λ > 360 nm).

Photolyse von 11' in Anilin: 1.50 g (3.68 mmol) **11'** wurden in 100 ml frisch destilliertem Anilin suspendiert und 3.5 h bestrahlt. Die Stickstoffentwicklung betrug 51% d. Th. Nach Abdestillieren des Anilins i. Vak. wurde der Rückstand zweimal an Kieselgel mit CHCl₃ chromatographiert. Aus der 3. DC-reinen Fraktion kristallisierten 0.030 g (2%) *1,2-Dihydro-1,4,5-triphenyl-2-phenylimino-3H-pyrrol-3-on* (**15c**) als tiefrote Nadeln vom Schmp. 220 °C. – IR (KBr): 1675 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 (m; Aromaten-H). – MS: *m/z* = 400 (M⁺), 180 (Ph–C=N–Ph).

C₂₈H₂₀N₂O (400.3) Ber. C 84.00 H 5.90 N 7.00 Gef. C 83.70 H 5.75 N 7.20

Photolyse von 13' in Cyclohexen: Die Photolyse von **13'** verlief unter mäßiger N₂-Entwicklung. Nach 48 h waren 41% d. Th. entstanden. Das chromatographisch nicht auftrennbare Produktgemisch enthielt nach ¹H-NMR kein Reaktionsprodukt mit dem Olefin.

Photolyse von 14: Bei der Photolyse von **14** in Cyclohexen entstand eine Vielzahl von Produkten. Wie ¹H-NMR-spektroskopisch sowie durch DC-Vergleich (SiO₂; CH₂Cl₂) mit einer authentischen Probe gezeigt werden konnte, wurde kein Addukt an Cyclohexen gebildet.

Photolyse von 14 in 1-(Diethylamino)-1-propin: 0.21 g (0.50 mmol) **14**⁽¹⁾ und 0.22 g (2.00 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin wurden in 100 ml absol. Benzol gelöst und durch ein Pyrexfilter bestrahlt (4 h). Nach Abdestillieren des Benzols wurde an Kieselgel mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Es wurden 0.08 g *6-(Diethylamino)-1,2-bis(diphenylmethyl)-5-methylspiro[2.3]hex-5-en-4-on* (**19**) als orangefarbenes Öl erhalten (30%), das aus Ether in Rhomben kristallisierte; Schmp. 158 °C. – IR (KBr): 1740 (Vierring-C=O), 2800 cm⁻¹ (aliph. C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.90–7.50 (m; 20H, Aromaten-H), 3.73 (q, *J* = 8 Hz; 4H, Ethyl-CH₂), 2.10 (s; 3H, CH₃), 1.16 (t, *J* = 8 Hz; 6H, Ethyl-CH₃). – MS: *m/z* = 507 (M⁺).

C₃₇H₃₃NO (507.4) Ber. C 87.57 H 6.50 N 2.76 Gef. C 87.40 H 6.76 N 2.60

3',4'-Bis(diphenylmethyl)spiro[bicyclo[4.1.0]heptan-7,1'-cyclobutan]-2'-on (**20**): 40 mg (0.10 mmol) **14** und 0.12 g (1.00 mmol) Tetramethyl-1,2-dioxetan wurden in einem Gemisch von 10 ml CCl₄ und 20 ml Cyclohexen 1 h unter Rückfluß gekocht. Vom entstandenen Produktgemisch konnte mit Hilfe präparativer DC (SiO₂; CH₂Cl₂) 5 mg (10%) einer gelben Substanz abgetrennt werden; Schmp. 174 °C. – IR (KBr): 1760 (Vierring-C=O), 2800 cm⁻¹ (aliph. C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.75–7.50 (m; 20H, Aromaten-H), 0.80–1.90 (m; 10H, Cyclohexan-H). – MS: *m/z* = 478 (M⁺).

C₃₆H₃₀O (478.4) Ber. C 90.37 H 6.27 Gef. C 90.23 H 6.35

0.42 g (1 mmol) **14** und 1 g Cu-Pulver wurden in 150 ml Cyclohexen 20 min unter Rückfluß gekocht. Es entstanden 0.28 g (60%) **20**, das nach Chromatographie an Kieselgel mit einem CH_2Cl_2 /Petrolether-Gemisch (1:1) isoliert wurde und mit der oben beschriebenen Probe identisch war.

