

VERDEN

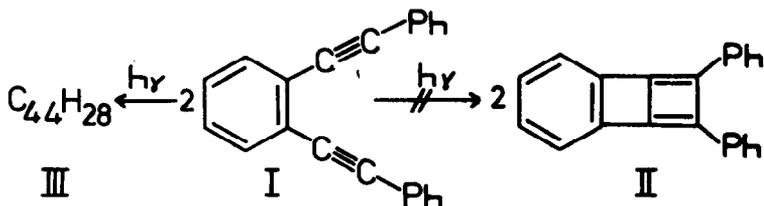
Ein Beitrag zum Cyclobutadienproblem⁺)

Eugen Müller, Michael Sauerbier und Jürgen Heiß

Chemisches Institut der Universität Tübingen

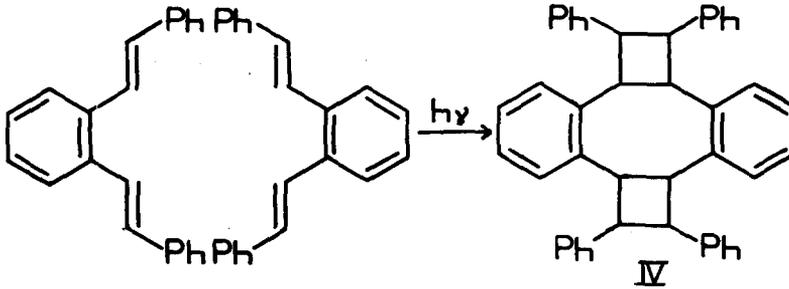
(Received 28 March 1966)

Wir versuchten, durch Belichten des von uns neu hergestellten o-Bis-(phenyläthynyl)-benzols I zu einem durch Mesomerie und sterische Verhältnisse stabilisierten Cyclobutadiensystem II zu gelangen:



Statt dessen erhielten wir einen dimeren, dunkelblau-grünen Kohlenwasserstoff III $C_{44}H_{28}$ (Massenspektrum) vom Fp. $82^{\circ}C$. Die C, H-Analyse stimmt mit der angegebenen Formel überein. III ist gut löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, weniger gut in Äthanol und Petroläther. Die Ausbeute an III hängt vom verwendeten Lösungsmittel sowie von der Temperatur ab. Sie ist am höchsten in Methylcyclohexan bei $-40^{\circ}C$ und beträgt 5.4%, bezogen auf eingesetztes und 27%, bezogen auf umgesetztes o-Bis-(phenyläthynyl)-benzol. Der Rest des umgesetzten I ist polymer. Die Bestrahlungszeit mit einer S 81-Hochdruck-Quecksilber-Lampe mit Quarkühler beträgt 6 Stunden. Bei der katalytischen Hydrierung von III werden 4 Mol H_2 aufgenommen. Es entsteht eine schwach gelbe Substanz, die jedoch nach Ausweis des Massenspektrums verschiedene Stufen der Hydrierung zeigt, entsprechend der Aufnahme von 3 bis 5 Mol H_2 .

Keine ihrer Komponenten ist identisch mit dem ebenfalls von uns neu hergestellten Photodimeren des *o*-Styrylstilbens IV trotz großer Ähnlichkeiten der Fpp. und der IR-Spektren.



Die Struktur von IV als $C_{44}H_{36}$ ist durch Massenspektrum und C, H-Analyse sowie dadurch gesichert, daß beim Erhitzen auf $180^{\circ}C$ im Vakuum das *o*-Styrylstilben quantitativ zurückgewonnen werden kann. Die thermische Spaltung in zwei Olefinmoleküle ist für Cyclobutanderivate charakteristisch. IV schmilzt uneinheitlich von $60 - 72^{\circ}C$ und dürfte demnach ein Gemisch verschiedener stereoisomerer Formen sein. Im NMR-Spektrum treten außer Phenylprotonen bei $3,08 \tau$ drei nahe beieinander liegende Peaks auf ($\tau = 8,65, 8,83$ und $9,11$), die gesättigten Protonen zukommen und ein weiterer Peak bei $5,45 \tau$, der sterisch stark gehinderten Protonen zugeordnet werden kann.

