

The Determination of Polymeric Molecular Weights by Light Scattering in Solvent-Precipitant Systems, J. chem. Physics 14, 687 [1946], mit R. H. Ewart, C. P. Roe und J. R. McCartney.

#### Verschiedenes

Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für große Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index, Mathematische Ann. 1910, 535.

Physical Optics-Experiments of the Diffraction of Light by Ultrasonics, communicated by M. Brillouin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 198, 922 [1934], mit H. Sack und F. Coulon.

A Method for the Determination of the Mass of Electrolytic Ions, J. chem. Physics 7, 13 [1933].

The Inter-ionic Attraction Theory of Ionized Solutes IV. The Influence of Variation of Dielectric Constant on the

Limiting Law for Small Concentrations, J. Amer. chem. Soc. 47, 2129 [1925], mit Linus Pauling.

On the Scattering of Light by Supersonic Waves, Proc. Nat. Acad. Sci. 18, 409 [1932], mit F. W. Sears.

Schallwellen als optische Gitter, Ber. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 84, 125 [1932].

Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, Ann. Physik 81, 1154 [1926].

Zerstreuung von Licht durch Schallwellen, Physikal. Z. 33, 849 [1932].

Zur Theorie der spezifischen Wärmen, Ann. Physik 39, 789 [1912].

Proposal of a New Method for Determining Molecular Weights of Polymers, Research project sponsored by the Reconstruction Finance Corporation, Office of Synthetic Rubber (1953), mit P. P. Debye, Jr.

Eingegangen am 15. Oktober 1959 [A 1000]

## Kleine Kohlenstoff-Ringe

Von Priv.-Doz. Dr. EMANUEL VOGEL\*)

Institut für Organische Chemie der T. H. Karlsruhe

Die Fortschritte der präparativen Methoden haben in den letzten Jahren zu einer stürmischen Entwicklung des bisher nur wenig erschlossenen Gebietes der kleinen Kohlenstoff-Ringe (3 und 4 Glieder) geführt. Im Zuge der jüngsten Forschungen wurden zahlreiche Ringsysteme bekannt, deren Existenz man früher auf Grund ihrer Spannung nicht für möglich gehalten hätte. Valenzisomerisierungen von zum Teil leicht zugänglichen mono-, di- und tricyclischen Derivaten des Cyclopropans und Cyclobutans eröffneten neue Wege zum 7- und 8-Ring. Das seit den klassischen Untersuchungen von Willstätter jahrzehntelang nicht bearbeitete Cyclobutadien-ProBLEM konnte durch wesentliche experimentelle und theoretische Beiträge einer Lösung näher gebracht werden. Eine weitere Bereicherung erlebte die Chemie der kleinen Ringe durch die Auffindung neuartiger Cyclopropan- und Cyclobutan-Verbindungen in der Natur

### A. Einleitung

#### B. Bildungsweisen des Kohlenstoff-Dreirings

1. Enthalogenierung von 1,3-Dihalogen-Verbindungen
2. Cyclisierung von  $\gamma$ -substituierten Ketonen, Estern und Nitrilen
3. Addition von Carbenen an Olefine und Aromaten
4. Cyclopropen- und Methylen-cyclopropan-Verbindungen

#### C. Bildungsweisen des Kohlenstoff-Vierrings

##### I. Cyclobutane

1. Enthalogenierung von 1,4-Dihalogen-Verbindungen
2. Cycloadditionen
  - a) Olefine, Fluorolefine und Vinyl-Verbindungen
  - b)  $\alpha, \beta$ -Ungesättigte Carbonyl-Verbindungen und Sulfone
  - c) Allene
  - d) Ketene
  - e) Intramolekulare Cycloadditionen

### A. Einleitung

Unter den Ringverbindungen des Kohlenstoffs nehmen solche mit drei und vier Gliedern, das Cyclopropan und das Cyclobutan sowie deren Derivate, hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Eine Erklärung für die Unterschiede in der Stabilität und Reaktivität von Verbindungen mit verschiedener Ringgliederzahl wurde 1885 von A. von Baeyer durch die nach ihm benannte Spannungstheorie gegeben. Das in dieser Theorie enthaltene Postulat vom ebenen Bau der Ringe schien durch die Erfahrung gestützt, denn zur damaligen Zeit waren von den Cycloaliphaten nur hydroaromatische Verbindungen sowie das Cyclopropan und einige Cyclobutan-Abkömmlinge be-

### II. Cyclobutene

1. Cyclobuten und Benzo-cyclobuten
2. Cycloadditionen
3. Cyclobutan- und Cyclobuten-Verbindungen aus Cyclooctatetraen

### III. Versuche zur Synthese von Cyclobutadienen

- #### D. Strukturelle Umlagerungen kleiner Kohlenstoff-Ringverbindungen
1. Thermische Umlagerungen
  2. Umlagerungen bei Carbeniumionen-Reaktionen
  3. Basenkatalysierte Umlagerungen
  4. Ringverengungen
- #### E. Naturstoffe mit kleinen Kohlenstoff-Ringen
1. Einfache Cyclopropan-Derivate
  2. Photoisomerisierungen von Naturstoffen unter Bildung von Cyclopropan- und Cyclobutan-Ringen

kannt. Die Voraussage von v. Baeyer, wonach große Ringe eine negative Spannung aufweisen, wurde später durch die von H. Sachse (1890) und E. Mohr (1918) angebahnte Erkenntnis widerlegt, daß die Kohlenstoffatome der Ringe mit 6 und mehr Gliedern nicht eben angeordnet sind. Für die qualitative Beschreibung der Eigenschaften der kleinen Ringe hat die Spannungstheorie jedoch ihre Gültigkeit bewahrt.

Die durch die Abbeugung des Tetraederwinkels hervorgerufenen besonderen Bindungsverhältnisse in den kleinen Ringen haben zur Folge, daß zahlreiche chemische Reaktionen, die bei den gewöhnlichen Ringen (5-, 6- und 7-Ring) normal verlaufen, im Cyclopropan- und Cyclobutan-System mit Strukturveränderungen verbunden sind. Manche einfache Derivate des Cyclopropans und Cyclobutans sind daher nur auf sonst ungebräuchlichem Wege erhältlich.

\*) Eine Monographie von E. Vogel „Kleine Ringe“ wird im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., erscheinen.

Unsere in jüngster Zeit erheblich erweiterte Kenntnis der kleinen Ringe verdankt man vornehmlich der Entdeckung bzw. dem Ausbau sehr einfacher und variationsfähiger Darstellungsmethoden, insbes. den in diesem Aufsatz ausführlicher behandelten Cycloadditionen.

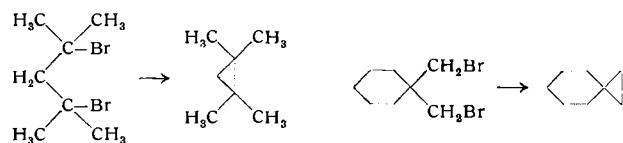
Die Vielzahl der seit der letzten Übersicht<sup>1)</sup> zu dem obigen Thema erschienenen Publikationen ermöglicht es nicht, an dieser Stelle eine umfassende Beschreibung der neuen Aspekte der Chemie der kleinen Ringe zu geben. Der vorliegende Aufsatz, in welchem die Literatur bis Ende 1958 berücksichtigt wurde, beschränkt sich deshalb notgedrungen auf eine Auswahl vorwiegend präparativ-chemisch orientierter Beiträge.

## B. Bildungsweisen des Kohlenstoff-Dreirings

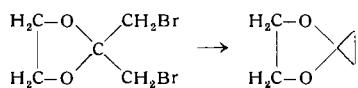
### 1. Enthalogenierung von 1,3-Dihalogen-Verbindungen

Die bekannteste Synthese von Cyclopropan und dessen Alkyl-Derivaten beruht auf der Cyclisierung von 1,3-Dihalogen-Verbindungen mit Zink nach G. Gustavson<sup>2)</sup>. Diese Methode hat jedoch den Mangel, daß die beim Ringschluß erzielten Ausbeuten sich infolge konkurrierender Oleinbildung erheblich vermindern, wenn man von primären zu sekundären Dibromiden übergeht. Aus tertiären Dibromiden wurden unter den bisher üblichen Reaktionsbedingungen nur olefinische Produkte erhalten.

Nach neueren Erfahrungen von J. D. Bartleson, R. E. Burk und H. P. Lankelma<sup>3)</sup> lassen sich diese Schwierigkeiten nun dadurch überwinden, daß man statt bei der Siedetemperatur von wäßrigem Alkohol die Cyclisierung bei 0 °C ausführt. C. E. Boord und Mitarbeiter<sup>4a-c)</sup> synthetisierten nach der von Lankelma modifizierten Methode von Gustavson eine größere Anzahl von Cyclopropanen, von denen hier nur das 1,1,2,2-Tetramethyl-cyclopropan sowie das Spiro[2.5]octan erwähnt seien.



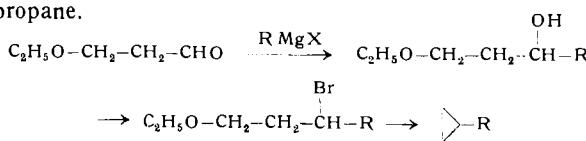
Wie E. Vogel und E. Gantner<sup>5)</sup> festgestellt haben, können auch Ketale des symmetrischen Dibromacetons unter Ringschluß enthalogeniert werden, wobei Cyclopropanonketale entstehen. Als Enthalogenierungsmittel hat sich in diesem Falle Lithium-amalgam in Äther bewährt.



J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord<sup>6)</sup> fanden in der Reaktion von γ-Bromäthern mit Magnesium eine neue einfache Darstellungsmethode für

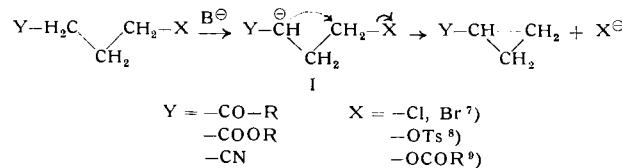
- <sup>1)</sup> a) E. Vogel: Fortschr. chem. Forsch. 3, 430 [1955]; b) R. A. Raphael, in E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier Publishing Company 1953, II, A, 23.
- <sup>2)</sup> G. Gustavson, J. prakt. Chem. 36, 300 [1887].
- <sup>3)</sup> J. D. Bartleson, R. E. Burk u. H. P. Lankelma, J. Amer. chem. Soc. 68, 2513 [1946].
- <sup>4)</sup> a) R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 70, 946 [1948]; b) R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, ebenda 74, 287 [1952]; c) R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, ebenda 77, 1751 [1955]; siehe ferner: d) M. J. Murray u. E. H. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 66, 812 [1944]; e) V. A. Slabey, ebenda 68, 1335 [1946]; f) R. J. Levina, B. M. Gladstein u. P. A. Akishin, Ž. obšč. Chim. (russ.) 19, 1077 [1949] (C. A. 44, 1037 [1950]); g) J. M. Stobodin u. I. N. Schochor, ebenda 27, 2005 [1951] (C. A. 46, 6598 [1952]); h) R. J. Levina, K. D. Gir, E. N. Smirnova, N. D. Orlova u. E. G. Trescova, ebenda 27, 1179 [1957] (C. A. 52, 4518 [1958]).
- <sup>5)</sup> E. Vogel u. E. Gantner, unveröffentl.
- <sup>6)</sup> J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. org. Chemistry 20, 275 [1955].

Cyclopropan-Kohlenwasserstoffe. γ-Bromäther sind ausgehend von β-Äthoxy-propionaldehyd leicht zugänglich; ihre Umsetzung mit Magnesium liefert über die Zwischenstufe von Grignard-Verbindungen reine Monoalkyl-cyclopropane.



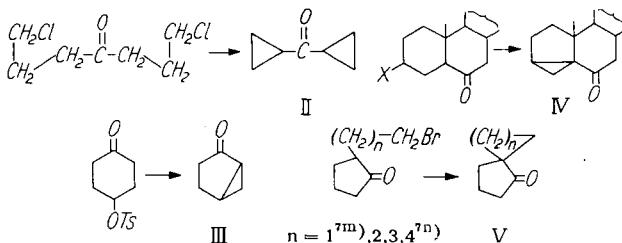
### 2. Cyclisierung von γ-substituierten Ketonen, Estern und Nitrilen

Eine weitere sehr allgemeine Bildungsweise für Cyclopropan-Derivate ist die durch Basen bewirkte Cyclisierung von Verbindungen, die in β-Stellung zu einer aktivierten Methylen- oder Methin-Gruppe einen als Anion eliminierbaren Substituenten, vorzugsweise ein Halogenatom oder den Tosyl-Rest, besitzen.

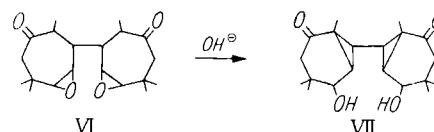


Bei allen diesen Ringschlußreaktionen handelt es sich um intramolekulare Substitutionen der Gruppe X durch das intermediiär gebildete Anion (I).

Die strukturelle Mannigfaltigkeit der hierdurch zugänglichen Cyclopropan-Verbindungen wird durch die Synthesen von Dicyclopropyl-keton (II)<sup>7h</sup>, Bicyclo[3.1.0]-hexanon-(2) (III)<sup>8b</sup>), i-Steroiden (IV)<sup>7f</sup> und Spiro[2.4]-heptanon-(1) (V)<sup>7m</sup>) veranschaulicht.

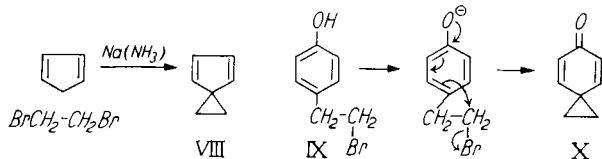


Während in diesen Beispielen X stets als Halogenatom oder als Tosyl-Rest vorliegt, findet bei der Behandlung der α- und ε-Di-eucarvelon-diepoxyde (VI) mit wäßriger Kaliumhydroxyd-Lösung eine transannulare Öffnung der beiden Epoxid-Ringe statt<sup>10</sup>), wobei sich VII bildet.

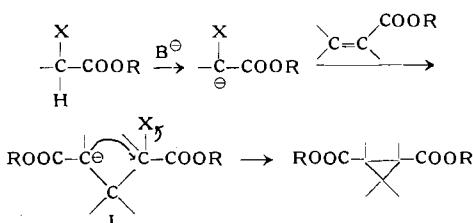


- <sup>7)</sup> a) J. B. Cloke, E. Stehr, T. R. Steadman u. L. C. Westcott, J. Amer. chem. Soc. 67, 1587 [1945]; b) J. B. Cloke u. T. S. Leary, ebenda 67, 1249 [1945]; c) V. Prelog, W. Bauer, G. H. Cookson u. G. Westöö, Helv. chim. Acta 34, 736 [1951]; d) G. W. Cannon, R. C. Ellis u. J. R. Leal, Org. Syntheses 31, 74 [1951]; e) R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 76, 4115 [1954]; f) H. Q. Smith u. E. S. Wallis, J. org. Chemistry 19, 1628 [1954]; g) G. L. Buchanan u. J. K. Sutherland, J. chem. Soc. [London] 1956, 2620; h) H. Hart u. O. E. Curtis Jr., J. Amer. chem. Soc. 78, 112 [1956]; i) W. J. Close, J. Amer. chem. Soc. 79, 1455 [1957]; j) R. P. Mariella u. A. J. Roth, J. org. Chemistry 22, 1130 [1957]; k) R. Rambaud, M. Brini-Friti u. S. Durif, Bull. Soc. chim. France 1957, 681; l) M. Julia, S. Julia u. B. Bémont, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 245, 2304 [1957]; m) R. Mayer u. H. J. Schubert, Chem. Ber. 91 768 [1958]; n) R. Mayer, G. Wenschuh u. W. Töpelmann, ebenda 91, 1616 [1958].
- <sup>8)</sup> a) E. R. Nelson, M. Maienthal, L. A. Lane u. A. A. Benderly, J. Amer. chem. Soc. 79, 3467 [1957]; b) N. A. Nelson u. G. A. Mortimer, J. org. Chemistry 22, 1146 [1957].
- <sup>9)</sup> a) P. Yates u. C. D. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 80, 1264 [1958]; b) R. L. Clarke u. W. T. Hunter, ebenda 80, 5304 [1958].
- <sup>10)</sup> G. Büchi u. W. S. Saari, J. Amer. chem. Soc. 79, 3519 [1957].

Auch die Alkylierung des Cyclopentadiens in einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak mit Äthylen-dibromid unter Bildung von Spiro[2.4]heptadien (VIII)<sup>11)</sup> sowie die Solvolyse des 2-(p-Hydroxyphenyl)-1-äthylbromids (IX) in alkalischer Medium, bei welcher Spiro-[2.5]octa-1,4-dien-3-on (X) entsteht<sup>12)</sup>, entsprechen dem obigen Reaktionsschema.



Die kürzlich von L. L. McCoy<sup>13)</sup> beschriebene Kondensation von  $\alpha$ -Halogenestern mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern, die sich unter dem Einfluß starker Basen wie Natriummethylat oder Natriumhydrid vollzieht, stellt eine sehr einfache neue Synthese von Cyclopropan-1,2-dicarbonsäureestern dar. Bei dieser Reaktion ist ebenfalls ein anionisches Zwischenprodukt der Struktur I anzunehmen.



Wie zu erwarten, führt die Kondensation zu einem Gemisch der beiden stereoisomeren Formen der Cyclopropan-1,2-dicarbonsäureester. Bemerkenswerterweise wurde dabei in mehreren Fällen das weniger stabile cis-Isomere bevorzugt gebildet.

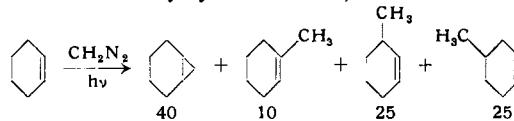
### 3. Addition von Carbenen an Olefine und Aromaten

Die Fähigkeit von Carbenen (Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs mit zwei einfach gebundenen Substituenten), sich an Olefine und Aromaten anzulagern, bildet die Grundlage für eine in ihrer Vielseitigkeit wohl nicht zu übertreffende Synthese von Cyclopropanen. Die systematische Erforschung dieser Cycloadditions-Reaktion befindet sich indessen noch im Anfangsstadium, da erst während der letzten Jahre brauchbare Methoden zur Erzeugung von Carbenen bekannt geworden sind.

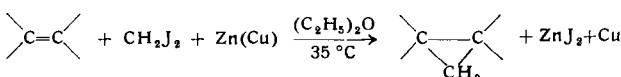
Es ist eine vorläufig noch offene Frage, ob es sich beim Grundzustand des Methylen<sup>14)</sup> und seiner Derivate<sup>14, 15)</sup> um einen Singulett- oder Triplet(Diradikal)-Zustand handelt. Die Stereospezifität (cis-Addition) der Reaktion von Methylen<sup>16)</sup>, Dichlor- und Dibrom-earben<sup>16, 17)</sup> mit Olefinen sowie der elektrophile Charakter<sup>15, 18)</sup> der Halogen-carbene sprechen zwar für eine gleichzeitige Ausbildung beider Bindungen des entstehenden Cyclopropan-Rings und somit für einen Singulett-Zustand. Es läßt sich jedoch kein theoretischer Einwand dagegen vorbringen, daß diese experimentellen Befunde nicht auch mit einer Diradikalstruktur der Carbene zu vereinbaren wären.

Nach Untersuchungen von W. von E. Doering und P. LaFlamme<sup>16)</sup> addiert sich das beim photolytischen Zerfall des Diazomethans gebildete Methylen an die Doppelbin-

dung von Olefinen stereospezifisch im Sinne einer cis-Addition. Für die Synthese von Cyclopropanen hat diese Carben-Reaktion bisher jedoch keine praktische Bedeutung erlangt, da das äußerst reaktionsfähige Methylen nicht nur mit Doppelbindungen, sondern mit vergleichbarer Geschwindigkeit auch mit C—H-Bindungen reagiert<sup>19)</sup>. So liefert beispielsweise die Umsetzung von Methylen mit Cyclohexen bei  $-75^{\circ}\text{C}$  neben Norcaran ein Gemisch der drei isomeren Methylcyclohexene<sup>19b)</sup>.



Eine einheitlich verlaufende Addition der Methylen-Gruppe an Olefine findet indessen bei der kürzlich von H. E. Simmons und R. D. Smith<sup>20)</sup> entdeckten Reaktion von Äthylen-Verbindungen mit Methylenjodid und Zink-Kupfer in siedendem Äther statt.

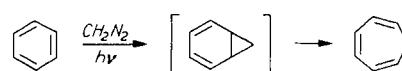


Nach dieser eleganten Methode lassen sich Olefine nunmehr mit zum Teil guten Ausbeuten (10–70%) in reine Cyclopropane überführen.

Es ist denkbar, daß das aus Zink-Kupfer und Methylenjodid zunächst entstehende Jodmethyl-zinkjodid spontan Zinkjodid abspaltet und hierbei ein durch Zink-Kupfer desaktiviertes Methylen gebildet wird, das analog den Di-halogen-carbenen (siehe unten) nicht mehr mit C—H-Bindungen, wohl aber noch mit olefinischen Doppelbindungen zu reagieren vermag. Die für einen derartigen Mechanismus geforderte Stereospezifität wurde am Beispiel der isomeren cis- und trans-3-Hexene bewiesen, welche (sterisch reines) cis- bzw. trans-1,2-Diäthyl-cyclopropan ergaben.

Die Möglichkeit, daß die Cyclopropane aus einer ebenfalls stereospezifischen Reaktion des elektrophilen Jodmethyl-zinkjodids mit Olefinen hervorgegangen sind, ist jedoch nicht ausgeschlossen.

Wie erstmals H. Meerwein und H. van de Vloed<sup>21)</sup> festgestellt haben, ist das durch Photolyse des Diazomethans erzeugte Methylen auch zur Addition an aromatische Systeme befähigt. Werden Lösungen von Diazomethan in Benzol, Chlorbenzol oder Anisol mit Sonnen- oder UV-Licht bestrahlt, dann erhält man als Reaktionsprodukte Cycloheptatriene, deren Entstehung durch eine Valenz-isomerisierung der intermediär gebildeten Norcaradiene (siehe unten) erklärt wird<sup>22)</sup>.



Ähnlich dem Methylen vermögen sich auch die beim thermischen und photolytischen Zerfall der Diazoessigester als Zwischenprodukte auftretenden Carbalkoxy-carbene an olefinische und aromatische Doppelbindungen anzulagern. Besonders eingehend studiert wurden in den letzten Jahren die Bildungsbedingungen der bei der Umsetzung von Benzol und Diazoessigester erhältlichen Norcaradien-carbonsäureester. Nach der alten thermischen

<sup>11)</sup> a) R. J. Levina, N. N. Mezenkova u. O. V. Lebedeva, Ž. obšč. Chim. (russ.) 25, 1097 [1955] (C. A. 50, 3257 [1956]); b) G. Chiurdoglu u. B. Tursch, Bull. Soc. Chim. Belges 66, 600 [1957]; c) B. F. Hallam u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1958, 646.

<sup>12)</sup> S. Winstein u. R. Baird, J. Amer. chem. Soc. 79, 756 [1957]; ebenda 79, 4238 [1957].

<sup>13)</sup> L. L. McCoy, J. Amer. chem. Soc. 80, 6568 [1958].

<sup>14)</sup> P. S. Skell u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 [1956].

<sup>15)</sup> P. S. Skell u. A. Y. Garner, ebenda 78, 5430 [1956].

<sup>16)</sup> W. von E. Doering u. P. LaFlamme, ebenda 78, 5447 [1956].

<sup>17)</sup> P. S. Skell u. A. Y. Garner, ebenda 78, 3409 [1956].

<sup>18)</sup> W. von E. Doering u. W. A. Henderson jr., J. Amer. chem. Soc. 80, 5274 [1958].

<sup>19)</sup> a) H. Meerwein, H. Rathjen u. H. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1610 [1942]; b) W. von E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin u. N. Chaudhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956].

<sup>20)</sup> H. E. Simmons u. R. D. Smith, ebenda 80, 5323 [1958].

<sup>21)</sup> H. Meerwein u. H. van de Vloed, Dissertation H. van de Vloed, Marburg 1946.

<sup>22)</sup> a) W. von E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 72, 2305 [1950]; b) ebenda 75, 297 [1953]; c) H. Meerwein, H. Disselinkötter, F. Rappé, H. von Rintelen u. H. van de Vloed, Liebigs Ann. Chem. 604, 151 [1957].

