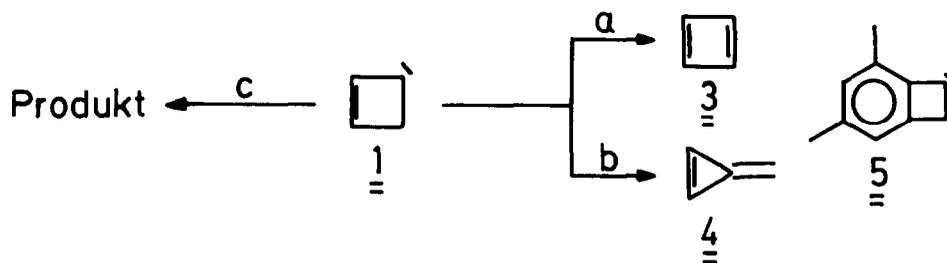


BENZOCYCLOBUTENYLIDEN
CYCLOADDITIONEN, REAKTIONEN, MULTIPLIZITÄT

H. Dürr*, H. Nickels und W. Philipp
Fachbereich 14 - Organische Chemie der
Universität des Saarlandes - D 6600 Saarbrücken

Cyclobutenyliden 1, das in die Klasse der Cycloalkencarbene ¹⁾ eingereiht werden kann, ist bis jetzt noch nicht in Hinsicht auf Reaktivität und Multiplizität untersucht worden. 1 sollte im Prinzip analog zu Cyclobutanyliden 2 unter Hydridverschiebung zu Cyclobutadien 3 oder Ringverengung zu Methylencyclopropen 4 intramolekular abreagieren ²⁾.



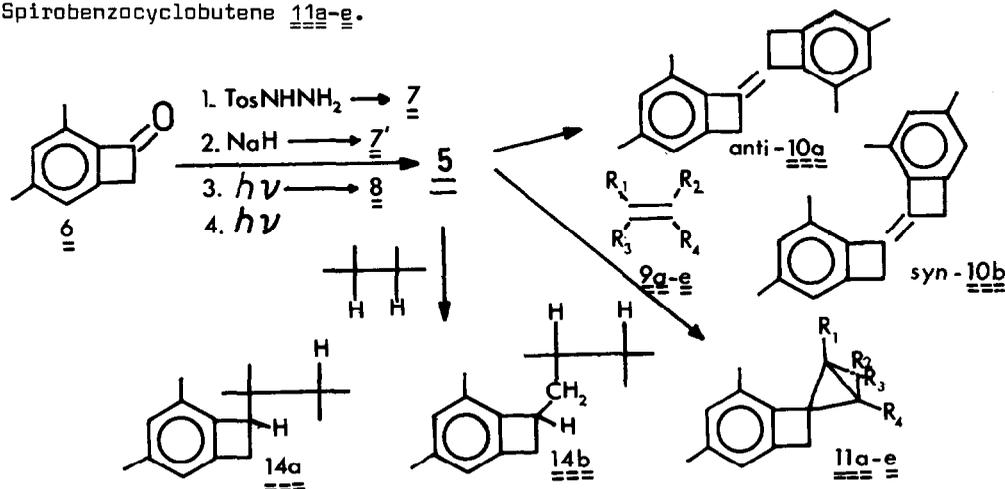
Daneben sollten auch intermolekulare Reaktionen mit ungesättigten Systemen möglich sein, was 1 bzw. 5 als potentielle Synthese für gespannte Systeme interessant macht. Aus experimentellen Gründen haben wir nicht das Grundsystem 1, sondern das Benzo-derivat von 1, d.h. 5 ausgewählt, das die analogen Reaktionen zeigen sollte.

In dieser Arbeit wird: a) über EHT- und CNDO/2-Rechnungen an 5, b) intermolekulare Reaktionen von 5 mit Olefinen und c) Reaktivitäts- und Multiplizitätsstudien von 5 in kondensierter Phase berichtet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde die Umsetzung von Benzocyclobutenyliden mit Benzol beschrieben ³⁾.

Semiempirische Rechnungen wurden zur Bestimmung der Ladungsdichte am Carben-C-Atom (C-1) von 5 durchgeführt ⁴⁾. Dabei wurde ein geringer Elektronenüberschuß an C-1 gefunden [EHT: -0.499; CNDO/2 -0.088 (Singulett) bzw. - 0.1365 (Triplett)], was einen schwach nucleophilen Charakter von 5 andeutet. Aus der EHT-Rechnung wurde eine Energiedifferenz der beiden Carbenorbitale (σ bzw. p) von $\Delta E = 0.56$ eV erhalten, was nach l.c. ⁵⁾ als Hinweis auf einen Triplett-Grundzustand von 5 angesehen werden kann. 5 wurde durch Photolyse des Anions 7' erzeugt ⁶⁾. Als Zwischenstufe (8: UV: λ_{\max} : 333 und 320 nm, IR: 2100 cm^{-1}) wurde dabei eine Spezies nachgewiesen, bei der es sich um die Diazoverbindung 8 handeln dürfte.

Die Photolyse (Hanovia, 450 W, Pyrex Filter) von 7' in Olefinen 9a-e lieferte nach Chromatographie des solvensfreien Photolysates an Kieselgel und Hochvakuumdestillation die Spirobenzocyclobutene 11a-e.



Ausbeute in %

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute in %	
					<u>10a</u> + <u>10b</u>	<u>11</u>
<u>a</u>	H	H	-(CH ₂) ₄ -		Spur	55 +)
<u>b</u>	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Spur	58 +)
<u>c</u>	H	H	H	C ₆ H ₅	-	33 +)
<u>d</u>	cis-H	H	CH ₃	i-Prop	7-8	61 +)
<u>e</u>	trans-H	CH ₃	H	i-Prop	10-11	38- 40 +)

+) Sdp. ca $70^{\circ}/10^{-3}$ Torr; alle neuen Substanzen ergaben korrekte Analysen.