Im Gegensatz zu IV ist III ungesättigt, reagiert aber nicht mit 1,3-Diphenyl-*iso*-benzofuran oder mit N-Phenylmaleinimid, ist also weder ein Dienophil noch ein Dien. Es reagiert mit Na unter Verfärbung nach gelb-orange und bildet unter Aufnahme von je einem Mol Trinitrobenzol oder Pikrinsäure die entsprechenden Addukte. III besitzt nach Ausweis seines NMR-Spektrums nur Protonen im aromatischen Bereich, unabhängig von der Temperatur (-60° bis $+60^{\circ}C$). III läßt sich nur mit stärksten Säuren wie $HClO_4$ oder CF_3COOH protonisieren. Das UV-Spektrum von III (Abbild. 1, Kurve A) zeigt große Ähn-

lichkeit mit dem des 1.2.3-Triphenylazulens (Abbild.2, Kurve A), das G. Büchi durch Belichtung von Tolan erhielt [1].

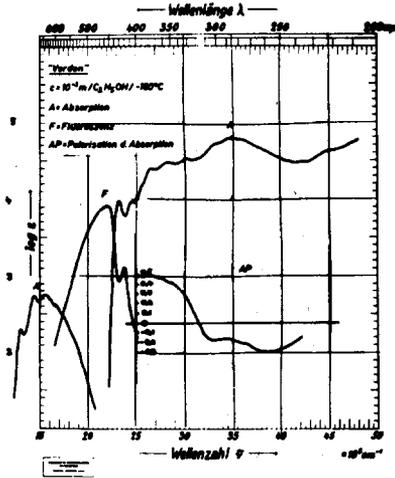


Abbildung 1

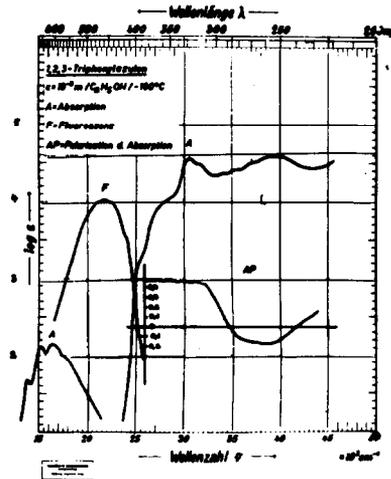
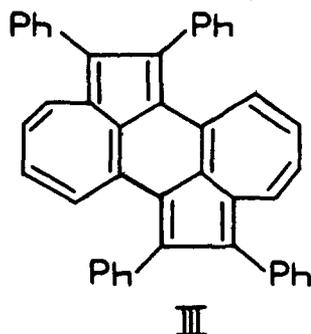


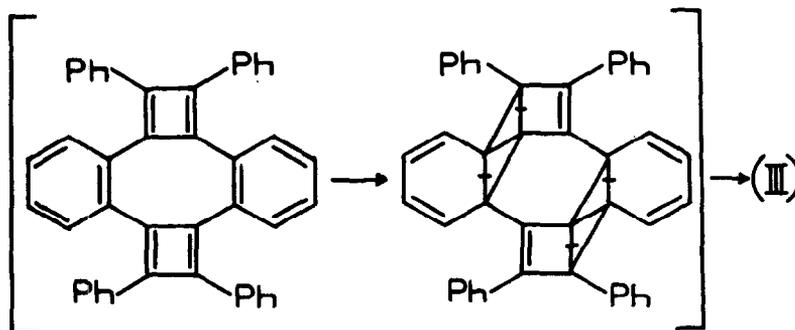
Abbildung 2

Eine Azulenstruktur von III ist ferner dadurch gestützt, daß die Fluoreszenz aus dem zweiten Elektronenanregungszustand emittiert wird, eine Lumineszenzeigenschaft, die bisher nur an Azulenen nachgewiesen werden konnte und für sie als charakteristisch angesehen wird [2], (Abbild.1 und 2, Kurven F). Außerdem stimmen die Polarisationsgradspektren von III und 1.2.3-Triphenylazulen weitgehend überein (Abbild.1 und 2, Kurven AP).

