

ALICYCLISCHE VERBINDUNGEN-V.¹⁾ DARSTELLUNG DIVERSER 1,3-BUTADIENYLCYCLOBUTANE

Volker Schüll und Henning Hopf*

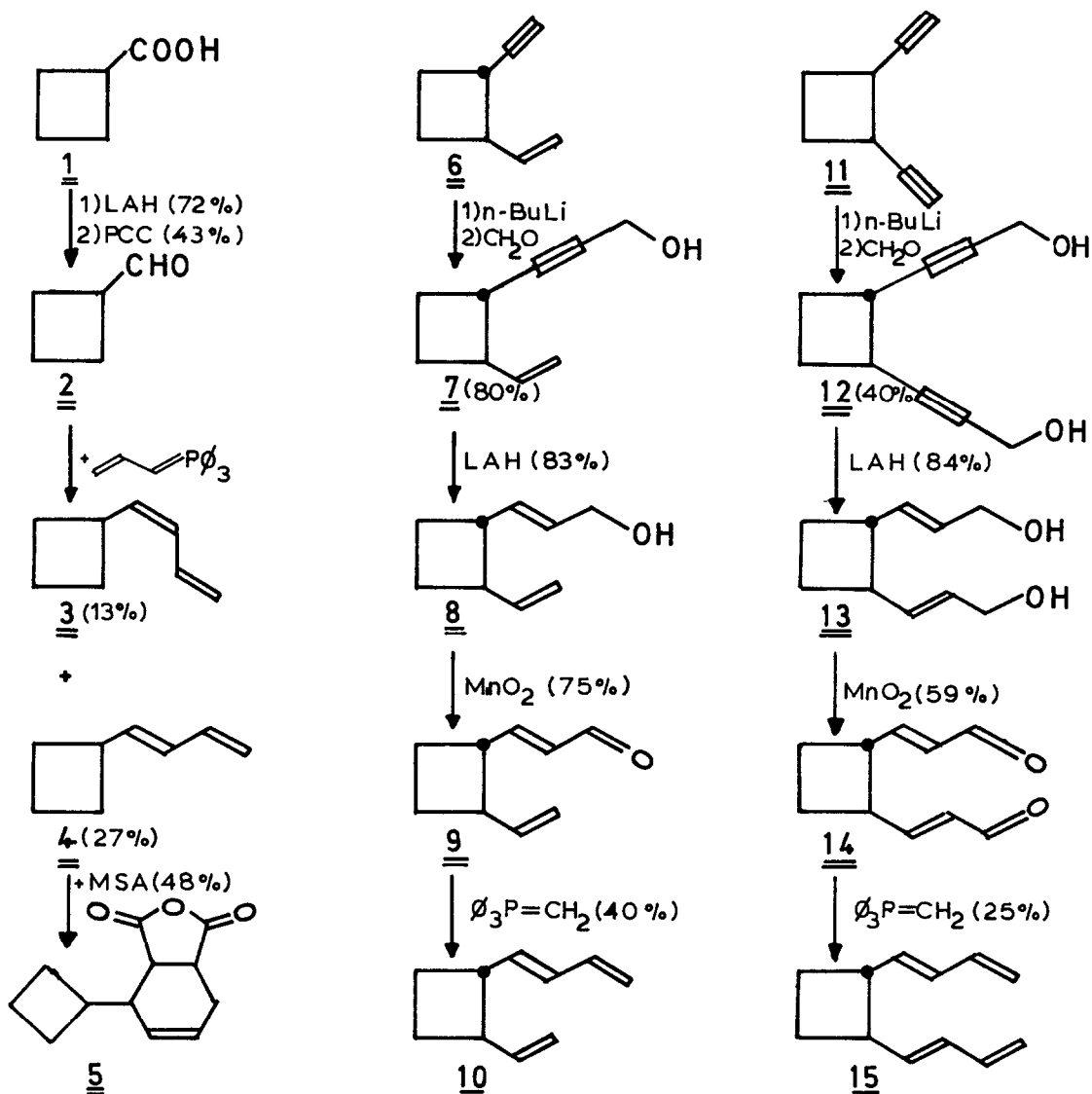
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Schleinitzstraße
D-3300 Braunschweig

Summary: cis-(3) and trans-1,3-Butadienylcyclobutane (4), all-trans-1-(1,3-butadienyl)-2-vinylcyclobutane (10), and all-trans-1,2-bis(1,3-butadienyl)cyclobutane (15) have been prepared from readily available starting materials, and pyrolyzed to various cyclohexenes.