Die Spiro[3.2]hexene 11 sind als gespannte Systeme interessant und auf die angegebene Weise leicht zugänglich. Die Struktur der Additionsprodukte 11 wurde spektroskopisch gesichert. Als Beispiel sind die Spektren von 11b wiedergegeben: NMR (δ in ppm), 1.08-1.35 (m, 10H); 2.32 (s, 3H); 2.18 (s, 3H); 2.90 (s, 2H); 6.82 (s, 2H) - IR (Film): 1000 (m), 1030 (m) cm^{-1} (Cyclopropangerüstschwingungen) - MS: m/e: 200(80%, M^+), 185 (100%, $\text{M}-\text{CH}_3$).

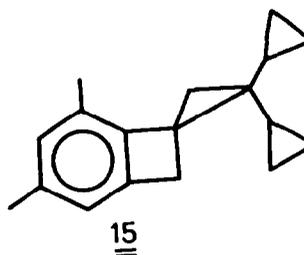
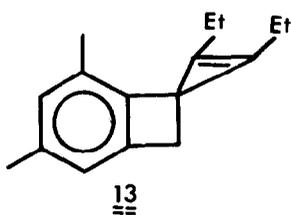
Alle Addukte 11 waren nach HPLC (Al_2O_3 , wasserfreies n-Heptan) einheitlich. Die Bildung eines Insertionsproduktes von 5 mit 9 konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Die als Nebenprodukt isolierten formalen¹⁾ Dimerisierungsprodukte anti-10a bzw. syn-10b waren im Verhältnis 7:5 (HPLC; Al_2O_3 Säule, n-Heptan und NMR) entstanden. (In l.c.⁶⁾ war nur 10a beschrieben worden). Die Dimerisierung von 5 verläuft also regiospezifisch. Die katalytische Hydrierung (Pd/C) von 10a und 10b zum Dihydro-Produkt 12 wurde eine eventuell mögliches Dimerisierungsprodukt von Dimethylbenzocyclobutadien (Weg a), S.1) ausgeschlossen.-In analoger Weise reagiert 5 auch mit Acetylenen. So ergab die [1+2]-Cycloaddition von 5 an 3-Hexin das hochgespannte Spiro[3.2]hexadien 13 (Ausbeute: 4%, IR: 1885 (Cyclopropenschwingung) cm^{-1} , NMR:(δ in ppm): 1.20 (t, 6H); 2.05 (s, 3H), 2.30 (s, 3H); 2.50(q, 4H); 3.10 (s, 2H); 6.80 (s, 2H) - MS: 212 (M^+ , 30%).

Reaktivität: Die Belichtung von 7' in 2,3-Dimethylbutan lieferte neben 45% 10a,b insgesamt 4% 14a:14b im Verhältnis 3:2 (HPLC, "reversed phase"-Säule, Acetonitril). Daraus wird für 5 ein Insertionsverhältnis in die C-H-Bindung von Dimethylbutan von $3^0/1^0 = 9$ berechnet.

Multiplizität: Die Reaktion von 5 mit cis-9d bzw. trans-9e ergab nur cis-11d (61%) bzw. trans-11e (38-40%). Innerhalb der Nachweisgrenze (NMR-Spektroskopie, HPLC: < 3%) war die Reaktion von 5 mit 9 stereospezifisch verlaufen. Eine genaue Analyse von HPLC- bzw. der NMR-Daten ergab außerdem, daß die Cycloaddition von 5 stereoselektiv verläuft.

5 addierte sich an 1,1-Dicyclopropyläthylen ausschließlich unter Bildung von 15 (HPLC), was ebenfalls für ein Singulett-Carben von 5 spricht⁷⁾.



Die sensibilisierte Photolyse von 7' in 9d,g in Gegenwart von Sensibilisatoren (Xanthon, m-Methoxyacetophenon), verlief wie die direkte, d.h. es konnte keine Triplett-Bildung von 5 nachgewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß 5 in kondensierter Phase a) nur intermolekulare Reaktionen zu 10, 11 bzw. 14 einging (Weg c); b) recht selektiv reagiert: $\text{CH}_2 > \text{:CHCO}_2\text{R} > \text{:5} > \varphi\text{-CH}^{1)}$; c) stereospezifische Cycloadditionen eingeht und sich damit bei Raumtemperatur als Singulett-Carben verhält. Das für Arylcarbene postulierte Singulett-Triplett-Gleichgewicht ⁸⁾ konnte bei 5 nicht wahrscheinlich gemacht werden. Untersuchungen zum Problem der Elektrophilie bzw. Nucleophilie von 5 durch Bestimmung der relativen Geschwindigkeit der [1+2]-Cycloaddition an Styrol, die auf einen nucleophilen Charakter von 5 hindeuten, werden z. Zt. experimentell abgesichert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) Cycloalkencarbene 12. Mitteilung, 11. Mitt.: H. Dürr und F. Werndorf, Angew. Chem. 86, 413 (1974).
- 2) M. Rey, U. Huber und A. Dreiding, Tetrahedron Letters 1968, 3583.
- 3) M. O'Leary und D. Wege, Tetrahedron Letters 1978, 2811.
- 4) M. Kausch und H. Dürr, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 5) R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5457 (1968); s.a. N.C. Baird und K.F. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 100, 1333 (1978).
- 6) A.T. Blomquist und C.F. Heins, J. Org. Chem. 34, 2906 (1969).
- 7) N. Shimizu und S. Nishida, J. Chem. Comm. 1972, 389.
- 8) D.J. Carlson und K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 90, 7047 (1968).

(Received in Germany 7 September 1978)