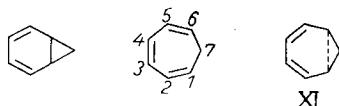
Arbeitsweise von *E. Buchner* und *Th. Curtius*<sup>23)</sup> gelangt man zu keinen reinen Präparaten, da sich die Norcaradien-carbonsäureester bei der hohen Reaktionstemperatur zum Teil in die isomeren  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cycloheptatrien-carbonsäureester umlagern. In der von *G. O. Schenck* und *H. Ziegler*<sup>24)</sup> beschriebenen Photolyse von Diazoessigester in Benzol und anderen aromatischen Verbindungen verfügt man nunmehr aber über eine elegante und milde Darstellungsmethode von Norcaradien-Derivaten.

Was die Struktur der aus Benzol und Diazoessigester erhaltenen Norcaradien- und  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cycloheptatrien-carbonsäureester (*Buchner-Ester*)<sup>25)</sup> anbetrifft, so besteht zwar Klarheit über die Stellung der Carbalkoxy-Gruppe, doch läßt sich über die Natur des Ringsystems noch keine endgültige Aussage machen<sup>26)</sup>.

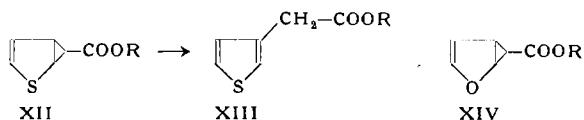
Analog den Dien-Addukten des Cycloheptatriens<sup>27)</sup> besitzen die aus den *Buchner-Ester* und Acetylen-dicarbonsäure-dimethyl-ester gebildeten Addukte Cyclopropan-Struktur. Ihre thermische



Spaltung nach *Alder-Rickert* führt zu Reaktionsprodukten, aus denen hervorgeht, daß sich die Carbalkoxy-Gruppe im Norearadien-carbonsäureester und den  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cycloheptatrien-carbonsäureestern in 7- bzw. 3-, 2 und 1-Stellung befindet<sup>28)</sup>. Die Ähnlichkeit der magnetischen Kernresonanzspektren der vier Ester und des Tropilidens<sup>28)</sup> läßt darauf schließen, daß diesen Verbindungen ein gemeinsames valenztautomeres System zugrunde liegt. Da die Kernresonanzspektren der *Buchner-Ester* weder mit der Norearadien- noch mit der Cycloheptatrien-Struktur zu vereinbaren sind, schlugen *W. von E. Doering* und Mitarbeiter<sup>26)</sup> für das Ringsystem dieser Ester und auch des Tropilidens die ebene „quasiaromatische“ Struktur XI vor.



Nach dem photochemischen Verfahren gelang es *G. O. Schenck* und *R. Steinmetz*<sup>29)</sup>, Carbalkoxy-carbene auch an Thiophen, Furan und Dihydrofuran zu addieren. Das Thiophen-Addukt XII lagert sich mit methanolischer Chlorwasserstoffsäure quantitativ in  $\beta$ -Thienylessigester (XIII) um, während das Addukt XIV des Furans ein Methoxymethyl- $\alpha$ -pyron liefert.

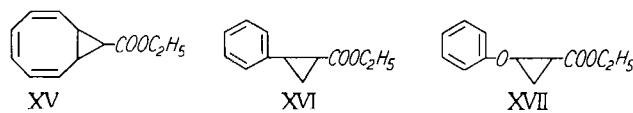


Umsetzungen des Diazoessigsäure-äthylesters mit höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin<sup>30)</sup>, Anthracen<sup>31)</sup>, 1,2-Benzanthracen<sup>31)</sup>, Phenanthren<sup>32)</sup> und Pyren<sup>31)</sup> zu Cyclopropan-Derivaten scheinen bisher nur auf thermischem Wege ausgeführt worden zu sein.

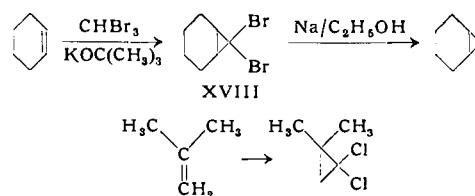
Der durch Kupfer katalysierte Zerfall der Diazoessigester führt zu Carbalkoxy-carbenen, die offenbar durch Komplexbildung mit Kupfer so weitgehend deaktiviert sind, daß sie sich nicht mehr an Aromaten anzulagern vermögen<sup>33)</sup>. Sie sind jedoch noch reaktionsfähig genug, um

- <sup>23)</sup> a) *E. Buchner* u. *Th. Curtius*, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2377 [1885]; b) *C. Grundmann* u. *G. Ottmann*, Liebigs Ann. Chem. 582, 163 [1953].
- <sup>24)</sup> *G. O. Schenck* u. *H. Ziegler*, Liebigs Ann. Chem. 584, 221 [1953].
- <sup>25)</sup> *E. Buchner*, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 2241 [1898].
- <sup>26)</sup> *W. von E. Doering*, *G. Laber*, *R. Vonderwahl*, *N. F. Chamberlain* u. *R. B. Williams*, J. Amer. chem. Soc. 78, 5448 [1956].
- <sup>27)</sup> *K. Alder* u. *G. Jacobs*, Chem. Ber. 86, 1528 [1953].
- <sup>28)</sup> *E. J. Corey*, *H. J. Burke* u. *W. A. Remers*, J. Amer. chem. Soc. 77, 4941 [1955].
- <sup>29)</sup> *G. O. Schenck* u. *R. Steinmetz*, diese Ztschr. 70, 504 [1958].
- <sup>30)</sup> *E. Buchner* u. *S. Hediger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3502 [1903].
- <sup>31)</sup> *G. M. Badger*, *J. W. Cook* u. *A. R. M. Gibb*, J. chem. Soc. [London] 1951, 3456.
- <sup>32)</sup> *N. L. Drake* u. *T. R. Sweeney*, J. org. Chemistry 11, 67 [1946].
- <sup>33)</sup> a) *P. Yates*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5376 [1952]; b) *W. von E. Doering* u. *L. H. Knox*, ebenda 78, 4947 [1956].

sich an die olefinischen Doppelbindungen von Cyclooctatetraen<sup>34)</sup>, Styrol<sup>35)</sup>, Phenylvinyläther<sup>36)</sup> und anderer ungesättigter Verbindungen zu addieren (XV–XVII).

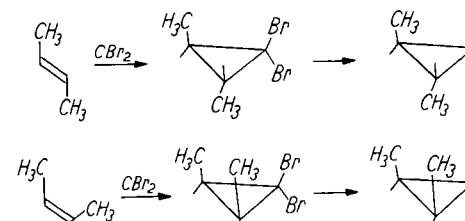


*J. Hine* und Mitarbeiter<sup>37)</sup> schlossen aus der Kinetik der basischen Hydrolyse von Chloroform und Bromoform, daß bei diesen Reaktionen intermedial Dichlor- bzw. Dibromcarben auftritt. Mit dem Ziel, die als Zwischenprodukte angenommenen Dihalogen-carbene durch Addition an Olefine abzufangen, ließen *W. von E. Doering* und *A. K. Hoffmann*<sup>38)</sup> Kalium-t-butylat auf Chloroform und Bromoform in Gegenwart von Cyclohexen einwirken. In einer exothermen Reaktion entstanden hierbei in der Tat die erwarteten Cyclopropan-Derivate, 7,7-Dichlor-bicyclo[4.1.0]heptan und 7,7-Dibrom-bicyclo[4.1.0]heptan (XVIII), in vorzüglicher Ausbeute. Die neue Reaktion wurde inzwischen mit Erfolg auf Isobutylen<sup>39)</sup> und andere Olefine<sup>15)</sup> übertragen.



Auch konjugierte Diene reagieren mit Dihalogen-carbenen unter Bildung von Cyclopropan-Derivaten<sup>39)</sup> (keine 1,4-Addition). Von den chemischen Eigenschaften der (gesättigten) 1,1-Dihalogen-cyclopropane sei insbesondere die Trägheit der Halogenatome gegenüber der Substitution hervorgehoben. 1,1-Dibrom-cyclopropane lassen sich indessen leicht mit Natrium in Alkohol sowie mit durch Raney-Nickel aktiviertem Wasserstoff zu halogenfreien Cyclopropanen reduzieren<sup>39)</sup>.

Ebenso wie die Anlagerung von Methylen an die Doppelbindung verläuft auch die Haloform-Reaktion streng stereospezifisch (cis-Addition). Wie *P. S. Skell* und *A. Y. Garner*<sup>17)</sup> zeigten, liefern cis- und trans-Buten-(2) je ein sterisch einheitliches 1,1-Dibromid, dessen cis- bzw. trans-Konfiguration durch Überführung in die entspr. stereoiso-meren 1,2-Dimethyl-cyclopropane sichergestellt werden konnte<sup>18)</sup>.



*S. M. McElvain* und *P. L. Weyna*<sup>40)</sup> gelang es, Dichlorcarben und Phenyl-chlor-carben (aus Benzalchlorid und Na-

<sup>34)</sup> a) *S. Akiyoshi* u. *T. Matsuda*, J. Amer. chem. Soc. 77, 2476 [1955]; b) *D. D. Phillips*, ebenda 77, 5179 [1955].

<sup>35)</sup> *A. Burger* u. *W. L. Yost*, J. Amer. chem. Soc. 70, 2198 [1948].

<sup>36)</sup> a) *L. Canonica* u. *A. Flecchi*, Gazz. chim. Ital. 86, 710 [1956]; b) *M. Julia* u. *G. Tchernoff*, Bull. Soc. chim. France 1956, 181.

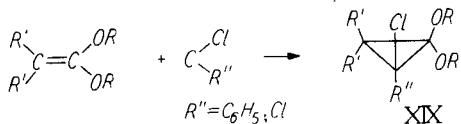
<sup>37)</sup> a) *J. Hine*, J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 [1950]; b) *J. Hine*, *E. L. Pollitzer* u. *H. Wagner*, ebenda 75, 5607 [1953]; c) *J. Hine*, *R. C. Peek jr.* u. *B. D. Oakes*, ebenda 76, 827 [1954].

<sup>38)</sup> *W. von E. Doering* u. *A. K. Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 [1954].

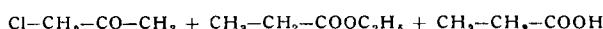
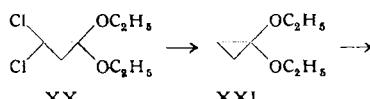
<sup>39)</sup> *R. C. Woodworth* u. *P. S. Skell*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2542 [1957].

<sup>40)</sup> *S. M. McElvain* u. *P. L. Weyna*, Amer. Chem. Soc. Meeting, Chicago, September 1958, Abstracts S. 1 P.

trium-t-butylat) an Keten-acetale zu chlor-substituierten Cyclopropanon-acetalen (XIX) zu addieren.

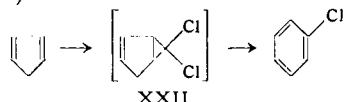


Dichlor-cyclopropanon-äthylacetal (XX) ergibt bei der Reduktion mit Natrium in t-Butanol Cyclopropanon-äthylacetal (XXI). Dieses Acetal ist ungewöhnlich hydrolysebeständig und läßt sich selbst aus einer Lösung in konz. Salzsäure in der Kälte unverändert zurückgewinnen. Beim Erhitzen in salzsaurer Lösung erleidet es jedoch eine uneinheitliche Aufspaltung in ein Gemisch von Chloraceton, Propionsäure-äthylester und Propionsäure.



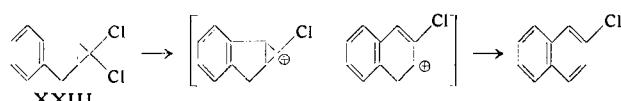
Die durch die Haloform-Reaktion von *Doering* und *Hoffmann* nunmehr leicht zugänglichen 1,1-Dihalogen-cyclopropane unterliegen mannigfachen strukturellen Umwandlungen, wodurch sich die Chemie dieser Verbindungen überaus vielseitig gestaltet.

Manche 1,1-Dihalogen-cyclopropane erweisen sich als so instabil, daß sie sich bereits unter ihren Bildungsbedingungen umlagern. So wird bei der Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit Chloroform anstelle des erwarteten Addukts XXII unter Ringerweiterung Chlorbenzol erhalten<sup>41)</sup>.



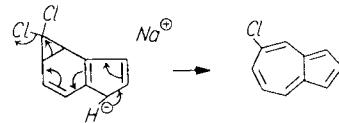
Analog führt die Reaktion von Pyrrolen und Indolen mit Chloroform und Alkali unmittelbar zu  $\beta$ -Chlor-pyridinen und -Chinolinen<sup>42)</sup>. Im Falle der Haloform-Reaktion des Indens gelingt es nach *W. E. Parham* und Mitarbeitern<sup>43b, c)</sup> das Cyclopropan-Derivat XXIII zu fassen, sofern bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte keine polaren Lösungsmittel verwendet werden. In wäßrigem Alkohol spaltet XXIII sehr leicht und nahezu quantitativ ein Mol Chlorwasserstoff ab, wobei es in  $\beta$ -Chlor-naphthalin übergeht.

Diese Umlagerung verläuft auch in Gegenwart von einem oder zwei Moläquivalenten Natriumhydroxyd nach der Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung 1. Ordnung. Als die geschwindigkeitsbestimmende Stufe ist daher nicht die Ab-spaltung eines Protons, sondern die eines Chlorid-Ions anzunehmen.

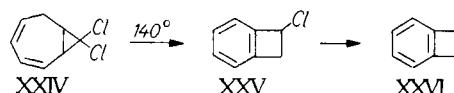


Interessanterweise gewannen *W. E. Parham* und *H. E. Reiff*<sup>43a)</sup> bei der Reaktion von Indenyl-natrium mit Chloroform neben 2-Chlor-naphthalin eine geringe Menge einer blauen Halogenverbindung, deren Eigenschaften auf das

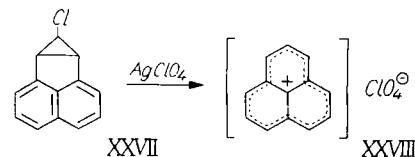
Vorliegen eines Chlorazulens hindeuten. Dichlor-carben vermag somit offenbar auch den Benzol-Kern des Indens anzugreifen.



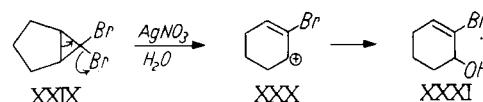
Im Gegensatz zu XXII und XXIII ist das von *A. P. ter Borg* und *A. F. Bickel*<sup>41)</sup> bei der Umsetzung von Cycloheptatrien mit Chloroform und Natriummethylat erhaltene Addukt XXIV bemerkenswert stabil. XXIV spaltet erst beim Erhitzen auf etwa 140 °C ein Mol Chlorwasserstoff ab, wobei sich jedoch nicht das erwartete Chlor-cyclooctatetraen, sondern 3-Chlor-benzocyclobuten (XXV) mit 50% Ausbeute bildet. XXV ergab bei der katalytischen Hydrierung das bekannte Benzo-cyclobutene (XXVI) (vgl. S. 14).



In diesem Zusammenhang sei ferner die Synthese des Perinaphthyl-Kations (XXVIII) (in Form seines Perchlorats) erwähnt. XXVIII entsteht nach *R. Pettit*<sup>44)</sup> beim Behandeln des nicht salzartigen 3-Chlor-7,8-cyclopropano-acenaphthens (XXVII) mit Silberperchlorat in Nitromethan. Das Chlorid XXVII wurde aus dem Addukt von Acenaphthylen und Carbalkoxy-carben über die Zwischenstufe des Isocyanats und Amins dargestellt.



*P. S. Skell* und *S. R. Sandler*<sup>45)</sup> fanden, daß die gegen Solvolysen sehr beständigen gesättigten 1,1-Dihalogen-cyclopropane überraschend leicht mit Silbernitrat in wäßrigem oder alkoholischem Medium reagieren, wobei unter Abdissociation eines Halogen-Ions Ringspaltung eintritt. 6,6-Dichlor- und 6,6-Dibrom-bicyclo[3.1.0]hexan (XXIX) lassen sich auf diesem Wege unter Ringerweiterung sehr glatt in 2-Brom- bzw. 2-Chlor-2-cyclohexen-1-ol (XXXI) umwandeln. Bei Gegenwart von Alkohol werden außerdem die entsprechenden Bromäther isoliert. Als



treibende Kraft dieser Umlagerung ist die Entspannung des Cyclopropan-Rings und die damit verbundene Bildung des Allyl-Kations (XXX) anzusehen.

In der Addition von Dihalogen-carbenen an Olefine zu 1,1-Dihalogen-cyclopropanen und deren nachfolgender Umsetzung mit Silbernitrat besitzt man somit eine Methode, die es ermöglicht, eine Kohlenstoff-Kette durch Einfügen eines neuen Kohlenstoffatoms zwischen die Atome der Doppelbindung zu erweitern.

Zu dem gleichen strukturellen Ergebnis führt eine von *W. von E. Doering* und *P. M. LaFlamme*<sup>46)</sup> aufgezeigte Reaktionsfolge, mit deren Hilfe sich Olefine über 1,1-Dibrom-cyclopropane in Allene umwandeln lassen. Nach Untersuchungen dieser Autoren erhält man bei der Einwirkung von Natrium oder Magnesium auf 1,1-Dibrom-cyclopropane Allene in wechselnden Ausbeuten. Die sehr reaktionsträgen

<sup>41)</sup> *A. P. ter Borg* u. *A. F. Bickel*, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 283.

<sup>42)</sup> Literatur bei *P. S. Skell* u. *S. R. Sandler*, J. Amer. chem. Soc. 80, 2024 [1958].

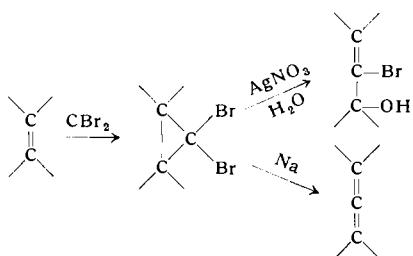
<sup>43)</sup> a) *W. E. Parham* u. *H. E. Reiff*, J. Amer. chem. Soc. 77, 1177 [1955]; b) *W. E. Parham*, *H. E. Reiff* u. *P. Swartzentruber*, ebenda 78, 1437 [1956]; c) *W. E. Parham* u. *R. R. Twelves*, J. org. Chemistry 22, 730 [1957].

<sup>44)</sup> *R. Pettit*, Chem. and. Ind. 1956, 1306.

<sup>45)</sup> *P. S. Skell* u. *S. R. Sandler*, J. Amer. chem. Soc. 80, 2024 [1958].

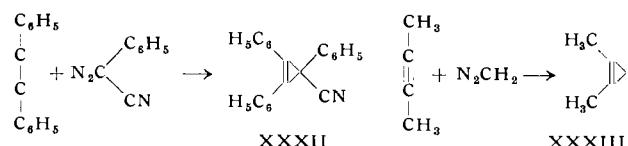
<sup>46)</sup> *W. von E. Doering* u. *P. M. LaFlamme*, Tetrahedron 2, 75 [1958].

1,1-Dichlor-cyclopropane erweisen sich dagegen selbst bei hoher Temperatur gegenüber Natrium als resistent.

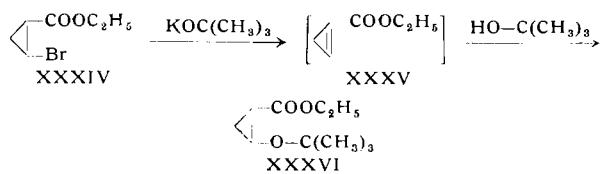


#### 4. Cyclopropen- und Methylen-cyclopropan-Verbindungen

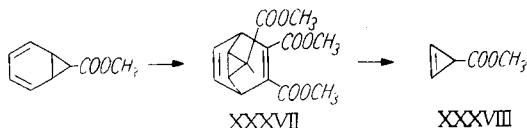
Unsere Kenntnis der Cyclopropene beschränkte sich bis vor kurzem auf das von *N. J. Demjanow* und *M. Dojarenko*<sup>47)</sup> durch Pyrolyse der Cyclopropyl-trimethylammonium-base erstmals dargestellte sehr unbeständige Cyclopropen sowie auf einige seiner Diphenyl-Derivate<sup>48)</sup>. In der Reaktion von Diazoverbindungen mit Acetylenen scheint nunmehr jedoch eine einfache Methode zur Synthese zumindest einiger Cyclopropene gefunden zu sein<sup>49)</sup>. So gewann *R. Breslow*<sup>49 c, d)</sup> aus Phenyl-diazo-acetonitril und Diphenyl-acetylen das 1,2,3-Triphenyl-cyclopropen-carbonsäurenitril (XXXII), während 1,2-Dimethyl-cyclopropen (XXXIII) nach *W. von E. Doering*<sup>49 e)</sup> durch Umsetzung von Diazomethan mit Dimethyl-acetylen erhältlich ist.



*K. B. Wiberg*, *R. K. Barnes* und *J. Albin*<sup>50)</sup> versuchten, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus 2-Brom-cyclopropan-carbonsäureäthylester (XXXIV) mit Kalium-t-butylat zum Cyclopropen-1-carbonsäureäthylester(XXXV) zu gelangen, isolierten an dessen Stelle jedoch 2-t-Butoxy-cyclopropancarbonsäure-äthylester (XXXVI). Wie aus dem Verlauf der Reaktion in deuterium-markiertem t-Butanol hervorgeht, ist XXXVI aus dem als Zwischenprodukt auftretenden sehr reaktionsfähigen Cyclopropen-1-carbonsäureäthylester durch eine *Michael-Addition* von t-Butanol entstanden.



Die Pyrolyse der aus Cycloheptatrienen und Acetylen-dicarbonsäureestern gebildeten Dien-Addukte<sup>27, 51)</sup> führt offenbar nur in vereinzelten Fällen zu Cyclopropenen. Bis-her konnte lediglich bei der Spaltung des Addukts XXXVII



<sup>47)</sup> *N. J. Demjanow* u. *M. Dojarenko*, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2200 [1923].

<sup>48)</sup> *S. F. Darling* u. *E. W. Spanagel*, J. Amer. chem. Soc. 53, 1117 [1931].

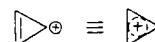
<sup>49)</sup> a) *I. A. Djakonov* u. *M. I. Komendantov*, C. A. 52, 2762 [1958]; b) *D. G. Brooke* u. *J. C. Smith*, Chem. and Ind. 1957, 1508; c) *R. Breslow*, J. Amer. chem. Soc. 79, 5318 [1957]; d) *R. Breslow* u. *C. Yuan*, ebenda 80, 5991 [1958]; e) Privatmitteilung.

<sup>50)</sup> *K. B. Wiberg*, *R. K. Barnes* u. *J. Albin*, J. Amer. chem. Soc. 79, 4994 [1957].

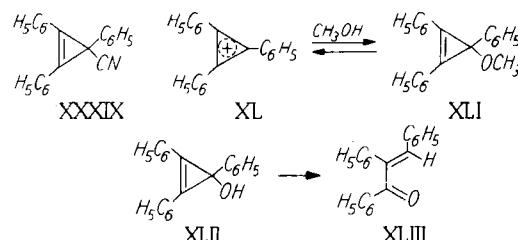
<sup>51)</sup> *K. Alder*, *K. Kaiser* u. *M. Schumacher*, Liebigs Ann. Chem. 602, 80 [1957].

aus Norcaradien-carbonsäuremethylester bzw. Cyclohepta-trien-7-carbonsäuremethylester (siehe S. 7) das erwartete Cyclopropen-Derivat XXXVIII gefaßt werden<sup>26)</sup>.

Die Voraussage der Molekular-Orbital-Theorie, daß dem Cyclopropenyl-Kation analog dem Tropylium-Ion aromatischer Charakter zukommt<sup>52)</sup>, verleiht den ungesättigten Dreiringverbindungen besondere Aktualität.

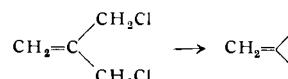


Durch die Synthese des 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenyl-Kations (XL) (in Form seines gemischten Fluoroborat-Hydroxyfluoroborats), eines stabilen Derivats des einfachsten aromatischen Ringes, erbrachte *R. Breslow*<sup>49 c, d)</sup> die Bestätigung für die qualitative Richtigkeit der theoretischen Berechnungen. XL entsteht aus dem kovalenten Nitril XXXIX beim Behandeln mit Bortrifluorid-ätherat, das eine Spur Wasser enthält.