Die vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung und mit ihr verwandter [3,3] sigmatroper Isomerisierungen²⁾ wird häufig durch Postulierung eines sogenannten aromatischen oder Hückel-Übergangszustands rationalisiert³⁾: So wie die cyclische Überlappung von 6π-Elektronen im Benzol dessen besondere Stabilität verursache, soll auch der Übergangszustand von 6 Zentren- 6 Elektronen-Umlagerungen besonders energiearm sein und entsprechend rasch durchlaufen werden³⁾. Während die Reihe der Grundzustand[4n+2]anulene heute jedoch bis mindestens n=7 bekannt ist⁴⁾, existieren systematische Untersuchungen über [i,j]Isomerisierungen mit Übergangszuständen, an denen 10, 14 etc. Elektronen beteiligt sind (d.h. i=j=5,7 etc.) nicht. Neben der mechanistisch reizvollen Frage nach den Aktivierungsdaten und den geometrischen Voraussetzungen bzw. Einschränkungen bis-vinylologer Cope-Umlagerungen sind derartige Prozesse möglicherweise auch zur Darstellung mittlerer Ringsysteme geeignet. Als Modellsubstanzen zur Untersuchung dieser Fragestellungen bieten sich 1,2-Bis(1,3-butadienyl)cyclobutane an, die Vinylologen der besonders sorgfältig studierten 1,2-Divinylcyclobutane⁵⁾. Im Gegensatz zu den letzteren Kohlenwasserstoffen mußte sich die Umlagerung der länger konjugierten Homologen übrigens auch photochemisch auslösen lassen.

In der vorliegenden Notiz wird die Darstellung von all-trans-1,2-Bis(1,3-butadienyl)cyclobutan (15) sowie der zu Vergleichszwecken benötigten Polyolefine cis-(3) und trans-1,3-Butadienylcyclobutan (4) und all-trans-1-(1,3-Butadienyl)-2-vinylcyclobutan (10, siehe Formelschema) beschrieben.

Die Darstellung des Isomerengemisches 3/4 gelang durch Umsetzung von Cyclobutancarbaldehyd (2, aus Cyclobutancarbonsäure (1) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid/Ether und Oxidation des Alkohols mit Pyridiniumchlorochromat⁶⁾) mit Allylphosphoran. Nachdem 3 und 4 gaschromatographisch selbst auf Kapillarsäulen nur unzureichend getrennt werden konnten, wurde dem Produktgemisch Maleinsäureanhydrid (MSA) zugesetzt und 4 als Diels-Alder-Addukt 5⁷⁾ ausgefällt (Benzol, 5h, refl.). Aus der Mutterlauge wurde 3⁷⁾ durch Kugelrohrdestillation ($K_p^{200} = 92 - 95^\circ\text{C}$) isoliert (¹H-NMR(CDCl₃): 1.60-2.40 (m, 6H, -CH₂CH₂CH₂-), 3.00-3.60(m, 1H, -CH-), 4.95-6.90(m, 5H, -CH=CH-CH=CH₂, darin durch Entkopplung: J_{cis} = 10.5Hz); IR (CCl₄): 3080(w), 3015(w), 2970(s), 2930(s), 1645(w), 1600(w), 1000(s), 940(w) und 890cm⁻¹(s);

