

Versuche zur Darstellung von Tetramethyl-cyclobutadien

VON PROF. DR. R. CRIEGEE

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE KARLSRUHE

Herrn Professor C. D. Nenitzescu in Freundschaft zum 60. Geburtstag

Versuche, das vor allem aus theoretischen Gründen interessante Cyclobutadien oder eines seiner Derivate darzustellen, führten bisher nur zu Produkten, die strukturell in nahem Zusammenhang mit dem Tetramethyl-cyclobutadien stehen. Weder gelang es, die Verbindung selbst zu fassen, noch läßt sich eindeutig nachweisen, daß sie bei Umsetzungen intermediär auftritt.

Einleitung

Hier soll über Versuche berichtet werden, die wir vor etwa 8 Jahren begannen. Sie haben als Ziel die Synthese eines Cyclobutadien-Derivates und waren zunächst breit angelegt. Es stellte sich aber bald heraus, daß andere Arbeitskreise dasselbe Problem untersuchten, und zum Teil durch Absprache, zum Teil von selbst ergab sich daraus eine Art Arbeitsteilung.

Während z. B. C. D. Nenitzescu [1] in Bukarest über das unsubstituierte Cyclobutadien arbeitet, beschäftigen sich M. P. Cava [2] und Mitarbeiter mit Benzocyclobutadien, E. H. White [3] mit Diphenyl-cyclobutadien und u. a. H. H. Freedman [4] mit Derivaten des Tetraphenyl-cyclobutadiens. Wir selber konzentrierten uns mit der Zeit ganz auf die Tetramethyl-Verbindung.

Die Prognosen für einen Erfolg wurden von Seiten der Theoretiker recht ungünstig gestellt. So schrieb M. J. S. Dewar [5] 1958: „*In fact, cyclobutadiene would have a negative resonance energy and I cannot encourage anyone to try to make it*“. Wenn wir unsere Arbeiten trotzdem fortsetzten, so geschah das einmal aus der Skepsis des Experimentators gegenüber der Zuverlässigkeit von Berechnungen, die notwendigerweise mit Näherungen und Vereinfachungen behaftet sind. Weiterhin aber hielten

wir die Frage für interessant, was denn nun eigentlich bei Reaktionen entstehen würde, bei denen man vernünftigerweise ein Cyclobutadien zu erwarten hätte. Schließlich schien es denkbar, ein Cyclobutadien wenigstens als kurzlebiges Zwischenprodukt nachzuweisen und aus der Art der Folgereaktionen etwas über seine Eigenschaften zu erfahren.

Die Ergebnisse der andern Arbeitskreise sollen im folgenden ebenso wenig wie die älteren Arbeiten auf diesem Gebiet behandelt werden, zumal bereits gute Zusammenfassungen darüber existieren [6]. Dagegen werden auch solche eigene Arbeiten erwähnt, die nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Cyclobutadien-Problem stehen, aber sozusagen als Nebenprodukte dabei anfielen.

Das Arbeiten mit den Tetramethyl-Verbindungen bot Vor- und Nachteile gegenüber dem mit der unsubstituierten Verbindung. Einmal sollte Tetramethyl-cyclobutadien stabiler sein als Cyclobutadien selbst. Wenn dieses nämlich entsprechend den Voraussagen der Theoretiker den Charakter eines Diradikals hat, so würde die substituierte Verbindung ein ditertiäres Radikal und daher energieärmer als das diskundäre Radikal der Stammverbindung sein. Zweitens waren bei der methylierten Verbindung günstigere physikalische Eigenschaften (höherer Siedepunkt des Monomeren, besseres Kristallisationsvermögen etwaiger Dimerer) zu erwarten. Entscheidend aber war die Tatsache des leicht zugänglichen Ausgangsproduktes (siehe unten).

Auf der andern Seite mußte man einige Nachteile in Kauf nehmen. Zu diesen gehört eine sterische Hinderung durch die Häufung der Methylgruppen, die manche „normale“ Reaktion verhindern und manche Kon-

[1] Z. B. M. Avram, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 92, 1088 (1959).

[2] M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. 79, 1701 (1957).

[3] E. H. White u. H. C. Dunathan, Abstracts of Papers of the ACS-Congress, Chicago 1958, 41 P.

[4] H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194, 2195 (1961).

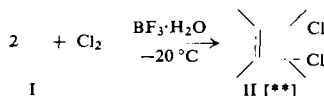
[5] W. Baker u. J. F. W. McOmie, The Chemical Society special publication 12, 49 (1958); M. J. S. Dewar, *ibid.* S. 108.

[6] Z. B. E. Vogel, Angew. Chem. 72,4 (1960), dort besonders S. 17.

stitutionsermittlung erschweren konnte. Gravierender war die Tatsache, daß die Seitenkette die Möglichkeit einer Verschiebung einer Doppelbindung aus dem Ring in eine Seitenkette bot, so daß mit unerwünschten Ausweichreaktionen zu rechnen war. Schließlich würde das Vorhandensein von Substituenten an allen vier C-Atomen bei einem eventuell gewonnenen Cyclobutadien die Prüfung auf eine mögliche Substituierbarkeit und damit auf wenigstens eine Seite seines aromatischen Charakters unmöglich machen.

Ausgangsmaterial

Die Ausgangsverbindung für alle im folgenden beschriebenen Substanzen ist das 1952 von *I. W. Smirnow-Samkow* [7] entdeckte Dichlor-tetramethyl-cyclobuten (II), das aus 2-Butin (I) [*] und Chlor oder Sulfurylchlorid in einer Einstufenreaktion entsteht. Die Ausbeute bei dieser, in ihrem Chemismus noch nicht aufgeklärten Synthese konnte von *A. Moschel* [8] durch Verwendung von Borfluorid als Katalysator auf 50 % gesteigert werden. Eine Übertragung der Synthese auf andere Acetylene ist weder dem russischen Autor noch uns gelungen.



Das Dichlorid II (Fp = 57 °C) besitzt ein hohes und vielfältiges Reaktionsvermögen. Es ist durch die beiden tertiären und zugleich allylständigen Chloratome, durch die Doppelbindung und durch das gespannte ungesättigte Ringsystem bedingt.

Konstitution und Konfiguration von Dichlor-tetramethylcyclobuten

Die Konstitution des Dichlorids ergibt sich aus zwei Abbaufolgen, die zu dem gleichen aliphatischen Diketon (V) führen, das mit p-Phenylendiamin als kristallisiertes Pyrrolderivat (VI) charakterisiert wurde.

Abbauweg 1 [7,9]: Das Dichlorid erleidet äußerst leicht Hydrolyse zum ungesättigten Diol III, das in zwei polymorphen Formen (Fp = 92 und 126 °C) gewonnen werden kann [10]. Bei der Hydrolyse bewährt sich Tetra-

[7] *I. W. Smirnow-Samkow*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 (1952); Chem. Zbl. 1939 (1954).

[*] Das benötigte 2-Butin wurde zum Teil von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellt, zum Teil durch das Entgegenkommen der Farbwerke Hoechst mehrfach in deren Technikum aus Methyläthylketon im 5-kg-Maßstab hergestellt.

