

ELEKTROLYSE VON TRI-TERT.-BUTYL-CYCLOBUTEN-DICARBONSAURE [1]

Günther Maier und Friedrich Boßlet

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

(Received in Germany 25 September 1972; received in UK for publication 26 September 1972)

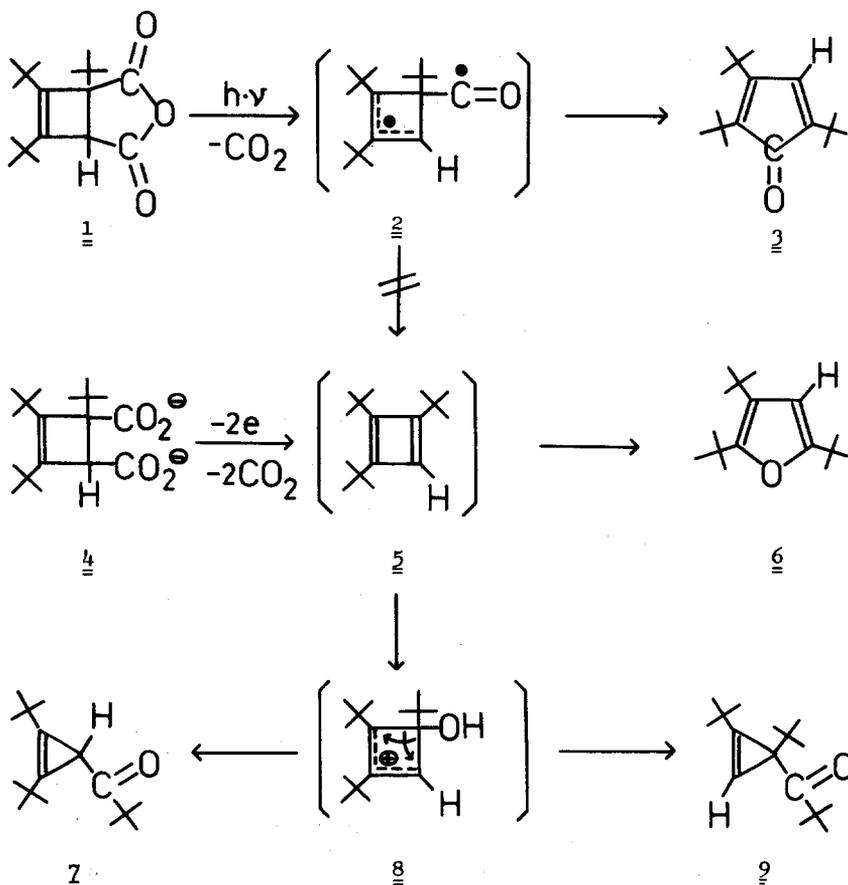
Nachdem durch unsere früheren Untersuchungen [2] sichergestellt ist, daß alkylsubstituierte Cyclobutadiene existenzfähig und - in einem organischen Glas eingefroren - direkt spektroskopisch nachweisbar sind, liegt es nahe, zu versuchen, das äußerst reaktive Cyclobutadien-Ringsystem durch sterisch anspruchsvolle Reste zu stabilisieren und auf diese Weise die Voraussetzung dafür zu schaffen, Cyclobutadiene in einem bequem zugänglichen Temperaturbereich untersuchen zu können. Hierfür eignet sich vor allem die Substitution mit Tert.-butyl-Gruppen [3].

Die Tieftemperatur-Belichtung des Tri-tert.-butyl-cyclobutendicarbon-säureanhydrids 1 liefert leider kein Tri-tert.-butyl-cyclobutadien 5, sondern nur das 2.3.5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 3 [4]. Die Erklärung für diesen enttäuschenden Reaktionsverlauf ist wohl darin zu sehen, daß das als Primärprodukt anzunehmende Diradikal 2 keine Tendenz zur CO-Abspaltung zeigt, weil im dabei resultierenden Cyclobutadien 5 drei sperrige Tert.-butyl-Substituenten in eine Ebene gezwungen würden. Das Diradikal 2 weicht dieser Schranke durch Rekombination in der substituierten Nachbarstellung aus.

Es stellt sich also die Aufgabe, einen anderen Weg zu suchen, bei welchem die Anhydridgruppe in 1 vollständig abgespalten wird. Als eine Möglichkeit bietet sich die anodische Oxydation des Dianions 4 der zugehörigen Dicarbonsäure an. Durch zwei eben erschienene Veröffentlichungen von Ciabattoni [5] und Krebs [6] sehen wir uns veranlaßt, die von uns bei der Elektrolyse von 4 gefundenen Ergebnisse mitzuteilen.

Unter den üblichen Bedingungen der Kolbe-Elektrolyse (Platinelektroden, H₂O/Pyridin/Triäthylamin, Raumtemperatur, 100 V/1 A, 7 Stdn.) lassen sich

als einzige definierte Produkte die beiden Cyclopropenylketone 7 [7] (4,4 %) und 9 (2,6 %; IR (CCl₄): C=O-Bande bei 1680 cm⁻¹; NMR (CCl₄): $\tau = 3.63$ (1,s), 8.80 (18,s, in Benzol Aufspaltung in zwei gleich große Signale), 8.87 (9,s); MS: Molekülspitze bei m/e = 236) isolieren.