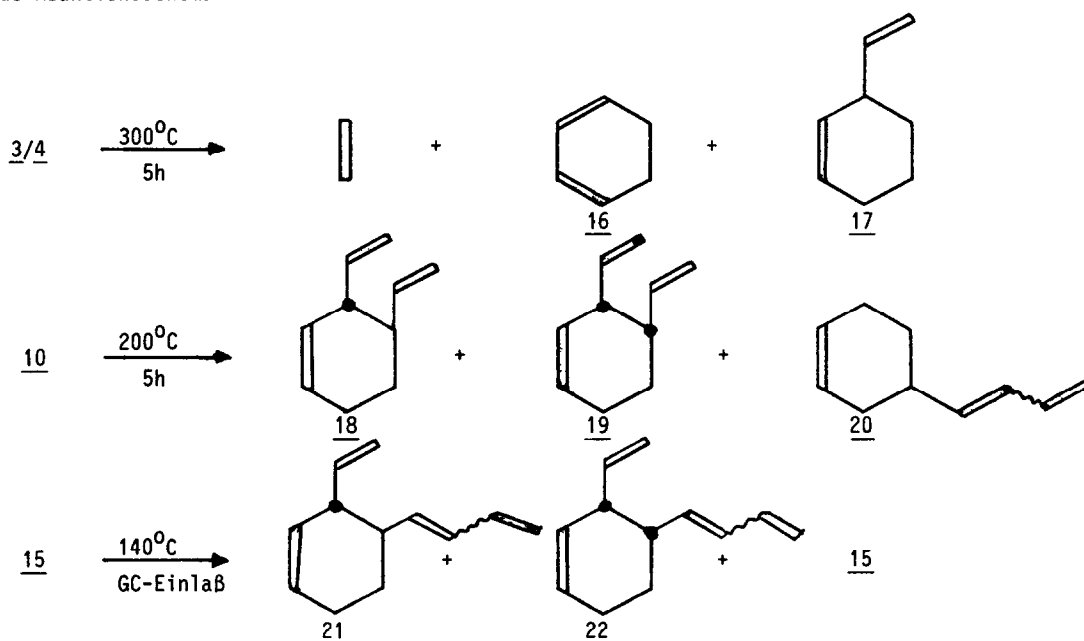


MS: $m/e = 108$ (M^+ , C_8H_{12}), 80 (Basispeak).

Das Trien 10 wurde aus dem durch Benzophenon sensibilisierte [2+2]Cycloaddition von 1,3-Butadien und 1-Buten-3-in bequem herstellbaren *trans*-1-Ethynyl-2-vinylcyclobutan (6)^{8,9)} erhalten, indem 6 zunächst in den Propargylalkohol 7⁷⁾ übergeführt, dieser zum *trans*-Alkohol 8⁷⁾ reduziert und letzterer zum α,β -ungesättigten Aldehyd 9⁷⁾ oxidiert wurde. Der Reaktionsschritt 7→8 eröffnet prinzipiell die Möglichkeit der Einführung einer *cis*-konfigurierten Doppelbindung (z.B. durch Lindlar-Hydrierung). Wittig-Reaktion von 9 mit Methylene phosphoran führt abschließend zum Kohlenwasserstoff 10⁷⁾ ($K_p^{12} = 75^\circ\text{C}$): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.80-2.20(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.50-2.95 (m, 2H, 2x $-\text{CH}-$) und 4.75-6.50 (8H, m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, darin durch Entkopplung $J_{\text{trans}} = 15.3\text{Hz}$); IR(CCl_4): 3075(w), 3030(w), 2970(s), 2940(s), 2900(w), 2860(w), 1645(m), 1635(m), 1600(m), 1000(s), 985(m), 940(w), 905(s) und 890cm^{-1} (s); UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 198$ ($\epsilon = 4700$) und 230nm (15800); MS: $m/e = 134$ (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$), 80(Basispeak)

Zur Darstellung des Bisbutadienylcyclobutans 15 wurde cis/trans-1,2-Diethinylcyclobutan (11, durch Photodimerisierung von 1-Buten-3-in in Gegenwart von Benzophenon ^{10,11}) auf dem im Schema angegebenen Wege zunächst in ein Gemisch isomerer Diole ⁷⁾ übergeführt. Reines trans-Diol 12 läßt sich hieraus durch Säulenchromatographie gewinnen (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester = 1:1 (v/v). Anwendung der im Fall von 10 erarbeiteten Methodik führt dann zum Tetraen 15, das sich durch Kugelrohrdestillation ($K_p^{0.001} = 70-80^\circ\text{C}$) reinigen läßt ⁷⁾: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.50-2.20(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.40-2.95 (m, 2H, 2x $-\text{CH}-$), 4.60-5.40 und 5.40-6.80 (zwei komplexe Multipletts, 10H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$); IR(CCl_4): 3080(w), 3030(w), 2970(w), 2940(w), 2900(w), 2860(w), 1645(m), 1600(m), 1000(s), 945(m) und 895cm^{-1} (s); UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 225$ ($\epsilon = 28000$) und 233nm (25000); MS: m/e = 160 (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$), 80 (Basispeak). Die trans-Konfiguration der Doppelbindungen ergibt sich einerseits aus der im 400MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum klar erkennbaren Kopplung von 15Hz zwischen den entsprechenden Protonen, andererseits aus der glatten Addition von Maleinsäureanhydrid (5h, refl. Benzol) zu einem 2:1-Addukt ⁷⁾.

