

VALENZISOMERISIERUNGEN AM TETRAMETHYL-CYCLOBUTEN

5. Mitteilung ¹

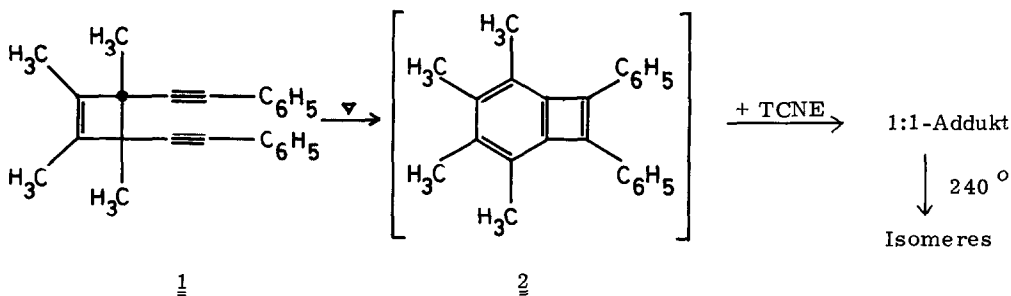
Andreas Huth, Henner Straub und Eugen Müller

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen

(Received in Germany 30 April 1973; received in UK for publication 18 June 1973)

Trans-1, 2, 3, 4-Tetramethyl-3, 4-bis-(phenyläthynyl)-cyclobuten 1 geht beim Erhitzen in einer Folge von Valenzisomerisierungen in das Benzocyclobutadien-Derivat 2 über, das sich seinerseits entweder dimerisiert oder an die verschiedenartigsten Abfangreagenzien addiert; Dienophile wie z. B. Acetylene oder Maleinsäureanhydrid lagern sich hierbei angular an 2 an und liefern unsymmetrische Naphthalin- bzw. Dihydronaphthalin-Derivate ¹.

Erhitzt man dagegen 1 in benzolischer Lösung unter Stickstoff mit Tetracyanäthylen (TCNE), so isoliert man zunächst ein 1:1-Addukt, das sich beim Schmelzen (F = 242-265 °C) jedoch in eine isomere Verbindung umwandelt, die in reiner Form bei 273-275 ° schmilzt.



Die IR-, UV- ² und massenspektroskopischen ³ Daten des Adduktes und des Isomerisierungsproduktes sind sich jeweils sehr ähnlich, die ¹H-NMR-Spektren unterscheiden sich indessen charakteristisch [Addukt: 2, 88 (m, 5); 7, 60 (s, 3); 7, 75 (s, 3); Isomeres: 2, 25-2, 70 (m, 5); 7, 59 (s, 3); 7, 68 (s, 3)] ⁴. Beide Spektren weisen jeweils nur zwei Singulets für die vier Methylgruppen auf, was nur mit Verbindungen mit einem zweizähligen Symmetrieelement erklärt werden kann.

Zwischen den naheliegenden Strukturen 3, 4 und 5 sollte man eindeutig durch ein PFT-¹³C-NMR-Spektrum ⁵ der beiden Verbindungen unterscheiden können. In Tabelle 1 sind die Signale des Isomeren aufgeführt ⁶. Zum Vergleich ist auch das Spektrum von 1, 1-Diphenyl-2, 2-dicyan-

äthylen 6 ⁷ mit aufgenommen, da in diesem Molekül die charakteristischen Strukturelemente von 5 vorliegen.