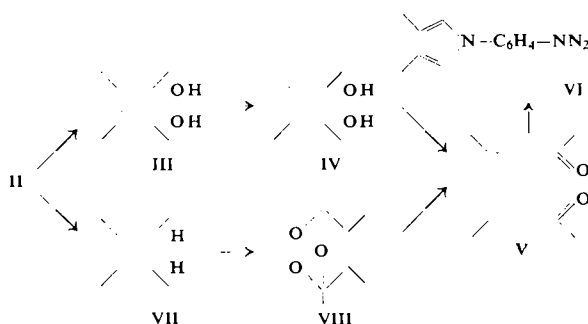
[8] *R. Criegee* u. *A. Moschel*, Chem. Ber. 92, 2181 (1959).

[**] Hier und im folgenden bedeuten die Striche jeweils Methylgruppen.

[9] *R. Criegee* u. *G. Louis*, Chem. Ber. 90, 417 (1957).

[10] *C. Jahn*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1960.

hydrofuran als Solvens besser als das zuerst verwendete Aceton, weil in diesem ein Teil des Diols als Aceton-Verbindung abgefangen wird [11]. Es ist ferner nicht nur aus diesem Grund notwendig, die entstehende Salzsäure mit Hydrogencarbonat abzustumpfen; vielmehr wird das Diol durch Säuren leicht in ein anderes, ebenfalls ungesättigtes Diol (Fp = 133 °C) umgelagert. Auf Grund der Reaktion mit Kalium-triacetylosmat, aber auch wegen der leichten Bildung einer Aceton-Verbindung muß dem niedrigerschmelzenden Diol die cis-, dem höherschmelzenden die trans-Konfiguration zugeschrieben werden. Das cis-Diol läßt sich im Gegensatz zu dem nicht hydrierbaren trans-Isomeren leicht in das gesättigte cis-Diol (IV) (Fp = 60 bis 61 °C) überführen, dessen hohe Spaltungsgeschwindigkeit mit Bleitetraacetat (k_{20} in 99,5-proz. Essigsäure 350000, Zeit in min) die cis-Stellung der OH-Gruppen bestätigen [12]. Bei der präparativen Oxydation dieses Diols mit Bleitetraacetat entsteht das Diketon V und daraus das Pyrrolderivat VI.



Abbauweg 2 [13]: Hydrogenolyse des Dichlorids mit Lithiumalanat führt zu einem durch Destillation leicht trennbaren Gemisch der beiden stereoisomeren Tetramethyl-cyclobutene (VII). Beide geben bei der Ozonolyse isolierbare, relativ stabile Ozonide (VIII), deren Hydrierung die zwei möglichen stereoisomeren Diketone V vergibt. Beide lassen sich in das gleiche Pyrrolderivat VI überführen.

Die Tatsache, daß die Öffnung des Cyclobutan-Ringes auf beiden Seiten zum gleichen Endprodukt führt, beweist die hohe Symmetrie des Ringsystems.

Das Dichlorid II besitzt höchstwahrscheinlich cis-Konfiguration, wie aus seinem hohen Dipolmoment von 2.38 D hervorgeht. Trotz vieler Bemühungen ist es nicht gelungen, das stereoisomere Dichlorid herzustellen. So geben das cis- und trans-Diol III mit Chlorwasserstoff das gleiche Dichlorid II, mit Bromwasserstoff ebenfalls nur ein Dibromid (Fp = 61 bis 62 °C) [13,14]; auch dieses muß auf Grund des Dipolmomentes von 2.35 D die cis-Verbindung sein; dasselbe gilt für das aus III mit Jodwasserstoff leicht gewinnbare Dijodid vom Schmelzpunkt 79 bis 80 °C [11,14]. Die Tatsache, daß die Hydrolyse des Dichlorids unter milden Bedingungen ausschließlich zum cis-Diol führt, kann dagegen nicht als Argument für die Konfiguration des Dichlorids herangezogen werden, da man den feineren Mechanismus dieser Reaktion nicht kennt.

[11] *H. Kristinsson*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1962.

[12] *H. Fiedler*, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1959.

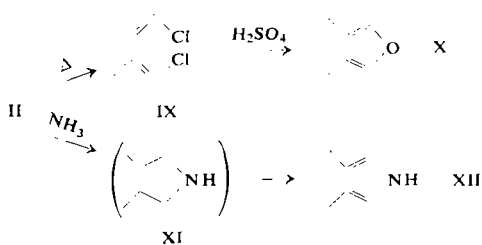
[13] *R. Criegee* u. *K. Noll*, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959).

[14] *R. Riemschneider* u. *U. Becker*, Mh. Chem. 90, 524 (1959).

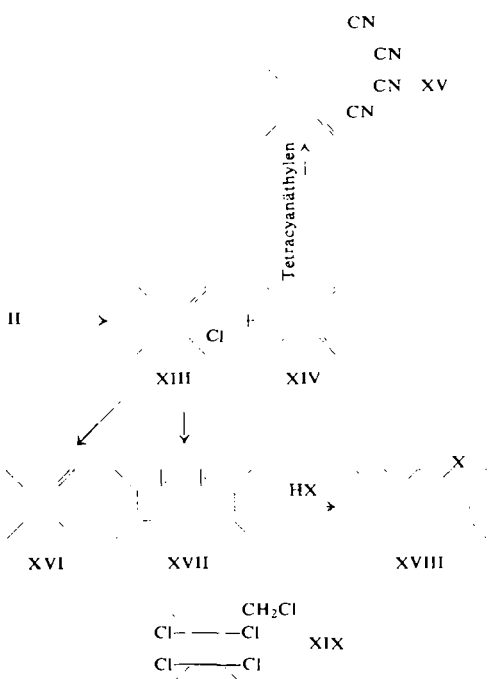
Andere einfache Umsetzungen des Dichlorids

Wie alle Cyclobuten-Derivate ist auch das Dichlorid II thermisch nicht stabil. Vielmehr verwandelt es sich bei etwa 190 °C unter Valenzisomerisierung in 61-proz. Ausbeute in ein 2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-hexadien-(2,4) (IX) mit unbekannter räumlicher Anordnung an den Doppelbindungen. Die Konstitution ergibt sich aus der Reaktion mit konz. Schwefelsäure, die zu dem bereits bekannten Tetramethylfuran (X) führt [15].

Ein weiterer einfacher Weg zu Heterocyclen führt vom Dichlorid II zu Tetramethylpyrrol (XII) und seinen N-Alkylderivaten [16]. Man braucht für diese Umwandlung nur die Verbindung II bei Raumtemperatur mit Ammoniak oder aliphatischen primären Aminen reagieren zu lassen. Die Annahme, daß diese Reaktion über



äthylenimin-artige Zwischenprodukte (z. B. XI) verläuft, ist naheliegend. Die Valenzisomerisierung XI → XII muß in diesem Fall besonders leicht eintreten, weil die im Vierring vorhandene Doppelbindung die schon stark gespannte Bindung zwischen den beiden Ringen zusätzlich schwächt und weil der Übergangszustand von dem niedrigen Energieniveau des entstehenden aromatischen Systems profitiert.



[15] W. Engel, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1962.

[16] M. Krieger, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1962.