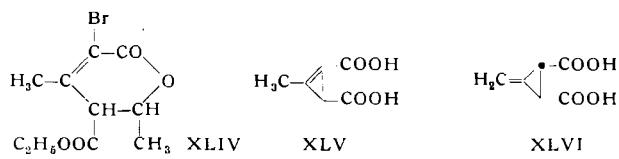


Das Kation wurde außerdem durch sein Pikrat charakterisiert. Mit Methanol reagiert das Fluoroborat-Hydroxyfluoroborat von XL unter Bildung des 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenyl-methyläthers (XLI). Bei der Einwirkung von wäßrigem Alkali auf das Kation XL wird dagegen nicht der Alkohol XLII, sondern nur dessen Isomerisierungsprodukt, das trans-Benzyliden-desoxybenzoin (XLIII) erhalten. Durch Umsetzung des 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenyl-methyläthers mit Säuren lassen sich die Salze des 1,2,3-Triphenyl-cyclopropenyl-Kations gewinnen.

Methylen-cyclopropan wurde von *C. E. Boord* und Mitarbeitern<sup>53)</sup> aus den Reaktionsprodukten der Enthalogenierung von 3-Chlor-2-(chlormethyl)-propen-(1) mit Zink isoliert. Der Konstitutionsbeweis des Kohlenwasserstoffs stützt sich hauptsächlich auf sein IR-Spektrum, da chemische Methoden bisher keine eindeutigen Resultate ergaben.



Die von *F. Feist*<sup>54)</sup> bei der Einwirkung von Alkali auf 3-Brom-4,6-dimethyl-2-pyron-5-carbonsäureäthylester (XLIV) erhaltenen Säure (Feist-Säure), welcher auf Grund von Ozonisierungsergebnissen ursprünglich die Struktur XLV zugeschrieben wurde<sup>55)</sup>, war in den letzten Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen.



Neuere chemische Befunde von *M. G. Ettlinger*<sup>56)</sup> und anderen Autoren<sup>57)</sup> sprechen eindeutig dafür, daß die Feist-

<sup>52)</sup> *J. D. Roberts*, *A. Streitwieser jr.* u. *C. M. Regan*, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 [1952].

<sup>53)</sup> *J. T. Gragson*, *K. W. Greenlee*, *J. M. Derfer* u. *C. E. Boord*, J. Amer. chem. Soc. 75, 3344 [1953].

<sup>54)</sup> a) *F. Feist*, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 747 [1893]; b) Liebigs Ann. Chem. 436, 125 [1924].

<sup>55)</sup> *F. R. Goss*, *C. K. Ingold* u. *J. F. Thorpe*, J. chem. Soc. [London] 123, 327 [1923].

<sup>56)</sup> *M. G. Ettlinger*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5805 [1952].

<sup>57)</sup> *D. Lloyd* u. *J. F. W. McOmie*, Chem. and Ind. 1956, 874.

Säure nicht die Cyclopropen-Struktur XLV besitzt, sondern die isomere 3-Methylen-cyclopropan-trans-1,2-dicarbonsäure (XLVI) darstellt. Diese Struktur konnte inzwischen sowohl durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>58)</sup> als auch durch das magnetische Kernresonanzspektrum<sup>59)</sup> der Säure bestätigt werden.

Nachdem es kürzlich M. G. Ettlinger und F. Kennedy<sup>60)</sup> gelang, die Feist-Säure in die stereoisomere cis-Form überzuführen, ist nunmehr auch ein endgültiger chemischer Beweis für die Struktur XLVI erbracht.

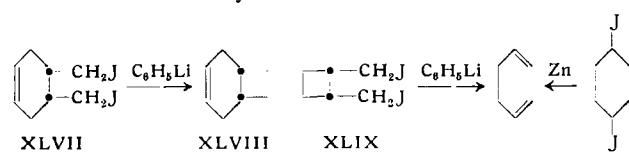
### C. Bildungsweisen des Kohlenstoff-Vierrings

#### I. Cyclobutane

##### 1. Enthalogenierung von 1,4-Dihalogen-Verbindungen

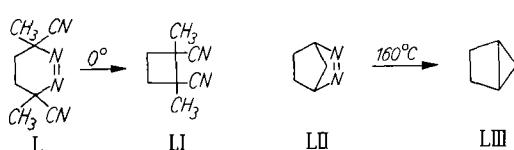
Die Eliminierung von Halogen aus 1,4-Dihalogeniden führt nur in vereinzelten Fällen mit befriedigenden Ausbeuten zu Cyclobutan-Kohlenwasserstoffen, da gewöhnlich die als Konkurrenzreaktion auftretende Fragmentierung die Oberhand gewinnt. So besteht das bei der Einwirkung von Natrium auf 1,4-Dibrombutan anfallende Kohlenwasserstoff-Gemisch nur zu 7% aus Cyclobutan<sup>61)</sup>; als Hauptprodukt erhält man Äthylen. Wird dagegen Natrium durch Lithium ersetzt, dann soll sich nach einer Patentvorschrift von B. Burger<sup>62)</sup> die Cyclobutan-Ausbeute auf 20% steigern lassen.

Wie sehr der Verlauf der 1,4-Eliminierung von Halogen indessen strukturellen Einflüssen unterliegt, zeigt die Reaktion der 1,4-Dijodide XLVII<sup>63)</sup> und XLIX<sup>64)</sup> mit Phenyllithium. Während das Dijodid XLVII hierbei mit vorzüglicher Ausbeute den Cyclobutan-Kohlenwasserstoff XLVIII



ergibt, wird im Falle von XLIX nur Fragmentierung unter Bildung von Diallyl beobachtet. Auch bei der Reaktion von cis- und trans-1,4-Dijodocyclohexan mit Zink tritt nach C. A. Grob und W. Baumann<sup>65)</sup> kein Ringschluß zum Bicyclo[2.2.0]hexan ein; statt dessen bildet sich ebenfalls Diallyl.

An dieser Stelle sei ferner die Bildung des Cyclobutan-Rings bei der thermischen Zersetzung cyclischer Azoverbindungen erwähnt. Das erste Beispiel einer solchen Reaktion wurde von C. G. Overberger, N. R. Byrd und R. B. Mesrobian<sup>66)</sup> beschrieben, die beim Zerfall der Azoverbindung L das Cyclobutan-Derivat LI erhielten. Entgegen allen Erwartungen erfolgt auch bei der von R. Criegee und A. Rimmelin<sup>67)</sup> untersuchten Pyrolyse der Azoverbindung



<sup>58)</sup> a) D. Lloyd, T. C. Downie u. J. C. Speakman, Chem. and Ind. 1954, 222, 492; b) D. R. Petersen, ebenda 1956, 904.

<sup>59)</sup> a) M. G. Ettlinger u. F. Kennedy, Chem. and Ind. 1956, 166; b) A. S. Kende, ebenda 1956, 544; c) A. T. Bottini u. J. D. Roberts, J. org. Chemistry 21, 1169 [1956].

<sup>60)</sup> M. G. Ettlinger u. F. Kennedy, Chem. and Ind. 1957, 891.

<sup>61)</sup> a) H. Pajenkamp, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 104 [1948]; b) J. Cason u. R. L. Way, J. org. Chemistry 14, 31 [1949].

<sup>62)</sup> B. Burger, D.B.P. 832750 [1952]; Chem. Zbl. 1952, 7094.

<sup>63)</sup> K. Alder u. H. A. Dörmann, Chem. Ber. 87, 1492 [1954].

<sup>64)</sup> R. Criegee u. K. Mitterstock, unveröffentl.

<sup>65)</sup> C. A. Grob u. W. Baumann, Helv. chim. Acta 38, 594 [1955].

<sup>66)</sup> C. G. Overberger, N. R. Byrd u. R. B. Mesrobian, J. Amer. chem. Soc. 78, 1961 [1956].

<sup>67)</sup> R. Criegee u. A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 [1957].

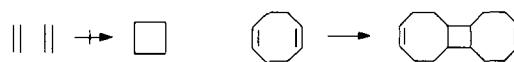
LII keine Fragmentierung, sondern Ringschluß zum Bicyclo[2.1.0]pentan (LIII) (Ausbeute 94%). Der Kohlenwasserstoff (LIII) ist thermisch recht stabil; er wird jedoch bereits bei Raumtemperatur zum Cyclopentan hydriert. Bei der Pyrolyse einer Reihe weiterer Azoverbindungen wurde sowohl Cyclisierung als auch Spaltung der intermediär gebildeten 1,4-Diradikale beobachtet<sup>68)</sup>.

#### 2. Cycloadditionen

##### a) Olefine, Fluorolefine und Vinyl-Verbindungen

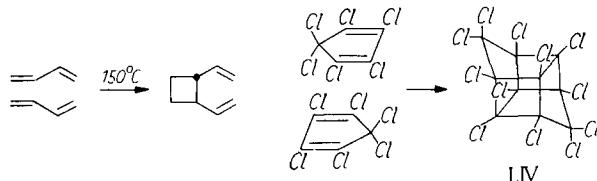
Ein sehr allgemeines Bildungsprinzip des Cyclobutan-Rings beruht auf der Cycloaddition von olefinischen Verbindungen, die eine aktivierte Doppelbindung enthalten. Normalerweise erfordern derartige Reaktionen Belichtung oder höhere Temperaturen und Drucke, doch verlaufen sie in einzelnen Fällen schon von selbst. Ähnlich der Dien-Synthese ist die Cycloaddition von Äthylen-Verbindungen zum Vierring eine reversible Reaktion.

Es ist bis heute nicht gelungen, Äthylen oder andere einfache Olefine zum Cyclobutan bzw. dessen Alkyl-Derivaten

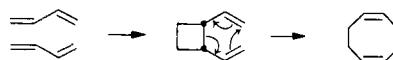


zu dimerisieren. Eine Ausnahme macht lediglich das gespannte trans-(trans?)-Cyclooctadien-(1,5), das bereits beim Stehenlassen in ein kristallisiertes Dimeres mit Cyclobutan-Struktur übergeht<sup>69)</sup>.

Konjugierte Diene dimerisieren gewöhnlich nach dem Prinzip der Dien-Synthese. Bei einigen 1,3-Dienen konnte jedoch in jüngster Zeit eine mit der Diels-Alder-Reaktion konkurrierende Vierringbildung festgestellt werden. So isolierte H. W. B. Reed<sup>70)</sup> aus einem bei 150 °C gewonnenen Butadien-Dimerisat neben dem als Hauptprodukt entstehenden 1-Vinyl-cyclohexen-(3) eine geringe Menge (etwa 5%) trans-1,2-Divinyl-cyclobutan. Bei manchen halogenierten 1,3-Dienen ist die Tendenz zur Vierringbildung so stark ausgeprägt, daß die Dien-Synthese nicht mehr zum Zuge kommt. Ein interessantes Beispiel hierfür ist das Hexachlor-cyclopentadien, das nach E. T. McBee und Mitarbeitern<sup>71)</sup> unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid eine dimere Verbindung ergibt, für die durch eine Röntgenstrukturanalyse die Käfigstruktur LIV ermittelt wurde.



Nach Untersuchungen von E. Vogel<sup>72)</sup> ist auch für die Butadien-Dimerisation zum Achtring eine primäre 1,2-1,2-Addition zu einem Vierring, dem cis-1,2-Divinyl-cyclobutan, anzunehmen. Dieses Zwischenprodukt lagert sich bereits unter seinen Bildungsbedingungen im Sinne einer Cope-Reaktion in cis-cis-Cyclooctadien-(1,5) um.



Im Falle der Dimerisierung des sehr reaktiven Hexafluorbutadiens faßen M. Prober und W. T. Miller<sup>73)</sup> eine di-

<sup>68)</sup> R. J. Levina, J. S. Sabarov, M. G. Kuzmin, N. J. Vasilev u. E. G. Trescova, Eer. Akad. UdSSR 121, 303 [1958].

<sup>69)</sup> K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Frotzheim-Küthorn u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 589, 122 [1954].

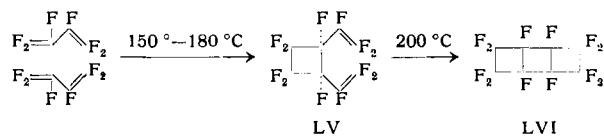
<sup>70)</sup> H. W. B. Reed, J. chem. Soc. [London] 1951, 685.

<sup>71)</sup> E. T. McBee, C. W. Roberts, J. D. Idol jr. u. R. H. Earle jr., J. Amer. chem. Soc. 78, 1511 [1956].

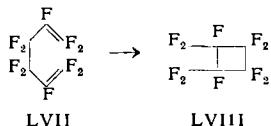
<sup>72)</sup> E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 515, 1 [1958].

<sup>73)</sup> M. Prober u. W. T. Miller jr., J. Amer. chem. Soc. 71, 598 [1949].

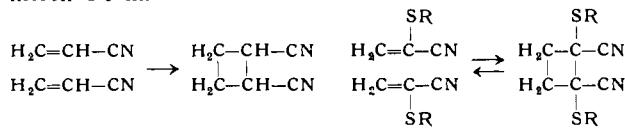
mere Verbindung, der wahrscheinlich die Konstitution des Dodekafluor-cis-1,2-divinyl-cyclobutans (LV) zukommt, und die somit die von *Vogel* postulierte Zwischenstufe der Achtringbildung darstellt. Beim Erhitzen auf 200 °C isomerisiert sich LV indessen zu einer gesättigten Verbindung, der die tricyclische Struktur LVI zugeschrieben wird.



Nachdem kürzlich Dekrafluor-diallyl (LVII) analog thermisch in Dekrafluor-bicyclo[2.2.0]hexan (LVIII) umgewandelt werden konnte<sup>74)</sup>, besteht an der Richtigkeit der Struktur LVI wohl kein Zweifel.



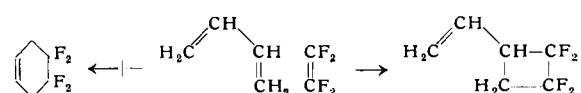
*E. C. Coyner* und *W. S. Hillman*<sup>75)</sup> gelang es, Acrylnitril thermisch mit maximal 5% Ausbeute zu einem Gemisch von cis- und trans-1,2-Cyclobutan-dinitril zu dimerisieren.  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylnitrile gehen nach Beobachtungen von *K.-D. Gundermann*<sup>76)</sup> bereits beim Stehenlassen in kristallisierte Dimere über, deren Cyclobutan-Struktur durch Umwandlung des dimeren  $\alpha$ -Methylmercapto-acrylnitrils in cis-1,2-Cyclobutan-dicarbonsäure bewiesen wurde. Die dimeren  $\alpha$ -Alkylmercapto-nitrile stehen in alkoholischer Lösung in einem Gleichgewicht mit der monomeren Form.



Die Entdeckung, daß manche fluorierte Olefine, insbes.  $F_2C=CF_2$ ,  $F_2C=CFCI$  und  $F_2C=CCl_2$ , thermisch dimerisieren oder sich an andere ungesättigte Verbindungen addieren, wobei mit hohen Ausbeuten Cyclobutan-Derivate entstehen, eröffnet den Weg zu einer großen Mannigfaltigkeit von fluorierten Cyclobutanen und Cyclobutenen<sup>1a)</sup>.



Die Addition des Tetrafluor-äthylen an ungesättigte Verbindungen verläuft in vielen Fällen leichter als seine Dimerisierung zu Octafluor-cyclobutan. Dadurch werden zahlreiche Typen substituierter Tetrafluor-cyclobutane zugänglich. Besonders eingehend wurde der Anwendungsbereich dieser Cycloalkylierungsmethode von *D. D. Coffman* und Mitarbeitern<sup>77)</sup> untersucht. So konnte Tetrafluor-äthylen mit Äthylen zu Tetrafluor-cyclobutan cycloalkyliert werden. Styrol, Vinylchlorid, Acrylnitril und andere Vinyl-Verbindungen ergeben entsprechend substituierte Tetrafluor-cyclobutane. 1,3-Diene reagieren mit Tetrafluor-äthylen nicht im Sinne einer Dien-Synthese, sondern ebenfalls unter Vierring-Bildung.



<sup>74)</sup> A. H. Fainberg u. W. T. Miller jr., ebenda 79, 4170 [1957].

<sup>75)</sup> E. C. Coyner u. W. S. Hillman, ebenda 71, 324 [1949].

<sup>76)</sup> a) K.-D. Gundermann u. R. Thomas, Chem. Ber. 89, 1263 [1956];

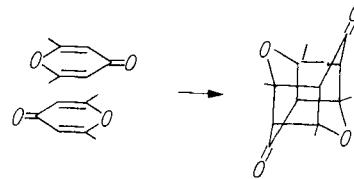
b) K.-D. Gundermann u. R. Huchting, ebenda 92, 415 [1959].

<sup>77)</sup> D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer u. M. S. Raasch, J. Amer. chem. Soc. 71, 490 [1949].

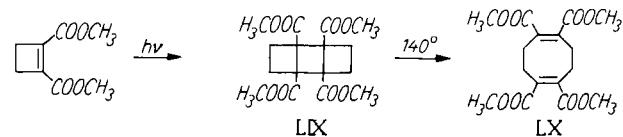
### b) $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonyl-Verbindungen und Sulfone

Zu einer Vielzahl strukturell sehr verschiedenenartiger Cyclobutan-Verbindungen führt die photochemische Dimerisation von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen (Ketonen, Säuren, Pyronen, Cumarienen und p-Chinonen), Sulfonen sowie von Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel Ar—CH=CH—Ar (Stilben, Acenaphthylen).

Als Beispiele für die Dimerisierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen seien hier nur die Photoreaktion

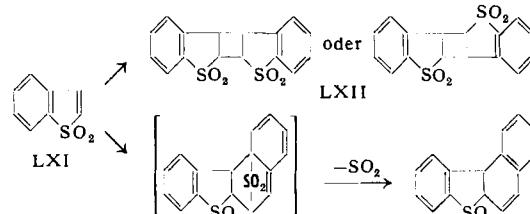


des 2,6-Dimethyl-4-pyrons<sup>78)</sup> und die des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters<sup>79)</sup> erwähnt. Das aus dem Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester gebildete tricyclische Dimere LXIX zerfällt beim Erhitzen nicht in die Ausgangsverbindung, sondern lagert sich quantitativ in das Cyclooctadien-Derivat LX um.



Über zahlreiche weitere Reaktionen dieser Art informieren zwei erst vor einigen Jahren erschienene ausführliche Zusammenfassungen<sup>80)</sup>.

Beim Thionaphthen-1,1-dioxyd (LXI)<sup>81)</sup> liegt der interessante Fall vor, daß die photochemische Dimerisierung eine Cyclobutan-Verbindung LXII ergibt, während sich thermisch zwei Moleküle LXI im Sinne einer Dien-Synthese



addieren. Im Gegensatz zu den meisten Photodimeren mit Cyclobutan-Struktur erhält man beim Erhitzen von LXII nicht das Monomere zurück, da dieses bei der Zerfallstemperatur des Dimeren die Diels-Alder-Reaktion eingeht.

### c) Allene

Die thermische Dimerisierung von Allenen wurde von dem russischen Chemiker *S. Lebedew*<sup>82)</sup> entdeckt, der den erhaltenen dimeren Kohlenwasserstoffen auf Grund von Abbauversuchen die Struktur von 1,2-Dialkyliden-cyclobutanen zuschrieb. Diese lange Zeit wenig beachteten Untersuchungen wurden erst in den letzten Jahren wieder aufgegriffen; ihre Nacharbeitung und Erweiterung bestätigte die Richtigkeit des von *Lebedew* angenommenen Dimerisationsschemas der Allenen.

1,2-Dimethylen-cyclobutan (LXIII), dimeres Allen, läßt sich nunmehr in einer Ausbeute von 50% gewinnen (bezogen auf umgesetzten Kohlenwasserstoff), wenn

<sup>78)</sup> P. Yates u. M. J. Jorgenson, J. Amer. chem. Soc. 80, 6150 [1958].

<sup>79)</sup> E. Vogel u. O. Roos, unveröffentl.

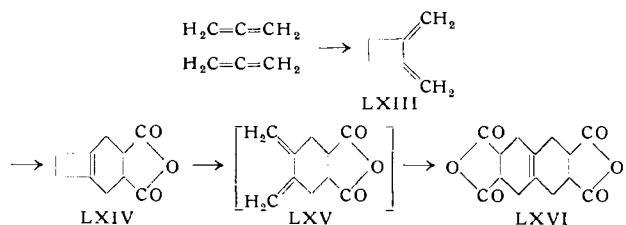
<sup>80)</sup> a) A. Mustafa, Chem. Reviews 51, 1 [1952]; b) A. Schönberg: Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 22.

<sup>81)</sup> a) W. Davies u. F. C. James, J. chem. Soc. [London] 1955, 314; b) A. Mustafa, Nature [London] 175, 992 [1955].

<sup>82)</sup> S. Lebedew, Chem. Zbl. 1914, I, 1402; 1917, II, 1915; 1912, I, 1695.

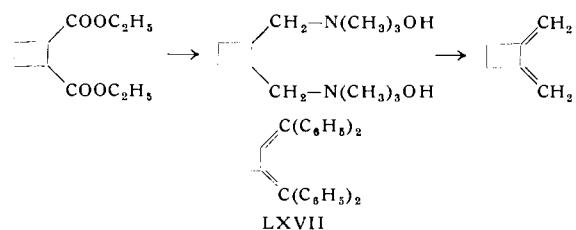
man Allen bei 500–510 °C durch ein mit Glasperlen beschicktes Rohr leitet<sup>83).</sup>

Verläuft die Dimerisierung des Allens in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid bei 170 °C, dann isoliert man als einziges Reaktionsprodukt ein Derivat des 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydro-naphthalins (LXVI)<sup>84)</sup>. Die Bildung von LXVI erklärt sich zwangsläufig durch die Reaktionsfolge LXIII bis LXVI. Wird dagegen 1.2-Dimethylen-cyclobutan mit Maleinsäureanhydrid unterhalb 100 °C umgesetzt, dann gelingt es, das in dem obigen Versuch als Zwischenstufe angenommene 1:1-Addukt LXIV zu fassen.

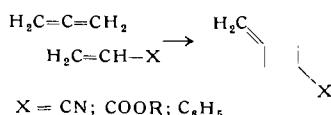


1.2-Dimethylen-cyclobutan konnte inzwischen auch aus Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure synthetisiert werden<sup>85).</sup>

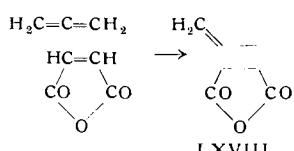
Dimere 1.1-Diaryl-allene der Struktur LXVII entstehen bei der Dehydratisierung der aus Cyclobutan-1.2-dicarbonsäure-diäthylester und Phenylmagnesiumbromid gebildeten Carbinole<sup>86).</sup>



Die Entdeckung, daß Allene außer zur Dimerisierung auch zur Addition an substituierte Olefine befähigt sind, wobei man in guten Ausbeuten 3-Alkyliden-cyclobutane erhält, erschließt ein weites Feld bislang nicht zugänglicher Cyclobutan- und Cyclobuten-Verbindungen<sup>87).</sup> Die präparative Bedeutung dieser Cycloaddition veranschaulicht die Umsetzung des Allens mit einem Überschuß von Acrylnitril, welche in einer Ausbeute von 60% 3-Methylen-cyclobutylnitril ergibt<sup>87b)</sup>. In analoger Weise reagiert Allen auch mit Acrylsäure, Acrolein und Styrol als olefinischer Komponente.



Nachdem bislang bei der Umsetzung von Allen mit Maleinsäureanhydrid nur die vom dimeren Allen sich ableitenden Addukte LXIV und LXVI isoliert werden konnten, haben nunmehr K. Alder und O. Ackermann<sup>87a)</sup> auch eine direkte Addition des Maleinsäureanhydrids an Allen unter Bildung eines Cyclobutan-Derivats, des 3-Methylen-cyclobutan-1.2-dicarbonsäure-anhydrids (LXVIII), festge-



<sup>83)</sup> A. T. Blomquist u. J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 78, 109 [1956].

<sup>84)</sup> K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 87, 1567 [1954].

<sup>85)</sup> A. T. Blomquist u. J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 77, 1806 [1955].

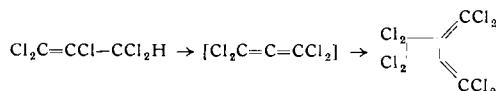
<sup>86)</sup> K. B. Alberman u. F. B. Kipping, J. chem. Soc. [London] 1951, 779.

<sup>87)</sup> a) K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 90, 1697 [1957].

b) H. N. Cripps, J. K. Williams u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 80, 751 [1958].

