

NEUE WEGE ZUM CYCLOBUTADIEN UND METHYLENCYCLOPROPEN [1]

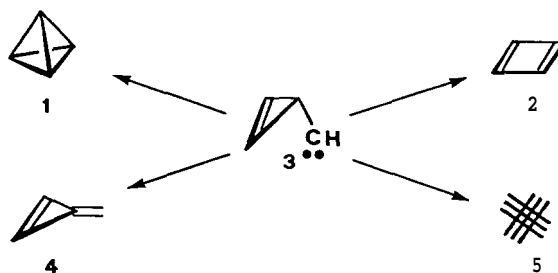
Gunther Maier*, Manfred Hoppe, Klaus Lanz und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

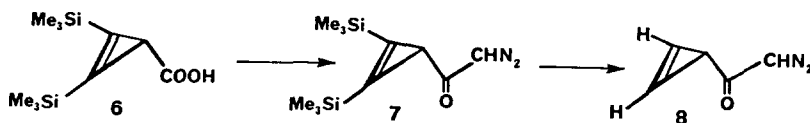
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract: New routes to cyclobutadiene (2) and methylenecyclopropene (4) are described. Matrix irradiation of cyclopropenylketene (9) gives cyclobutadiene. Flash pyrolysis of 8, 11, 16, 17 and 18 also generates cyclobutadiene, which can be deposited from the gas phase onto a window cooled to 10 K. Methylenecyclopropene is one of the products in the thermal fragmentation of 8 or 14.

Cyclopropenylcarben (3) nimmt auf der C_4H_4 -Potentialhyperfläche [2] eine Sonderstellung ein, zweigen doch von dieser Spezies Pfade zum Tetraedran (1), Cyclobutadien (2), Methylen-cyclopropen (4) und Acetylen (5) ab.

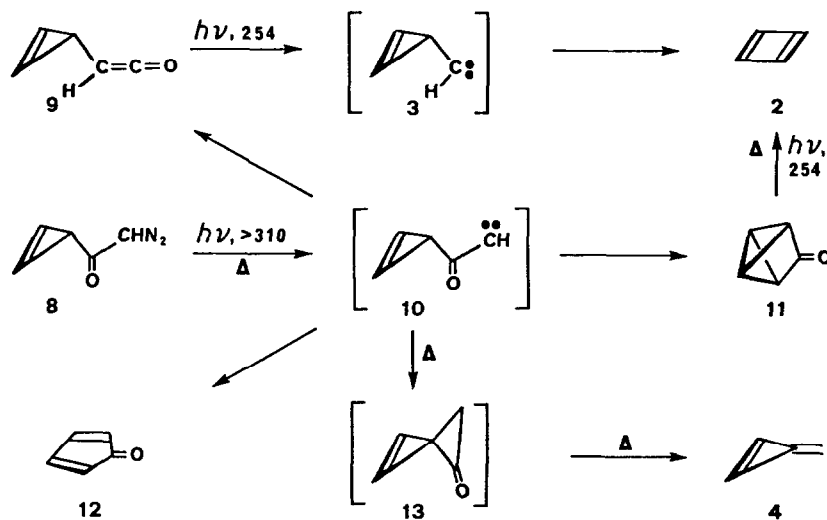


Was macht 3 wirklich? Um dieser Frage nachzugehen, haben wir Diazoketon 8, welches über eine Wolff-Umlagerung und anschließende Kohlenmonoxid-Abspaltung Carben 3 geben sollte, aus-



gehend von Carbonsäure 6 [3] dargestellt. Das Säurebromid von 6 liefert mit Diazomethan Diazoketon 7. Dieses kann mit Kaliumfluorid desilyliert werden. Diazoketon 8 ist überraschend stabil, lässt sich diinnschichtchromatographisch reinigen und unzersetzt zusammen mit Argon auf einem gekühlten Fenster (10 K) kondensieren.