Beim Erwärmen in Chinolin verliert II Chlorwasserstoff und geht in ein Gemisch des Chlor-diens XIII und des Triens XIV über [17]. Das Chlor-dien XIII gibt bei der Hydrogenolyse mit Lithiumalanat das Dien XVI, das auch durch partielle Hydrierung des Triens XIV zu erhalten ist. Dien und Trien geben, wie es vorher A. T. Blomquist [18] bei einfacheren Vertretern gefunden hatte, mit Tetracyanäthylen durch 1,2-1,2-Addition Derivate des Spiro[3.3]heptans, z. B. die Verbindung XV. Das Ausbleiben einer normalen Diensynthese mit dem Trien XIV weist nun erneut auf den hohen Energieinhalt des Cyclobutadien-Systems hin.

Das Chlor-dien XIII erleidet mit Lithiumamalgam eine Wurtzsche Synthese unter Bildung des dimeren Kohlenwasserstoffs XVII. Diese höchst reaktionsfähige Verbindung [17], die aus II auch durch Enthlogenierung eines Pentachlorcyclobutans (wahrscheinlich XIX) gewonnen werden kann, gibt mit Säuren bereits in der Kälte kristallisierte Derivate des tricyclischen Systems XVIII, über die aber hier nicht weiter gesprochen werden soll.

Enthalogenierung des Dichlorids II

Die Enthlogenierung des Dichlorids II sollte zu Tetramethyl-cyclobutadien führen. Tatsächlich erwies sich aber eine Abspaltung der beiden Chloratome als sehr schwierig. Nicht nur die Finkelstein-Reaktion mit Natriumjodid [19], sondern auch viele andere gängige Reaktionen versagten. Erst die Benutzung des kurz vorher von G. Wittig zur Herstellung von Dehydrobenzol verwendeten Lithiumamalgams führte zu einem bemerkenswerten Teilerfolg: G. Louis [9] erhielt in über 90-proz. Ausbeute einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 196 °C (Zers.). Analyse und Molekularbestimmung führten zur Formel C₁₆H₂₄; es handelte sich also um ein Dimeres des Tetramethyl-cyclobutadiens C₈H₁₂.

Da infolge der schon erwähnten starken sterischen Hinderung durch die Häufung der Methylgruppen keine Hydrierung gelang und auch sonst einige Reaktionen anomal verliefen, wurde die Konstitution zunächst durch Kombination physikalischer Methoden erschlossen. Hierbei bewährte sich die magnetische Kernresonanz, in besonderem Maße. Das NMR-Spektrum der Substanz zeigte nur zwei scharfe, nicht aufgespaltene Signale gleicher Intensität, die nach ihrer Lage auf Protonen paraffinischer und allylständiger Methylgruppen schließen ließen. Beim Vorhandensein von vier allylständigen Methylgruppen müssen aber (mindestens) zwei Doppelbindungen vorhanden sein. Auf Grund der Summenformel ist damit ein tricyclisches System anzunehmen. Das IR-Spektrum zeigt die für die disubstituierte Cyclobuten-Doppelbindung charakteristische Frequenz bei 1680 cm⁻¹, so daß die Doppelbindungen wie in der Ausgangssubstanz im Vierring liegen. Das Fehlen einer Absorption im UV-Spektrum oberhalb 210 mμ beweist die Abwesenheit eines konjugierten Systems. Alles führt

[17] J. Dekker, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

[18] A. T. Blomquist u. Y. C. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. 79, 5316 (1957).

[19] H. Finkelstein, Chem. Ber. 92, XXXVII (1959).

für den „Louisschen Kohlenwasserstoff“ zu der Formulierung XX. Nur die große Stabilität der neuen Verbindung schien mit der angenommenen Struktur, die eine große Spannung erwarten läßt, zunächst nicht vereinbar. Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt tritt jedoch eine stark exotherme Reaktion ein, die quantitativ zu einem „flüssigen Isomeren“ führt, über dessen Konstitution später noch zu sprechen sein wird.



Es ist naheliegend, die Bildung von XX mit einer spontanen Dimerisierung des Tetramethyl-cyclobutadiens zu erklären. Jedoch besteht auch durchaus die Möglichkeit einer doppelten Wurtzischen Synthese, wobei das Dichlorid XXI als Zwischenprodukt anzunehmen wäre. Die Verbindung XXI konnte zwar noch nicht hergestellt werden, aber die vorher erwähnte Reaktion des Chlor-diens XIII mit Lithiumamalgam läßt die entsprechende Reaktion bei II ebenfalls möglich erscheinen. Die zweite Stufe einer solchen Reaktionsfolge müßte dann durch Enthaloxygenierung zur Bildung des mittleren Vierrings führen. Normalerweise geben allerdings 1,4-Dihalogenide mit Metallen, wenn überhaupt, Cyclobutane nur in bescheidenen Mengen [20]. Bei XXI wäre jedoch die sonst übliche Ausweichreaktion, nämlich die Fragmentierung unter Bildung von zwei Molekülen eines Olefins, wahrscheinlich energetisch sehr ungünstig, da sie zum Cyclobutadien-System führen müßte.

Nickelchlorid-Komplex

H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel [21] hatten 1956 die Existenzmöglichkeit eines $C_4H_4 \cdots NiCl_2$ -Komplexes des Cyclobutadiens vorausgesagt. Bei der daraufhin von G. Schröder [22] durchgeführten Reaktion des Dichlorids II mit Nickelcarbonyl in Benzol, Aceton oder Äther entstand fast quantitativ ein violetter Nickelkomplex der Summenformel $C_8H_{12}NiCl_2$. Es ist eine auch an der Luft bis etwa 180 °C beständige Verbindung, die sich z. B. in Chloroform oder Methylenchlorid mit tiefvioletter Farbe, in Wasser äußerst leicht mit blutroter Farbe löst. Die wäßrigen Lösungen, in denen offenbar eine hydratisierte Form vorliegt, geben beim Eindampfen das violette Salz zurück; mit Silbernitrat entsteht momentan eine Fällung von Silberchlorid, aber mit Dimethylglyoxim beginnt die Ausscheidung seines Nickelsalzes langsam etwa erst nach einer Stunde.

Die Frage, ob in dem Komplex Tetramethyl-cyclobutadien gebunden an ein Atom Nickel, oder etwa eines seiner Dimeren, gebunden an zwei Nickelatome vorliegt, ließ sich durch kryoskopische Messungen, die auf eine starke Assoziation hindeuteten, nicht entscheiden. Dagegen führten chemische Abbaureaktionen eindeutig zur Formulierung als Monomeres. Bei der katalytischen Hydrierung in wäßriger Lösung wurde der Komplex schnell zerstört und es bildete sich außer Nickel Tetramethyl-cyclobutan, davon 90 % in der all-cis-Form. Der Kohlenwasserstoff war identisch mit dem Produkt der

katalytischen Hydrierung von cis-Tetramethyl-cyclobuten (VII) [13]. Diese Verbindung konnte ebenfalls aus dem Komplex, und zwar durch Behandeln mit Zink und Salzsäure gewonnen werden. Schließlich ergab die Reaktion der wäßrigen Lösung des Komplexes mit Natriumnitrit in der Kälte in guter Ausbeute cis-Tetramethyl-cyclobutendiol (III). Somit liegt zweifellos im Komplex der monomere Vierring vor. Im Einklang mit der Konstitution XXII steht auch das NMR-Spektrum, das nur ein einziges Signal zeigt und damit die Gleichwertigkeit aller vier Methylgruppen beweist.

