

# THERMISCHER RINGSCHLUSS SUBSTITUIERTER BUTA-1,3-DIENE

H. A. BRUNE

Zentrum für Chemie, Physik und Mathematik der Universität Ulm/Donau

und

W. SCHWAB

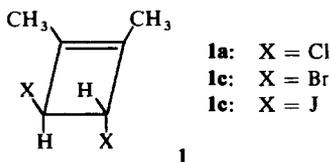
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 9 May 1969; Received in the UK for publication 19 May 1969)

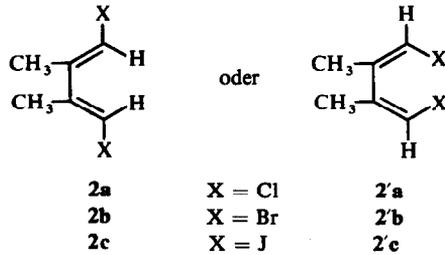
**Zusammenfassung**—Es werden Beispiele für den thermischen Ringschluss substituierter Buta-1,3-diene zu den isomeren Cyclobutenen gegeben. Unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen stehen offenkettiges und cyclisches Isomeres im Gleichgewicht miteinander.

**Abstract**—Examples are given of a thermally induced formation of substituted cyclobutenes from the corresponding isomeric buta-1,3-dienes. Under certain structural conditions, there is an equilibrium between cyclic and open chain isomers.

IM VERLAUFE VON Untersuchungen über den Mechanismus der Bildung von Metallkomplexen des Cyclobutadiens aus den 3,4-Dihalogen-cyclobut-1-enen und Metallcarbonylen sowie über den Einfluss des Charakters und der stereochemischen Anordnung der Halogen-Atome an Vierring auf die Bildungsgeschwindigkeiten der Komplexe beobachteten wir, dass die bekannten rein thermischen Ringöffnungen der Cyclobutene zu den entsprechenden Butadienen nicht quantitativ, sondern nur bis zum Erreichen einer Gleichgewichtslage ablaufen. Über eine entsprechende Beobachtung am Tetraphenyl-cyclobuten-System berichtete bereits Freedman.<sup>1</sup> Hier soll zunächst über die besonders übersichtliche Isomerisierung des *trans*-3,4-Dihalogen-cyclobut-1-en-Systems (**1**) berichtet werden. **1a–1c** wurden-jeweils in Substanz und in Lösung in



*o*-Dichlorobenzol fünf Minuten lang auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen konnte im Protonenresonanz-Spektrum die Entstehung eines einheitlichen Butadiens (**2a–2c**) nachgewiesen werden, ausserdem war noch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial vorhanden. **2a–2c** kommt (nach den Spektren der reinen Verbindungen, vgl. Versuchsteil) die Struktur (in der *syn*-Konformation gezeichnet, um den Zusammenhang mit **1a–1c** erkennen zu lassen) **2** oder **2'** zu. Eine sichere spektroskopische Entscheidung ist zur Zeit noch nicht möglich; angesichts der Einheitlichkeit der Isomerisierungsprodukte



ist bei Berücksichtigung der voluminösen Substituenten Struktur **2a–2c** sehr wahrscheinlich.\*

Die thermische Isomerisierung wurde fortgesetzt, doch blieb das Verhältnis Butadien zu Cyclobuten trotz mehrmaligen weiteren Erhitzens konstant:†

$$2a : 1a = 95.5 : 4.5$$

$$2b : 1b = 67.4 : 32.6$$

$$2c : 1c = 1 : 1\dagger$$

Wir folgerten aus diesem Ergebnis die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen **1** und **2**. Die Ergebnisse in *o*-Dichlorbenzol stimmten mit den Isomerisierungsergebnissen der reinen Substanzen überein.