Ver- bindung	Reaktions- bedingungen	Phys. Eig.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, δ)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3, δ)	IR (Film, cm^{-1})
Säurebromid von <u>6</u>	Oxalsäure- dibromid, 60°C	farbl. Öl	0.30(18H,s), 2.34(1H,s)	-1.7, 33.2, 126.7, 178.0	1750 (C=C), 1790 (C=O)
<u>7</u>	Diazomethan, -20°C	gelbe Kristalle, Fp= $35-38^\circ\text{C}$	0.20(18H,s), 2.04(1H,s), 4.76(1H,s)	-1.7, 28.5, 50.4, 127.0, 200.7	1620 (C=O), 1745 (C=C), 2100 (CN_2)
<u>8</u>	KF, CH_3CN , Dibenzo-18- krone-6, 25°C	gelbes Öl	2.27(1H,t, $\underline{J}=1\text{Hz}$), 5.18(1H,s), 6.82(2H,d, $\underline{J}=1\text{Hz}$)	24.3, 52.7, 104.7, 198.6	Ar-Matrix: 1647, 1665, 1679 (C=C, C=O), 2110 (CN_2)



Bei der Matrixbestrahlung (λ 310 nm) von 8 entstehen Tricyclopentanon (11) [4] (1808 cm^{-1}), Cyclopentadienon (12) [5] ($1727, 1724, 1332, 1136, 822\text{ cm}^{-1}$) und Cyclopropenylketen (9) ($2108, 1005, 720, 540\text{ cm}^{-1}$). Diese drei Produkte entstehen vermutlich aus dem Ketocarben 9 über eine intramolekulare Carbenaddition, Ringerweiterung oder Wolff-Umlagerung.

Die Kohlenmonoxid-Abspaltung aus Keten 9 gelingt durch Sekundärbestrahlung der Matrix mit kurzwelligem Licht (254 nm). Unter diesen Bedingungen ist Cyclopentadienon (12) photostabil, Tricyclopentanon (11) gibt in einer recht langsamen Photoreaktion hauptsächlich Cyclobutadien (2) [4], lediglich Keten 9 ist nach fünfstündiger Bestrahlung völlig umgesetzt. Laut IR-spektroskopischer Analyse erfährt 9 hierbei zum Teil eine Umlagerung zu 12. Parallel dazu erfolgt eine Abspaltung von Kohlenmonoxid und via Cyclopropenylcarben (3) werden Cyclobutadien (2) ($1242, 568\text{ cm}^{-1}$), Vinylacetylen ($3327, 979, 927, 638, 616\text{ cm}^{-1}$) und Acetylen ($3287, 745, 735\text{ cm}^{-1}$) gebildet.

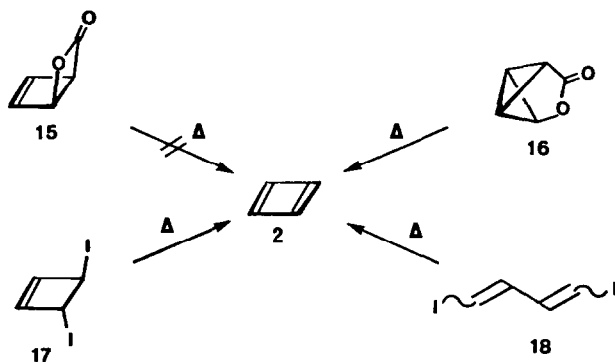
Überraschende Ergebnisse zeitigt die thermische Fragmentierung von 8: Kondensiert man die bei der Blitzpyrolyse (450°C , 10^{-6} Torr) von 8 entstehenden Produkte, so registriert man außer den IR-Banden für Cyclobutadien, Vinylacetylen, Acetylen und Propargylaldehyd auch Absorptionen bei 1771 , 1518 und 755 cm^{-1} , die eindeutig Methylencyclopripen (4) [6] zuzuordnen sind. Die Ergebnisse der Pyrolyse von Diazoketon 8 verdienen in zweifacher Hinsicht Beachtung: Zum einen ist damit gezeigt, daß Cyclobutadien in der Gasphase genügend langlebig ist, um den Weg bis zum Kühlfinger zu überleben [7]. Zum anderen fordert die Bildung von 4 einen ungewöhnlichen Mechanismus. Wir nehmen an, daß Ketocarben 10 unter Einschubung zunächst in Spiroketon 13 - unseres Wissens eine bisher unbekante Reaktion bei Cyclopropyldiazoketonen - übergeht und dieses dann in 4 und Kohlenmonoxid gespalten wird.