Eine Röntgen-Strukturuntersuchung durch J. D. Dunitz [23] lieferte den sichtbarsten Beweis für die angenommene Formel und zeigte überdies, daß das Nickelatom über der Mitte des Vierrings gelegen ist. Bemerkenswerterweise liegen im Kristall Doppelmoleküle vor, deren Zusammenhalt durch die Chloratome bedingt ist. Offenbar wird die im Einzelmolekül vorliegende 16-Elektronen-Schale des Nickels (dsp^2 -Struktur) durch ein Elektronenpaar vom Chloratom des Nachbarmoleküls zu einer 18-Elektronen-Schale ergänzt.

In Lösung scheinen Lösungsmittelmoleküle die Rolle des dritten Chlor-Liganden zu übernehmen. Mit stärkeren Elektronendonatoren, wie Triphenylphosphin oder o-Phenanthrolin, erhält man neue Komplexe der Zusammensetzung $C_8H_{12}NiCl_2 \cdot P(C_6H_5)_3$ bzw. $C_8H_{12}NiCl_2 \cdot Phenanthrolin$, in denen aber die neuen Liganden nur verhältnismäßig locker gebunden sind.

Zersetzung des Nickelkomplexes

Nachdem die Konstitution des Nickelchlorid-Komplexes als wahres Derivat des Tetramethyl-cyclobutadiens bewiesen war, schien es aussichtsreich, den gesuchten Kohlenwasserstoff aus seiner Bindung an das Metall zu lösen. Zunächst wurde die thermische Zersetzung im Hochvacuum untersucht [22]. Sie erfolgte bei etwa 190 °C und lieferte außer Nickelchlorid die drei flüchtigen Produkte A, B und C. Verbindung A schied sich in nur geringer Menge, aber in zentimeterlangen, farblosen Nadeln ($F_p - 113^\circ C$) in der Destillationsbrücke ab. Durch seine Summenformel $C_{16}H_{24}$ erwies es sich als ein neues Dimeres des Tetramethyl-cyclobutadiens. Das NMR-Spektrum zeigte nur ein einziges scharfes Signal. Die Gleichwertigkeit aller Methylgruppen zusammen mit dem ungesättigten Charakter ließ sich nur durch Formulierung als Octamethyl-cyclooctatetraen (XXIII) befriedigend erklären. Die UV-Absorption ähnelt der des unsubstituierten Tetraens. Das Hauptprodukt B war flüssig und identisch mit dem „flüssigen Dimeren“, das bei der thermischen Zersetzung des Kohlenwasserstoffs XX entstanden war. In der Kühlfalle fand sich in geringer Menge die leicht flüchtige Verbindung C. Es handelte sich bei ihr um einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , der durch sein Spektrum und seine Reaktionen als Tetramethyl-butadien (XXIV) identifiziert wurde. Er ist wahrscheinlich durch Thermolyse von Tetramethyl-cyclobuten (VII) und dieses durch thermische Hydrierung von Tetramethyl-cy-

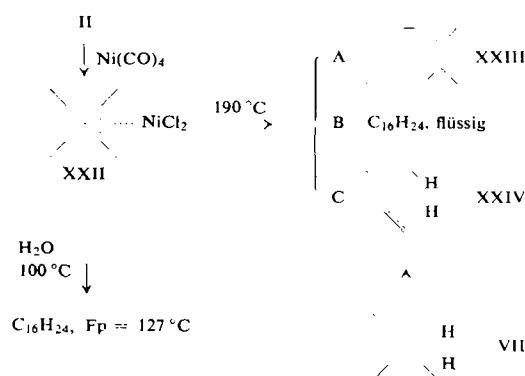
[20] W. B. Smith, J. org. Chemistry 23, 509 (1958).

[21] H. C. Longuet-Higgins u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. (London) 1969 (1956).

[22] R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 633, 1 (1959).

[23] J. D. Dunitz et al., Angew. Chem. 72, 755 (1960); Helv. chim. Acta 45, 647 (1962).

clobutadien oder des Nickelkomplexes entstanden. Das Cyclobuten-Derivat VII ließ sich thermisch tatsächlich leicht zu XXIV spalten [13].



Ganz anders verhält sich nach Versuchen von G. Schröder der Nickelkomplex bei längerem Kochen seiner wäßrigen Lösung. Im Rückflußkühler scheiden sich allmählich farblose Kristalle (Fp = 127 °C) ab. Die Ausbeute liegt bei etwa 50 %, kann aber durch Verwendung von Glykol als Lösungsmittel auf 70 bis 80 % gesteigert werden. Auch der neue Kohlenwasserstoff ist ein Dimeres von Tetramethyl-cyclobutadien, aber von den Dimeren XX und XXIII sowie vom „flüssigen Dimeren“ verschieden. Mit XX besteht allerdings eine überraschende Ähnlichkeit in allen spektralen Daten. So könnte vielleicht ein Stereoisomeres des Louisschen Kohlenwasserstoffs vorliegen. Diese Vermutung ließ sich bestätigen [24].

Syn- und anti-Tricyclooctadien

Für eine Verbindung von der Art des Louisschen Kohlenwasserstoffs (XX) sieht die Theorie zwei Raumformen, nämlich die syn-Form (XXa) und die anti-Form (XXb) vor. Es ließ sich zeigen, daß das Isomere vom Schmelzpunkt 196 °C die syn-, dasjenige vom Schmelzpunkt 127 °C die anti-Konfiguration besitzt.

Für eine solche Zuteilung sprechen einmal die Dipolmomente von 0 bzw. 0,63 ± 0,2 D. Entscheidend ist aber der oxydative Abbau, der sich über die isolierbaren Diozonide relativ leicht durchführen ließ. Die Hydrierung beider Diozonide (XXVa und XXVb) lieferte zwei Verbindungen C₁₆H₂₄O₄. Nur die eine (nämlich die aus XXVb) erwies sich als Tetraketon (XXVIb); sie ließ sich mit Hypobromit zu einer Tetracarbonsäure XXVIII weiteroxydieren, deren Anhydrid mit einer Verbindung identisch war, die durch Photodimerisierung aus Dimethyl-maleinsäureanhydrid gewonnen worden war [25,26].

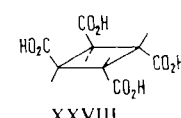
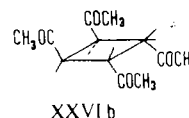
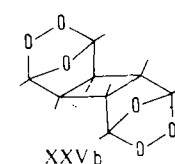
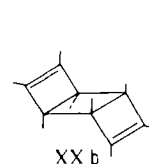
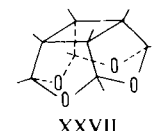
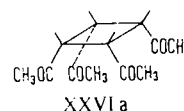
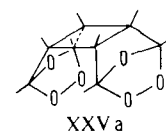
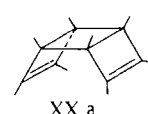
Die aus XXVa erhaltene Verbindung besaß dagegen keine Carbonylgruppen, auch waren keine OH- oder OOH-Gruppen vorhanden. Die vier Sauerstoffatome mußten also ätherartig gebunden sein. Die Vermutung,

[24] R. Criegee, G. Schröder, G. Maier u. H. G. Fischer, Chem. Ber. 93, 1553 (1960).

[25] R. Erickson, unveröffentlicht.

