

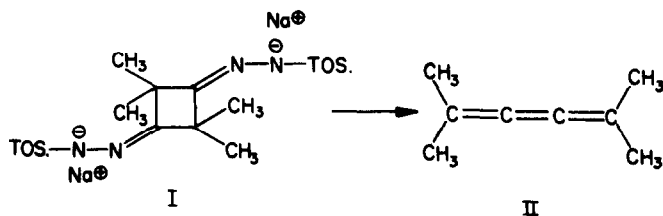
ÜBER EIN VIERRING-DICARBEN

Günther Maier

Institut für Organische Chemie der Technischen
Hochschule Karlsruhe

(Received 23 July 1965)

DICARBENE sollten geeignete Zwischenprodukte für die Darstellung hoch gespannter oder stark ungesättigter Verbindungen sein. Wir interessierten uns vor allem für das 2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-dicarben-cyclobutan (III).

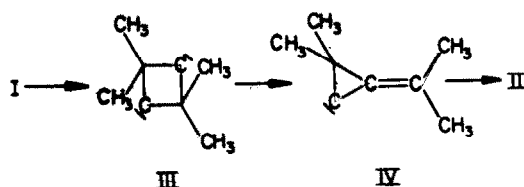


Jüngst erschienene Veröffentlichungen von H. Shechter et al. (1), welche die Pyrolyse der trockenen Salze von Tosylhydrazonen für die Erzeugung von Carbenen empfehlen, bzw. von L. Skattebøl (2) und G. Köbrich et al. (3), die über die Bildung von Tetramethyl-butatrien (II) bei α -Eliminierungen berichten, veranlassen uns, Herstellung und Reaktionen von III kurz zu beschreiben.

2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-1.3 ließ sich leicht in sein Monotosylhydrazon, Schmp. 176° , oder Bistosylhydrazon, Schmp. 268° , überführen.

Letzteres gab mit $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ das Dinatriumsalz I. Das NMR-Spektrum von I. (in Wasser) zeigte für die vier Methylgruppen ein Signal bei 8.72 τ . Beim Ansäuern wurde aus I das Bistosylhydrason zurückgebildet.

Pyrolyse des Dinatriumsalzes in Diäthylenglykoldiäthyläther (4) führte zu keinem definierten Reaktionsprodukt. Zersetzung in Acetamid (4) lieferte eine kleine Menge 2.4.4-Trimethyl-penten-2-al-5, das mit einer authentischen Probe (5) identisch war. Das für die Entstehung des Aldehyds erforderliche Wasser stammt offenbar aus dem Acetamid, denn es konnte zusätzlich die Bildung von Acetonitril nachgewiesen werden.



Die Tatsache, daß bei beiden Methoden kein C_8 -Kohlenwasserstoff gefunden wurde, veranlaßte uns, die Thermolyse des Dinatriumsalzes in Substanz zu versuchen. Um eine bessere Wärmeleitfähigkeit zu erhalten, wurde das Salz innig mit Kupferpulver verrieben. Dieses Gemisch wurde im Wasserstrahlvakuum erhitzt, wobei bei 135° eine stürmische Zersetzung eintrat. (Die kurze Reaktionszeit ließ erwarten, daß unter diesen Bedingungen tatsächlich gleichzeitig zwei Carbenzentren ausgebildet werden.) In einer nachgeschalteten Kühlfalle schieden sich in geringer Ausbeute farblose Kristalle ab, die sich als Tetramethylbutatrien (II) erwiesen.

Die Spektren (NMR, UV, IR) von II und von einem aus 3.4-Dibrom-2.5-dimethyl-hexadien-2.4 durch Enthalogenerung mit Zink gewonnenen Präparat (6) stimmten überein.

Hydrierung von II führte je nach den Bedingungen entweder zu 2.5-Dimethyl-hexan oder zu einem Gemisch von 2.5-Dimethyl-hexan, cis- und trans-2.5-Dimethyl-hexen-3 und 2.5-Dimethyl-hexen-2.

Wir nehmen an, daß bei der Pyrolyse von I zunächst das Dicarben III entsteht, dieses analog dem Carben-cyclobutan eine Ringverengung (7) zu dem Dreiringcarben IV erfährt, das seinerseits unter Ringspaltung (8) in II übergeht. Die Bildung von 2.4.4-Trimethyl-pentenal kann durch Addition von Wasser an III oder IV und anschließende Umlagerung erklärt werden.

-
1. G.M.Kaufmann, J.A.Smith, G.G.Vander Stouw und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. 87, 935 (1965)
 2. L.Skattebøl, Tetrahedron Letters 26, 2175 (1965)
 3. G.Köbrich und H.Heinemann, Angew.Chem. 77, 590 (1965)
 4. Siehe l.c. 1, Fußnote 2
 5. R.H.Hasek, R.D.Clark und J.M.Chaudet, J.org.Chemistry 26, 3130 (1961)
 6. W.L.Krestinsky, Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 1930 (1926)
Die spektralen Daten entsprechen völlig den von L.Skattebøl (2) angegebenen.
 7. L.Friedman und H.Shechter, J.Amer.chem.Soc. 82, 1002 (1960)
 8. W.M.Jones, M.H.Grasley und W.S.Brey, J.Amer.chem.Soc. 85, 2754 (1963)