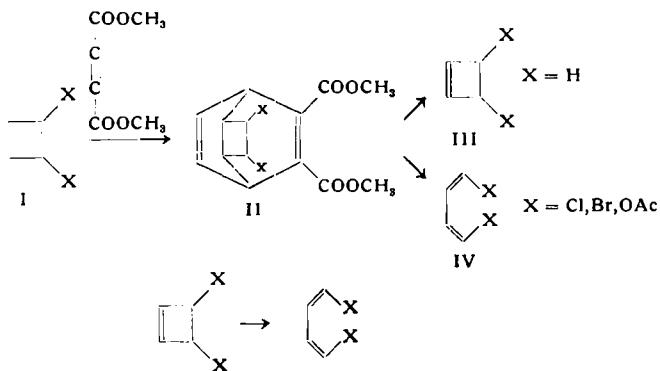
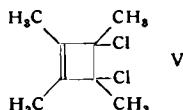


Diese Mitteilung beschreibt die Synthese einiger substituierter Cyclobuten-Verbindungen und deren Isomerisierung zu Derivaten des Butadiens. Es wird gezeigt, daß die Stabilität des ungesättigten Vierrings durch elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung stark herabgesetzt wird.

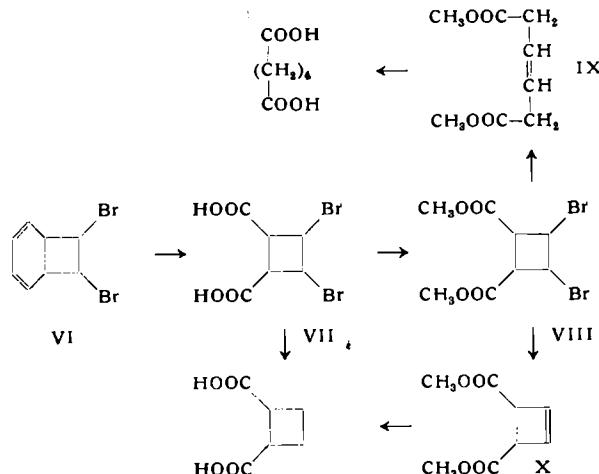
Anlaß der Untersuchung war die Beobachtung, daß bei der thermischen Spaltung der Dienaddukte vom Typ (II) nach Alder-Rickert bei $X = H$ Cyclobuten⁴⁾ erhalten wird, während bei $X = Cl, Br, OAc$ nur 1,4-substituierte Butadiene⁵⁾ isoliert werden konnten.



Cyclobuten-3,4-dihalogenide und 3,4-Diacetat sind daher, wenn überhaupt existenzfähig, instabiler als Cyclobuten selbst. In 3,4-Stellung substituierte Cyclobuten-Abkömmlinge waren außer einigen Fluor-Derivaten⁶⁾ und dem Dichlorid (V)⁷⁾ bisher unbekannt.



Für die Synthese derartiger Verbindungen erwiesen sich Derivate des Cyclooctatetraens als geeignetes Ausgangsmaterial. Es gelang, ausgehend vom Cyclooctatetraenidbromid (VI), Cyclobuten-cis-3,4-dicarbonsäuredimethylester (X) und die entsprechende freie Säure zu synthetisieren:

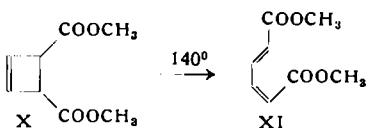


Die kritische Reaktionsstufe, die Ausbildung der Vierring-doppelbindung, mußte bei möglichst niedriger Temperatur verlaufen, um nicht ein bereits umgelagertes Reaktionsprodukt zu erhalten. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1,2-Dibromocyclobutan-3,4-dicarbonsäuredimethylester (VIII) mit Zinkstaub (verkupfert) in Äthanol konnte nur Dihydromuonsäureester (IX) isoliert werden⁸⁾. Mit Methanol als Lösungsmittel ließ sich jedoch (X) nach nur einstündigem Erhitzen in guter Ausbeute fassen. (X) ist nur im Hochvakuum unverändert destillierbar.

Die Isomerisierung von (X) zu Muonsäure-dimethylester gelingt nahezu quantitativ durch kurzes Erhitzen (2 min) im

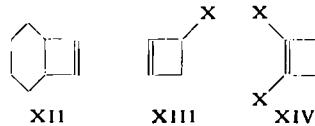
⁴⁾ A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952].
⁵⁾ R. Criegee, W. Hörauf u. W. D. Schellenberg, Chem. Ber. 86, 126 [1953].
⁶⁾ A. L. Henne u. R. P. Ruh, J. Amer. chem. Soc. 69, 279 [1947].
⁷⁾ J. W. Smirnow-Samkow, Ber. Akad. Wiss. UDSSR. 83, 869 [1952].
⁸⁾ E. Vogel, vorgetr. auf der Nordwestdeutsch. Chemiedoz. Tagung Berlin (vgl. diese Ztschr. 66, 306 [1954]).