Zum experimentellen Nachweis des postulierten Gleichgewichts wurden die entstandenen Butadiene **2a–2c** durch Kristallisation aus dem Gleichgewichtsgemisch von **1a–1c** abgetrennt, gereinigt (vgl. Versuchsteil) und anschliessend auf 150° (bzw. 140° für **2c**) erhitzt. Im Protonenresonanz-Spektrum wurde Ringschluss unter Bildung von **1a–1c** beobachtet, wobei schon nach kurzer Zeit (ca. 5 Min) das gleiche Komponentenverhältnis wie bei der Ringöffnung aus **1a–1c** erhalten wurde. Das Verhältnis änderte sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr (lediglich **2c** begann sich zu zersetzen; s.o.). Damit ist eindeutig bewiesen, dass Butadiene unter gewissen strukturellen Voraussetzungen rein thermisch zu Cyclobutenen cyclisiert werden können.

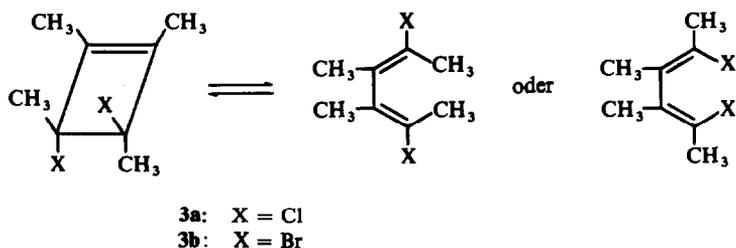
Auch in der Rückrichtung **2**→**1** verlief die Isomerisierung stereospezifisch zu einheitlichen Cyclobutenen. Sie liessen sich aus dem Gleichgewichtsgemisch säulen-chromatographisch abtrennen, reinigen und konnten an Hand der PMR- und IR-Spektren als **1a–1c** identifiziert werden.

Nach diesem Ergebnis wurde zusätzlich auch die thermische Isomerisierung der *trans*-3,4-Dihalogenetramethyl-cyclobut-1-ene untersucht. Auch hier konnte nachgewiesen werden, dass die Isomerisierung niemals vollständig sondern nur bis zum Erreichen einer Gleichgewichtslage abläuft. (Die Struktur von **4** bzw. **4'** ist noch nicht gesichert; auf Grund früherer Untersuchungen ist **4** wahrscheinlich<sup>2</sup>). Für eine ausreichend schnelle Isomerisierung war eine Temperatur von 175° erforderlich. Unter

\* Es werden zur Zeit geeignete Modellverbindungen synthetisiert, über die eine sichere Struktur bestimmt werden kann.

† Die Gleichgewichtslage wurde im Protonenresonanz-Spektrum aus den Intensitätsverhältnissen sowohl der Methylgruppen als auch der übrigen Protonen durch Mittelwertbildung über zehn Integrationen bestimmt.

‡ Das Verhältnis kann bei diesem Verbindungspaar nicht mit der gleichen Genauigkeit angegeben werden, weil **2c** bei längerem Erhitzen auf 150° Zersetzungserscheinungen zeigt. Nach kurzem Erhitzen wurde ebenfalls nur ein einziges Butadien beobachtet.



diesen Bedingungen war die Gleichgewichtslage nicht mit der gleichen Genauigkeit wie oben erfassbar, weil bei dieser hohen Temperatur bereits Zersetzungserscheinungen an den Gleichgewichtskomponenten auftraten. Die ungefähre Gleichgewichtslage betrug

$$3a : 4a = 10 : 90$$

$$3b : 4b = 30 : 70$$

Das zugehörige Jodid reagiert unter diesen Bedingungen in anderer Richtung; vermutlich wird Jodwasserstoff unter Bildung des Bis-methylen-cyclobutens abgespalten, das sich bei 110° zu einem offenbar weitgehend einheitlichen Produkt umsetzt, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist (kein Octamethyl-cyclo-octatetraen).