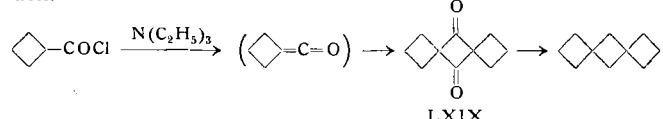
stellt. Diese neuartige Additionsform des Maleinsäureanhydrids wurde insbesondere bei dessen Reaktion mit den drei isomeren Allen-Kohlenwasserstoffen Äthyllallen, 1.1-Dimethyl-allen und 1.3-Dimethyl-allen näher studiert.

Chlor-substituierte Allene neigen bereits unter ihren Bildungsbedingungen zur Dimerisation. Es ist daher meist nicht möglich, die monomere Form zu fassen. Auch bei diesen Dimeren handelt es sich nach A. Roedig und H. Niedenbrück<sup>88)</sup> um 1.2-Dialkyliden-cyclobutane. Mit Sicherheit bewiesen wurde die Vierring-Struktur am Beispiel des dimeren Perchlor-allens, das bei der Dehydrochlorierung von 1-H-Pentachlor-propen-(2) anstelle des offenbar sehr kurzlebigen Monomeren isoliert wird.



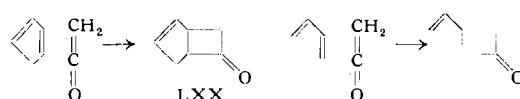
#### d) Ketene

Keto-ketene sowie manche Aldo-ketene dimerisieren sich nach Beobachtungen von H. Staudinger<sup>89)</sup> zum Teil bereits beim Stehenlassen zu substituierten 1.3-Cyclobutandionen. Einige Ketoketen-Dimere mit Spiranolstruktur (LXIX) wurden kürzlich von E. R. Buchman und Mitarbeitern<sup>90)</sup> beschrieben. Diese Dimeren konnten sowohl nach Wolff-Kishner als auch über Thioketal-Derivate zu den entsprechenden Spiranol-Kohlenwasserstoffen reduziert werden.



Diketen und die meisten dimeren Aldo-ketene sind keine Cyclobutan-Derivate, sondern ungesättigte β-Lactone. Vom Methyl-keten sind zwei Dimere bekannt; ein flüssiges, dessen physikalische und chemische Eigenschaften auf eine dem Diketen analogen β-Lactonstruktur hinweisen, und ein kristallisiertes Dimeres, das Cyclobutan-Struktur<sup>91)</sup> besitzt.

Wie bereits Staudinger festgestellt hat, vermögen sich Ketene auch an andere olefinische Verbindungen unter Vierringbildung anzulagern. Eine bemerkenswerte Ausnahme vom Prinzip der Dien-Synthese macht die Addition von Ketenen an konjugierte Diene, die ebenfalls zu Cyclobutan-Derivaten führt. Während in der älteren Literatur nur Dien-Addukte des Diphenyl- und Dimethyl-ketens erwähnt sind, fanden in neuerer Zeit B. T. Brooks und G. Wilbert<sup>92)</sup> sowie A. T. Blomquist und J. Kwiatek<sup>93)</sup>, daß Ketene selbst in gleicher Weise wie Diphenyl-keten mit Cyclopentadien reagiert, wobei Bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(6) (LXX) entsteht. Aus Keten und Cyclohexadien-(1.3)



wird analog Bicyclo[4.2.0]octen - (2)-on - (7) erhalten<sup>93).</sup> Auch bei der Umsetzung von Ketenen mit Butadien läßt sich nur Vierringbildung nachweisen. Nach E. Vogel und K. Müller<sup>94)</sup> wird hierbei als einziges ketonisches Reaktionsprodukt Vinylcyclobutanon isoliert.

<sup>88)</sup> A. Roedig u. H. Niedenbrück, Chem. Ber. 90, 673 [1957].

<sup>89)</sup> H. Staudinger: Die Ketene, Verlag Enke, Stuttgart 1912.

<sup>90)</sup> E. R. Buchman, J. C. Conly, D. H. Deutsch, W. G. Finnegan, G. I. Fujimoto, H. L. Herzog, D. R. Howton, M. Madoff u. H. M. Walborsky, Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol. 1951.

<sup>91)</sup> R. B. Woodward u. G. Small jr., J. Amer. chem. Soc. 72, 1297 [1950].

<sup>92)</sup> B. T. Brooks u. G. Wilbert, J. Amer. chem. Soc. 63, 870 [1941].

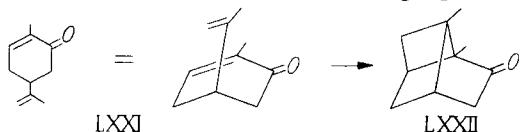
<sup>93)</sup> A. T. Blomquist u. J. Kwiatek, J. Amer. chem. Soc. 73, 2098 [1951].

<sup>94)</sup> E. Vogel u. K. Müller, Liebigs Ann. Chem. 515, 29 [1958].

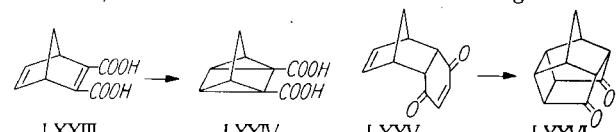
### e) Intramolekulare Cycloadditionen

Intramolekulare Cycloadditionen zu Cyclobutan-Derivaten können sehr leicht eintreten, wenn die an der Reaktion beteiligten Doppelbindungen im Molekül eine für den Ringschluß günstige räumliche Lage einnehmen.

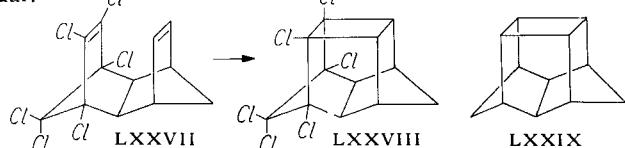
Eine schon lange bekannte Cycloaddition dieses Typs ist die von G. Ciamician und P. Silber<sup>95)</sup> beobachtete Photoisomerisierung des Carvons (LXXI) zu Carvocampher. Die von den italienischen Forschern vorgeschlagene Struktur LXXII für Carvocampher fand indessen erst kürzlich durch Untersuchungen von G. Büchi und I. M. Goldman<sup>96)</sup> eine endgültige Bestätigung.



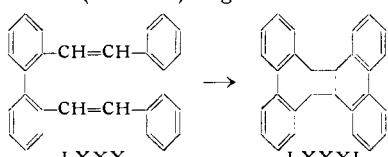
S. J. Cristol und R. L. Snell<sup>97)</sup> zeigten, daß Bicyclo-[2.2.1]heptadien-2,3-dicarbonsäure (LXXIII) durch Bestrahlung mit UV-Licht in guter Ausbeute zu Tetracyclo-[2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]heptan-2,3-dicarbonsäure (LXXIV) isomerisiert wird. Nicht minder interessant ist die von R. C. Cookson, E. Crundwell und J. Hudec<sup>98)</sup> festgestellte photochemische Umwandlung des endo-Diels-Alder-Addukts LXXV aus Cyclopentadien und p-Benzochinon in ein gesättigtes Isomeres, für welches die Struktur LXXVI angenommen wird.



wird. In geeigneten Fällen ermöglicht diese Photoreaktion eine Unterscheidung zwischen exo- und endo-Konfiguration. Auch das Insektizid Isodrin (LXXVII) liefert bei UV-Belichtung ein gesättigtes Photoisomeres (LXXVIII)<sup>99)</sup>. Die intramolekulare Cyclisierung des Isodrins läßt sich bemerkenswerterweise auch mit elektrophilen Agentien, insbes. mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff sowie mit Brömwasserstoff in Äther, herbeiführen<sup>100)</sup>. LXXVIII stellt ein Hexachlor-Derivat des von S. Winstein<sup>101)</sup> auf anderem Wege gewonnenen „birdcage“-Kohlenwasserstoffs LXXIX dar.



Als ein illustratives Beispiel für eine thermisch ausgelöste intramolekulare Cycloaddition zum Vierring sei die Valenzisomerisierung des von G. Wittig, G. Koenig und K. Clauß<sup>102)</sup> synthetisierten trans-trans-1,2,3,4,7,8,9,10-Tetrabenzo-cyclododecahenaens (LXXX) zum Bis-biphenyl-en-cyclobutan (LXXXI) angeführt.

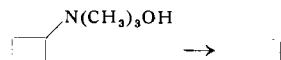


- <sup>95)</sup> G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1928 [1908].
- <sup>96)</sup> G. Büchi u. I. M. Goldman, J. Amer. chem. Soc. 79, 4741 [1957].
- <sup>97)</sup> S. J. Cristol u. R. L. Snell, ebenda 76, 5000 [1954]; 80, 1950 [1958].
- <sup>98)</sup> R. C. Cookson, E. Crundwell u. J. Hudec, Chem. and Ind. 1958, 1003.
- <sup>99)</sup> R. C. Cookson u. E. Crundwell, ebenda 1958, 1004.
- <sup>100)</sup> R. E. Lidov u. H. Bluestone, U.S.-Patent 2714617; C. A. 50, 5756 [1956].
- <sup>101)</sup> S. Winstein, Experientia Supplementum II, Birkhäuser Verlag, Basel 1955, S. 147.
- <sup>102)</sup> G. Wittig, G. Koenig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 593, 127 [1955].

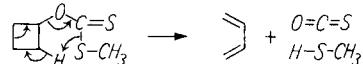
## II. Cyclobutene

### 1. Cyclobuten und Benzo-cyclobuten

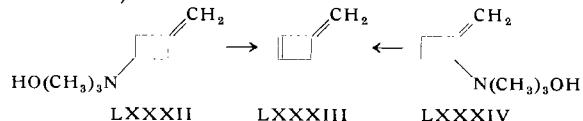
Cyclobuten ist bis heute eine ziemlich schwer zugängliche Verbindung geblieben, obwohl in den letzten Jahren mehrere neue Bildungsweisen des Kohlenwasserstoffs bekannt geworden sind<sup>103)</sup>. Für die Gewinnung größerer Mengen Cyclobuten dürfte nach wie vor die ursprüngliche Darstellungsmethode von R. Willstätter und J. Bruce<sup>104)</sup>, nämlich die thermische Zersetzung von Cyclobutyl-trimethylammoniumhydroxyd oder Cyclobutyl-dimethyl-amin-oxyd<sup>105</sup>), am geeignetsten sein.



Die von J. D. Roberts und C. W. Sauer<sup>105)</sup> untersuchte Pyrolyse des Cyclobutyl-xanthogenats liefert dagegen ausschließlich Butadien. Nach Ansicht der Autoren ist hierbei die Spaltung des Vierings in den Pyrolyse-Mechanismus mit einbezogen und nicht als eine Isomerisierung von intermediär gebildetem Cyclobuten aufzufassen.

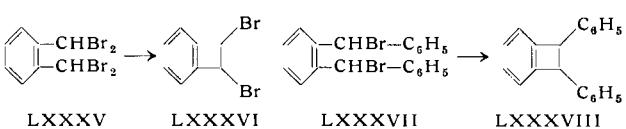


Zu dem aus theoretischen Gründen interessanten Methylen-cyclobuten (LXXXIII) führt der Hofmannsche Abbau der quartären Ammoniumbasen LXXXII<sup>106)</sup> und LXXXIV<sup>107)</sup>.



An dieser Stelle sei ferner die Synthese von 1,3-Dimethylen-cyclobutan<sup>108)</sup> und 3-Methylen-cyclobutanon<sup>109)</sup> erwähnt.

Ein Derivat des Benzo-cyclobutens (XXVI) wurde erstmals von H. Finkelstein<sup>110)</sup> in seiner unveröffentlichten Dissertation beschrieben. Finkelstein fand, daß bei der Umsetzung von Xylool-tetrabromid (LXXXV) mit Natriumjodid in siedendem Alkohol eine Dibrom-Verbindung entsteht, die er als 3,4-Dibrom-benzocyclobuten (LXXXVI) erkannte. Zum Unterschied von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-o-xylool sind die benzyl-ständigen Brom-Atome in LXXXVI außerordentlich resistent gegenüber Substitutionen vom S<sub>N</sub> 1- und



S<sub>N</sub> 2-Typ, doch unterliegt LXXXVI leicht Eliminierungsreaktionen (vgl. S. 19). 3,4-Diphenyl-benzocyclobuten (LXXXVIII) wird nach F. R. Jensen und W. E. Coleman<sup>111)</sup> sowohl durch Reaktion von Natriumjodid mit  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-o-xylool (LXXXVII) als auch durch Einwirkung von Basen auf  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-o-xylool erhalten. Der Vierring in LXXXVIII erleidet bemerkenswerterweise bereits bei Raumtemperatur eine hydrogeno-

<sup>103)</sup> A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 [1952].

<sup>104)</sup> R. Willstätter u. J. Bruce, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3979 [1907].

<sup>105)</sup> J. D. Roberts u. C. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

<sup>106)</sup> D. E. Applequist u. J. D. Roberts, ebenda 78, 4012 [1956].

<sup>107)</sup> D. R. Howton u. E. R. Buchman, J. Amer. chem. Soc. 78, 4011 [1956].

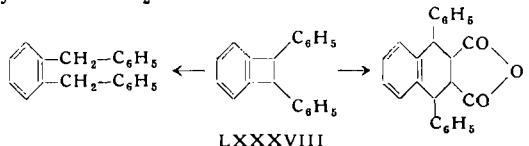
<sup>108)</sup> F. Caserio jr., S. H. Parker, R. Piccolini u. J. D. Roberts, ebenda 80, 5507 [1958].

<sup>109)</sup> F. Caserio jr. u. J. D. Roberts, ebenda 80, 5837 [1958].

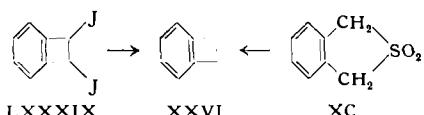
<sup>110)</sup> H. Finkelstein, Dissertation Straßburg 1910; Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1528 [1910].

<sup>111)</sup> F. R. Jensen u. W. E. Coleman, J. Amer. chem. Soc. 80, 6149 [1958].

lytische Spaltung; außerdem addiert LXXXVIII im Gegensatz zu XXVI und LXXXVI sehr leicht Maleinsäure-anhydrid und SO<sub>2</sub>.



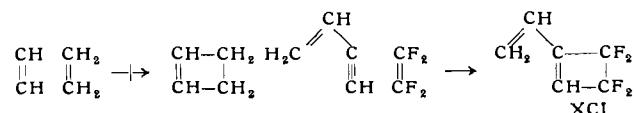
Benzo-cyclobuten selbst wurde erstmals von *M. P. Cava* und *D. R. Napier*<sup>112)</sup> durch katalytische Hydrierung von 3,4-Dijod-benzocyclobuten (LXXXIX) dargestellt. Eine neuere, sehr elegante Synthese dieses Kohlenwasserstoffs beruht auf der Pyrolyse von 1,3-Dihydro-isothianaphthen-2,2-dioxyd (XC)<sup>113)</sup>.



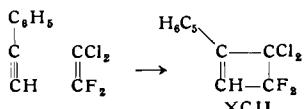
Über weitere Bildungsweisen des Benzo-cyclobuten-Systems wird in anderem Zusammenhang berichtet (vgl. S. 8 und 23).

## 2. Cycloadditionen

Die denkbar einfachste Synthese von Cyclobuten-Verbindungen, die Addition von Olefinen an Acetylene, läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen nur in solchen Systemen verwirklichen, in denen sowohl die Doppelbindung als auch die Dreifachbindung der Olefin- bzw. Acetylen-Komponente durch geeignete Substituenten aktiviert ist. Erstmals beobachtet wurde diese direkte Bildungsweise des Cyclobuten-Rings von *D. D. Coffman* und Mitarbeitern<sup>114)</sup> bei der Umsetzung von Tetrafluor-äthylen mit Vinyl-acetylen, wobei neben anderen Cycloadditions-Produkten 3,3,4,4-Tetrafluor-1-vinyl-cyclobuten (XCI) entsteht.



Überraschend leicht vollzieht sich nach Untersuchungen von *J. D. Roberts*, *G. B. Kline* und *H. E. Simmons jr.*<sup>114)</sup> die Addition von fluorierten Olefinen an Phenyl-acetylen. Mit 1,1-Dichlor-2,2-difluor-äthylen als Olefin-Komponente erhält man hierbei das Addukt XCII in einer Ausbeute von 85%.



Während für die Umwandlung der leicht zugänglichen Polyfluor-cyclobutane in fluor-freie Vierring-Verbindungen noch keine brauchbaren Methoden bekannt sind, lassen sich die Fluor-Atome in den Addukten aus Phenyl-acetylen und fluorierten Olefinen durch Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure sehr leicht eliminieren. Auf diesem Wege gewannen *Roberts* und Mitarbeiter<sup>115)</sup> eine Fülle neuartiger, interessanter Cyclobuten-Verbindungen.

Das Phenyl-acetylen – 1,1 - Dichlor- 2,2 - difluoräthylen-Addukt (XCII) liefert bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure mit 85% Ausbeute das Cyclobutenon-Derivat XCIII<sup>114)</sup>. Daß der Cyclobuten-Ring in dem

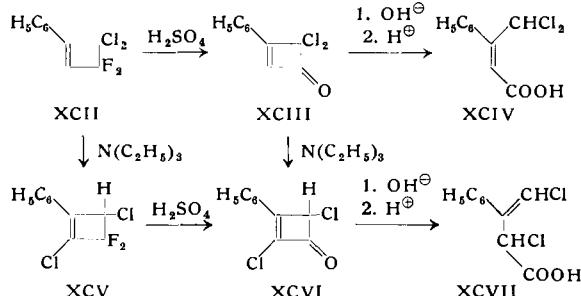
<sup>112)</sup> *M. P. Cava u. D. R. Napier*, ebenda 80, 2255 [1958].

<sup>113)</sup> *M. P. Cava u. A. Deana*, Amer. chem. Soc. Meeting, Chicago, September 1958, Abstracts S. 7 P.

<sup>114)</sup> *J. D. Roberts, G. B. Kline u. H. E. Simmons jr.*, J. Amer. chem. Soc. 75, 4765 [1953].

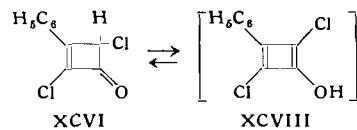
<sup>115)</sup> *J. D. Roberts*, Record of Chem. Progr. 17, 95 [1956].

Hydrolyseprodukt XCIII noch vorhanden ist, wurde durch dessen Umwandlung in Phenyl-cyclobutanon und Phenyl-cyclobutan bewiesen. Außerdem zeigt das IR-Spektrum von XCIII die für die Carbonyl-Gruppe im Vierring charakteristische Absorptionsbande bei 5,6  $\mu$ . XCIII löst sich in verd. Natriumhydroxyd-Lösung beim

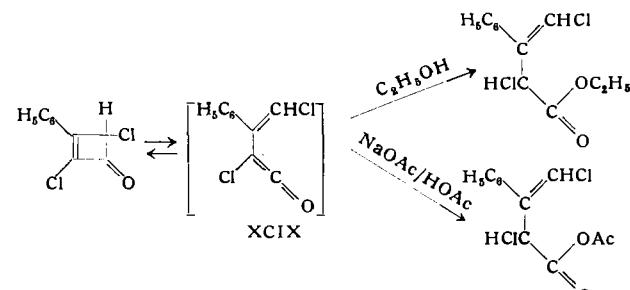


Erwärmen. Aus dieser Lösung wird durch Ansäuern  $\beta$ -Phenyl- $\gamma,\gamma$ -dichlorcrotonsäure (XCIV) abgeschieden. Unter dem Einfluß von Triäthylamin erfährt XCII eine anionotrope Umlagerung zu dem Isomeren XCV, welches in stark schwefelsaurer Lösung zu 2,4-Dichlor-3-phenylcyclobutenon (XCVI) hydrolysiert wird. Mit Alkali spaltet XCVI zu der Säure XCVII auf<sup>114), 116)</sup>.

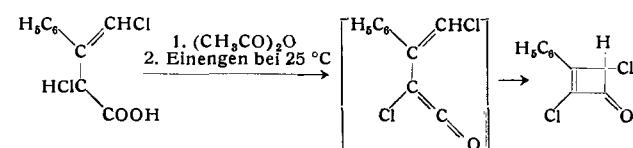
2,4-Dichlor-3-phenyl-cyclobutenon (XCVI) wurde von *E. F. Jenny* und *J. D. Roberts*<sup>117)</sup> im Hinblick auf seine mögliche Enolisierung zu dem Cyclobutadien-Derivat XCVIII sehr eingehend untersucht. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, diese Umwandlung zu realisieren. Die Beobachtung, daß optisch aktives 2,4-Dichlor-3-phenyl-



cyclobutenon in Chloroform, Eisessig oder Schwefelsäure sehr leicht racemisiert, schien zunächst für ein Keto-Enol-Gleichgewicht zwischen XCVI und XCVIII zu sprechen. *Roberts* und *Jenny* gelangten schließlich zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die Racemisierung von aktivem XCVI durch die reversible Bildung des Vinyl-ketens XCIX



verursacht wird. Der Nachweis für das Vorliegen des Ketens ließ sich durch Abfangen mit Äthanol oder Natriumacetat erbringen. Besondere Überzeugungskraft verleiht diesem Racemisierungsmechanismus die Synthese des 2,4-Dichlor-3-phenyl-cyclobutenons auf dem Wege:

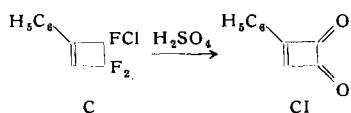


<sup>116)</sup> *E. F. Silversmith u. J. D. Roberts*, J. Amer. chem. Soc. 78, 4023 [1956].

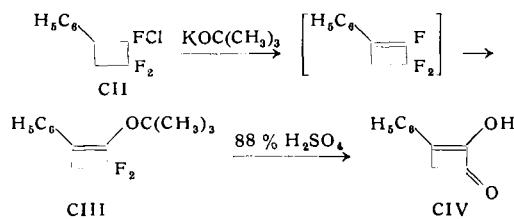
<sup>117)</sup> *E. F. Jenny u. J. D. Roberts*, ebenda 78, 2005 [1956].

Der Ringschluß von Vinyl-ketenen zum Vierring scheint indessen nach Untersuchungen von *E. F. Silversmith, Y. Kitahara und J. D. Roberts*<sup>118)</sup> keine allgemeine Bildungsweise von Cyclobutenonen zu sein.

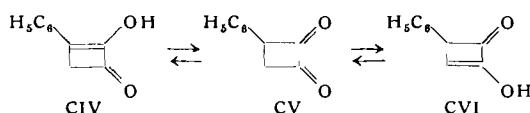
Eine Reihe weiterer ungewöhnlicher Cyclobuten-Verbindungen leiten sich von dem Addukt aus Phenyl-acetylen und Trifluor-chloräthylen (C) ab. Nach *E. J. Smutny* und *J. D. Roberts*<sup>119)</sup> wird C durch konz. Schwefelsäure zu einer halogenfreien Substanz hydrolysiert, welcher auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften die Struktur des Phenylcyclobutendions (CI) (Phenyl-cyclobutadien-chinon) zugeschrieben wird. Versuche, diese thermisch außerordentlich stabile Substanz durch katalytische Hydrierung oder durch andere Reaktionen in Cyclobutadien-Derivate zu verwandeln, schlugen fehl.



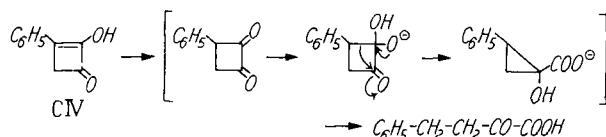
Auch von dem aus Styrol und Trifluor-chloräthylen leicht zugänglichen 1.1.2-Trifluor-2-chlor-3-phenylcyclobutan CII führt ein einfacher Weg zu halogenfreien Cyclobuten-Derivaten<sup>120)</sup>. Wird CII mit Kalium-t-butylat in t-Butanol erhitzt, dann entsteht der Enoläther CIII, der bei nachfolgender Hydrolyse mit Schwefelsäure 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobutenon (CIV) gibt.



Für CIV wurde die Möglichkeit eines tautomeren Gleichgewichts mit CV und CVI diskutiert. Die chemischen Eigenschaften sowie die IR- und Kernresonanz-Spektren der Verbindung geben jedoch keinen Hinweis für die Existenz tautomerer Formen.