CAS-Registry-Nummern

1: 66388-46-3 / **2:** 81763-32-8 / **6:** 101198-39-4 / **8:** 101198-40-7 / **10:** 101165-47-3 / **10':** 101165-51-9 / **11:** 101165-48-4 / **11':** 101165-52-0 / **12:** 101165-49-5 / **12':** 101165-53-1 / **13:** 101165-50-8 / **13':** 101165-54-2 / **14:** 56506-66-2 / **15c:** 101165-55-3 / **19:** 101165-56-4 / **20:** 101165-57-5 / $\text{Et}_2\text{NC}\equiv$ CMe: 4231-35-0 / Anilin: 62-53-3 / Cyclohexen: 110-83-8 / 1(2)-Diphenylmethyl-3-diphenylmetylen-1-cyclobuten: 101165-58-6

- 1) 22. Mitteilung über Cycloalkencarbene. – 21. Mitteilung: A. Hackenberger und H. Dürr, Chem. Ber. **117**, 2644 (1984).
- 2) 2a) V. T. Yue, C. J. Courson, M. R. Brinkman und P. P. Gaspar, J. Org. Chem. **43**, 4873 (1978). Vgl. auch N. C. Baird und K. F. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1333 (1978). – 2b) M. F. Semmelhack und R. J. DeFranco, Tetrahedron Lett. **1971**, 1061.
- 3) 3a) W. E. Billups, A. J. Bakkeny und W. T. Chamberlain, J. Org. Chem. **41**, 3779 (1976). – 3b) M. Diem, P. J. Gotkin, S. M. Kupfer, A. P. Tindall und L. A. Nafie, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8104 (1977). – 3c) S. F. Dyer, S. Kammula und P. B. Shevlin, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8104 (1977); A. Krantz, C. Y. Lin und H. D. Newton, ebenda **95**, 2744 (1973).
- 4) J. H. Davies, W. A. Goddard und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2427 (1977).
- 5) R. S. Hutton, M. L. Manion, H. D. Roth und E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4680 (1974).
- 6) D. R. Arnold, R. W. Humphreys, W. J. Leigh und G. E. Palmer, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6225 (1976).
- 7) H. Dürr und M. Kausch, J. Chem. Res. (S) **1982**, 2; (M) **1982**, 101.
- 8) C. D. Buchecker und M. Franck-Neumann, Tetrahedron **33**, 751 (1977).
- 9) E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5680 (1973).
- 10) E. Wentrup, Top. Curr. Chem. **62**, 173 (1976).
- 11) K. Ueda, M. Igaki und F. Toda, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 3173 (1976).
- 12) B. R. Green und E. W. Neuse, Synthesis **1973**, 46.
- 13) A. T. Blomquist und E. A. LaLancette, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1390 (1961).
- 14) Hergestellt aus dem Keton: vgl. W. Ried, H. Knorr und U. Knorr, Chem. Ber. **109**, 1506 (1976).
- 15) Hergestellt aus dem Keton: vgl. F. Toda und K. Agaki, Tetrahedron **27**, 2801 (1971).
- 16) A. Treibs und A. Ohovodnik, Liebigs Ann. Chem. **611**, 156 (1958).
- 17) L. Capuano und T. Tammer, Chem. Ber. **114**, 456 (1981).
- 18) H. Günther, Huisgen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 57.
- 19) F. Toda und T. Kataoka, Chem. Lett. **1972**, 173.
- 20) F. Toda, K. Kumada, N. Ishiguro und K. Agaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 3535 (1970).
- 21) I. Lilien und R. A. Doughty, J. Am. Chem. Soc. **89**, 155 (1967).
- 22) J. E. Baldwin, J. Chem. Soc. **1969**, 796.
- 23) F. P. van Remoortere und F. P. Boer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3355 (1970).
- 24) E. Heilbronner, Theor. Chim. Acta **4**, 64 (1966).
- 25) H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 26) H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- 27) H. D. Roth und M. L. Manion, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3392 (1976).
- 28) T. T. Coburn und W. M. Jones, Tetrahedron Lett. **1973**, 3903.
- 29) K. N. Houk in Pericyclic Reactions, Bd. 2, S. 181, Academic Press, New York 1977.
- 30) R. Weiß und S. Andrae, Angew. Chem. **86**, 276 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 271 (1974).
- 31) Aus dem Emissionsspektrum von **14** läßt sich abschätzen, daß die Singulett-Energie unter 69 kcal/mol liegt. Ein genauerer Wert ließ sich nicht bestimmen, da beim Einstrahlen in die längstwellige Bande keine Fluoreszenz auftritt.
- 32) K. Kondo und I. Ojima, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 860.