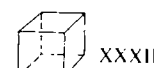
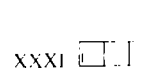
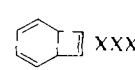
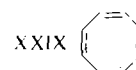
[26] G. O. Schenck et al., Chem. Ber. 95 (1962), im Druck.

daß sich das hypothetische all-cis-Tetraketon XXVIa spontan zu einem Tetraketal XXVII cyclisiert habe, bewies das NMR-Spektrum der neuen Verbindung, das nur zwei Protonensignale gleicher Intensität aufwies. Das Entstehen dieses Tetraketals beweist die syn-Stellung der beiden Doppelbindungen in XXa.



Valenzisomerie der C₁₆H₂₄ Kohlenwasserstoffe

Für einen Kohlenwasserstoff (CH)₈, die methylenfreie Stammsubstanz der Kohlenwasserstoffe XXa, XXb und XXIII, gibt es theoretisch fünf Valenzisomere: das monocyclische Cyclooctatetraen (XXIX), das einen Vier- und einen Sechsring enthaltende Bicyclo[4.2.0]octatrien (XXX), die beiden syn-anti-isomeren Tricyclo-octadiene XXXI und das Pentaacyclooctan („Cuban“) XXXII.



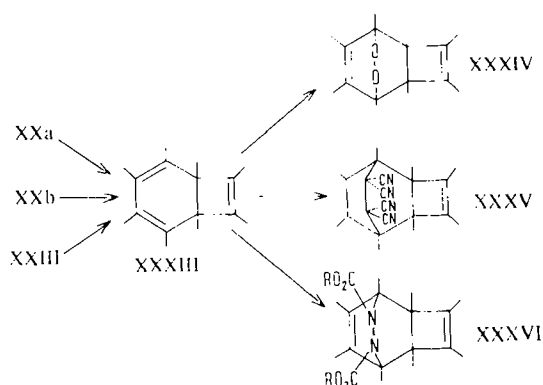
In dieser Reihe ist XXIX wohl bekannt; es scheint mit XXX im Verhältnis der Valenztautomerie zu stehen; jedenfalls sind bislang alle Versuche gescheitert, XXX in Substanz herzustellen. Eine der tricyclischen Verbindungen (XXXI) liegt anscheinend in den Zersetzungsprodukten des von Nenitzescu dargestellten Komplexes C₄H₄·AgNO₃ vor [27]. Cuban ist noch unbekannt [*].

[27] M. Avram, Gh. Mateescu, J. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters 21 (1961).

[*] Anm. b. d. Korrr.: In einer soeben erschienenen Arbeit schreiben H. H. Freedman u. D. R. Petersen einem Kohlenwasserstoff C₅₆H₄₀ die Struktur des Octaphenylcubans zu: J. Amer. chem. Soc. 84, 2837 (1962).

In der Reihe der Permethyl-Verbindungen fehlte uns außer dem Octamethyl-cuban (dessen Darstellung durch sensibilisierte Belichtung von XXa vergeblich versucht wurde) noch das bicyclische Isomere XXXIII. Es gelang W. D. Wirth [28], diese Verbindung zunächst aus dem Louisschen Kohlenwasserstoff (XXa) dadurch zu gewinnen, daß er dessen thermische Zersetzung in Gegenwart von etwas Natriumäthylat vornahm. Ohne Zusatz von Base entsteht immer das schon mehrfach erwähnte „flüssige Isomere“ $C_{16}H_{24}$, das nicht zu den Valenzisomeren gehört, weil in ihm mit Sicherheit eine durch Verschiebung eines Protons entstandene semicyclische Methylengruppe vorhanden ist. Die Isomerisierung von XXa zu dem „flüssigen Isomeren“ gelingt nun nicht nur thermisch, sondern auch bei 0 °C mit konz. Schwefelsäure. Es war daher naheliegend, auch die thermische Isomerisierung der Anwesenheit von Spuren Säure oder von sauren Stellen in der Gefäßwand zuzuschreiben. Tatsächlich verläuft die Isomerisierung, wie erwähnt, bei Beseitigung aller Säurespuren anders und liefert ausschließlich den Kohlenwasserstoff XXXIII, der bei 23 °C schmilzt. Unter gleichen Bedingungen wird auch die anti-Verbindung XXb, bemerkenswerterweise aber auch das Cyclooctatetraen-Derivat XXIII zum Bicyclus XXXIII isomerisiert. Offenbar ist XXXIII unter den vier Isomeren das thermodynamisch stabilste.

Die Konstitution des neuen Isomeren folgt aus seinen physikalischen Daten sowie seinem chemischen Verhalten. Das NMR-Spektrum zeigt allylständige und paraffinische Protonen im Verhältnis 18:6. Es müssen also drei Doppelbindungen und somit zwei Ringe vorhanden sein. Die konjugierte Lage von zwei dieser Doppelbindungen folgt aus der kräftigen UV-Absorption zwischen 225 und 250 m μ ($\log \epsilon$ 3,6 bis 3,7). Daß nicht das erwartete Maximum bei 270 bis 280 m μ auftritt, mag daran liegen, daß durch die Häufung der Methylgruppen keine ebene Anordnung des Sechsrings möglich ist. Auch eine transannulare Wechselwirkung der Vierringdoppelbindung mit dem konjugierten System mag das anomale Verhalten hervorrufen.



Es ergibt sich also aus der Isolierung von XXXIII, daß bei den permethylierten Verbindungen Valenzisomere existenzfähig sind (und sogar eine relativ große Stabilität besitzen), die bei den Stammkörpern bisher unbekannt sind. Ob auch in andern Fällen eine Häufung von Methylgruppen valenzisomere Strukturen stabilisieren kann, wäre einer Prüfung wert.

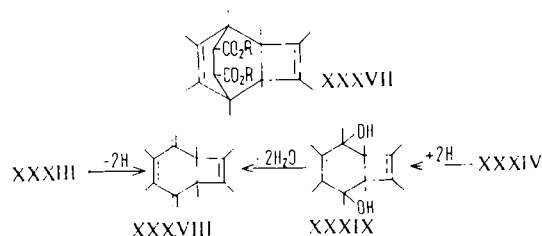
[28] W. D. Wirth, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1960.

Ungewöhnlich ist das Verhalten von XXXIII gegen Sauerstoff [28]. Der Kohlenwasserstoff ist so autoxydabel, daß er nur unter völligem Ausschluß von Sauerstoff gewonnen werden kann. An der Luft geht er in wenigen Stunden quantitativ in ein kristallisiertes Peroxyd über. Beim Schütteln seiner methanolischen Lösung mit Sauerstoff wird in 20 Minuten genau ein Mol absorbiert. Die Geschwindigkeit der Peroxydbildung ist unabhängig von der Belichtung: Sie erfolgt im Dunklen genau so schnell und ist auch unabhängig von der Anwesenheit von Inhibitoren. Da physikalisch und chemisch keine OOH-Gruppe nachzuweisen ist, muß es sich um ein transannulares Peroxyd der Konstitution XXXIV handeln. Mit dieser Formulierung stehen IR-, UV- und NMR-Spektrum in Einklang. Daß Cyclohexadiene Endoperoxyde bilden können, ist bekannt, doch scheint dies der erste Fall zu sein, in dem sich ein solches Peroxyd in einer Dunkelreaktion bildet. Das Vorhandensein der Methylgruppen an dem ungesättigten System kann für dieses Verhalten nicht der einzige Grund sein, denn das zum Vergleich synthetisierte Hexamethyl-cyclohexadien [29] wird im Dunkeln nicht merklich autoxydiert. Vielmehr scheint der ankondensierte ungesättigte Vierring für das ungewöhnliche Verhalten notwendig zu sein.