Damit kann man für III folgende Struktur aufstellen:

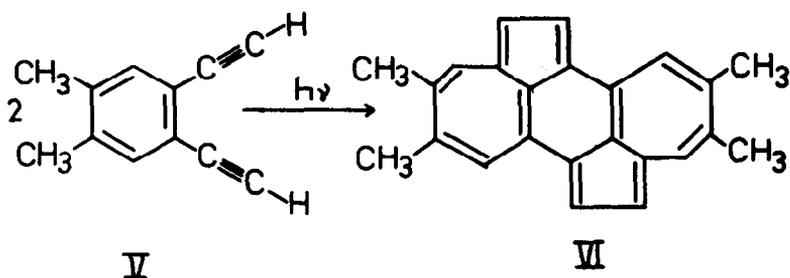


Sie steht sowohl mit dem spektroskopischen als auch mit dem chemischen Verhalten von III in Einklang. Die Bildung von III kann man mit dem gleichen Reaktionsmechanismus erklären, wie ihn G. Büchi [1] für die photochemische Reaktion von Tolan zum 1,2,3-Triphenylazulen postulierte. Dabei hat man in unserem Fall ein intermediär auftretendes Bis-cyclobutadien-derivat anzunehmen, welches sich mit jeweils einer Doppelbindung an eine Doppelbindung der Phenylkerne zu einem Bis-(bicyclobutan[0.1.1])-derivat addiert. Unter Ringaufspaltung erfolgt dann Stabilisierung zu III.



Um sicherzustellen, daß sich das wahrscheinlich intermediär bildende Cyclobutadienderivat nicht an die außenstehenden Phenylringe addiert, wurde unter gleichen Bedingungen 1,2-Diäthynyl-4,5-dimethylbenzol V [3] belichtet.

Auch hierbei entsteht eine dimere, blaue, aber nicht sehr beständige Verbindung, der nach dem Massenspektrum die Formel $C_{24}H_{20}$ zuzuordnen ist.



UV-spektroskopisch verhält sich die Verbindung VI sowie ihre protonisierte Form analog III. Wir folgern daraus, daß in Analogie zu III ein Bisazulenderivat vorliegt.

Die noch unbekannt System III und V enthalten formal ein Cyclo-polyolefin (s-Indacen) [4], entsprechen in ihrem UV-spektroskopischen Verhalten jedoch mehr den quasiaromatischen Azulenen [5]. Das wird auch dadurch verständlich, daß man sowohl für III wie für V 5 mesomere Grenzformeln aufstellen kann, von denen jeweils 4 eine Azulenstruktur aufweisen und nur eine s-Indacencharakter besitzt.

Demnach kann die Querkonjugation zwischen den beiden Azulenbausteinen im elektronischen Grundzustand praktisch kaum eine Rolle spielen. Sie dürfte sich erst bei höheren Elektronenanregungsenergien bemerkbar machen.

III kann als 2,3;2',3'-Tetraphenyl-biazulenyl-(1,8';1',8) und V als 5,6;5',6'-Tetramethylbiazulenyl-(1,8';1',8) bezeichnet werden. III haben wir "Verden" genannt [6].

Über weitere Versuche berichten wir in Kürze.

Wir danken Herrn Professor Dr. F. Dörr (Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München) für die freundliche Bereitstellung seiner Apparaturen zur Aufnahme der Fluoreszenz- und Polarisationsgradspektren sowie Herrn Professor Dr. W. Ried (Chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main) für die Überlassung des 1.2-Diäthynyl-4.5-dimethylbenzols. Zu ganz besonderem Dank sind wir der Direktion der Firma Hofmann LaRoche, Basel, und Herrn Dr. Vetter, ebenda, für die Aufnahme einiger Massenspektren verpflichtet.

[†]) Vorgetragen von Eugen Müller vor dem Ortsverband der Gesellschaft Deutscher Chemiker Frankfurt/Main am 9.12.1965 und vor der Chemischen Gesellschaft in Heidelberg am 14.12.1965.

- [1] G. Büchi, C. W. Perry und E. W. Robb, J. org. Chemistry 27, 4106 (1962).
- [2] M. Beer und H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics 23, 1390 (1955).
- [3] W. Ried, Die Naturwissenschaften 46, 142 (1959).
- [4] K. Hafner et al., Angew. Chem. 75, 35 (1963).
- [5] vgl. R. Zahradnik, Angew. Chem. 77, 1097 (1965).
- [6] Angew. Chem. 78, Nachrichten aus Chemie und Technik, 49.