Die pyrolytische Erzeugung und Matrixisolation von Cyclobutadien und Methylencyclopripen lassen sich auf andere Vorstufen übertragen. So registriert man die IR-Banden von 4 auch bei der Pyrolyse (400°C) von Sulfoxid 14 [8]. Zweites Produkt ist bei dieser Reaktion Butatrien.



Wird die Pyrolysetemperatur erhöht, treten die Banden von 4 zugunsten derer von Vinylacetylen in den Hintergrund, ein Hinweis darauf, daß Methylencyclopripen thermisch in Vinylacetylen umgewandelt wird.

Cyclobutadien 2 kann man thermisch außer aus Diazoketon 8 auch aus den Vorläufern 16 [9], 17 [10] und 18 [11] gewinnen. Im Kondensat der Pyrolyse (850°C) von Photo- α -Pyron 15 [12] läßt sich Cyclobutadien nicht [13] nachweisen. Geht man dagegen von dem im Gegensatz zu 15 photostabilen Corey-Lacton 16 aus, registriert man nach der Pyrolyse (620°C) die Banden von



α -Pyron und Cyclobutadien (Verhältnis $\approx 1:1$). Oberhalb von 700°C gibt die Blitzpyrolyse von Cyclobutendiiodid 17 neben Acetylen ebenfalls deutlich erkennbare Mengen an 2. Da 17 schon bei viel niedrigerer Temperatur zum Butadienderivat 18 isomerisiert, sollte auch dieses als Cyclobutadienquelle dienen können. In der Tat lassen sich auch bei der Thermolyse (700°C) von 18 in der Matrix die Banden von Cyclobutadien beobachten.

Literatur:

- [1] Kleine Ringe, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 54. Mitteilung: Lit. [5].
- [2] H. Kollmar, F. Carrion, M.J.S. Dewar und R.C. Bingham, J. Am. Chem. Soc. 103, 5292 (1981).
- [3] G. Maier, M. Hoppe, H.P. Reisenauer und C. Krüger, Angew. Chem. Suppl. 1982, 1061; Angew. Chem. 94, 445 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 437 (1982).
- [4] G. Maier, M. Hoppe und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. 95, 1009 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 990 (1983).
- [5] G. Maier, L.H. Franz, H.-G. Hartan und H.P. Reisenauer, Chem. Ber., im Druck.
- [6] [6a] W.E. Billups, L.-J. Lin und E.W. Casserly, J. Am. Chem. Soc. 106, 3698 (1984). - Die in dieser Arbeit dem Methylen-cyclopropanen zugeschriebene Bande bei 904 cm^{-1} ist in unseren Spektren nicht vorhanden. - [6b] S.W. Staley und T.D. Norden, J. Am. Chem. Soc. 106, 3699 (1984). - [6c] Die erste Isolierung von 4 ist vermutlich O.L. Chapman (Pure Appl. Chem. 40, 511 (1974)) gelungen. Wir haben nach seinen Angaben Methylen-cyclobutenon in Argon bei 10 K belichtet und zusätzlich zu den Absorptionen des primär entstehenden Allenylketens die gleichen IR-Banden wie bei der Pyrolyse von 8 beobachtet. Bei längerer Bestrahlung entsteht aus 4 - wie in der zitierten Arbeit ebenfalls beschrieben - Vinylacetylen.
- [7] Bezüglich indirekter Hinweise auf die Existenz von freiem 2 in der Gasphase vgl. [13]; siehe auch: E. Hedaya, I.S. Krull, R.D. Miller, M.E. Kent, P.F. D'Angelo und P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 6880 (1969) und dort zit. Lit..
- [8] A. Weber und M. Neuenschwander, Angew. Chem. 93, 788 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 774 (1981).
- [9] E.J. Corey und W.H. Pirkle, Tetrahedron Lett. 1967, 5255.
- [10] H. Hoberg und C. Fröhlich, Synthesis 1981, 830.
- [11] Isomergemisch, erhalten durch Erhitzen von 16 auf 120°C .
- [12] E.J. Corey und J. Streith, J. Am. Chem. Soc. 86, 950 (1964).
- [13] Vgl. dagegen: E. Hedaya, R.D. Miller, D.W. McNeil, P.F. D'Angelo und P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 1875 (1969).

(Received in Germany 3 September 1984)