Orientierende Pyrolyseexperimente mit dem 3/4-Gemisch, 10 und 15 zeigt das folgende Reaktionsschema:



Danach zerfällt bzw. isomerisiert 3/4 bei 300°C zu Ethylen, 1,3-Cyclohexadien (16) und 3-Vinylcyclohexen (17). Für 10 verringert sich die Isomerisierungstemperatur auf 200°C und es werden das Isomerenpaar 18 und 19 sowie 4-Butadienylcyclohexen (20, cis/trans-Gemisch laut 400MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) gebildet. Schließlich reagiert 15 schon im Einlaßteil des Gaschromatographen partiell zu trans- (21) und cis-4-Butadienyl-3-vinylcyclohexen (22), wobei auch diese beiden Kohlenwasserstoffe als Isomergemisch anfallen (NMR-Spektrum). Vermutlich beginnt in allen drei Fällen die Umlagerung durch Homolyse der am höchsten substituierten Bindung des Cyclobutanrings. Die dabei entstehenden Diradikale stabilisieren sich anschließend durch erneute Ringbildung zu den jeweiligen Cyclohexenderivaten. Nur bei der ersten Reak

tion konkurriert offensichtlich der vollständige Zerfall des Vierrings mit der Umlagerungsreaktion, jedoch überlebt das zu erwartende Spaltprodukt 1,3,5-Hexatrien die Reaktionsbedingungen nicht, sondern cyclisiert erwartungsgemäß zu 16¹²⁾.

Die Abwandlung der obigen Synthesewege zur Darstellung der entsprechenden cis-konfigurierten Polyolefine wird zur Zeit untersucht ¹³⁾.

Wir danken den Herren Dr. L. Ernst, Dr.H.M.Schiebel und Dr. L. Witte (Gesellschaft für biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim) für die Messung von Kernresonanz- und Massenspektren und der BASF bzw. Bayer AG für die Oberlassung von Chemikalien.

Literatur:

- 1) 4. Mitteilung: L. Trabert, D.Schomburg und H.Hopf, Chem. Ber., in Druck.
- 2) Zusammenfassung bei H.M.Frey und R.Walsh, Chem.Reviews, 69, 103 (1969).
- 3) H.E.Zimmerman, Accounts Chem. Res., 5, 393 (1972) und dort zitierte Literatur.
- 4) P.J.Garratt und K.P.C.Vollhardt, Aromatizität, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973
- 5) H.-D.Martin, E.Eisenmann, M.Kunze und V.Bonacić-Koutecký, Chem.Ber., 113, 1153 (1980) und dort zitierte Literatur.
- 6) E.J.Corey und J.W.Suggs, Tetrahedron Letters, 2647 (1975).
- 7) Die neuen Substanzen wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden und die Elementaranalyse identifiziert.
- 8) L. Eisenhuth und H.Hopf, Tetrahedron Letters, 1265 (1976).
- 9) L.Eisenhuth, H.Siegel und H.Hopf, Chem.Ber., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 10) L.Eisenhuth, Dissertation, Karlsruhe, 1977.
- 11) H.Siegel, Dissertation, Karlsruhe, 1978.
- 12) K.E.Lewis und H.Steiner, J.Chem.Soc., 3080(1964); vgl. K.W.Egger, Helv.Chem.Acta 51, 422 (1968).
- 13) D. Kolassa, gepl. Diplomarbeit, Braunschweig, 1981

(Received in Germany 9 April 1981)