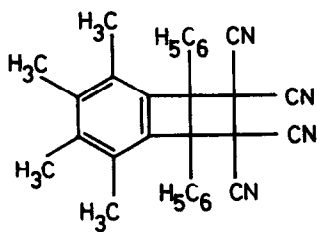
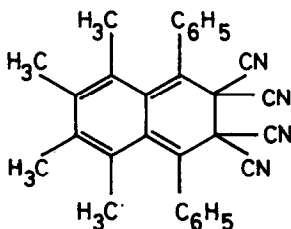
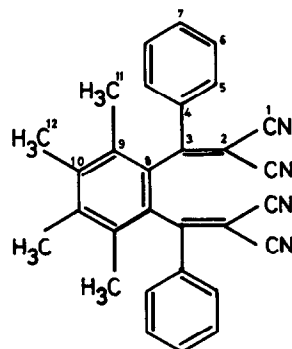
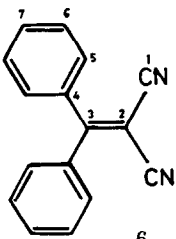
345

Tabelle 1:

PFT-¹³C-NMR-Spektren des Isomerisierungsprodukts 5 und der Vergleichssubstanz 6

Verbindung	δ [ppm] ⁸	Zuordnung
Isomeres <u>5</u>	17, 0; 17, 4	11, 12
	85, 6	2
	112, 4	1
	129, 4; 129, 6; 131, 6; 133, 0; 133, 7; 133, 9; 139, 2	4 - 10
	171, 9	3
 <u>6</u>	81, 5	2
	113, 7	1
	128, 6; 130, 2; 132, 5; 135, 8	4 - 7
	174, 8	3

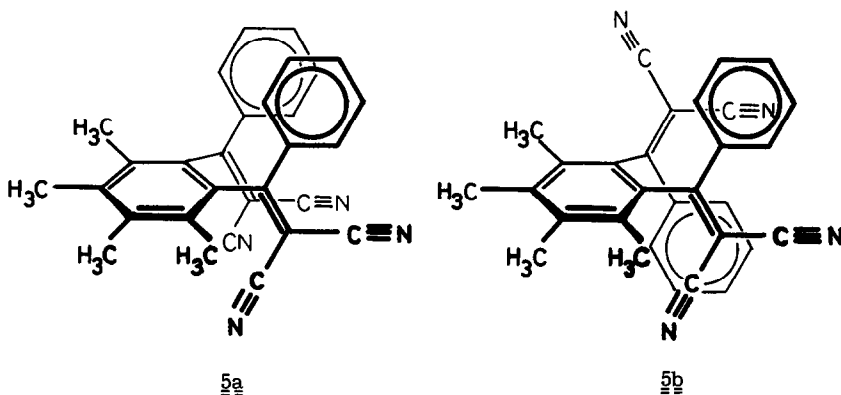
Die Signale bei 112, 4 ppm in 5 und 113, 7 ppm in 6 kann man den C-Atomen der Cyangruppen (C¹ der willkürlichen Nummerierung in Formel 5 und 6) zuordnen. Diese Signale zeichnen sich auch in anderen Nitrilen wie z. B. dem Fumarodinitril (113, 8 ppm) durch eine große Lagekonstanz aus.

Die Tieffeldsignale bei 171,9 und 174,8 in 5 bzw. 6 treten in der Region für $>C=O$ -Gruppen auf, während die Signale bei 85,6 bzw. 81,5 bei relativ hohem Feld erscheinen. Der Schwerpunkt dieser Signalpaare liegt in einem Bereich, in dem normalerweise $C=C$ -Doppelbindungen erscheinen. Diese Signale müssen also von den Atomen C^3 bzw. C^2 herrühren. Das C^3 -Atom wird durch die Dicyan-methylen-Gruppe ähnlich wie durch ein Carbonylsauerstoffatom stark entschirmt (Tieffeldsignal), das C^2 -Atom dagegen stark abgeschirmt (Hochfeldsignal). Der allgemeinen Sauerstoff-Dicyankohlenstoff-Analogie⁹ entsprechend sind die Strukturelemente $>C=O$ und $>C=C(CN)_2$ auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch vergleichbar.

Die Übereinstimmung der beiden Spektren 5 und 6 ist evident; dem Isomerisierungsprodukt kann man daher die Struktur 5 zuordnen.