Wie *L. Skatobel* und *J. D. Roberts*<sup>121)</sup> feststellten, lagert sich 2-Hydroxy-3-phenyl-2-cyclobutenon (CIV) beim Erhitzen in methanolischer NaOH in Benzyl-brenztraubensäure um. Die Autoren suchen diese eigenartige Strukturveränderung durch das folgende Reaktionsschema zu erklären:



Auch Phenyl-cyclobutendion unterliegt in alkalischem Medium einer Ringspaltung, wobei sich Benzyliden-brenztraubensäure und Benzaldehyd bilden<sup>121)</sup>.

Eine wertvolle Bereicherung der Cycloadditionen zum Cyclobuten-Ring stellt die von *J. Nieuwenhuis* und *J. F. Arens*<sup>122)</sup> entdeckte Anlagerung von Ketenen an Acetylen-äther dar. Nach den Untersuchungen der holländischen Forscher liefern Äthoxy-alkine beim Erhitzen auf

<sup>118)</sup> *E. F. Silversmith, Y. Kitahara u. J. D. Roberts*, ebenda 80, 4088 [1958].

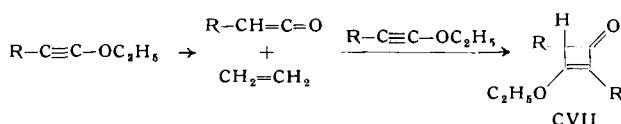
<sup>119)</sup> *E. J. Smutny u. J. D. Roberts*, ebenda 77, 3420 [1955].

<sup>120)</sup> *E. F. Silversmith u. J. D. Roberts*, ebenda 80, 4083 [1958].

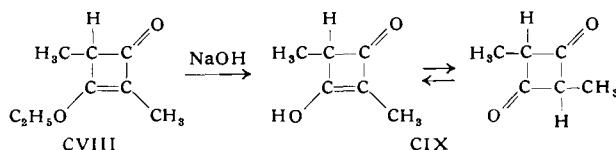
<sup>121)</sup> *L. Skatobel u. J. D. Roberts*, ebenda 80, 4085 [1958].

<sup>122)</sup> *J. Nieuwenhuis u. J. F. Arens*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 761 [1958].

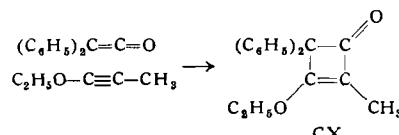
140 °C unter Abspaltung von Äthylen in guten Ausbeuten substituierte Cyclobutenone. Sehr wahrscheinlich zerfallen die Äthoxy-alkine hierbei zunächst in Alkyl-ketene, die sich unter den Reaktionsbedingungen sogleich an noch unverändertes Äthoxy-alkin addieren.



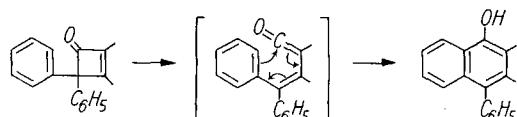
Die UV-Spektren und das chemische Verhalten der Addukte CVII stehen mit der von Arens vorgeschlagenen Struktur in bestem Einklang. Ein sicherer Beweis für das Vorliegen eines Vierrings wurde im Falle des aus Äthoxypropin gewonnenen Addukts CVIII erbracht, das sich durch Verseifen mit Alkali in ein bekanntes Cyclobutan-Derivat, das kristallisierte Dimere des Methyl-ketens (CIX)<sup>91)</sup>, überführen ließ.



Daß Ketene sich tatsächlich sehr leicht an Acetylen-äther zu Cyclobutenonen anzulagern vermögen, zeigt die Umsetzung des Diphenyl-ketens mit Äthoxy-propin, bei der mit 80% Ausbeute das Addukt CX entsteht.

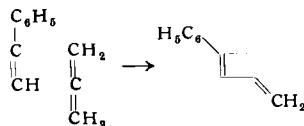


Nach einem Vortragsbericht von Arens<sup>123)</sup> isomerisieren sich die aus Diphenyl-keten und Äthoxy-alkinen (außer Äthoxy-acetylen) dargestellten Cyclobutenone schon bei gelindem Erwärmen zu  $\alpha$ -Naphthalen.



Einen analogen Reaktionsverlauf nimmt offenbar auch die Synthese von phenylierten  $\alpha$ -Naphthalen aus Tolan und dessen Derivaten, doch konnten hier die als Zwischenprodukte postulierten Cyclobutenone noch nicht gefaßt werden<sup>124)</sup>.

Über die Addition von Allenen an Acetylen-Verbindungen liegen noch keine systematischen Untersuchungen vor. Das einzige bislang bekannte Beispiel ist die von *D. E. Applequist* und *J. D. Roberts*<sup>125)</sup> beschriebene Anlagerung von Allenen an Phenyl-acetylen. Die Autoren isolierten mit 1% Ausbeute ein 1:1-Addukt, das sie auf Grund seiner UV- und IR-Spektren als 1-Phenyl-3-methylen-cyclobuten ansprachen.



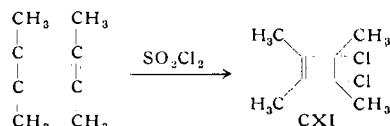
Eine überaus bemerkenswerte Cycloaddition spielt sich bei der von *I. W. Smirnow-Samkow*<sup>126)</sup> entdeckten Reaktion des 2-Butins mit Sulfurylchlorid ab, bei welcher sich

<sup>123)</sup> *J. F. Arens*, diese Ztschr. 70, 631 [1958].

<sup>124)</sup> *L. I. Smith u. H. H. Hoehn*, J. Amer. chem. Soc. 61, 2619 [1939]; ebenda 63, 1175, 1176, 1178, 1180, 1181 [1941].

<sup>125)</sup> *I. W. Smirnow-Samkow*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952]; Chem. Zbl. 1954, 1939.

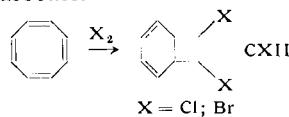
in mäßiger Ausbeute Tetramethyl-dichlor-cyclobuten (CXI) bildet. Eigenartigerweise ist es bisher nicht gelungen, diese



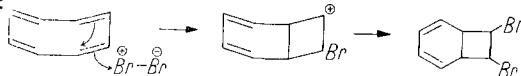
Reaktion auch auf andere Acetylen-Kohlenwasserstoffe zu übertragen.

### 3. Cyclobutan- und Cyclobuten-Verbindungen aus Cyclooctatetraen

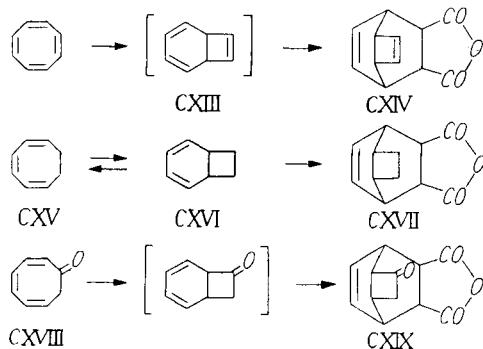
Einen weiteren Weg zu einfachen, bislang nicht zugänglichen Cyclobutan- und Cyclobuten-Verbindungen eröffneten die Arbeiten von *W. Reppe*, *O. Schlichting*, *K. Klager* und *T. Toepel*<sup>126)</sup> über das Cyclooctatetraen. Dieser sehr reaktionsfähige Kohlenwasserstoff geht bei manchen chemischen Umsetzungen leicht in bicyclische Vierring-Verbindungen, Derivate des Bicyclo[4.2.0]octans, über<sup>126, 127)</sup>. So entstehen bei der Halogenierung des Cyclooctatetraens mit Chlor bzw. Brom Dihalogenide der Struktur CXII in vorzüglicher Ausbeute.



*S. L. Friess* und *V. Boekelheide*<sup>128)</sup> schlugen für diese interessante Cyclisierungsreaktion den folgenden Mechanismus vor:



Auch die Addukte des Cyclooctatetraens mit Maleinsäureanhydrid (CXIV) und anderen Dienophilen leiten sich nicht vom Achtring, sondern von der Bicyclo[4.2.0]octan-Struktur ab. Der Anlagerung der dienophilen Komponente geht hier eine intracyclische Dien-Synthese voraus. Während es für die Existenz des bicyclischen Isomeren CXIII des Cyclooctatetraens bisher keinen Anhaltspunkt gibt, besteht zwischen Cyclooctatrien-(1.3.5) (CXV) und Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (CXVI) ein valenztautomeres Gleichgewicht, welches bei  $100^\circ\text{C}$  zu 85% auf der Seite des Achtrings liegt<sup>103)</sup>. CXV und CXVI liefern mit Maleinsäureanhydrid dasselbe Addukt CXVII. Cyclooctatrienon (CXVIII) und dessen Diäthylketal bilden analoge tricyclische Dien-Addukte (CXIX)<sup>129)</sup>.



Für die Synthese einfacher Vierring-Verbindungen aus den obigen Cyclooctatetraen-Derivaten ergeben sich hauptsächlich zwei Möglichkeiten.

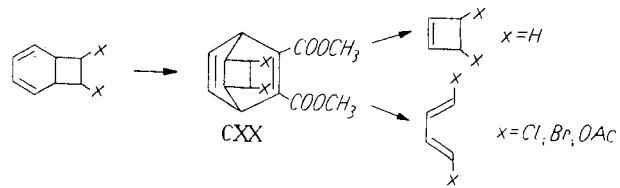
<sup>126)</sup> *W. Reppe*, *O. Schlichting*, *K. Klager* u. *T. Toepel*, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

<sup>127)</sup> *A. C. Cope*, *N. A. Nelson* u. *D. S. Smith*, J. Amer. chem. Soc. 76, 1100 [1954].

<sup>128)</sup> *S. L. Friess* u. *V. Boekelheide*, ebenda 71, 4145 [1949].

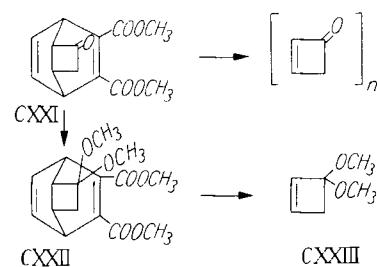
<sup>129)</sup> *A. C. Cope*, *S. F. Schaeran* u. *E. R. Trumbull*, ebenda 76, 1096 [1954].

Der erste schon von *Reppe* gezeigte Weg beruht auf der thermischen Spaltung der Dien-Addukte vom Typ CXI nach *Alder* und *Rickert*. Bei Anwendung dieser Methode erhielten *A. C. Cope* und Mitarbeiter<sup>103)</sup> aus dem Addukt von Cyclooctatrien-(1.3.5) und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in 95-proz. Ausbeute praktisch reines Cyclobuten.

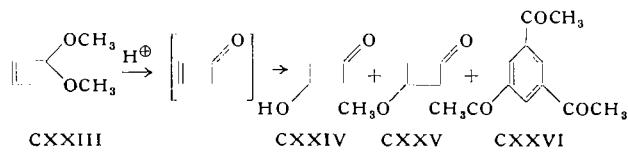


Ist in CXI X = Cl, Br oder OAc, dann faßt man nach Beobachtungen von *R. Criegee*, *W. Hörauf* und *W. D. Schellenberg*<sup>130)</sup> nicht die erwarteten 3,4-Dihalogen- und 3,4-Diacetoxy-cyclobutene, sondern nur deren Isomerisierungsprodukte, 1,4-substituierte Butadiene.

Die Pyrolyse des Dien-Addukts CXI aus Cyclooctatrienon und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester versprach eine elegante Synthese des noch unbekannten Cyclobutenons. Als Reaktionsprodukte der thermischen Spaltung von CXI werden jedoch außer Phthalsäure-dimethylester nur Polymere gebildet, die bereits einen Hinweis auf die Instabilität dieses Ketons geben<sup>129)</sup>.



Da die I-Spannungstheorie<sup>131)</sup> für Ketale des Cyclobutenons eine größere Stabilität voraussehen lässt als für das Keton selbst, unterwarfen *E. Vogel* und *K. Hasse*<sup>132)</sup> das Dimethylketal CXII des Addukts CXI der Pyrolyse, wobei sie tatsächlich in guter Ausbeute Cyclobutonen-dimethylketal (CXIII) erhielten. Bei der Hydrolyse des Ketals wurden jedoch anstatt des gesuchten Ketons nur Folgeprodukte isoliert, die als 3-Hydroxy-cyclobutanon (CXIV), 3-Methoxy-cyclobutanon (CXV) und 1,3,5-Triacetyl-benzol (CXVI) erkannt wurden.



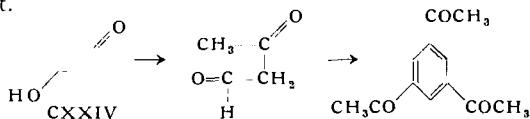
Wie aus der Bildung von CXIV und CXV hervorgeht, ist die Kohlenstoff-Doppelbindung des Cyclobutenons infolge der Ringspannung so reaktionsfähig, daß es bereits in der Kälte Wasser und andere nucleophile Agentien sehr schnell zu addieren vermag. Das bei der Hydrolyse von CXIII außerdem entstandene 1,3,5-Triacetyl-benzol erwies sich als ein Umwandlungsprodukt des sehr säure- und alkalilabilen 3-Hydroxy-cyclobutanons. Als  $\beta$ -Hydroxyketon unterliegt CXIV bei Gegenwart von H<sup>+</sup>- als auch von OH<sup>-</sup>-Ionen einer durch die Ringspannung unterstützten

<sup>130)</sup> *R. Criegee*, *W. Hörauf* u. *W. D. Schellenberg*, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

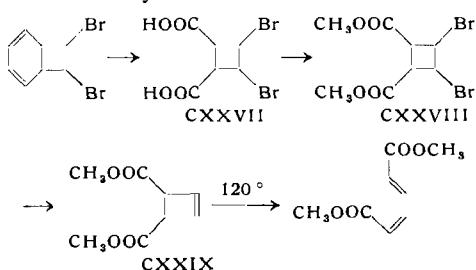
<sup>131)</sup> *H. C. Brown*, *R. S. Fletcher* u. *R. B. Johannessen*, J. Amer. chem. Soc. 73, 212 [1951].

<sup>132)</sup> *E. Vogel* u. *K. Hasse*, Liebigs Ann. Chem. 615, 22 [1958].

ten Retroaldol-Addition zu Acetessigaldehyd, der in saurem Medium sogleich zum 1.3.5-Triacetyl-benzol kondensiert.



Ein zweiter Weg, der ausgehend von den bicyclischen Cyclooctatetraen-Derivaten zu einfachen Cyclobuten-Verbindungen führt, wurde von E. Vogel<sup>133)</sup> beschritten. Danach wird Cyclooctatetraen-dibromid zunächst mit Kaliumpermanganat oder vorteilhafter mit Ozon zur 1,2-Dibrom-cyclobutan-cis-3.4-dicarbonsäure (CXXVII) abgebaut. Der Dimethylester CXXVIII dieser Säure ließ sich mit Zink in Methanol enthalogenieren, ohne daß hierbei der Ring aufgespalten wurde. Der als Reaktionsprodukt erhaltenen Cyclobutens - cis - 3.4 - dicarbonsäure - dimethylester (CXXIX) ist, wie vermutet, sehr instabil und isomerisiert sich bereits bei 120 °C nahezu quantitativ zu cis-trans-Muconsäure-dimethylester.



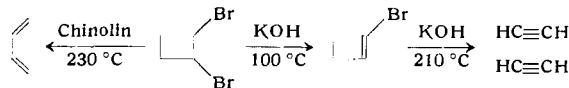
### III. Versuche zur Synthese von Cyclobutadienen

Das bisher noch unbekannte Cyclobutadien war in den letzten Jahren Gegenstand eingehender quantenmechanischer Untersuchungen<sup>132</sup>). Da nach einer bewährten Regel von E. Hückel<sup>134)</sup> der aromatische Charakter eines cyclischen Polyen-Systems an die Gegenwart von  $(4n + 2)\pi$ -Elektronen gebunden ist, sollten dem Cyclobutadien, das nur  $4\pi$ -Elektronen besitzt, keine aromatischen Eigenschaften zukommen.

Berechnungen nach dem Molekular-Orbital-Verfahren<sup>135</sup>) führten zu der Voraussage, daß das Cyclobutadien-Molekül im Grundzustand ein Triplet ist und somit die Struktur eines Diradikals aufweist. Wie kürzlich von H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel<sup>136)</sup> gefolgt wurde, sollte ein Cyclobutadien mit einer solchen Elektronenkonfiguration mittels seiner zwei einzelnen  $\pi$ -Elektronen zur Bildung stabiler Metallkomplexe von der Art der Dicyclopentadienyl-Verbindungen befähigt sein. Die Diradikalstruktur des Cyclobutadiens steht indessen in Widerspruch zu dem Ergebnis der Berechnungen nach dem Verfahren der Valenzstrukturen<sup>137</sup>), denen zufolge das Cyclobutadien im Grundzustand keine ungepaarten Elektronen besitzt. Die gegensätzlichen Ergebnisse der beiden quantenmechanischen Näherungsverfahren verleihen der in jüngster Zeit von mehreren Forschern in Angriff genommenen experimentellen Bearbeitung des Cyclobutadienproblems besondere Aktualität.

Die ersten Versuche zur Synthese des Cyclobutadiens gehen auf R. Willstätter und W. von Schmaedel<sup>138)</sup> zurück, die durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus 1.2-Dibrom-

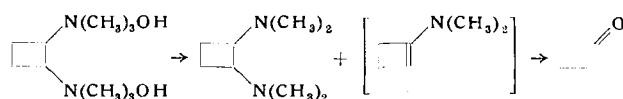
cyclobutan mittels Basen die beiden Doppelbindungen in den Vierring einzuführen gedachten. Wird 1.2-Dibrom-cyclobutan mit alkoholischem Kaliumhydroxyd auf 100 °C erwärmt, dann erhält man zunächst 1-Brom-cyclobuten, das bei weiterem Erhitzen mit Kaliumhydroxyd nunmehr auf 210 °C Acetylen in 30-proz. Ausbeute ergibt. Die Bildung von Acetylen bei dieser sehr unzureichend verlaufenden Reaktion kann nach C. D. Nenitzescu und Mitarbeitern<sup>139)</sup>, entgegen der in der älteren Literatur geäußerten Ansicht, nicht als Beweis für das Auftreten von instabilem Cyclobutadien als Zwischenprodukt angesehen werden.



Auch bei der Umsetzung von 1,2-Dibrom-cyclobutan mit Chinolin bei 230 °C läßt sich kein Cyclobutadien fassen; statt dessen wird in geringer Ausbeute Butadien isoliert. Nach Auffassung von Willstätter soll das Butadien hierbei durch Eliminierung der beiden Brom-Atome unter gleichzeitiger Öffnung des Ringes entstanden sein. Die Reaktionsbedingungen sprechen indessen entschieden gegen eine Brom-Eliminierung und für eine Bromwasserstoff-Abspaltung, welche zu Cyclobutadien hätte führen müssen.

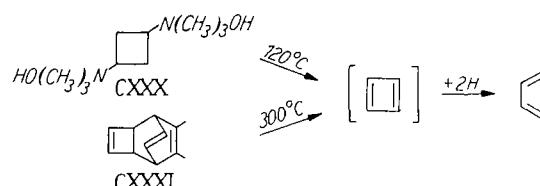
Es ist wohl ausschließlich präparativen Schwierigkeiten zuzuschreiben, daß das Cyclobutadien-Problem nach diesen scheinbar ergebnislosen orientierenden Versuchen Willstätters nahezu vier Jahrzehnte nicht weiter experimentell bearbeitet wurde.

Erst 1942 unternahmen E. R. Buchman, M. J. Schlatter und A. O. Reims<sup>140)</sup> einen erneuten Darstellungsversuch. Sie unterwarfen trans-1,2-Bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-hydroxymethylat dem Hofmannschen Abbau, wobei sie neben einer geringen Menge an 1,2-Bis-dimethylamino-cyclobutan hauptsächlich Cyclobutanon erhielten, das sich sehr wahrscheinlich durch Hydrolyse des nicht isolierbaren 1-Dimethylamino-cyclobutens gebildet hat.



Da der Hofmannsche Abbau des 1,2-Bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-hydroxymethylats anomal verläuft, synthetisierten M. Avram, C. D. Nenitzescu und M. Maxim<sup>141)</sup> die entspr. 1,3-Verbindung CXXX. Aber auch die thermische Spaltung dieser Base lieferte nicht das erwartete Cyclobutadien; es entstand vielmehr mit 20-proz. Ausbeute Butadien<sup>139)</sup>. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Pyrolyse der nach Reppe aus Cyclooctatetraen und Acetylen-dicarbonsäureestern bzw. Chinonen gewonnenen Addukte vom Typ CXXXI, bei welcher die rumänischen Forscher ebenfalls, anstatt Cyclobutadien, Butadien isolierten.

Bemerkenswerterweise ließ sich bei keiner der beiden Reaktionen Acetylen als Spaltungsprodukt nachweisen. Nach diesem Befund ist es sehr unwahrscheinlich, daß das



<sup>133)</sup> E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 [1958].  
<sup>134)</sup> E. Hückel: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin, 1940, S. 70.

<sup>135)</sup> D. P. Craig, J. chem. Soc. [London] 1957, 3175.  
<sup>136)</sup> H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, ebenda 1956, 1969.  
<sup>137)</sup> G. W. Wheland: Resonance in Organic Chemistry, John Wiley, New York 1955, S. 147.  
<sup>138)</sup> R. Willstätter u. W. von Schmaedel, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1992 [1905].

<sup>139)</sup> M. Avram, C. D. Nenitzescu u. E. Marica, Chem. Ber. 90, 1857 [1957].

<sup>140)</sup> E. R. Buchman, M. J. Schlatter u. A. O. Reims, J. Amer. chem. Soc. 64, 2701 [1942].

<sup>141)</sup> M. Avram, C. D. Nenitzescu u. M. Maxim, Chem. Ber. 90, 1424 [1957].

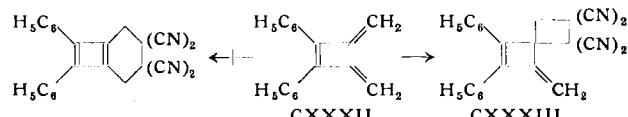
von Willstätter bei der Umsetzung von 1-Brom-cyclobutens mit Kaliumhydroxyd erhaltenen Acetylen aus einem Zerfall von Cyclobutadien hervorgegangen ist. Wäre das der Fall, dann hätten nach Nenitzescu Ansicht zweifellos auch die obigen Reaktionen Acetylen ergeben müssen.

Die Bildung von Butadien sowohl beim Hofmannschen Abbau der quartären Ammoniumbase CXXX als auch bei der Pyrolyse der Addukte CXXXI ist nach Nenitzescu kaum anders zu deuten, als daß bei diesen thermischen Spaltungen in der Tat primär Cyclobutadien entsteht. Bei der hohen Reaktionstemperatur stabilisiert sich das Cyclobutadien offenbar sogleich unter Aufnahme von zwei Wasserstoff-Atomen aus Nachbar- bzw. Lösungsmittelmolekülen. Diese für Olefine ungewöhnliche, für kurzlebige freie Radikale jedoch typische Reaktionsweise würde indessen mit der von der Theorie postulierten Diradikalstruktur des Cyclobutadiens übereinstimmen. Der Entzug von Wasserstoff-Atomen aus dem Reaktionsmedium scheint demnach, zumindest bei hoher Temperatur, eine normale Stabilisierungsreaktion des unbeständigen Cyclobutadiens zu sein.

Im Licht der Erfahrungen von Nenitzescu besteht nun mehr Grund zu der Annahme, daß auch das von Willstätter bei der Reaktion des 1,2-Dibrom-cyclobutans mit Chinolin nachgewiesene Butadien von intermediär auftretendem Cyclobutadien herrührt.

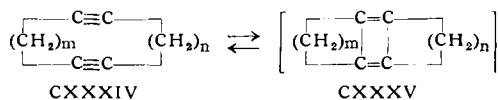
In Anbetracht der offensichtlichen Instabilität des Cyclobutadiens ist es nicht überraschend, daß es bei den bisherigen Darstellungsversuchen, die durchweg hohe Reaktionstemperaturen erforderten, nicht gelang, den Kohlenwasserstoff zu fassen. In den letzten Jahren wurde nun in mehreren Arbeitskreisen versucht, Cyclobutadiene nach Methoden zu gewinnen, die milde Reaktionsbedingungen gestatteten.