Veränderungen in der Durchführung der Elektrolyse zeitigen völlig andere Ergebnisse. Arbeitet man unter sehr milden Bedingungen (Platinanode, Ag/AgCl/KCl_{ges.aq.}-Kathode, H₂O/Acetonitril/Diäthylamin, Raumtemperatur, 2 V/8 mA, 67 Stdn., Tetrapropylammoniumperchlorat als Leitsalz), dann erhält man ausschließlich 2.3.5-Tri-tert.-butyl-furan 6 (11 %) [8].

Die Tatsache, daß je nach der Versuchsanordnung drei verschiedene Produkte 6, 7 oder 9 gefunden werden, erscheint auf den ersten Blick verwirrend. Bei näherer Betrachtung sind die Ergebnisse jedoch durchaus miteinander vereinbar. Die polarographische Verfolgung der anodischen Oxydation von 4 [9] zeigt, daß die Decarboxylierung des Dianions offenbar in zwei schnell aufeinanderfolgenden Einelektronenschritten abläuft, wobei die Redoxpotentiale der Einzelschritte so dicht zusammenliegen, daß die beiden Stufen nicht mehr sauber getrennt sind. Das Halbstufenpotential für den Gesamtübergang der zwei Elektronen beträgt $E_{1/2} = + 251 \text{ mV}$ (gegen eine gesättigte Kalomelektrode).

Daß bei der präparativen Elektrolyse unter ähnlich milden Bedingungen nur das Furan 6 entsteht, läßt vermuten, daß hierbei tatsächlich das Cyclobutadien 5 als Zwischenprodukt auftritt und dieses anschließend durch Sauerstoff zum Furan 6 oxydiert wird. Die Bildung von Furanen bei Reaktionen, in welchen tert.-butyl-substituierte Cyclobutadiene als Zwischenprodukte postuliert werden, ist mehrfach dokumentiert [3a, 3b, 3d, 3e, insbesondere auch 6]. Es scheint, als ob bei solchen Cyclobutadienen, die aus sterischen Gründen keine Dimerisierung nach Art einer [4 + 2]-Cycloaddition eingehen können, die Oxydation zu Furanen die beherrschende Stabilisierungsreaktion darstellt.

Daß unter drastischeren Elektrolysebedingungen anstatt des Furans 6 die Cyclopropenylketone 7 und 9 gefunden werden, mag darin begründet sein, daß jetzt das Cyclobutadien sehr rasch - entweder über das Radikalkation oder das Dikation des Cyclobutadiens - zu dem kationischen Zwischenprodukt 8 weiteroxydiert wird. Letzteres lagert sich dann, mitbedingt durch die sterische Spannung der Tert.-butyl-Gruppen, unter Ringverengung in die Cyclopropenylketone 7 und 9 um.

Vorliegende Befunde sprechen dafür, daß die anodische Oxydation von Cyclobutendicarbonsäuren im Prinzip als Methode zur Erzeugung von Cyclobutadienen dienen kann, die Empfindlichkeit dieser Spezies gegenüber Sauerstoff jedoch ein gravierendes Hindernis für die Isolierung von Cyclobutadienen unter den hier angewandten Bedingungen darstellt.

LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 12. Mitteilung. - 11. Mitteilung: Zitat [4]; diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] a) G. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, *Angew.Chem.* 82, 551 (1970);
b) G. Maier und M. Schneider, *Angew.Chem.* 83, 885 (1971).
- [3] a) M. Avram, D. Constantinescu, I.G. Dinulescu und C.D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters* 1969, 5215;
b) M. Avram, I.G. Dinulescu, Gh.D. Mateescu, E. Avram und C.D. Nenitzescu, *Revue roum.Chim.* 14, 1181 (1969);
c) M. Avram, D. Constantinescu, I.G. Dinulescu, O. Constantinescu-Simon, Gh.D. Mateescu und C.D. Nenitzescu, *Revue roum.Chim.* 15, 1097 (1970);
d) M. Avram, E. Avram, I.G. Dinulescu, N. Stefan, F. Chiraleu, M. Elian und C.D. Nenitzescu, *Chem.Ber.* 105, 2375 (1972);
e) T. Hosokawa und I. Moritani, *Tetrahedron Letters* 1969, 3021, 4836;
f) E. Müller, H. Fettel und M. Sauerbier, *Synthesis* 1970, 82.
- [4] G. Maier und F. Boßlet, *Tetrahedron Letters* 1972, 1025.
- [5] J. Ciabattini und A.E. Feiring, *J.Amer.chem.Soc.* 94, 5113 (1972).
- [6] H. Kimling und A. Krebs, *Angew.Chem.*, im Druck; zit.in *Nachr.Chem. Techn.* 20, 329 (1972); wir danken Herrn Dr. Krebs für die vorzeitige Überlassung des eingesandten Manuskriptes.
- [7] E.E. van Tamelen und Th.H. Whitesides, *J.Amer.chem.Soc.* 93, 6129 (1971).
- [8] H. Wynberg und U.E. Wiersum, *Chem.Comm.* 1965, 1.
- [9] Herrn Dr. F.W. Steuber, Marburg, sind wir für die Aufnahme des Polarogramms zu Dank verpflichtet.