Als Dien verhält sich der Kohlenwasserstoff XXXIII auch gegenüber Tetracyanäthylen [15] und gegenüber Azodicarbonsäureester [30], wobei sich die Addukte XXXV und XXXVI ohne Schwierigkeit fassen ließen. Merkwürdig erscheint dagegen, daß Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäureester selbst bei 140 °C nicht einwirken [15]. Bei höherer Temperatur erfolgt lediglich Umlagerung zum „flüssigen Isomeren“. Das inerte Verhalten in diesen Fällen ist um so seltsamer, als R. C. Cookson [31] kürzlich fand, daß der Louische Kohlenwasserstoff XXa bei 125 °C mit Acetylendicarbonsäureester reagiert und dabei ein Addukt liefert, das die Konstitution XXXVII zu besitzen scheint. Entweder ist also diese Konstitution zu revidieren oder XXXVII kann sich nicht über XXXIII bilden.

Am auffallendsten verhält sich XXXIII aber gegenüber Dehydrierungsmitteln. Beim Schütteln seiner Lösung in Äther mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat scheidet sich Silber aus und aus der Ätherlösung läßt sich ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{22}$ (Fp - 55 °C) isolieren [28]. Mit Chloranil in der Kälte oder mit Benzochinon beim Erwärmen läßt sich dieselbe Reaktion erzielen.

Die beiden abgespaltenen H-Atome müssen, da keine andere Möglichkeit vorhanden ist, zwei Methylgruppen ent-



[29] W. Trieselt, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

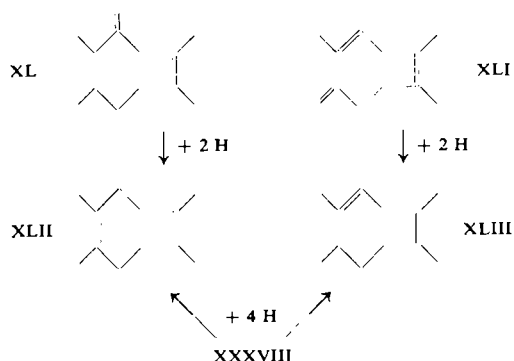
[30] A. Ludwig, unveröffentlicht.

[31] C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec u. R. O. Williams, Proc. chem. Soc. (London) 312 (1961).

stammen. Im Einklang damit enthält die neue, zuerst von G. Maier [32] aufgefundene Verbindung nach dem IR- und NMR-Spektrum zwei semicyclische Methylengruppen. Diese können nicht unmittelbar miteinander konjugiert sein, da der neue Kohlenwasserstoff keine Diensynthesen mit Dienophilen eingeht. Daß aber doch ein konjugiertes System vorliegt, ergibt sich aus der UV-Absorption mit Maxima bei 226 m μ ($\log \epsilon = 4,33$) und 255 m μ ($\log \epsilon = 4,29$). Da schließlich nach dem NMR-Spektrum zwei paraffinische Methylgruppen vorhanden sein müssen, bleibt als einzige Möglichkeit für den „Maierschen Kohlenwasserstoff“ die Struktur XXXVIII [15]. Durch sie wird auch erklärt, daß das aus dem Peroxyd XXXIV durch Reduktion entstehende Diol XXXIX bei der Wasserabspaltung ebenfalls XXXVIII liefert. Der Kohlenwasserstoff muß energetisch sehr begünstigt sein, denn er entsteht auch als Hauptprodukt bei der thermischen Zersetzung der Monocopyde von XXa und XXIII unter Wasserabspaltung [32].

Konstitution des „flüssigen Isomeren“ [9, 15, 28]

Das „flüssige Isomere“ ist das Stabilisierungsprodukt aller vier valenzisomeren Kohlenwasserstoffe C₁₆H₂₄ XXa, XXb, XXIII und XXXIII und entsteht aus diesen thermisch oder durch Einwirkung von Säuren. Die „Verbindung“ besitzt eine semicyclische Doppelbindung und ein System konjugierter Doppelbindungen (λ_{\max} 241 m μ ; $\log \epsilon = 4,26$). Diese Konjugation, die bei den übrigen Isomeren nicht vorhanden ist oder wegen des nicht ebenen Baues nicht voll in Erscheinung treten kann, muß die Ursache der größeren Stabilität sein. Die „Verbindung“ nimmt bei der Hydrierung zwei Wasserstoffatome auf. Dabei verschwindet die semicyclische Doppelbindung; es bildet sich ein Gemisch von C₁₆H₂₆-Kohlenwasserstoffen, das sich gaschromatographisch in fünf sehr ähnliche Komponenten auftrennen läßt, von denen zwei bei Raumtemperatur kristallisiert sind. Dasselbe Gemisch, wenn auch in etwas anderen Mengenverhältnissen, entsteht nun auch bei der Hydrierung des Maierschen Kohlenwasserstoffs (Aufnahme von vier H-Atomen) XXXVIII; auch hier verschwinden dabei die beiden semicyclischen Doppelbindungen, während die an ihrer charakteristischen IR-Absorption leicht erkennbare Cyclobuten-Doppelbindung erhalten bleibt. Auf jeden Fall sind danach das „flüssige Isomere“ und XXXVIII nahe verwandt, und man könnte für ersteres die Struktur XL, für die gemeinsamen Hydrierungsprodukte die Formel XLII annehmen. XLII kann aber unter der Annahme einer cis-Verknüpfung von Vier- und Sechsring nur in drei Stereoisomeren auftreten, während fünf gefunden wurden. Somit ist es wahrscheinlich, daß das „flüssige Isomere“ ein nicht trennbares Gemisch der ähnlichen Kohlenwasserstoffe XL und XLI, die Dihydroverbindungen Gemische von Stereoisomeren von XLII und XLIII sind. Allerdings müßte man dabei beim Übergang von XXXVIII in XLIII eine teilweise 1,4-Addition von Wasserstoff annehmen. Sowohl XL wie XLI können leicht aus XXXIII durch eine Protonenwanderung



[32] G. Maier, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1959.

entstanden sein, und auch ihre Entstehung aus den drei andern valenzisomeren C₁₆H₂₄-Kohlenwasserstoffen bereitet keine Schwierigkeiten. Die früher [9,22] für das „flüssige Isomere“ mit Vorbehalt aufgestellte Formel mit einem kondensierten Dreiring-Siebenring-System ist jedenfalls nicht haltbar.