Einen sehr originellen Weg ersannen A. T. Blomquist und Y. C. Meinwald<sup>142)</sup>; sie hofften nämlich, durch Addition von Dienophilen an 3,4-Dimethylen-1,2-diphenylcyclobuten (CXXXII) zu Cyclobutadien-Derivaten zu gelangen. Eigenartigerweise reagierte CXXXII aber nicht mit



Maleinsäureanhydrid. Auch mit dem sehr reaktiven Dienophil Tetracyano-äthylen ließ sich keine Dien-Synthese erzwingen, doch trat hier eine Ausweichreaktion ein, indem sich Tetracyano-äthylen an CXXXII in 1,2-Stellung zu dem Spiro-bis-cyclobutan-Derivat CXXXIII addierte.

D. J. Cram und N. L. Allinger<sup>143)</sup> machten kürzlich auf die Möglichkeit einer valenztautomeren Umlagerung von makrocyclischen Diacetylen-Verbindungen der Struktur CXXXIV in die entspr. Cyclobutadien-Derivate CXXXV aufmerksam. Günstige sterische Voraussetzungen für eine derartige Valenztautomerie wären insbesondere in Diacetylenen mit  $n = m = 3$  oder 4 gegeben, da der Übergang von CXXXIV in CXXXV in diesem Falle nur einen geringen Entropieverlust zur Folge hätte. Die chemischen



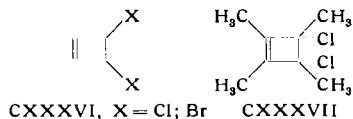
und spektroskopischen Eigenschaften des von Cram und Allinger synthetisierten 1,7-Cyclododecadiins (CXXXIV),

<sup>142)</sup> A. T. Blomquist u. Y. C. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. 79, 5316, 5317 [1957].

<sup>143)</sup> D. J. Cram u. N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 78, 2518 [1956].

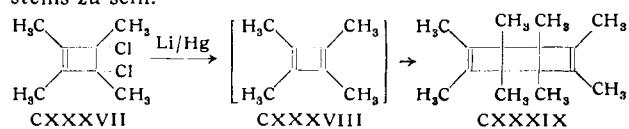
$n = m = 4$ , geben indessen keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines solchen valenztautomeren Gleichgewichts.

Besonders geeignete Ausgangsstoffe für Versuche zur Synthese des Cyclobutadiens wären 3,4-Dihalogen-cyclobutene. Verbindungen der vermeintlichen Konstitution CXXXVI waren von Reppe<sup>126)</sup> beschrieben, später jedoch als die isomeren 1,4-Dihalogen-butadiene erkannt worden<sup>130)</sup>.

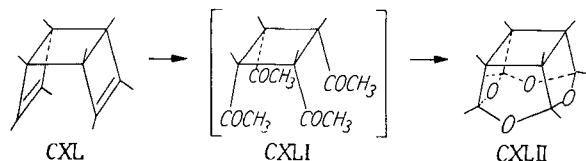


Das Tetramethyl-Derivat CXXXVII des 3,4-Dihalogen-cyclobutens konnte nun kürzlich von I. W. Smirnow-Samkow<sup>125)</sup> dargestellt werden (siehe S. 15). Die Enthalogenierung dieses Dichlorids sollte Tetramethyl-cyclobutadien (CXXXVIII) liefern, für welches aus verschiedenen Gründen eine größere Stabilität vorauszusehen ist als für das Cyclobutadien selbst.

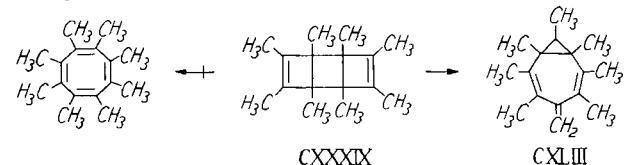
R. Criegee und G. Louis<sup>144)</sup> studierten die Einwirkung von zahlreichen Enthalogenierungsagentien auf CXXXVII und fanden, daß mit Lithium-amalgam in Äther bei Zimmertemperatur in über 90-proz. Ausbeute ein kristallisierter Kohlenwasserstoff entsteht. Dieser erwies sich auf Grund seines Molekulargewichts als ein Dimeres des gesuchten Tetramethyl-cyclobutadiens. Die einzige Struktur, die sich mit allen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Dimeren in Einklang befindet, ist die des Tricyclo-octadien-Derivats CXXXIX. Die 1,2-1,2-Addition scheint somit eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit des Cyclobutadien-Systems zu sein.



Da das Dimere CXXXIX ein Dipolmoment (1,42 D) besitzt, muß ihm die cis-Konfiguration CXL zukommen<sup>145)</sup>. Auch das Ergebnis des oxydativen Abbaus von CXL, bei welchem das zu erwartende Tetraketone CXLI nur als Tetraketal der vermutlichen Formel CXLII gefaßt werden konnte, spricht für diese Konfiguration.



CXXXIX lagert sich sowohl beim Erhitzen auf 210 °C als auch beim Stehenlassen in konz. Schwefelsäure bei 0 °C fast quantitativ in einen isomeren Kohlenwasserstoff um. Die naheliegende Annahme, daß es sich bei diesem Isomeren um Octamethyl-cyclooctatetraen handelt, bestätigte sich nicht. Auf Grund der bisherigen Befunde wird für diesen neuen Kohlenwasserstoff die Struktur CXLIII vorgeschlagen.



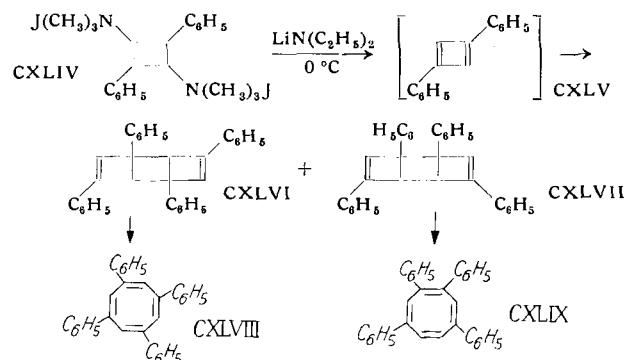
Die gleiche Art der Stabilisierung wie sie Criegee und Louis beim Tetramethyl-cyclobutadien beobachteten, stellen kürzlich E. H. White und H. C. Dunathan<sup>146)</sup> auch beim

<sup>144)</sup> R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

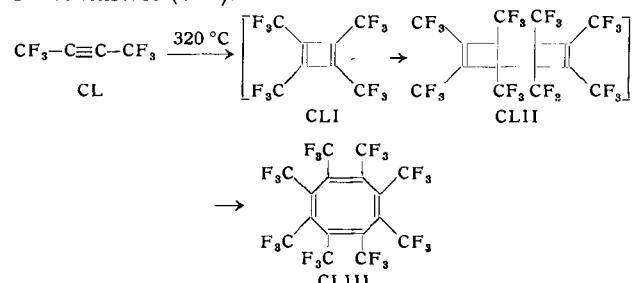
<sup>145)</sup> R. Criegee, diese Ztschr. 70, 607 [1958].

<sup>146)</sup> E. H. White u. H. C. Dunathan, Amer. chem. Soc. Meeting, Chicago, Sept. 1958, Abstracts S. 41 P.

1,3-Diphenyl-cyclobutadien (CLV) fest. Bei dem Versuch, 1,3-Diphenyl-cyclobutadien durch Umsetzung des 1,3-Diphenyl-2,4-bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-jodmethylats (CLXIV) mit Lithium-diäthylamid bei 0 °C zu gewinnen, erhielten die genannten Autoren zwei isomere Kohlenwasserstoffe von doppeltem Molekulargewicht, denen sie analog CXXXIX die tricyclischen Strukturen CLVI und CLVII zuschreiben. In auffallendem Gegensatz zu CXXXIX lassen sich diese beiden Kohlenwasserstoffe thermisch in der erwarteten Weise zu den Cyclooctatetraen-Derivaten CLVIII und CLIX isomerisieren. Wird der Abbau des Bis-jodmethyldes CLXIV statt in der Kälte mit Kalium-t-butylat in siedendem t-Butanol durchgeführt, dann gelangt man unmittelbar zu einem Gemisch von CLVIII und CLIX.



*H. C. Brown*<sup>147)</sup> isolierte bei der thermischen Polymerisation von Perfluorbutin-2 (CL) bei 320 °C ein kristallisiertes Tetramer des CL, welches er auf Grund seines IR-Spektrums für das Tricyclo-octadien-Derivat CLII ansah. Wie jedoch kürzlich *B. Ekström*<sup>148)</sup> gezeigt hat, sind die UV- und Kernresonanz-Spektren des Tetrameren nicht mit CLII, wohl aber mit der valenztautomeren Cyclooctatetraen-Struktur CLIII zu vereinbaren. Sehr wahrscheinlich verläuft auch diese Reaktion über eine Cyclobutadien-Zwischenstufe (CLI).

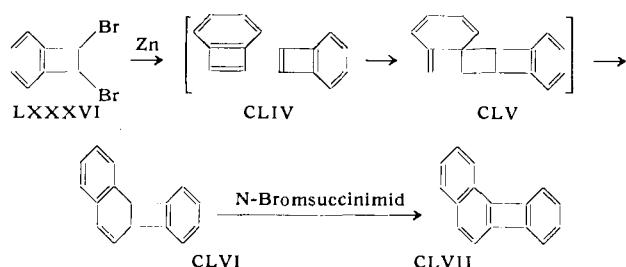


Ebenso wie die zuvor besprochenen Cyclobutadiene ließ sich das Benzo-cyclobutadien (CLIV) bisher nur als kurzlebiges Zwischenprodukt nachweisen.

Eine für die Darstellung von CLIV geeignete erscheinende Ausgangsverbindung liegt in dem schon erwähnten 3,4-Dibrom-benzocyclobuten (LXXXVI) vor. Bereits vor nunmehr 50 Jahren untersuchte *H. Finkelstein*<sup>110)</sup> Eliminierungsreaktionen an diesem Dibromid, ohne hierbei jedoch zu dem gesuchten Benzo-cyclobutadien, bzw. Derivaten desselben, zu gelangen. Während die Enthalogenierung des Dibromids mit Zink nur Polymere ergab, führte die Reaktion mit alkoholischem Kaliumhydroxyd zu einem Monobromid der Summenformel C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>Br, dessen Konstitution zunächst unaufgeklärt blieb.

In Fortsetzung der Arbeiten von *Finkelstein* ist es *M. P. Cava* und *D. R. Napier*<sup>149)</sup> gelungen, bei der Einwirkung

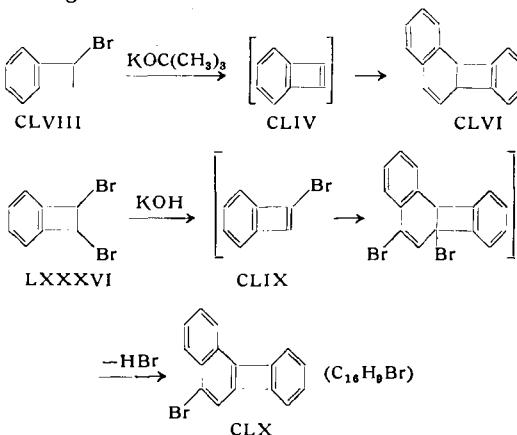
von Zink auf 3,4-Dibrom-benzocyclobuten unter Luftabschluß ein Dimeres CLVI des Benzo-cyclobutadiens in Ausbeuten bis zu 80 % zu fassen. Das Dimere CLVI ließ sich mit Bromsuccinimid zu dem bekannten Benzo-diphenylen (CLVII) dehydrieren und mußte somit ein Dihydro-Derivat von CLVII sein. Wie aus weiteren chemischen Umwandlungen des Dimeren hervorgeht, kommt diesem die Struktur CLVI zu.



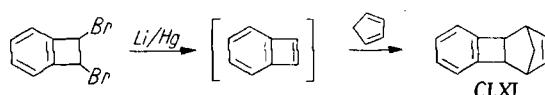
*Cava* und *Napier* erklären die Entstehung von CLVI durch eine Dimerisation von intermediär auftretendem Benzo-cyclobutadien nach dem Schema CLIV–CLVI. Die spontane Umlagerung des Primärraddikts CLV in CLVI, die nur eine einfache Elektronenverschiebung erfordert, ist leicht einzusehen, da hierbei der aromatische Zustand in dem nicht-benzoiden Sechsring von CLV wiederhergestellt wird.

In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen gelangt man zu dem Dimeren CLVI auch durch Bromwasserstoff-Abspaltung aus 3-Brom-benzocyclobuten (CLVIII) mittels Kalium-t-butylat<sup>112)</sup>.

Nachdem nunmehr *M. P. Cava* und *J. F. Stucker*<sup>150)</sup> die von *Finkelstein* bei der Reaktion von LXXXVI mit alkoholischem Kaliumhydroxyd gefaßte Monobrom-Verbindung als 5-Brom-benzo-diphenylen (CLX) identifizieren konnten, ist auch für diese Eliminierungsreaktion eine Benzo-cyclobutadien-Zwischenstufe (CLIX) sehr wahrscheinlich gemacht.



Mit der Absicht, das in den obigen Eliminierungsreaktionen als Zwischenprodukt angenommene Benzo-cyclobutadien mit einer reaktionsfähigen Verbindung abzufangen, behandelten *C. D. Nenitzescu*, *M. Avram* und *D. Dinu*<sup>151)</sup> 3,4-Dibrom-benzocyclobuten mit Lithiumamalgam in Gegenwart von Cyclopentadien. Sie erhielten dabei in der Tat das erwartete Addukt CLXI und erbrachten somit einen überzeugenden Nachweis für die Existenz des



<sup>147)</sup> *H. C. Brown*, J. org. Chemistry 22, 1256 [1957].

<sup>148)</sup> *B. Ekström*, Chem. Ber. 92, 749 [1959].

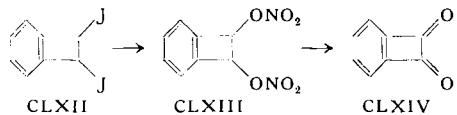
<sup>149)</sup> *M. P. Cava* u. *D. R. Napier*, J. Amer. chem. Soc. 78, 500 [1956]; ebenda 79, 1701 [1957].

<sup>150)</sup> *M. P. Cava* u. *J. F. Stucker*, ebenda 79, 1706 [1957].

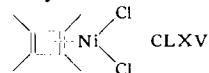
<sup>151)</sup> *C. D. Nenitzescu*, *M. Avram* u. *D. Dinu*, Chem. Ber. 90, 2541 [1957].

Benzo-cyclobutadien als eines definierten, wenngleich nur kurzlebigen Zwischenproduktes. Versuche, Benzo-cyclobutadien auch mit Butadien oder Furan abzufangen, hatten bisher keinen Erfolg.

Im Gegensatz zum Benzo-cyclobutadien ist das von diesem abgeleitete Benzo-cyclobutadien-chinon (CLXIV) eine thermisch bemerkenswert stabile Verbindung. CLXIV konnte von *M. P. Cava* und *D. R. Napier*<sup>152)</sup> durch Umsetzung des aus 3,4-Dijod-benzocyclobuten (CLXII) gewonnenen Dinitraten (CLXIII) mit Triäthylamin dargestellt werden.

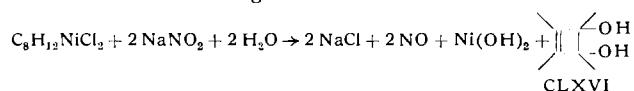


Einen sehr wesentlichen Beitrag zur Klärung des Cyclobutadien-Problems lieferten kürzlich *R. Criegee* und *G. Schröder*<sup>153)</sup>, die durch die Synthese eines Tetramethyl-cyclobutadien-Nickel-Komplexes (CLXV) der Zusammensetzung  $C_8H_{12}Cl_2Ni$  die von *Longuet-Higgins* und *Orgel*<sup>136)</sup> vorausgesagte Existenz derartiger Komplexe experimentell bestätigen konnten. Der stabile rot-violette Komplex CLXV entsteht in guter Ausbeute bei der Umsetzung von Tetramethyl-dichlor-cyclobuten (CXXXVII) mit Nickel-tetracarbonyl.



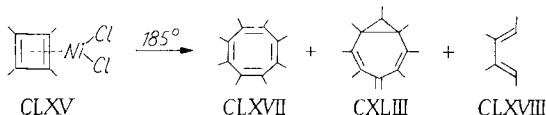
Er ist sowohl in organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Methylenechlorid und Chloroform, als auch in Wasser löslich. Sein salzartiger Charakter in wässriger Lösung folgt aus dem Nachweis von Chlorionen und aus seiner hohen elektrolytischen Leitfähigkeit.

Daß in dem Komplex die Gruppierung  $C_8H_{12}$  als Tetramethyl-cyclobutadien vorliegt, geht aus seinem Verhalten gegen kaltes wässriges Natriumnitrit hervor. Dabei bildet sich nach der Gleichung



das schon bekannte cis-Dihydroxy-tetramethyl-cyclobutene (CLXVI)<sup>144)</sup>. In Einklang mit diesem Befund zeigt das magnetische Kernresonanz-Spektrum von CLXV die Gleichwertigkeit aller 12 H-Atome an.

Die oberhalb 210 °C eintretende thermische Zersetzung des Nickel-Komplexes führt zu einem flüssigen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{24}$ , bei welchem es sich um das früher beschriebene Isomerisierungsprodukt CLXIII des tricyclischen Kohlenwasserstoffs CXXXIX handelt. Bei 185 °C (0,001 Torr) erhält man als Zerfallsprodukte neben CLXIII



noch zwei weitere Kohlenwasserstoffe, die als Octamethyl-cyclooctatetraen (CLXVII) und 1,2,3,4-Tetramethyl-butadien-(1,3) (CLXVIII) erkannt wurden. CLXVII lagert sich bei 200 °C in sein Isomeres CLXIII um.

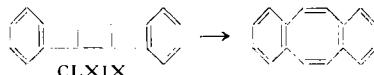
*M. Avram, D. Dinu und C. D. Nenitzescu*<sup>154)</sup> gewannen bei dem Versuch, einen Nickel-Komplex des Benzo-cyclobutadiens darzustellen, ein von CLXVI verschiedenes Benzo-

<sup>152)</sup> *M. P. Cava u. D. R. Napier*, J. Amer. chem. Soc. 79, 3606 [1957].

<sup>153)</sup> *R. Criegee u. G. Schröder*, diese Ztschr. 71, 70 [1959]; Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959].

<sup>154)</sup> *M. Avram, D. Dinu u. C. D. Nenitzescu*, Chem. and Ind. 1959, 257.

cyclobutadien-Dimeres der Struktur CLXIX, das sich beim Erhitzen zu 1,2,5,6-Dibenzo-cyclooctatetraen isomerisiert.



Die leichte Umlagerung der Tricyclo-octadiene CLXVI, CLXVII und CLXIX in die entspr. Cyclooctatetraene sowie die Bildung von Octamethyl-cyclooctatetraen bzw. dessen Isomerisierungsprodukt bei der thermischen Zersetzung des Tetramethyl-cyclobutadien-Nickel-Komplexes stützen die von *Longuet-Higgins* und *Orgel*<sup>136)</sup> aufgestellte Hypothese, nach welcher die Cyclooctatetraen-Synthese von *Reppe* den folgenden Verlauf nimmt:



Inzwischen wurde von *M. Avram, E. Marica und C. D. Nenitzescu*<sup>155)</sup> über die Synthese eines beständigen Silber-nitrat-Komplexes von der Zusammensetzung  $C_4H_4AgNO_3$  berichtet, in welchem mit großer Wahrscheinlichkeit ein Derivat des unsubstituierten Cyclobutadiens vorliegt. Die rumänischen Forscher erhielten diesen Komplex, als sie die bei der Abspaltung von Brom aus 1,2,3,4-Tetrabrom-cyclobutan mittels Lithiumamalgam gebildete unbeständige Quecksilber-Verbindung mit Silbernitrat behandelten.

Über die Synthesen und Eigenschaften des Diphenylens und seiner Derivate liegt bereits eine neuere Zusammenfassung vor<sup>156)</sup>, so daß hier auf eine Beschreibung verzichtet werden kann.

## D. Strukturelle Umlagerungen kleiner Kohlenstoff-Ringverbindungen

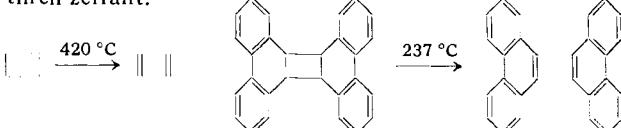
### 1. Thermische Umlagerungen

Bei der Pyrolyse von Cyclopropan-Verbindungen werden als Reaktionsprodukte gewöhnlich Äthylen-Derivate erhalten. Während sich Cyclopropan erst bei 400 bis 500 °C unter Bildung von Propylen isomerisiert<sup>157)</sup>, tritt die Umlagerung des besonders gespannten Bicyclo[2.1.0]pentans in Cyclopenten bereits bei 330 °C<sup>67)</sup> ein.



Außer auf thermischem Wege läßt sich die Umwandlung von Cyclopropanen in Olefine auch unter dem katalytischen Einfluß von Mineralsäuren bewirken<sup>158)</sup>.

Cyclobutan-Verbindungen neigen vielfach schon bei relativ niedriger Temperatur zum Zerfall in zwei Äthylen-Komponenten. Nach Beobachtungen von *C. T. Genaux, F. Kern und W. D. Walters*<sup>159)</sup> erfährt Cyclobutan im Temperaturbereich von 420–480 °C eine Spaltung in zwei Moleküle Äthylen. Sind die Kohlenstoffbindungen im Vierring zusätzlich durch allyl-ständige Doppelbindungen im Sinne der Regel von *Staudinger-Schmidt* aktiviert, dann hat man es mit besonders labilen Cyclobutan-Derivaten zu tun. Ein Beispiel hierfür liefert das von *G. Wittig* und Mitarbeitern<sup>102)</sup> beschriebene Bis-biphenylen-cyclobutan, das schon bei seinem Schmelzpunkt, 237 °C, in zwei Moleküle Phenanthren zerfällt.



<sup>155)</sup> *M. Avram, E. Marica u. C. D. Nenitzescu*, Chem. Ber. 92, 1088 [1959].

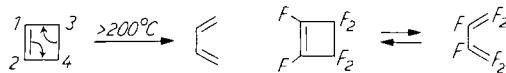
<sup>156)</sup> *W. Baker u. J. F. W. McOmie*: The Chemical Society [London] Special Publication 1958, No. 12, 49.

<sup>157)</sup> *E. S. Corner u. R. N. Pease*, J. Amer. chem. Soc. 67, 2067 [1945].

<sup>158)</sup> a) *H. Schmid u. K. Kägi*, Helv. chim. Acta 33, 1582 [1950]; b) *G. Laber*, Liebigs Ann. Chem. 588, 79 [1954].

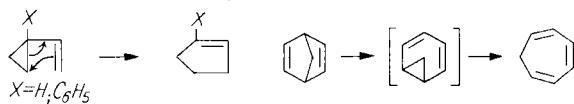
<sup>159)</sup> *C. T. Genaux, F. Kern u. W. D. Walters*, J. Amer. chem. Soc. 75, 6196 [1953].

Im Cyclobuten wird die Stabilität des Vierrings außer durch die Ringspannung durch die beiderseitige Aktivierung der 3.4-Bindung unter dem Einfluß der Doppelbindung vermindert. Tatsächlich isomerisiert sich Cyclobuten schon bei etwa 200 °C zum Butadien. Geeignete Substituenten in 3.4-Stellung vermögen die Stabilität des Cyclobuten-Ringes soweit herabzusetzen, daß man an der Grenze der Existenzfähigkeit derartiger Cyclobuten-Verbindungen angelangt<sup>183</sup>). In jüngster Zeit hat die thermische Spaltung von Cyclobutenen bereits als präparative Methode zur Darstellung von Butadien-Derivaten Anwendung gefunden<sup>180</sup>.

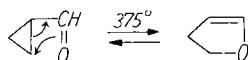


Wie aus neueren Untersuchungen hervorgeht, ist diese Ringspaltung unter gewissen Voraussetzungen eine reversible Reaktion<sup>117, 202</sup>). In besonderen Fällen kann es sogar zur Ausbildung eines valenztautomeren Gleichgewichts zwischen dem Cyclobuten- und Butadien-System kommen. So wiesen R. N. Haszeldine und J. E. Osborne<sup>181</sup>) die Existenz eines sich bei höherer Temperatur einstellenden Gleichgewichts zwischen Hexafluor-cyclobuten und Hexafluor-butadien nach, das selbst noch bei 500 °C vorwiegend auf der Seite des Vierrings liegt.

