

THERMISCHE ISOMERISIERUNGEN, VIII ¹⁾

DIE PYROLYSE VON TRANS-1-ÄTHINYL-2-VINYLCYCLOBUTAN

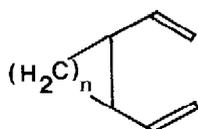
Ludwig Eisenhuth und Henning Hopf * ²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,

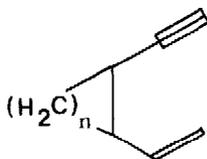
R. Willstätter-Allee 2, D 7500 Karlsruhe 1, BRD

(Received in Germany 19 February 1976; received in UK for publication 7 March 1976)

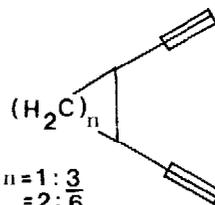
Mit der Pyrolyse von 1,2-Divinylcyclopropan (1), 1,2-Divinylcyclobutan (4) und ihren Derivaten haben sich seit den klassischen Arbeiten Vogels ³⁾ zahlreiche Arbeitsgruppen beschäftigt ^{4,5)}. In den letzten Jahren ist es gelungen, die 1 und 4 entsprechenden Diene 3 ⁶⁾ und 6 ^{1,7)} herzustellen, und sie in z.T. neuartige C₇H₆- und C₈H₈-Kohlenwasserstoffe umzulagern. Es stellte sich die Frage nach dem Pyrolyseverhalten der formal zwischen den Verbindungsparen 1/3 bzw. 4/6 stehenden Enine 2 und 5. Nachdem Dolbier und Mitarbeiter im vergangenen Jahr über die thermische Isomerisierung von 2 berichtet haben ⁸⁾, soll in dieser Mitteilung die Synthese und Umlagerung von trans-1-Äthynyl-2-vinylcyclobutan (trans-5) vorgestellt werden:



n=1: 1
=2: 4

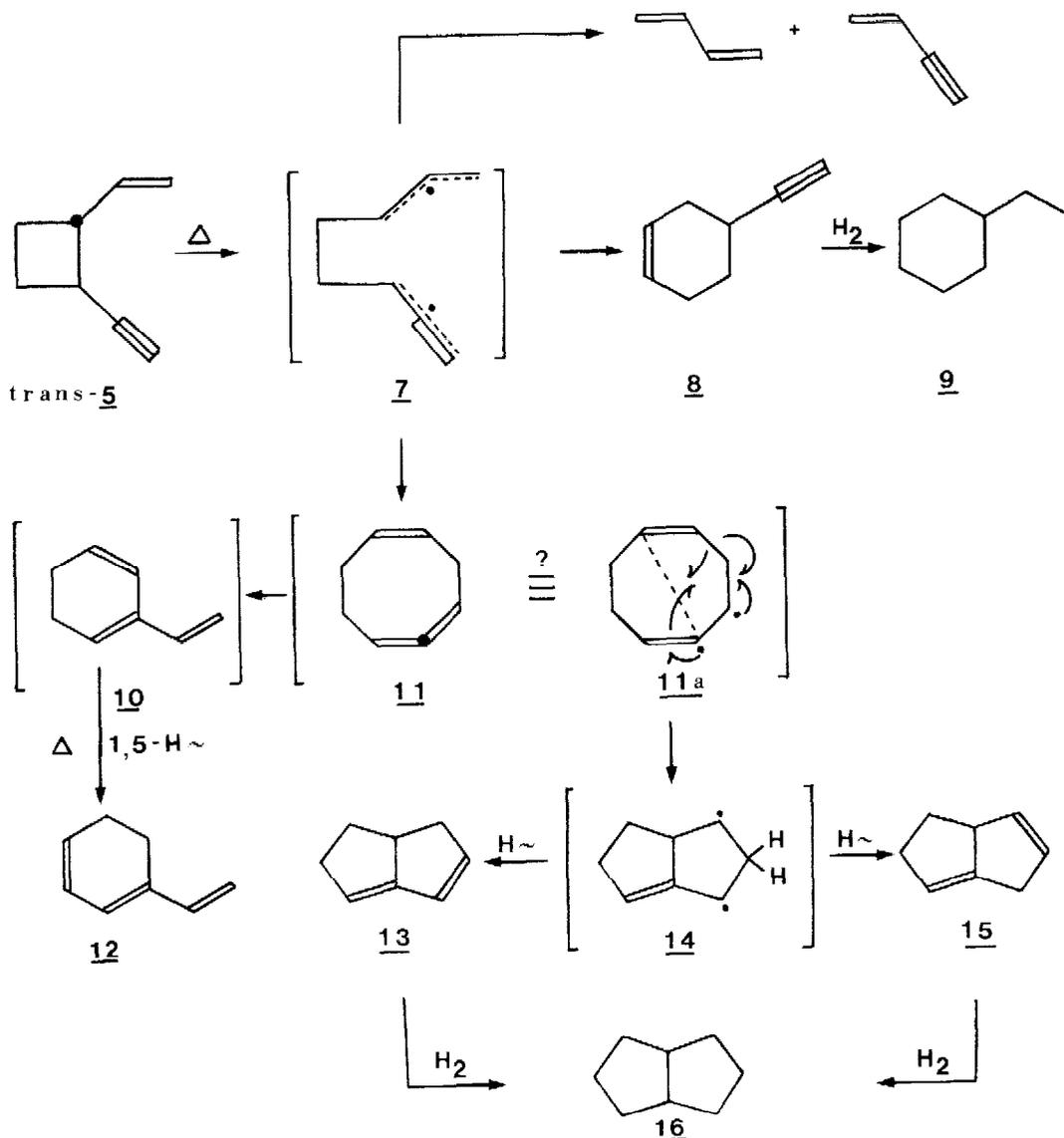


n=1: 2
=2: 5



n=1: 3
=2: 6

Trans- (Ausbeute 30%) und cis-5 (2,5%) wurden durch sensibilisierte Photocodimerisierung (450 W-Hanovia-Lampe, Michlers Keton, 50h) einer Mischung aus Vinylacetylen und Butadien (Verhältnis 1 : 2) hergestellt ⁹⁾ und gaschromatographisch gereinigt (6m 20%-Carbowax, 60°). Die Strukturzuordnung erfolgt aufgrund der spektroskopischen Daten (trans-5 ¹⁰⁾: Molgewicht 106 (C₈H₁₀, massenspektrometrisch), NMR (δ, CCl₄): 6,15-5,55 (m, 1H, -CH=), 5,15-4,80



(m, 2H, =CH₂), 3,15-2,40 (m, 2H, -CH-), 2,30-1,64 (m, 4H, -CH₂-) und 2,00 (d, J=2,0Hz, 1H, -C≡C-H), IR (CCl₄): 3312 und 2105 (-C≡CH), 3080, 1635, 988 und 912 cm⁻¹ (-CH=CH₂); cis-5: Molgewicht: 106, NMR: 6,20-5,50 (m, 1H), 5,10-4,65 (m, 2H), 3,25-2,80 (m, 2H), 2,40-1,70 (m, 4H) und 2,12 (d, J=2,5Hz, 1H), IR: 3314, 2110 bzw. 3080, 1648, 982 und 912 cm⁻¹) sowie der vollständigen katalytischen Hydrierung (Pt) zu trans- und cis-1,2-Diäthylcyclobutan, die im Gaschromatogramm und Massenspektrum deckungsgleich mit den authentischen, aus trans- und

cis-4 erhaltenen Kohlenwasserstoffen waren.

Pyrolysen mit trans-5 wurden im Strömungsrohr (N_2) bei neun Temperaturen zwischen 245 und 620°C und einer mittleren Verweilzeit von 28s durchgeführt. Das Pyrolysat, dessen Zusammensetzung gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmt wurde, bestand bei 460°C aus sechs Hauptkomponenten: den C_4 -Bruchstücken Vinylacetylen und Butadien (vereinigter Anteil bei 460°C: 36%), Bicyclo[3.3.0]octa-1,6-dien (15, 12%), Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (13, 18,5%), 4-Äthynylcyclohexen (8, 29%) und 1-Vinyl-1,3-cyclohexadien (12, 3,5%). Zu den in Spuren anfallenden weiteren Kohlenwasserstoffen zählt Styrol (460°C: 1%), das bei 620°C mit 72% zum Hauptprodukt wird. Die Strukturen von 8, 13 und 15 ergeben sich aus folgenden spektroskopischen Daten: 8¹⁰⁾: Molgewicht: 106 (C_8H_{10}), NMR (δ , $CDCl_3$): 5,67 (AB-q, $J=12$, OHZ, 2H, $-HC=CH-$), 2,85-2,45 (m, 1H, $-CH-$), 2,06 (d, $J=2,5$ Hz, 1H, $-C\equiv C-H$) und 2,35-1,60 (m, 6H, Methylenprotonen), IR (CCl_4): 3308 und 2118 ($-C\equiv C-H$), 3022, 1648 und 715 cm^{-1} ($-HC=CH-$); 13¹⁰⁾: Molgewicht: 106, NMR: 6,23 (pseudo-s, 2H, H_7, H_8), 5,30 (m, 1H, H_2), 3,28-2,80 (m, 1H, H_5), 2,80-2,30 (m, 4H, $2H_3, 2H_6$) und 2,30-1,95 (m, 2H, $2H_4$), IR: 3100, 3050, 1638, und 1600 cm^{-1} , UV (Äthanol): $\lambda_{max}=245nm$ ($\epsilon=10840$); 15: Molgewicht: 106, NMR: 5,90 (m, 2H, H_6, H_7), 5,48 (m, 1H, H_2), 3,75-3,37 (m, 1H, H_5), 2,80 (m, 2H, $2H_8$) und 2,62-1,80 (m, 4H, $2H_3, 2H_4$), IR: 3050, 1660, 1600 und 1580 cm^{-1} , UV: nur Endabsorption. Zum chemischen Strukturbeweis wurden 8, 13 und 15 über Platin zu Äthylcyclohexan (9) bzw. Bicyclo[3.3.0] octan (16) hydriert (Schema) und die gesättigten Kohlenwasserstoffe wiederum durch Vergleich (GC und MS) mit den authentischen Substanzen identifiziert. Schwingungs- und Kernresonanzspektrum des sechsten Produkts stimmten mit den Spektren des schon früher von Roth und Mitarbeitern beschriebenen 1-Vinyl-1,3-cyclohexadien (12) überein¹¹⁾.

