

ALKINE UND KUMULENE, VIII ¹⁾

DARSTELLUNG VON 1,2- UND 1,3-BIS(VINYLIDEN)CYCLOBUTAN

von Peter Blickle und Henning Hopf *

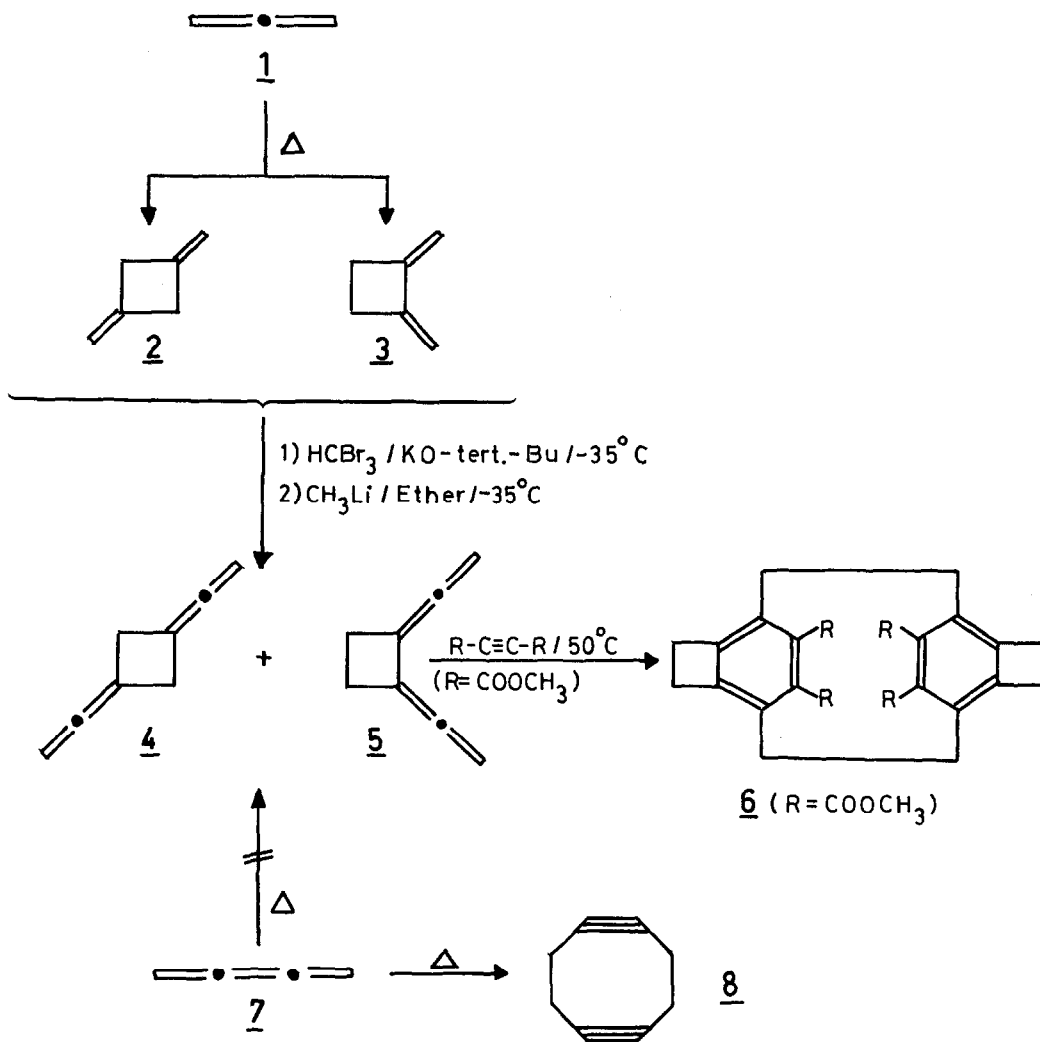
Inst. für Org.Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-87 Würzburg

(Received in Germany 17 November 1977; received in UK for publication 8 December 1977)

Die thermische Dimerisierung von Allen (1, 1,2-Propadien) zu 1,3- (2) und 1,2-Bismethylencyclobutan (3, Hauptprodukt) ist eine seit langem bekannte ²⁾ und ausgiebig untersuchte Reaktion ^{3,4)}. Das nächst höhere Homologe von 1, [3]Kumulen (7, 1,2,3-Butatrien) liefert bei Raumtemperatur hingegen nicht die 2 und 3 entsprechenden Bis(vinyliden)cyclobutane 4 und 5, sondern überraschenderweise 1,5-Cyclooctadiin (8) ⁵⁾. Da die Kohlenwasserstoffe 4 und 5 für verschiedene Untersuchungen benötigt wurden ¹⁾, haben wir sie auf konventionellem Wege aus 2 und 3 hergestellt ⁶⁾.

Dazu wurde ein Gemisch der Allen-Dimeren ³⁾ bei -35°C durch Behandlung mit Bromoform/Kalium-tert.-butylat in die entsprechenden Bis-dibromcarben-Addukte übergeführt und diese mit Methylolithium in Ether bei -35°C enthalogeniert. Laut gaschromatografischer Analyse enthielt das Produktgemisch im wesentlichen die Isomeren 4 und 5, die durch präparative Gaschromatografie gereinigt wurden (25% Carbowax 20 M, 80°C). In den spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden sich die farblosen, bei Raumtemperatur in Substanz polymerisatiosempfindlichen Flüssigkeiten erwartungsgemäß kaum (4: IR(CDCl₃): 1962 (s) und 854 cm⁻¹ (s, terminale Allenfunktion); NMR (CDCl₃/int.TMS, δ): 3.72 (quint., J= 4.5Hz, 4H, -CH₂-) und 4.81 (quint., J= 4.5Hz, 4H, =C=CH₂); 5: IR(CDCl₃): 1955(s) und 855cm⁻¹ (s); NMR(CDCl₃/int.TMS) : 2.80 (m, 4H) und 5.00 (m, 4H).