Angesichts weitgehender Ähnlichkeiten zwischen Doppelbindung und Cyclopropan-Ring im chemischen und physikalischen Verhalten<sup>1</sup>), ist es nicht überraschend, daß sich Vinyl-cyclopropane, analog der zuvor erwähnten Umwandlung mancher Butadiene in Cyclobutene, thermisch zu Cyclopentenen isomerisieren lassen<sup>182</sup>). Bei der pyrolytischen Umlagerung von Bicyclo[2.2.1]heptadien in Cycloheptatrien handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Umkehr dieser Reaktion<sup>183</sup>.

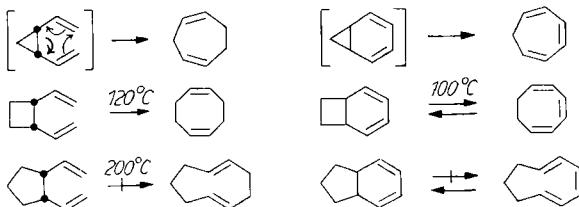


Nach dem gleichen Mechanismus wie die Umlagerung der Vinyl-cyclopropane dürfte auch die oberhalb 375 °C stattfindende reversible Isomerisierung des Cyclopropyl-formaldehyds zum 2.3-Dihydro-furan verlaufen<sup>184</sup>.



Im thermischen Verhalten der von E. Vogel und K. H. Ott<sup>185</sup>) untersuchten cis-1,2-Divinyl-cycloalkane gibt sich ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Ringspannung (Baeyer-Spannung) und der Tendenz zur Umlagerung (Cope-Umlagerung) in die entsprechenden Cycloolefine zu erkennen.

Auch die Lage der valenztautomeren Gleichgewichte in den Systemen Norcaradien/Cycloheptatrien<sup>21, 22c</sup>), Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4)/Cyclooctatrien-(1.3.5)<sup>183, 103</sup>) und Bi-



<sup>180</sup>) J. L. Anderson, A. P. 2754323 [1956]; C. A. 57, 2026 [1957].

<sup>181</sup>) R. N. Haszeldine u. J. E. Osborne, J. chem. Soc. [London] 1955, 3880.

<sup>182</sup>) E. Vogel, R. Palm u. K. H. Ott, unveröffentl.

<sup>183</sup>) Shell Chem. Corp., Firmenschrift 1957.

<sup>184</sup>) a) C. L. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 69, 3002 [1947]; b) J. Wiemann u. Sa-Le Thi Thuan, Bull. Soc. chim. France 1958, 199.

<sup>185</sup>) E. Vogel u. K. H. Ott, unveröffentl.

cyclo[4.3.0]nonadien-(2.4)/Cyclononatrien-(1.3.5)<sup>186</sup>) wird durch die Baeyer-Spannung in den bicyclischen Systemen bestimmt.

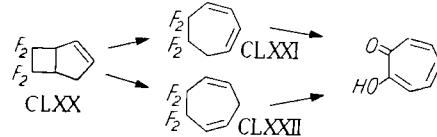
cis-1,2-Divinyl-cyclopropan isomerisiert sich ebenso wie Norcaradien schon unter seinen Bildungsbedingungen zum Siebenring (Cycloheptadien-(1.4)). Desgleichen sind cis-1,2-Divinyl-cyclobutan und Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) in ihrer Stabilität vergleichbar. cis-1,2-Divinyl-cyclopentan und Bicyclo-[4.3.0]nonadien-(2.4) zeigen indessen keine Tendenz, sich in den im nicht-klassischen Sinne gespannten Neunring umzuwandeln.

In den trans-1,2-Divinyl-cycloalkanen mit kleinen Ringen sind die sterischen Voraussetzungen für die Ausbildung des cyclischen Übergangszustands der Cope-Umlagerung nicht gegeben. trans-1,2-Divinyl-cyclopropan ist daher im



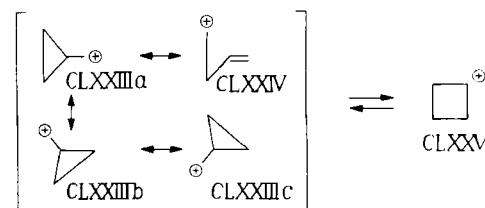
Gegensatz zu seinem cis-Isomeren eine relativ stabile Verbindung, die sich erst bei etwa 200 °C zum Cycloheptadien-(1.4) isomerisieren läßt<sup>185</sup>). Wie zu erwarten war, lagert sich trans-1,2-Divinyl-cyclobutan auch bei höherer Temperatur nicht in den Achtring um, sondern zerfällt in zwei Moleküle Butadien<sup>187</sup>).

Die von einer Forschergruppe der DuPont-Werke beschriebene Pyrolyse des Cyclopentadien-Tetrafluoräthylen-Addukts CLXX, bei welcher ein Gemisch der beiden isomeren Tetrafluor-cycloheptadiene CLXXI und CLXXII entsteht, bildet die Grundlage für eine neue einfache Synthese des Tropolons<sup>188</sup>). Letzteres wird bei der Hydrolyse des Dien-Gemisches unmittelbar erhalten. Die Gesamtausbeute dieser dreistufigen Tropolon-Synthese beträgt etwa 20 %.



## 2. Umlagerungen bei Carbeniumionen-Reaktionen

Die bei Carbeniumionen-Reaktionen von Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivaten sehr häufig eintretenden Umlagerungen, über die bereits zusammenfassend berichtet wurde<sup>1, 189</sup>), lassen sich durch die Annahme einer gegenseitigen Umwandlung der Carbenium-Ionen CLXXIII und CLXXV bei gleichzeitig stattfindender, langsamer und irreversibler Reaktion zu Allylcarbinyl-Derivaten erklären.



Die Stabilität des Cyclopropylmethyl-Kations, die aus der großen solvolytischen Reaktionsfähigkeit der Cyclopropylmethyl-halogenide und -sulfonate hervorgeht, wurde sowohl einer Resonanz zwischen den Strukturen CLXXIIIa und CLXXIV (Homoallyl-Resonanz)<sup>170</sup>) als auch zwischen den Strukturen CLXXIIIa, b und c zugeschrieben<sup>171</sup>). Eine Resonanz zwischen den Strukturen CLXXIII a und

<sup>186</sup>) K. Alder u. H. A. Dörrmann, Chem. Ber. 87, 1905 [1954].

<sup>187</sup>) E. Vogel u. K. Gajek, unveröffentl.

<sup>188</sup>) J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 80, 245 [1958].

<sup>189</sup>) A. Streitwieser, Jr., Chem. Reviews 56, 710 [1956].

<sup>170</sup>) J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 [1951].

<sup>171</sup>) C. G. Bergstrom u. S. Siegel, ebenda 74, 145 [1952].

CLXXIV ist gleichbedeutend mit der in Abb. 1 dargestellten Orbital-Wechselwirkung, während die Resonanzbeziehung zwischen CLXXXIIIa, b und c einer Orbitalwechselwirkung nach Abb. 2 entspricht.

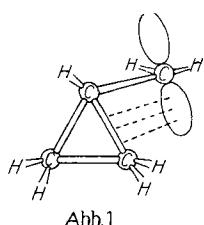


Abb.1

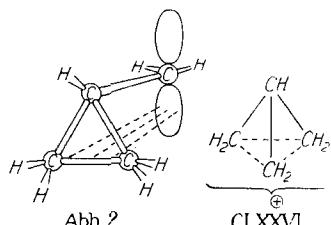
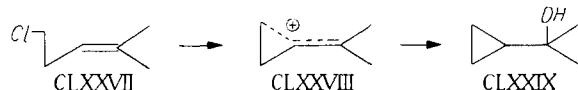


Abb.2

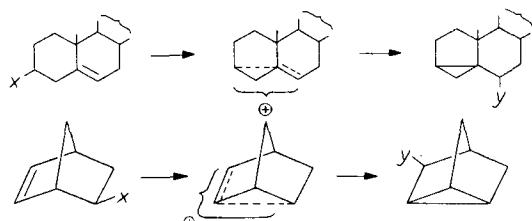
CLXXVI

Die Struktur der Abb. 2 ist äquivalent dem nichtklassischen Kation CLXXVI mit dreizähliger Symmetrie, welches von J. D. Roberts und R. H. Mazur<sup>172)</sup>, auf Grund der Verteilung von  $^{14}\text{C}$  bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinylamin-1- $^{14}\text{C}$  mit salpetriger Säure, als Zwischenprodukt vorgeschlagen wurde.

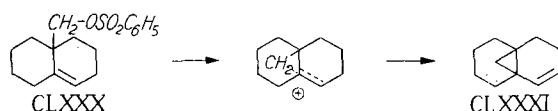
Die Bildung von Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (CLXXIX) bei der Hydrolyse von 5-Chlor-2-methyl-penten-(2) (CLXXVII)<sup>173)</sup> wird auf eine Nachbargruppenbeteiligung<sup>174)</sup> der in  $\beta,\gamma$ -Stellung befindlichen Doppelbindung (Homoallyl-Resonanz entsprechend CLXXXIIIa-CLXXXIV) zurückgeführt. Sehr wahrscheinlich ist hierbei ein kationisches Zwischenprodukt der Struktur CLXXVIII im Spiel. Bei der Umsetzung von Dimethyl-cyclopropyl-carbinol mit Chlorwasserstoffsäure wird 5-Chlor-2-methyl-penten-(2) zurückhalten.



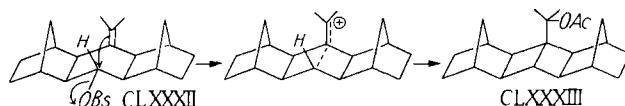
Reversible Umlagerungen dieser Art begegnet man besonders bei Solvolysereaktionen von Cholesterin- und Dehydro-norbornyl-Derivaten<sup>1a)</sup>.



Einen analogen Verlauf nimmt auch die von L. Ruzicka und Mitarbeitern<sup>175)</sup> untersuchte Solvolyse des Benzolsulfonats des 10-Hydroxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octalins (CLXXX), bei der als Hauptprodukt das Tricyclo-undecen CLXXXI entsteht.



Einen durch eine  $\gamma,\delta$ -ständige Doppelbindung hervorgerufenen Nachbargruppen-Effekt beobachtete S. Winstein<sup>101)</sup> bei der Acetolyse des  $\gamma,\delta$ -ungeättigten Brosylats CLXXXII.



<sup>172)</sup> J. D. Roberts u. R. H. Mazur, ebenda 73, 3542 [1951].

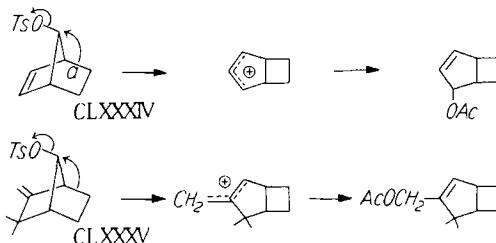
<sup>173)</sup> a) P. Bruylants u. A. Dewael, Bull. Sci. Acad. Roy. Belges 14, 140 [1928]; C. A. 22, 3883 [1928]; b) T. A. Favorskaya u. S. A. Fridman, J. Gen. Chem. UdSSR 15, 421 [1945] (C. A. 40, 4655 [1946]).

<sup>174)</sup> Zusammenfassung: W. Lwowski, diese Ztschr. 70, 483 [1958].

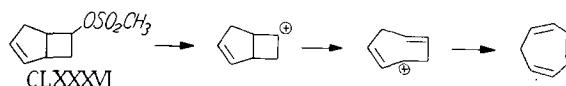
<sup>175)</sup> J. W. Rowe, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger u. L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 40, 1 [1957].

Als Reaktionsprodukt wurde hierbei ein gesättigtes Acetat isoliert, welchem die Bicyclo[2.2.0]hexan - Struktur CLXXXIII zugeschrieben wird.

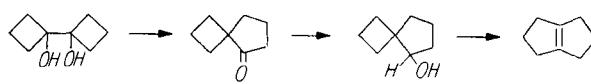
Bei der Acetylolyse des syn-7-Dehydro-norbornyl-tosylats (CLXXXIV) tritt der ziemlich seltene Fall einer Verengung eines Fünfrings zum Vierring ein<sup>176)</sup>). Aus der Tatsache, daß CLXXXIV um den Faktor 10<sup>4</sup> schneller solvolysiert als das entspr. gesättigte Tosylat, wird auf eine Nachbargruppenbeteiligung der  $\sigma$ -Bindung a geschlossen. Eine gleichartige Umlagerung haben E. E. van Tamelen und C. I. Judd<sup>177)</sup> bei der Solvolyse des Tosylats des syn-7-Camphenols (CLXXXV) nachgewiesen.



Bei der von H. L. Dryden jr. und B. E. Burgert<sup>178)</sup> beschriebenen Acetylolyse des Methylsulfonats CLXXXVI wird das Umlagerungsbestreben des Cyclobutyl-carbenium-Ions für eine Synthese des Cycloheptatriens präparativ nutzbar gemacht.

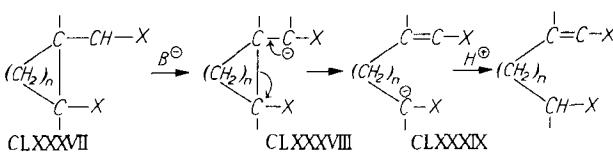


Die Bildung eines Cyclobutylmethyl-carbenium-Ions hat gewöhnlich die Umlagerung des Vierrings in den Fünfring zur Folge. Ringerweiterungen dieser Art sind in großer Zahl und Mannigfaltigkeit bekannt<sup>179)</sup>). Als ein neueres Beispiel sei die Synthese des 7,8-Dehydro-pentalans aus Cyclobutanon-pinakon erwähnt, bei welcher durch eine Pinakolin-Retropinakolin-Umlagerung die Umwandlung beider Cyclobutan-Ringe des Pinakons in den Cyclopentan-Ring bewirkt wird<sup>180)</sup>.



### 3. Basenkatalysierte Umlagerungen

Bei der Einwirkung von Basen auf Cyclopropan- und Cyclobutan-Verbindungen, die an einem  $\alpha$ -ständigen exocyclischen Kohlenstoffatom ein aktiviertes Wasserstoff-Atom besitzen, können Ringspaltungen nach dem allgemeinen Schema CLXXXVII-CLXXXIX eintreten. Mit der Möglichkeit derartiger Isomerisierungen ist stets dann zu rechnen, wenn das bei der Ringöffnung resultierende Anion resonanzstabilisiert ist.



X = aktivierende Gruppe; z. B. -CO-R

<sup>176)</sup> S. Winstein u. E. T. Stafford, J. Amer. chem. Soc. 79, 505 [1957].

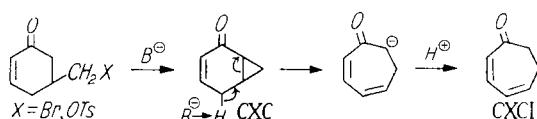
<sup>177)</sup> E. E. van Tamelen u. C. I. Judd, ebenda 80, 6305 [1958].

<sup>178)</sup> H. L. Dryden jr. u. B. E. Burgert, ebenda 77, 5633 [1955].

<sup>179)</sup> a) H. G. Kuivila u. W. L. Masterton, J. Amer. chem. Soc. 74, 4953 [1952]; b) T. A. Favorskaya u. J. P. Jakovlev, Ž. obšč. Chim. (russ.) 22, 1816 [1952] (C. A. 47, 6876 [1953]); c) J. D. Roberts u. W. F. Gorham, J. Amer. chem. Soc. 74, 2278 [1952]; d) A. Aeby, D. H. R. Barton u. A. S. Lindsey, J. chem. Soc. [London] 1953, 3124.

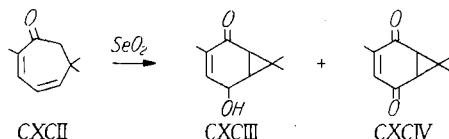
<sup>180)</sup> E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 [1952].

Eine nach dem obigen Schema erfolgende basenkatalysierte Spaltung des Cyclopropan-Rings hat bei der Synthese von Cycloheptadienenon (CXCI) (Cycloheptadien-(2.4)-on<sup>181</sup>), Benzo- und Naphtho-cycloheptadienenon<sup>182</sup> sowie Eucarvon<sup>183</sup>) aus Bicyclo[4.1.0]heptenonen (CXC) eine präparative Anwendung gefunden.

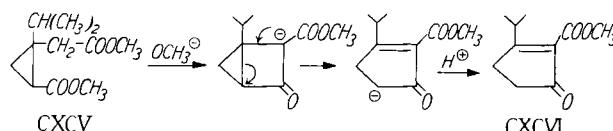


Die Umwandlung der erst kürzlich von *E. E. van Tamelen* und Mitarbeitern<sup>184</sup>) isolierten bicyclischen Ketone Norcarenon (CXC) und Carenon in Cycloheptadien-(2.4)-on bzw. Eucarvon wird bereits durch verd. Alkali ausgelöst, während Benzo- und Naphtho-bicyclo[4.1.0]heptenone<sup>182</sup>) diese Isomerisierung erst beim Behandeln mit Kalium-t-butylat erfahren.

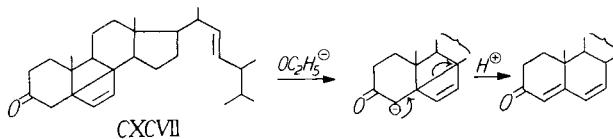
Wird Eucarvon (CXCII) Reaktionen unterworfen, die eigentlich zu einer Substitution der Wasserstoff-Atome der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppe führen sollten, dann tritt häufig eine Rückbildung des Caren-Systems ein. So erhält man bei der Oxydation des Eucarvons mit Selendioxyd in Äthanol nicht das erwartete 1.2-Diketon, sondern das Hydroxyketon CXCIII sowie das 1.4-Diketon CXCIV<sup>185</sup>). Einen Einblick in den Mechanismus derartiger Umlagerungen verdankt man Untersuchungen von *E. J. Corey* und Mitarbeitern<sup>185a</sup>).



In der älteren Literatur sind zahlreiche weitere Umlagerungen beschrieben, die in ihrem Mechanismus der Norcarenon-Cycloheptadienon-Isomerisierung entsprechen. Von diesen sei hier lediglich der *Dieckmannsche Ringschluß* des  $\alpha$ -Tanaceton-dicarbonsäure-dimethylesters (CXCV) zum Isopropyl-cyclopentenon-carbonsäure-methylester (CXCVI) angeführt<sup>186</sup>).



Die analoge Spaltung eines Cyclobuten-Rings wurde von *W. G. Dauben* und *G. J. Fonken*<sup>202</sup>) bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf das vom Photo-isopyro-calciferol sich ableitende Keton CXCVII festgestellt.

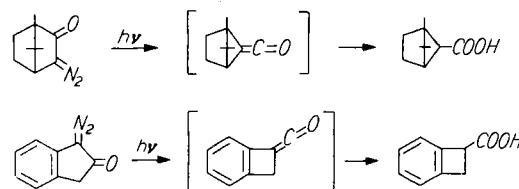


- <sup>181)</sup> *E. E. van Tamelen* u. *G. T. Hildahl*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5451 [1953]; 78, 4405 [1956].  
<sup>182)</sup> a) *S. Julia*, *Y. Bonnet* u. *W. Schaeppi*, *C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* 243, 1121 [1956]; b) *S. Julia* u. *Y. Bonnet*, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 1340, 1347, 1354.  
<sup>183)</sup> a) *A. Baeyer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 27, 810 [1894]; b) *O. Wallach*, *Liebigs Ann. Chem.* 305, 223, 274 [1899]; ebenda 339, 94 [1905].  
<sup>184)</sup> *E. E. van Tamelen*, *J. McNary* u. *F. A. Lornitzo*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1231 [1957].  
<sup>185)</sup> a) *E. J. Corey* u. *H. J. Burke*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5257 [1954]; b) *J. R. B. Campbell*, *A. M. Islam* u. *R. A. Raphael*, *J. chem. Soc. [London]* 1956, 4096; c) *E. J. Corey* u. *H. J. Burke*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 174 [1956]; d) *E. J. Corey*, *H. J. Burke* u. *W. A. Remers*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 180 [1956].  
<sup>186)</sup> *O. Wallach*, *Liebigs Ann. Chem.* 388, 49 [1912].

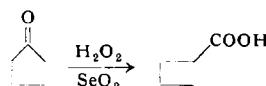
#### 4. Ringverengungen

Im Gegensatz zu den mit einer Entspannung verbundenen Ringerweiterungen begegnet man Umlagerungen spannungsfreier Ringsysteme in Drei- und Vierringe viel seltener, da chemische Reaktionen, die zu solchen Ringkontraktionen führen sollten, häufig diesem Zwang ausweichen und einen anderen Verlauf nehmen.

Nach Untersuchungen von *L. Horner* und Mitarbeitern<sup>187</sup>) tritt bei der Bestrahlung von  $\alpha$ -Diazo-indanonen und von Diazo-campher mit UV-Licht die erwartete Wolff-Umlagerung ein, wobei es zu einer Ringverengung zum Vierring kommt. Auf diesem Wege wurde erstmals ein Derivat des Bicyclo[2.1.1]hexans gewonnen. Im Falle des Diazo-acenaphthenons konnte dagegen keine Kontraktion des Fünfrings erreicht werden.



Bei der Umsetzung von alicyclischen Ketonen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart katalytischer Mengen von Selendioxyd stellten *G. P. Payne* und *C. W. Smith*<sup>188</sup>) eine oxidative Ringverengung zu Cycloalkyl-carbonsäuren fest. Cyclopentanon lässt sich nach dieser Methode mit 23%



Ausbeute in Cyclobutan-carbonsäure überführen. Einzelheiten über den Mechanismus dieser interessanten Reaktion sind bisher nicht bekannt geworden.

#### E. Naturstoffe mit kleinen Kohlenstoff-Ringen

##### 1. Einfache Cyclopropan-Derivate

Das Vorkommen von natürlichen Cyclopropan-Verbindungen mit einem einfachen Ring schien lange Zeit auf die durch hohe insektizide Wirksamkeit ausgezeichneten Pyrethrine<sup>189</sup>) beschränkt zu sein. Durch die Entdeckung von Cyclopropan-fettsäuren und von einer Aminosäure mit Cyclopropan-Struktur haben jedoch diese Substanzen ihre Sonderstellung inzwischen eingebüßt.

*K. Hofmann* und Mitarbeiter<sup>190</sup>) isolierten aus *Lactobacillus arabinosus* eine neuartige gesättigte C<sub>19</sub>-Säure, die Lactobacillinsäure, deren chemische Eigenschaften sowie ihr IR-Spektrum mit einem Maximum bei 9,8  $\mu$  die Anwesenheit eines Cyclopropan-Rings im Molekül anzeigen. Wie aus Abbauversuchen hervorgeht, stellt Lactobacillinsäure eine der stereoisomeren Formen der 11,12-Methylenoctadecansäure (CXCVIII) dar<sup>191</sup>). Dieser Befund konnte



<sup>187)</sup> a) *L. Horner* u. *E. Spietschka*, *Chem. Ber.* 88, 934 [1955]; b) *L. Horner*, *W. Kirnse* u. *K. Müth*, *Chem. Ber.* 91, 430 [1958]; c) *M. P. Cava*, *R. L. Little* u. *D. R. Napier*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2257 [1958].

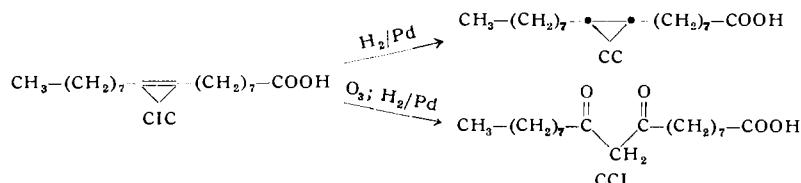
<sup>188)</sup> *G. B. Payne* u. *C. W. Smith*, *J. org. Chemistry* 22, 1680 [1957].  
<sup>189)</sup> *L. Crombie*, in *E. H. Rodd*: *Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier Publishing Company 1953, II A, 98.

<sup>190)</sup> a) *K. Hofmann* u. *R. A. Lucas*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4328 [1950]; b) *K. Hofmann*, *R. A. Lucas* u. *S. M. Sax*, *J. biol. Chemistry* 193, 473 [1952]; c) *K. Hofmann*, *O. Jucker*, *W. R. Miller*, *A. C. Young jr.* u. *F. Tausig*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1799 [1954].