Thermolyse des C₈H₁₂·NiCl₂·Phenanthrolin-Komplexes [33]

Nach Besprechung der Dimeren des Tetramethyl-cyclobutadiens und ihrer vielseitigen Umsetzungen muß nun wieder das Monomere in den Mittelpunkt treten. Da die Thermolyse des einfachen Nickelchlorid-Komplexes nicht zum Ziel geführt hatte und auch Versuche, das Vierringsystem vom Nickel durch andere Liganden zu verdrängen, erfolglos blieben, wurde die thermische Zersetzung von Donator-Addukten an den Nickelkomplex untersucht. Der Triphenylphosphin-Komplex ergab dabei nichts Neues. Dagegen verlief die Zersetzung des Phenanthrolin-Komplexes etwas anders. Zwar war auch hier das „flüssige Isomere“ (XL und XLI) Hauptprodukt. An Stelle von Octamethyl-cyclooctatetraen XXIII entstand jedoch die anti-Form des tricyclischen Kohlenwasserstoffs XXb. In der Kühlfalle fand sich eine verhältnismäßig große Menge (Ausbeute bis zu 30 %) an Monomerem. Dieses war aber weder Tetramethyl-cyclobutadien noch Tetramethyl-butadien XXIV. Vielmehr handelte es sich um das mit dem Cyclobutadien-Derivat isomere Methylen-trimethyl-cyclobuten XVI. Es war also die befürchtete Ausweichreaktion – Verschiebung der Doppelbindung in die Seitenkette – eingetreten, von der zu Anfang die Rede war. Vielleicht handelt es sich um eine ähnliche säure-katalysierte Verschiebung der Doppelbindung, wie sie bei den Dimeren beobachtet wurde. Schuld daran mag eine geringe Menge Chlorwasserstoff sein, die bei allen Thermolysen der Nickelchlorid-Komplexe auftritt und deren Entstehen bisher nicht vermieden werden konnte. Das Eintreten der Ausweichreaktion weist darauf hin, daß ein Methylen-cyclobuten stabiler ist als ein Methyl-cyclobutadien, während sonst beim Vierring die endocyclische vor der exocyclischen Doppelbindung bevorzugt ist [34].

Umsetzung des Nickelchlorid-Komplexes mit Cyclopentadien-natrium [35]

Im Nickelchlorid-Komplex XXII lassen sich die Chlor-Atome leicht gegen andere Liganden austauschen [36]. So wurden z. B. Bromid, Jodid, Perjodid, Azid, Nitrat, Sulfat, Trichloracetat und Oxalat hergestellt. Mit dem von G. Bähr [37] beschriebenen Na-Salz des Dimercapto-

[33] P. Ludwig u. K. Noll, unveröffentlicht.

[34] F. F. Caserio, S. H. Parker, R. Piccolini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 80, 5507 (1958); E. Gil-Av u. J. Herling, Tetrahedron Letters 27 (1961).

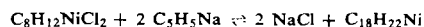
[35] R. Criegee u. P. Ludwig, Chem. Ber. 94, 2038 (1961).

[36] J. F. Pfommer, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

[37] G. Bähr u. G. Schleitzer, Chem. Ber. 90, 441 (1957).

dicyan-äthylens entstand in wäßriger Lösung eine kristalline Fällung, die zur quantitativen Bestimmung des $C_8H_{12}Ni^{2+}$ -Kations dienen kann.

Im Zusammenhang mit diesen Reaktionen wurde auch die Umsetzung des Nickelkomplexes mit Cyclopentadien-natrium untersucht. In Tetrahydrofuran bildete sich nach der Gleichung



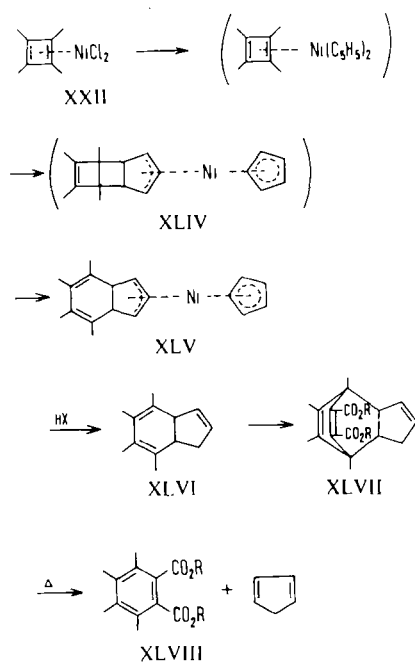
ein roter, schön kristallisierter neuer Nickelkomplex. Er ist in Kohlenwasserstoffen löslich, in Wasser unlöslich und läßt sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Gegen Luftsauerstoff ist er in festem Zustand einigermaßen beständig, in Lösung aber recht empfindlich.

Die Verbindung nimmt bei der Hydrierung vier Atome Wasserstoff auf, ohne dabei die Farbe merklich zu ändern. Es läßt sich ein Tetrahydro-Komplex $C_{18}H_{26}Ni$ isolieren, der dem unhydrierten Komplex sehr ähnlich ist. Erst bei weitergetriebener Hydrierung wird das Nickel abgespalten und man gewinnt neben Cyclopentan einen gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$. Zu einem ungesättigten C_{13} -Kohlenwasserstoff gelangt man durch Behandlung des unhydrierten Komplexes mit zwei Molekülen Säure. Nach der Gleichung



bildet sich gleichzeitig ein Molekül Cyclopentadien.

Der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{18}$ besitzt drei Doppelbindungen und geht bei der Hydrierung in den gesättigten, bicyclischen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{24}$ über. Zwei Doppelbindungen sind konjugiert, denn mit Acetylendicarbonsäureester bildet sich ein Addukt. Dieses zerfällt bei 300 °C in Cyclopentadien und Tetramethyl-phthal-säureester XLVIII. Das ist am einfachsten mit der Konstitution XLVII zu verstehen. Dem Kohlenwasserstoff

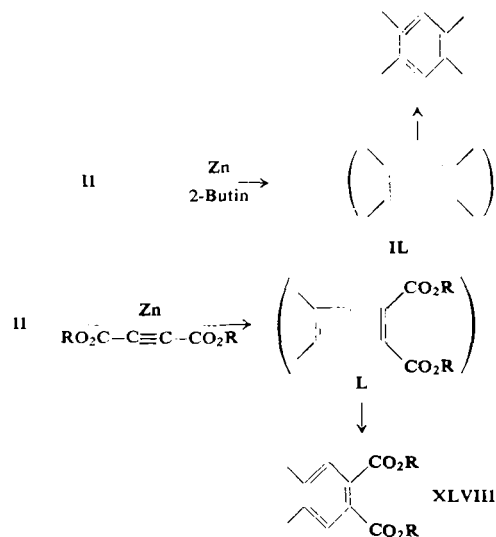


kommt dann die Formel XLVI zu, während der Komplex ein π -Allyl- π -cyclopentadienyl-Komplex der Formel XLV sein muß. Man erkennt, daß die zwei Doppelbindungen im Sechsring für den Zusammenhalt des Komplexes unnötig sind und ohne Schaden hydriert werden können.

Zur Bildung des Komplexes XLV aus dem ursprünglichen Nickelkomplex XXII muß am Nickel eine Addition des Tetramethyl-cyclobutadiens an einen der Cyclopentadien-Reste stattgefunden haben. Das tricyclische Zwischenprodukt XLIV ist dann unter Valenzisomerisierung in XLV übergegangen. Die Synthese des Indangerütes erinnert an die von H. Zeiss [38] in einem Chromkomplex durchgeführte Synthese von Tetramethyl-naphthalin.