Reagensglas auf 140 °C. Cyclobuten dagegen wird unterhalb 200 °C nicht merklich isomerisiert.



Interessanterweise entsteht aus (X) nur cis-trans-Muonsäure-dimethylester (Fp. 75) (XI). Dieses dritte Isomere der lange bekannten trans-trans- und cis-cis-Muonsäure-dimethylester wurde von Linstead und Mitarbeitern⁹⁾ beschrieben. Ein Vergleich beider Präparate durch Mischschmelzpunkt und UV-Spektrum bewies ihre Identität. Auch die freie Cyclobuten-cis-3,4-dicarbonsäure konnte durch vorsichtige Hydrolyse des Esters gewonnen werden. Ihre Stabilität ist mit der des Esters vergleichbar. Der entspr. Alkohol wird noch untersucht.

Während $-Cl, -Br, -OAc, -COOH, -COOCH_3$ als elektronegative Substituenten in 3,4-Stellung die thermische Labilität des Cyclobutens stark erhöhen, deutet die Beständigkeit von Bicyclo(4,2,0)-octen-7,8 (XII)¹⁰⁾ darauf hin, daß Alkyl-Gruppen den ungesättigten Vierring stabilisieren.



In 3,4- bzw. 3-Stellung allein geeignete Cyclobuten-Verbindungen sind andererseits auch deswegen interessant, weil durch das Studium ihrer Reaktionen das Cyclobutadien-Problem einer Lösung näher gebracht werden könnte.

Von Cyclobuten-Abkömmlingen mit einem Substituenten in 3-Stellung (XIII) ist, soweit uns bekannt, nur das 3-Bromocyclobuten¹¹⁾, das jedoch nicht rein isoliert werden konnte, in der Literatur erwähnt. In 1,2-Stellung substituierte Cyclobuten-Derivate (XIV) sind dagegen mehrfach beschrieben. Isomerisationen zu 2,3-substituierten Butadienen wurden jedoch bei diesem Typ noch nicht beobachtet.

Das Studium von derartigen Vierringverbindungen ist in unsere gegenwärtige Untersuchung mit einbezogen.

Eingegangen am 18. September 1954 [Z 129]

Gasdichte Gummischläuche

Von Prof. Dr. W. THEILACKER

Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Bei der präparativen Darstellung von Kohlenstoff-Radikalen und anderen Sauerstoff-empfindlichen Substanzen in Stickstoff-Atmosphäre ist man, um die Apparatur für die einzelnen Operationen beweglich zu halten, meist gezwungen, Gummischläuche zu verwenden. Dabei macht man die Erfahrung, daß selbst dickwandiger Gummischlauch (sog. Druckschlauch) Gase diffundieren läßt. So enthält z. B. hochgereinigter Stickstoff, der ungefähr 1 m solchen Schlauches durchströmt hat, wieder etwas Sauerstoff, der sich durch Nebelbildung in der Phosphor-Pipette deutlich nachweisen läßt. Noch viel krasser tritt diese Diffusion bei der katalytischen Hydrierung in Erscheinung, wenn man dickwandigen Gummischlauch verwendet; die Wasserstoff-Verluste sind dadurch bei länger dauernden Hydrierungen schon so groß, daß sich die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs nicht mehr bestimmen läßt. Man hat diesen Mangel der Gummischläuche durch Imprägnieren, z. B. mit Paraffin, zu beheben versucht, doch ist dies für viele Fälle nur ein Notbehelf. Die Continental Gummi-Werke A.G. Hannover haben nun auf unseren Wunsch einen Spezial-schlauch aus Butylkautschuk hergestellt, der praktisch diffusionsfest ist und sich für die oben genannten Zwecke in unserem Laboratorium seit längerer Zeit ausgezeichnet bewährt hat¹²⁾. Die gegenüber Gummischlauch etwas größere Neigung dieses Spezialschlauches zum Festkleben auf Glas fällt demgegenüber nicht ins Gewicht.

Eingeg. am 18. September 1954 [Z 130]

⁹⁾ J. A. Elvidge, R. P. Linstead, P. Sims u. B. A. Orkin, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2235.

¹⁰⁾ E. Vogel, diese Ztschr. 65, 346 [1953].

¹¹⁾ E. R. Buchman u. D. R. Howton, J. Amer. chem. Soc. 70, 3510 [1948].

¹²⁾ Dir. Prof. Dipl.-Ing. A. Loges sind wir für sein Entgegenkommen sehr zu Dank verbunden. Der Schlauch kann unter der Bezeichnung „Butylschlauch Qual. ASY, innerer Durchmesser 6 mm, äußerer Durchmesser 14 mm“ von den Continental Gummi-Werken A.G. Hannover geliefert werden.