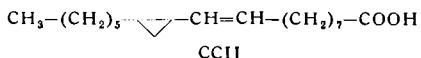
<sup>191)</sup> a) *G. J. Marco* u. *K. Hofmann*, *Federation Proc.* 15, 308 [1956]; b) *K. Hofmann*, *G. J. Marco* u. *G. A. Jeffrey*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5717 [1958].

kürzlich durch eine Röntgen-Strukturanalyse der Säure bestätigt werden<sup>192</sup>). Da Lactobacillinsäure sich weder mit synthetischer D,L-cis-<sup>193</sup>) noch mit D,L-trans-11,12-Methylen-octadecansäure<sup>190c)</sup> identisch erwies, muß in ihr ein bestimmtes optisches Isomeres vorliegen.

Als ein Derivat des Cyclopropens wurde von J. R. Nunn<sup>194</sup>) die in den Samenkernen von *Sterculia foetida* vorkommende sehr unbeständige Sterculinsäure (CIC) erkannt. Bei der stufenweise verlaufenden katalytischen Hydrierung von CIC entsteht zunächst Dihydro-sterculinsäure, für welche durch eine eindeutige Synthese<sup>195</sup>) die Struktur CC bewiesen werden konnte. Das wichtigste chemische Argument für das Vorliegen eines Cyclopropen-Rings in CIC ist die Bildung der 1,3-Diketosäure CCI bei der Ozonolyse<sup>194</sup>). Nachdem unlängst indische Forscher<sup>195</sup>) für Sterculinsäure die Formel CCII vorschlugen, schien es wünschenswert, die Konstitution des Ozonabbau-Produkts (CCI) durch eine unabhängige Synthese einwandfrei zu

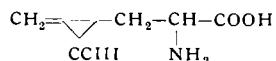


klären. Es zeigte sich, daß die von Nunn bei der Ozonisierung von CIC erhaltene 1,3-Diketosäure in der Tat mit auf anderen Wegen dargestellter 9,11-Dioxo-nonadecansäure identisch ist<sup>196</sup>). Das Ergebnis des Ozon-Abbaus der Sterculinsäure spricht somit eindeutig zugunsten der Struktur CIC und widerlegt CCII. Auch IR-spektroskopische Untersuchungen stützen Nunn's Struktur<sup>197</sup>). Da außer-



dem das magnetische Kernresonanzspektrum der Sterculinsäure keine olefinisch gebundenen Wasserstoff-Atome erkennen läßt, kann ihre Cyclopropen-Struktur nunmehr als endgültig gesichert gelten<sup>198</sup>).

Ein weiteres sehr bemerkenswertes natürliches Cyclopropan-Derivat ist die aus dem Fruchtfleisch und den Kernen von *Blighia Sapida* isolierte blutzuckersenkende Aminosäure Hypoglycin A<sup>199</sup>). Für diese Verbindung konnte von verschiedenen Arbeitskreisen gleichzeitig die Struktur CCIII ermittelt werden. Der Nachweis des in Naturstoffen bislang nicht festgestellten Cyclopropan-Rings mit exocyclicer Doppelbindung in CCIII gründet sich hauptsächlich auf die Ergebnisse des oxydativen Abbaus und der katalytischen Hydrierung.



<sup>192</sup>) T. Brotherton u. G. A. Jeffrey, J. Amer. chem. Soc. 79, 5132 [1957].

<sup>193</sup>) K. Hofmann, S. F. Orochena u. C. W. Yoho, ebenda 79, 3608 [1957].

<sup>194</sup>) J. R. Nunn, J. chem. Soc. [London] 1952, 313.

<sup>195</sup>) a) J. P. Varma, B. Nath u. J. S. Aggarwal, Nature [London] 175, 84 [1955]; b) ebenda 176, 1082 [1955]; c) J. chem. Soc. [London] 1956, 2550; d) J. P. Varma, S. Das Gupta, B. Nath u. J. S. Aggarwal, Indian Chem. Soc. 33, 111 [1956]; e) J. Sci. Ind. Research [India] 16 B, 162 [1957].

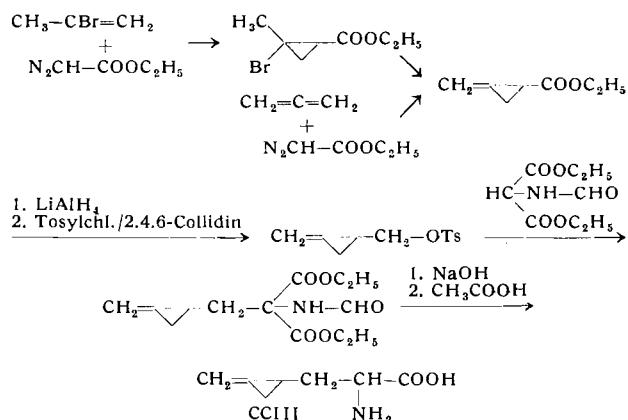
<sup>196</sup>) a) D. G. Brooke u. J. C. Smith, Chem. and Ind. 1957, 49; J. chem. Soc. [London] 1957, 2732; b) B. A. Lewis u. R. A. Raphael, Chem. and Ind. 1957, 50; c) V. V. Narayanan u. B. C. L. Weeden, Chem. and Ind. 1957, 394.

<sup>197</sup>) a) G. Dijkstra u. H. J. Duin, Nature [London] 176, 71 [1955]; b) P. K. Faure u. J. C. Smith, J. chem. Soc. [London] 1956, 1818.

<sup>198</sup>) K. L. Rinehart Jr., W. A. Nilsson u. H. A. Whaley, J. Amer. chem. Soc. 80, 503 [1958].

<sup>199</sup>) a) C. von Holt u. W. Leppla, diese Ztschr. 70, 25 [1958]; b) S. Wilkinson, Chem. and Ind. 1958, 17; c) R. S. de Ropp, J. C. Van Meter, E. C. de Renzo, K. W. McKerns, C. Pidacks, P. H. Bell, E. F. Ullman, S. R. Safir, W. J. Fanshawe u. S. B. Davis, J. Amer. chem. Soc. 80, 1004 [1958].

Die Konstitution von Hypoglycin A konnte schließlich von J. A. Carbon, W. B. Martin und L. R. Swett<sup>200</sup>) durch eine elegante Synthese bestätigt werden:

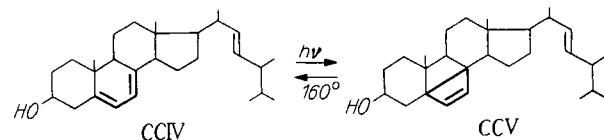


Obwohl man bei der obigen Synthese die Bildung von zwei Racematen der Struktur CCIII erwarten sollte, wurde nur die Racemform des natürlichen Hypoglycin A isoliert.

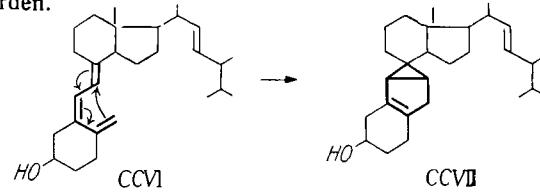
## 2. Photoisomerisierungen von Naturstoffen unter Bildung von Cyclopropan- und Cyclobutan-Ringen

Nach Untersuchungen von K. Dimroth und A. Windaus<sup>201</sup>) kommt es bei der Bestrahlung von Isopyro-calciferol (CCIV) zur Ausbildung einer neuen C-C-Bindung, denn in dem Isomerisierungsprodukt, dem Photo-isopyro-calciferol, lassen sich nur noch zwei, nicht in Konjugation befindliche, Doppelbindungen nachweisen. Da Photo-isopyro-calciferol beim Erhitzen in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt wird, diskutierten die Autoren für das Photoisomere neben Strukturen mit einem Cyclopropan-Ring auch die Cyclobuten-Struktur CCV.

Neuere experimentelle Befunde von W. G. Dauben und G. J. Fonken<sup>202</sup>) (vgl. S. 23), insbesondere die Beobachtung, daß Photo-isopyro-calciferol beim Erhitzen auf 160 °C in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD deuterium-freies CCIV zurückbildet, sprechen nunmehr eindeutig für die Cyclobuten-Struktur CCV der Photoverbindung.



Für Suprasterin II, einem der Bestrahlungsprodukte des Vitamins D<sub>2</sub> (CCVI), konnte kürzlich von W. G. Dauben und Mitarbeitern<sup>203</sup>) die einen Cyclopropan-Ring enthaltende Struktur CCVII sehr wahrscheinlich gemacht werden.



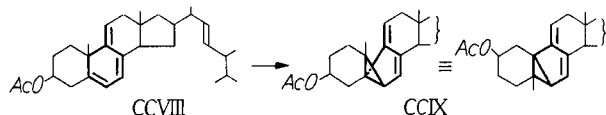
<sup>200</sup>) J. A. Carbon, W. B. Martin u. L. R. Swett, J. Amer. chem. Soc. 80, 1002 [1958].

<sup>201</sup>) a) K. Dimroth, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1631 [1937]; b) A. Windaus, K. Dimroth u. W. Breywisch, Liebigs Ann. Chem. 543, 240 [1940].

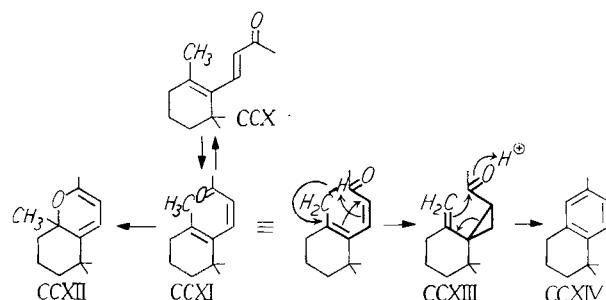
<sup>202</sup>) W. G. Dauben u. G. J. Fonken, J. Amer. chem. Soc. 79, 2971 [1957].

<sup>203</sup>) W. G. Dauben, I. Bell, T. W. Hutton, G. F. Laws, A. Rheiner jr. u. H. Urscheler, J. Amer. chem. Soc. 80, 4116 [1958].

Während die photochemischen Umwandlungen des Ergosterins im Hinblick auf die Bildung der antirachitischen D-Vitamine bereits sehr eingehend studiert wurden, liegen über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf das Trien-System des Dehydro-ergosterins bisher nur orientierende Versuche vor. D. H. R. Barton und A. S. Kende<sup>204)</sup> bestätigten frühere Beobachtungen aus der Schule von Windaus<sup>205)</sup>, nach denen Dehydro-ergosterinacetat (CCVIII) beim Bestrahlen in ein Isomeres, das Photo-dehydro-ergosterinacetat, übergeht. Die jüngsten Untersuchungen von Barton erbrachten überzeugende chemische und spektroskopische Argumente für die Struktur CCIX des Photoisomeren.



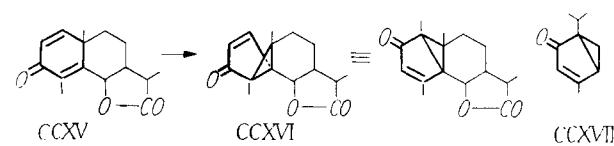
Die Ähnlichkeit der sterischen und elektronischen Strukturen von Tachysterin und trans- $\beta$ -Jonon (CCX) veranlaßten G. Büchi und N. C. Yang<sup>206)</sup>, das photochemische Verhalten des trans- $\beta$ -Jonons zu untersuchen. CCX lieferte bei der Bestrahlung mit UV-Licht in Äthanol zwei Photoisomere, für welche die Strukturen CCXII und CCXIII ermittelt wurden. Als erste Stufe der Photoisomerisation des trans- $\beta$ -Jonons wird eine reversible Umwandlung von trans- in cis- $\beta$ -Jonon (CCXI) angenommen. Dieses unbeständige



Zwischenprodukt vermag sich offenbar sowohl durch cyclische Elektronenverschiebung, wobei CCXII entsteht, als auch unter Bildung des Spiroketons CCXIII zu stabilisieren. Die Konstitution des Ketons stützt sich einerseits auf sein UV-Spektrum und andererseits auf das Ergebnis seiner katalytischen Hydrierung sowie auf seine säurekatalysierte Umwandlung in Jonen (CCXIV).

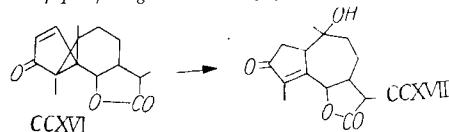
Die Aufklärung der schon lange bekannten, bisher jedoch wenig beachteten photochemischen Umwandlungen des Santonins (CCXV), eines Dienons mit gekreuzt konjugierten Doppelbindungen, haben sich in letzter Zeit mehrere Arbeitskreise<sup>207)</sup> zum Ziel gesetzt. Unter den in der Literatur beschriebenen zahlreichen Bestrahlungsprodukten<sup>208)</sup> des Santonins nimmt das erst kürzlich isolierte Lumi-santonin (CCXVI) eine Schlüsselstellung ein, da es sich bei dieser Verbindung mit großer Wahrscheinlichkeit um ein primäres Produkt der photochemischen Reaktion handelt. Lumi-santonin, das bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht auf CCXV in Dioxan bzw. alkoholischer Lösung entsteht, besitzt nach übereinstimmenden, unabhängigen Untersuchungsergebnissen von O. Jeger<sup>207a)</sup> und

D. H. R. Barton<sup>207b)</sup> die Konstitution CCXVI. Die gleichzeitig von W. Cocker<sup>207c)</sup> vorgeschlagene Strukturformel für Lumi-santonin ist mit den Beobachtungen der oben erwähnten Forscher nicht zu vereinbaren.

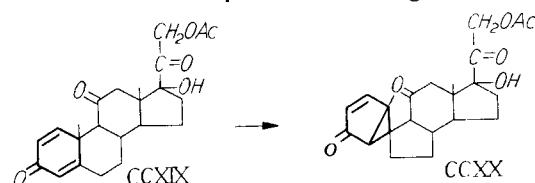


Ein erster Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Cyclopropan-Rings in Lumi-santonin ergab sich aus der Ähnlichkeit der UV-Absorptionskurven von Lumi-santonin bzw. Dihydro-lumisantonin mit denjenigen von Umbellulon (CCXVII)<sup>209)</sup> und seinem Dihydro-Derivat. Auf eine analoge Umgebung der Ketogruppe im Dihydro-lumisantonin und Dihydro-umbellulon deuten auch die IR-Spektren dieser Verbindungen hin. Auskunft über die Substitutionsverhältnisse am Cyclopropan-Ring des Lumi-santonins konnte durch die Analyse seines mit einem Lithiumfluorid-Prisma aufgenommenen IR-Spektrums erhalten werden. Die aus den Spektren des Lumi-santonins gezogenen Schlüsse bezüglich dessen Konstitution ließen sich durch zahlreiche chemische Befunde erhärten.

Lumi-santonin liefert beim Erhitzen in wäßriger Essigsäure in einer Dunkelreaktion das schon lange bekannte Isophoto-santonsäurelaeton (CCXVIII). Die Konstitution dieser Verbindung konnte jedoch erst vor kurzem von D. H. R. Barton, P. de Mayo und M. Shafiq<sup>210)</sup> aufgeklärt werden.



Eine ähnliche photochemische Umwandlung wie beim Santonin wurde neuerdings auch bei einer Steroid-Verbindung, dem Prednison-acetat (CCXIX) beobachtet. Nach Untersuchungen von D. H. R. Barton und W. C. Taylor<sup>211)</sup> ergibt CCXIX bei der Einwirkung von UV-Licht in Äthanol ein Photoisomeres CCXX, das ebenso wie Lumi-santonin das Umbellulon-System enthält und daher von den Autoren Lumi-prednison-acetat genannt wird.



Obwohl das Alkaloid Colchicin (CCXXI) schon lange als photolabile Verbindung bekannt ist, wurde sein photochemisches Verhalten erst in neuerer Zeit eingehender untersucht. R. Grawe und Mitarbeiter<sup>212)</sup> gewannen bei der Bestrahlung von wäßrigen Colchicin-Lösungen mit Sonnenlicht drei mit Colchicin isomere Verbindungen, die sie  $\alpha$ - $\beta$ - und  $\gamma$ -Colchicin nannten. Wie inzwischen F. Šantavý<sup>213)</sup> gefunden hat, kommen das  $\beta$ - und das  $\gamma$ -Isomere auch als natürliche Begleiter des Colchicins in der Herbstzeitrose vor.

E. J. Forbes<sup>214)</sup> sieht die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Lumi-colchicine auf Grund der Ähnlichkeit ihrer UV- und IR-Spektren als

<sup>204)</sup> D. H. R. Barton u. A. S. Kende, J. chem. Soc. [London] 1958, 688.  
<sup>205)</sup> A. Windaus, J. Gaede, J. Köser u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 483, 17 [1930].  
<sup>206)</sup> G. Büchi u. N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 79, 2318 [1957].  
<sup>207)</sup> a) D. Arigoni, H. Bossard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger u. J. L. Krebaum, Helv. chim. Acta 40, 1732 [1957]; b) D. H. R. Barton, P. de Mayo u. M. Shafiq, J. chem. Soc. [London] 1958, 140; c) W. Cocker, K. Crowley, J. T. Edward, T. B. H. McMurry u. E. R. Stuart, J. chem. Soc. [London] 1957, 3416.  
<sup>208)</sup> J. L. Simonsen u. D. H. R. Barton: The Terpenes, Cambridge Univ. Press, 1952, Bd. 3, 292.

<sup>209)</sup> R. H. Eastman u. S. K. Freeman, J. Amer. chem. Soc. 77, 6642 [1955].

<sup>210)</sup> D. H. R. Barton, P. de Mayo u. M. Shafiq, J. chem. Soc. [London] 1957, 929.

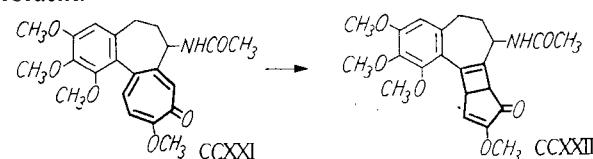
<sup>211)</sup> D. H. R. Barton u. W. C. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 80, 244 [1958].

<sup>212)</sup> a) R. Grawe, Naturwissenschaften 33, 187 [1946]; b) R. Grawe u. W. Wulf, Chem. Ber. 84, 621 [1951].

<sup>213)</sup> F. Šantavý, Coll. Czech. Chem. Comm. 16, 665 [1951].

<sup>214)</sup> E. J. Forbes, J. chem. Soc. [London] 1955, 3864.

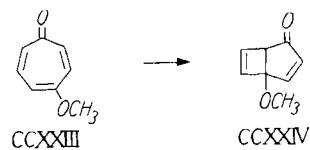
Stereoisomere an, für welche er die mit Colchicin valenz-isomere tetracyclische Struktur CCXXII vorschlägt. Diese Struktur wird außerdem durch Abbaubersuche sowie durch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung gestützt. Weitere spektroskopische Argumente zugunsten von CCXXII haben P. D. Gardner, R. L. Brandon und G. R. Haynes<sup>215</sup>) erbracht.



Eine photochemische Valenzisomerisierung, wie sie *Forbes* beim Colchicin annimmt, haben O. L. Chapman und

<sup>215)</sup> P. D. Gardner, R. L. Brandon u. G. R. Haynes, J. Amer. chem. Soc. 79, 6334 [1957].

D. J. Pasto<sup>216</sup>) kürzlich auch bei einer einfachen Tropolon-Verbindung, dem  $\gamma$ -Tropolon-methyläther (CCXXXIII), festgestellt. CCXXXIII liefert bei der Bestrahlung in wäßriger Lösung mit guter Ausbeute Photo- $\gamma$ -tropolon-methyläther (CCXXXIV), welchem das Kohlenstoffgerüst des Bicyclo[3.2.0]heptans zu Grunde liegt.



So gesehen dürfte an der Struktur CCXXII der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Colchicine wohl kein Zweifel mehr bestehen.

Eingegangen am 2. Juli 1959 [A 971]

<sup>216)</sup> O. L. Chapman u. D. J. Pasto, J. Amer. chem. Soc. 80, 6685 [1958].

## Komplexe Acetylide von Übergangsmetallen

Von Prof. Dr. R. NAST\*)

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Komplexe Acetylide („Alkinylo-Komplexe“) von 3d-Metallen der allgemeinen Formel  $Me_{z-n}[M(C\equiv C-R)_z]$  ( $Me = Na, K; M = 3d\text{-Metall}$ ) lassen sich aus Salzen der 3d-Metalle und Alkalimetall-acetylidien in flüssigem Ammoniak darstellen. Die Verbindungen sind feuchtigkeits- und oxydationsempfindlich und thermisch wenig beständig. Zwischen den Alkinylo- und den isoelektronischen Cyano-Komplexen bestehen auffällige komplexchemische Analogien. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung in diesen Komplexen besitzt vorwiegend kovalenten Charakter; sie ist durch die Möglichkeit der Ausbildung einer zusätzlichen  $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Bindung resonanzstabilisiert.

### I. Einleitung

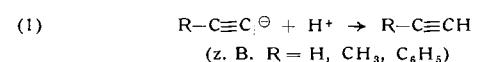
Unsere Kenntnis der Komplex-Verbindungen von Übergangsmetallen mit Liganden, in denen Kohlenstoff als Donor-Atom fungiert, beschränkten sich bis vor wenigen Jahren im wesentlichen auf zwei Stoffklassen, die komplexen Cyanide und die Metall-carbonyle. 1950 und in den darauffolgenden Jahren wurden mit den Metallisonitrilen<sup>1)</sup> und den  $\pi$ -Komplexen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. vom Ferrocen-Typ<sup>2)</sup>, zwei neue Kategorien metallorganischer Verbindungen von Übergangsmetallen entdeckt. Die folgende Übersicht beschreibt einen weiteren Typ derartiger Koordinationsverbindungen, die komplexen Acetylide. In diesen „Alkinylo-Komplexen“ sind einwertige Anionen von Acetylenen als Liganden an ein zentrales Übergangsmetall gebunden.

Eine Betrachtung der Elektronenstruktur einwertiger Acetylid-Ionen, z. B. des Äthinyl-Ions, zeigt, daß dieses zu der isoelektronischen Reihe der Liganden

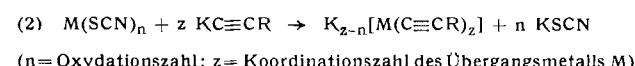


gehört, die in den komplexen Cyaniden, in den Metallcarbonylen und -isonitrilen sehr stabile Metall-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden. Man konnte daher eine weitgehende Analogie im komplexchemischen Verhalten von Acetylid- und Cyanid-Ionen erwarten; von dieser einfachen Überlegung ausgehend wurde die Darstellung komplexer Acetylide von Übergangsmetallen, zunächst der 3d-Reihe, versucht.

Der Methin-Wasserstoff der Alkine zeigt bekanntlich nur sehr schwach saure Eigenschaften. Alkinyl-Ionen sind daher extrem starke Basen und werden von wäßrigen Lösungen des gesamten konventionellen  $p_H$ -Bereichs sowie von amphoteren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen augenblicklich gemäß Gl. (1) protolysiert.



Deshalb sind Acetylid-Ionen in wäßrigen Systemen nur in sehr geringen Konzentrationen existenzfähig, und aus wäßrigen Lösungen lassen sich nur die Schwermetall-acetylide von sehr kleinem Löslichkeitsprodukt (z. B.  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ ,  $\text{HgC}_2$ ) darstellen. Die Acetylide der Alkalimetalle vom Typ  $Me\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $Me = Na, K$ ) können somit nur in protonen-freien Medien (z. B. Xylool) oder in einem stark basischen Lösungsmittel (flüssiges Ammoniak) gehandhabt werden. In flüssigem Ammoniak sind die Mono-natrium- und Mono-kalium-Salze von Acetylen, Propin und Phenylacetylen relativ gut löslich. Durch Umsetzung einer solchen Lösung mit geeigneten Übergangsmetall-Salzen (Rhodanide oder Nitrate) können die entsprechenden Alkinylo-Komplexe in vielen Fällen nach der allgemeinen Gleichung (2)



ausgefällt werden. Das komplexe Acetylid wird abfiltriert und mit flüssigem Ammoniak gewaschen. Infolge der stark basischen Natur der Liganden sind die Alkinylo-Komplexe feuchtigkeitsempfindlich, und ihre Darstellung muß daher im Vakuum oder unter trockenem Stickstoff vorgenommen werden.

\*) Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der International Conference on Co-ordination Chemistry, London, 10. April 1959.

<sup>1)</sup> W. Hieber, R. Nast u. J. Sedlmeier, diese Ztschr. 64, 465 [1952].

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, diese Ztschr. 67, 475 [1955].