Freedman<sup>1</sup> vermutete, dass die Cyclisierung bei sterisch gehinderten Butadienen begünstigt wird. Diese Annahme scheint durch die hier bestimmten Gleichgewichtslagen als Funktion der Grösse der Halogen-Substituenten eine Stütze zu finden. Es darf aber nicht übersehen werden, dass die hier untersuchten Verbindungspaare insgesamt viel weniger sperrig substituiert sind als Freedman's 3-Brom-1,2,3,4-tetraphenyl-cyclobut-1-en. Wir vermuten daher, dass die elektronegativen Substituenten ausser ihrer sterischen Wirkung auch noch elektronische Einflüsse auf die Gleichgewichtslagen ausüben. Zur Klärung dieser Fragen studieren wir zur Zeit, welcher Natur die Substituenten X sein müssen, damit Butadiene in guter Ausbeute thermisch cyclisieren. Ausserdem messen wir die Gleichgewichtslagen und die Einstellungsgeschwindigkeiten der Gleichgewichte als Funktion der Temperatur, um den Einfluss der Substituenten auf die thermodynamischen Daten und die Aktivierungsparameter zu bestimmen.

#### EXPERIMENTELLES

Die Darstellung des *trans*-3,4-Dichlor-1,2-dimethyl-cyclobut-1-en wurde bereits beschrieben.<sup>3</sup> Das durch thermische Isomerisierung des Hexa-1,5-dien<sup>4</sup> dargestellte Bis-methylen-cyclobuten<sup>5</sup> lagert bei -78° in absol. Diäthyläther zwei Moleküle Bromwasserstoff unter Bildung eines Gemisches von 3,4-Dibrom-1,2-dimethyl-cyclobut-1-en (**1b**), 3,4-Dibromo-3,4-dimethyl-cyclobut-1-en und 3,4-Dibrom-2,3-dimethyl-cyclobut-1-en an. Ihre destillative oder gaschromatographische Trennung gelingt nur unzureichend, weil sie sich unter den Trennbedingungen offenbar ineinander umlagern. Dagegen kann das Isomerengemisch durch Erhitzen mit katalytischen Mengen Zinkbromid auf 80° quantitativ in *trans* 3,4-Dibrom-1,2-dimethyl-cyclobut-1-en (**1b**) umgewandelt werden, Sdp. 46°/2 Torr. (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (239.96) Ber: C, 30.03; H, 3.36; Br, 66.63. Gef: C, 29.98; H, 3.36; Br, 66.19%); IR-Spektrum (Subst.): ν (C=C): 1680 cm<sup>-1</sup>; PMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.71 (rel. Int. 3; Dublett, J = 1.1 Hz): Methylprotonen; δ = 4.79 (rel. Int. 1; Quartett, J = 1.1 Hz): Protonen am sek. C-Atom. Die an den <sup>13</sup>C-H-Satelliten der unmittelbar an den Ring gebundenen Protonen—bei gleichzeitiger Entkopplung der Wechselwirkung mit den Methylprotonen—beobachtete vicinale Kopplungskonstante 0.6 < |J<sub>vic</sub>| < 1.0 Hz ist bei diesem Verbindungstyp charakteristisch für die *trans*-Anordnung.

Verbindung **1b** (6.0 g) wurden mit 9.0 g wasserfreiem Natriumjodid in 120 ml absol. Aceton zwei Tage lang bei 50° gerührt. Filtration, Entfernung des Lösungsmittels und Reinigung in n-Pentan an Kieselgel ergab 6.0 g (72%) *trans*-3,4-Dijod-1,2-dimethyl-cyclobut-1-en (**1c**). (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub>, (333.93) Ber: C, 21.58; H, 2.41. Gef: C, 21.94; H, 2.53%; IR-Spektrum (Subst.):  $\nu$  (C=C): 1665 cm<sup>-1</sup> UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  = 2300 Å ( $\epsilon_{\max}$  = 13.300). Schulter bei 2680 Å PMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.63 (rel. Int. 3; Dublett,  $J$  = 1.0 Hz): Methylprotonen;  $\delta$  = 5.00 (rel. Int. 1; Quartett,  $J$  = 1.0 Hz): Protonen am sek. C-Atom. Vicinale Kopplung zwischen Ringprotonen (am <sup>13</sup>C-H-Satelliten) kleiner als 1 Hz; damit *trans*-Stellung bewiesen.