Da bereits in früheren Untersuchungen ^{7,8)} an verschiedene acyclische konjugierte Bisallene Acetylendicarbonsäurediester addiert worden waren- wobei sich in einem zweistufigen Prozeß Derivate des [2.2]Paracyclophans bilden- bot sich auch für Kohlenwasserstoff 5 diese Art von chemischem Struktur-



beweis an. In der Tat liefert die Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Benzol (50°C, 17 Stdn.) als erstes Beispiel für ein [2,2]Paracyclophan mit ankondensierten Vierringen ⁹⁾ den Benzocyclobutenophanester 6 (Ausbeute der beiden letzten Schritte: 7.5%), der vermutlich anti-konfiguriert ist ⁷⁾.

Für die angegebene Struktur des Addukts (Schmp.: 251°C, unkor.) sprechen neben korrekter Elementaranalyse und massenspektrometrisch bestimmter Molmasse (Molpeak bei $m/e = 492$, $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$) die folgenden spektroskopischen Daten. Im

Schwingungsspektrum (KBr) erscheinen neben den üblichen ^{7,8)} Banden für die Estergruppen (1715 (vs), 1255 (s,sh 1275), 1210 (s,sh 1230), 1142 (s,sh 1130)) und die Methylsubstituenten bzw. Ethanobrücken (2925 (m-s) und 1438 cm⁻¹(s) zwei scharfe Maxima mittlerer Intensität bei 798 und 736 cm⁻¹, die sich den Benzocyclobuten-Einheiten von 6 zuordnen lassen (Stammsubstanz Benzocyclobuten: 781 (vs) und 714cm⁻¹ (vs) ¹⁰⁾). Im Kernresonanzspektrum (CDCl₃/int. TMS) erscheinen die Ethanobrücken zwischen den Benzolringen als AA'BB'-Multipllett (8H) , das bei 2.88 zentriert ist,während die Vierringprotonen als scharfes Singulett (8H) bei 3.05 absorbieren (Estermethylgruppen: 3.80 (s, 12H). Das Elektronenspektrum (Ethanol) ist wie immer bei [2.2]Paracyclophanen wenig strukturiert ^{7,8)}: $\lambda_{\max} = 220$ ($\epsilon = 36500$), 274 (sh,6300), 305 (2900) und 318 nm (2500).

Da "monomere" Benzocyclobutene mehrfach als Dien-Komponenten in Diels-Alder-Reaktionen verwendet worden sind ^{11,12)},verspricht 6 ein nützliches Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen an Phan-Systemen zu werden.

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der BASF Aktiengesellschaft für die Überlassung von Acetylen-dicarbon säuredimethylester und FrI.I.Böhm für ihre Mitarbeit.

Literatur:

- 1) 7.Mitteilung: B.Wiedenmann und H.Hopf,Zeitschr. für Nat.forschung, 32b, 119 (1977). Die vorliegende Arbeit ist gleichzeitig 1.Mitteilung über Alicyclische Verbindungen.
- 2) S.V.Lebedew und B.K.Mereschkowski, Jour.Russ.Phys.-Chem.Ges.,45, 1249 (1913) ; Zentralbl.,85, 1410 (1914).
- 3) W.Th.Borden, I.L.Reich,L.A.Sharpe,R.B.Weinberg und H.J.Reich, J.Org.Chem., 40, 2438 (1975).
- 4) J.E.Baldwin und R.H.Fleming, Fortschr.Chem.Forsch. (Topics in Current Chemistry),15, 281 (1970).

- 5) E.Kloster-Jensen und J.Wirz, *Angew.Chem.*, 85, 723 (1973). *Angew.Chem. internat. Edit.*, 12, 671 (1973); dies., *Helv.Chim.Acta*, 58, 162 (1975).
- 6) L.Skattebøl, *Acta Chem.Scand.*, 17, 1683 (1963); ders., *J.Org.Chem.*, 29, 2951 (1964).
- 7) H.Hopf und F.Th.Lenich, *Chem.Ber.*, 107, 1891 (1974).
- 8) I.Böhm, H.Herrmann, K.Menke und H.Hopf, *Chem.Ber.*, im Druck.
- 9) Während der Durchführung der obigen Reaktionen gelang auch der Arbeitsgruppe von Boekelheide (University of Oregon) die Darstellung eines Benzocyclobutenophans (Privatmitteilung von Prof. V.Boekelheide)
- 10) M.P.Cava und D.R.Napier, *J.Amer.Chem.Soc.*, 80, 2255 (1958).
- 11) K.P.C.Vollhardt, *Acc.Chem.Res.*, 10, 1 (1977) und dort zitierte Literatur, insbesondere I.L.Klundt, *Chem. Rev.*, 70, 471 (1970).
- 12) W.Oppolzer, *Tetrahedron Lett.*, 1001 (1974) und frühere Arbeiten.