Erste Überlegungen zum Umlagerungsmechanismus fast das Schema zusammen. Während für die Bildung von 8 in Analogie zur 1,2-Divinylcyclobutan \longrightarrow 4-Vinylcyclohexen-Umlagerung^{3,5,12)} das Diradikal 7 als Zwischenverbindung angenommen werden kann, erfordert die Isomerisierung zu 12, 13 und 15 andere Vorstufen. Unter diesen erscheint das cyclische Allen 11 besonders attraktiv. Nach neueren INDO-MO-Berechnungen von Dillon und Underwood¹³⁾ bevorzugen

gespannte Cycloallene dipolare bzw. diradikalische Strukturen, in denen sich ein Allylsystem durch Entkopplung einer Doppelbindung ausbildet. Wie das Schema zeigt, könnte sich eine derartige Spezies (11a) durch Reorganisation ihrer Elektronen entweder in eine Vorstufe (10) für das Vinylcyclohexadien (Elektronenverschiebung in Pfeilrichtung) oder durch 1,5-C-C-Verknüpfung (gepunktete Linie) in das Diradikal 14 umwandeln. Für die abschließenden Wasserstoffverschiebungen $10 \rightarrow 12$ bzw. $14 \rightarrow 13/15$ sind Literaturanalogien bekannt (11, 14, 15).

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der chemischen Industrie unterstützt. L. E. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Literatur:

- 1) Teil VII, L. Eisenhuth und H. Hopf, Chem. Ber. 108, 2635 (1975).
- 2) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Univ. Würzburg, Am Hubland, D 8700 Würzburg, BRD.
- 3) U.a. E. Vogel, Liebigs Ann. Chem., 615, 1 (1958); E. Vogel, Angew. Chem., 72, 4 (1960); E. Vogel, K.H. Ott und K. Gajek, Liebigs Ann. Chem., 644, 172 (1961); E. Vogel und R. Erb, Angew. Chem., 74, 76, 829 (1962).
- 4) Zur Synthese des lange gesuchten cis-Isomeren von 1 vgl. J.M. Brown, B.T. Golding und J.J. Stofko, jun., J.C.S. Chem. Commun., 1973, 319, sowie M. P. Schneider und J. Rebell, ebenda, 1975, 283.
- 5) J. A. Berson und P. B. Dervan, J. Amer. Chem. Soc., 95, 267, 269 (1973) und dort zitierte Literatur.
- 6) R. G. Bergman und T. J. Henry, ebenda, 94, 5103 (1972).
- 7) L. Eisenhuth und H. Hopf, ebenda, 96, 5667 (1974).
- 8) W. R. Dolbier, Jr., O.T. Garza, und B.H. Al-Sader, ebenda, 97, 5038 (1975).
- 9) Außerdem entstehen in dieser Reaktion die Photodimeren von Butadien (u.a. cis- und trans-4) und Vinylacetylen (cis- und trans-6).
- 10) Die neuen Kohlenwasserstoffe ergaben korrekte C,H-Analysen.
- 11) Wir danken Prof. Dr. W.R. Roth (Bochum) für die Überlassung des NMR-Spektrums von 12; das IR-Spektrum dieser Substanz ist reproduziert bei W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem., 685, 56 (1965).
- 12) G. S. Hammond und C.D. DeBoer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 899 (1964).
- 13) P. W. Dillon und G. R. Underwood, ebenda, 96, 779 (1974).
- 14) H. Pines und R. H. Kozlowski, ebenda, 78, 3776 (1956).
- 15) Zur thermischen Umlagerung des in 11 als Subsystem enthaltenen 1,2,5-Hexatrien über 14 entsprechende Diradikale zu 3- bzw. 4-Methylencyclopenten siehe W. D. Huntsman, J. A. deBoer und M. H. Woosley, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5846 (1966).