1,4-Dichlor-2,3-dimethyl-buta-1,3-dien (**1a** wurde 15 Min. lang unter Reinststickstoff bei 150° isomerisiert. Aus dem Isomerengemisch kristallisierte **2a** bei 5° aus. Umkristallisation aus n-Pentan ergab farblose Nadeln vom Schmp. 10°, Sdp. 53°/9 Torr. (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (151.04) Ber: C, 47.72; H, 5.34; Cl, 46.95. Gef: C, 47.84; H, 5.41; Cl, 47.02%; IR-Spektrum (Subst.):  $\nu$  (C=C—H): 3140 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  (C=C)<sub>as</sub>: 1630 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=C)<sub>s</sub>: 1580 cm<sup>-1</sup>; UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  = 2440 Å (mit Schwingungsstruktur) ( $\epsilon_{\max}$  = 20,800); PMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.93 (rel. Int. 3; Dublett,  $J$  = 1.3 Hz): Methylprotonen;  $\delta$  = 6.16 (rel. Int. 1; Quartett,  $J$  = 1.3 Hz): Olefin-Protonen.

1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-buta-1,3-dien wurde völlig analog **2a** erhalten. Schmp. 31°, (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (239.95) Ber: C, 30.03; H, 3.36; Br, 66.61. Gef: C, 29.86; H, 3.30; Br, 66.63%; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\nu$  (C=C—H): 3080 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  (C=C)<sub>as</sub>: 1610 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=C)<sub>s</sub>: 1570 cm<sup>-1</sup>; UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  = 2515 Å (mit Schwingungsstruktur) ( $\epsilon_{\max}$  = 16,800); PMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.97 (rel. Int. 3; Dublett,  $J$  = 1.1 Hz): Methylprotonen;  $\delta$  = 6.37 (rel. Int. 1; Quartett,  $J$  = 1.1 Hz): Olefin-Protonen.

Verbindung **1c** wurde 10 Min. unter Reinststickstoff auf 140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde an Kieselgel in n-Pentan aufgetrennt. Aus der ersten Fraktion wurde nach zweimaliger Umkristallisation 1,4-Dijod-2,3-dimethyl-buta-1,3-dien erhalten, Schmp. 70°. (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub> (333.93) Ber: C, 21.58; H, 2.41; Gef: C, 21.60; H, 2.47%; IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\nu$  (C=C—H): 3080 cm<sup>-1</sup>  $\nu$  (C=C)<sub>as</sub>: 1600 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=C)<sub>s</sub>: 1560 cm<sup>-1</sup>; UV-Spektrum (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  = 2590 Å (schwache Schwingungsstruktur) ( $\epsilon_{\max}$  = 19,800); PMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 2.04 (rel. Int. 3; Dublett,  $J$  = 0.9 Hz): Methylprotonen;  $\delta$  = 6.50 (rel. Int. 1; Quartett,  $J$  = 0.9 Hz): Olefin-Protonen. **2a**, **4a**, **3b**, **4b** vgl. 3, 6

#### LITERATUR

- H. H. Freedman und G. A. Doorakian, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3582 (1968).
- R. Criegee, J. Dekker, W. Engel, P. Ludwig und K. Noll, *Chem. Ber.* **96**, 2362 (1963).
- R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, *Ibid.* **101**, 94 (1968).
- R. A. Raphael und F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* 120 (1950).
- W. D. Huntsman und M. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3308 (1963); **88**, 5846 (1966).
- W. Adam, *Chem. Ber.* **97**, 1811 (1964).