Da sich andererseits sowohl das PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum⁶ als auch die anderen spektroskopischen Daten des Adduktes denen seines Isomeren sehr ähnlich sind, schreiben wir auch ihm die Struktur eines 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-bis(1-phenyl-2,2-dicyan-vinyl)-benzols 5 zu.

Wie eine Modellbetrachtung zeigt, behindern sich die beiden Phenyl-dicyan-vinyl-Gruppen in 5 so stark, daß die freie Drehbarkeit dieser Gruppen um die C^3-C^8 -Bindung (Nummerierung der Formel 5) weitgehend eingeschränkt ist. Dies führt aber zu zwei isomeren Verbindungen 5a und 5b, die sich in der Stellung der beiden Phenyl- bzw. der beiden Dicyan-methylen-Gruppen zueinander unterscheiden. Eine Zuordnung von 5a und 5b für das Addukt bzw. dessen thermischem Isomerisierungsprodukt kann mit den spektroskopischen Daten allein nicht getroffen werden, wenngleich man das bei etwas höherem Feld erscheinende scharfe Multipllett der aromatischen Protonen des Adduktes bei $\tau = 2,88$ mit einer Struktur 5a, bei der sich die beiden Phenylringe relativ nahe kommen, deuten könnte.



Wie bei allen thermischen Umsetzungen von 1¹ tritt auch bei der Reaktion mit Tetracyanäthylen anfangs die charakteristische rote Färbung der Lösung auf. Man kann daher annehmen, daß auch hier zunächst die vom zugesetzten Dienophil unabhängigen Valenzisomerisierungen von 1

zu 2 ablaufen. Im Gegensatz zum Maleinsäureanhydrid addiert sich Tetracyanäthylen an diese Zwischenstufe 2 nicht angular, sondern linear. Über die offenbar nicht stabile Verbindung 3 oder 4 erhält man direkt das Addukt 5 (a bzw. b).

Die Umsetzung von 1 mit Tetracyanäthylen ist ähnlich der von 1 mit Sauerstoff, bei der u. a. das symmetrische 3, 4, 5, 6-Tetramethyl-1, 2-dibenzoyl-benzol 1 entsteht. Auch hierin manifestiert sich das analoge Verhalten von Sauerstoff und der Dicyan-methylen-Gruppe.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg und der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

Literatur und Anmerkungen

- 1) 4. Mitteilung: A. Huth, H. Straub und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 1973, im Druck.
s. a. E. Müller und A. Huth, Tetrahedron Letters 1972, 1031, 1035, 4359.
- 2) Addukt (CH₃OH): 302 (4, 46), 227^S (4, 70); Isomeres (CH₃OH): 299 (4, 40), 227^S (4, 30) nm (log ε); bei der breiten, längstwelligigen Bande des Isomeren ist bei ca. 320 nm (4, 02) noch eine Schulter S zu erkennen, während die Bande des Adduktes praktisch strukturlos abnimmt.
- 3) Für die Verbindungen liegen ausreichende Elementaranalysen (C, H, N) vor.
- 4) τ-Werte in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard.
- 5) Für die Aufnahme der PFT-¹³C-NMR-Spektren sowie für die Hilfe bei der Interpretation danken wir Herrn Dipl.-Chem. Heinz Kolshorn.
- 6) Die PFT-¹³C-NMR-Spektren des Adduktes sind nicht völlig reproduzierbar, was evtl. darauf zurückzuführen ist, daß sich ein kleiner Teil der Substanz bei der Messung verändert; sie werden deshalb hier nicht beschrieben.
- 7) E. Campaigne, G. F. Bulbenko, W. E. Kreighbaum und D. R. Maulding, J. org. Chem. 27, 4428 (1962), dort auch UV-Absorptionen von 6 (95 % Äthanol): 320 (1, 9); 227 (1, 44 nm (log ε))
- 8) Die Signale sind auf TMS bezogen.
- 9) K. Wallenfels, Chimia 20, 303 (1966).