Enthalogenierung von Dijod-tetramethylcyclobuten

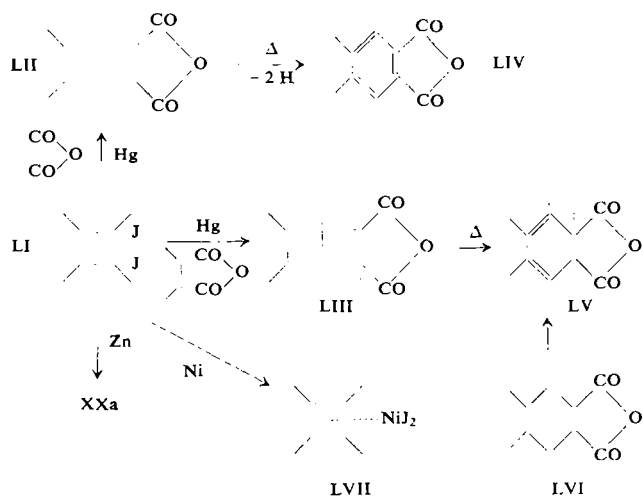
Einen neuen Auftrieb erhielten die Versuche zur Darstellung von Tetramethyl-cyclobutadien in jüngster Zeit von zwei Seiten. Einmal untersuchte R. C. Cookson [31] die Enthalogenierung des Dichlortetramethyl-cyclobutens (II) bei Gegenwart von Acetylderivaten. Während mit Lithiumamalgam unabhängig von solchen Zusätzen stets der Louissche Kohlenwasserstoff XXa entstand, erhielt er bei Verwendung von Zink und 2-Butin als Zusatz Hexamethylbenzol. Die Deutung dieser Reaktion als Addition von Tetramethyl-cyclobutadien an das Butin zu dem Valenzisomeren IL des Hexamethylbenzols und gleichzeitige spontane Isomerisierung fand eine Stütze in der entsprechenden Reaktion bei Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester, die wohl über den Bicyclus L zu Tetramethyl-phthalsäureester XLVIII führte.



Unabhängig davon unternahm H. Kristinsson [11] Vorversuche zur Enthalogenierung des dem Dichlorid II entsprechenden Dijodids LI, da gehofft wurde, daß dieses unter milderen Bedingungen als das Dichlorid sein Halogen verlieren würde. Während mit Zink fast quantitativ der Louissche Kohlenwasserstoff XXa entstand, bildeten sich beim Schütteln mit Quecksilber oder Silber farblose Lösungen, die an der Luft dunkle Harze abschieden. Weder zugesetztes Cyclopentadien noch Furan vermochten an dieser Erscheinung etwas zu ändern.

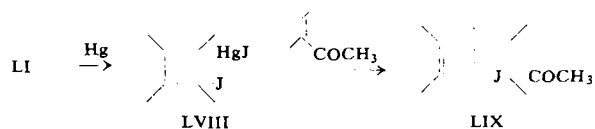
[38] W. Herwig, W. Metlesics u. H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 81, 6203 (1959).

Führte man die Reaktion jedoch in Gegenwart von Malein- oder Dimethyl-maleinsäureanhydrid aus, so erhielt man mit zum Teil vorzüglichen Ausbeuten die Addukte LII und LIII. Diese Addukte sind im Gegensatz zu IL und L stabil, da eine bloße Valenzisomerisierung nicht zu einem energiearmen, aromatischen System führen kann. Erst thermisch wird die bicyclische Bindung gesprengt. Bei LII erfolgte dabei gleichzeitig Dehydrierung zum Tetramethyl-phthalsäureanhydrid LIV, während aus LIII das nicht dehydrierbare Cyclohexadien-Derivat LV gebildet wird. Dieses war schon vorher von W. Trieselt [29] aus Tetramethylbutadien XXIV über dessen Addukt mit Dimethyl-maleinsäureanhydrid LVI synthetisiert worden.



Wenn diese Versuche auf den ersten Blick das Entstehen von Tetramethyl-cyclobutadien als Zwischenprodukt sicherzustellen scheinen, so mahnt doch ein entsprechender Versuch unter Zusatz von 3-Methyl-pentenon zur Vorsicht. In 10-proz. Ausbeute wurde dabei die jodhaltige Verbindung LIX gewonnen, die durch Einwirkung der Monoquecksilber-Verbindung LVIII auf das Keton entstanden sein kann. Ob dabei eine metallorganische Synthese oder eine radikalische Addition an die C-C-Doppelbindung im Spiele war, muß noch entschieden werden.

Beim Schütteln mit entgastem Raney-Nickel wurde glatt das Tetramethylcyclobutadien-nickeljodid LVII gebildet.



Schlußfolgerungen

In den beschriebenen Versuchen traten Verbindungen als Produkte auf, die strukturell in nahem Zusammenhang mit dem Tetramethyl-cyclobutadien stehen. Man kann sie in folgende drei Gruppen einteilen:

1. Verbindungen der C₈-Reihe:

- Tetramethyl-butadien XXIV
- Methylen-trimethyl-cyclobuten XVI
- Nickelkomplexe C₈H₁₂NiHal₂ XXII, LVII

2. Dimere Kohlenwasserstoffe C₁₆H₂₄:

- syn-Tricyclo-octadien XXa
- anti-Tricyclo-octadien XXb
- Octamethyl-cyclooctatetraen XXIII
- „flüssiges Isomeres“ XL, XLI

3. Kondensationsprodukte:

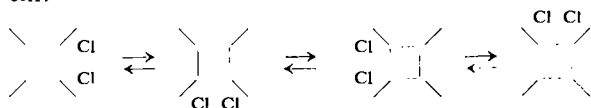
- Nickelkomplex C₁₈H₂₂Ni XLIV
- Hexamethylbenzol
- Tetramethyl-phthalsäureester XLVIII
- Tetramethyl-bicyclohexen-dicarbonsäureanhydrid LII
- Hexamethyl-bicyclohexen-dicarbonsäureanhydrid LIII.

Im einzelnen ist dazu noch folgendes hervorzuheben. Die Art der Produkte ist zum großen Teil äußerst spezifisch. So entsteht bei der Reaktion des Dichlorids mit Lithiumamalgam nur das syn-Dimere XXa, bei der Zersetzung des Nickelkomplexes mit Wasser nur das anti-Dimere XXb. Die thermische Zersetzung des Nickelchlorid-Komplexes gibt neben dem „flüssigen Dimeren“ nur Octamethyl-cyclooctatetraen, die scheinbar sehr ähnliche Zersetzung des Phenanthrolin-Komplexes neben dem flüssigen Dimeren als Dimeres nur den anti-Tricyclus XXb. Das Dichlorid gibt nicht nur mit Lithiumamalgam, sondern auch (wenn auch mit erheblich geringerer Ausbeute) mit Zink den syn-Tricyclus XXa; im ersten Fall ist die Reaktion durch Zugabe eines Acetylens nicht zu beeinflussen, wohl aber im zweiten Fall. Das Dijodid LI liefert mit Zink fast quantitativ den syn-Tricyclus XXa, während mit Quecksilber oder Silber höchstens Spuren davon entstehen. Mit Nickel bildet sich nur ein Nickeljodid-Komplex, daneben aber kein Dimeres.

Bilden nun diese Versuche, oder wenigstens ein Teil davon, den Beweis für das intermediäre Auftreten von freiem Tetramethyl-cyclobutadien? Wir möchten diese Frage verneinen. Sicher kann man die Bildung aller genannten Produkte so formulieren, daß ein Cyclobutadien-Derivat als Zwischenprodukt auftritt, sich aber dann durch Dimerisierung, durch Komplexbildung, durch Reaktion mit Dienophilen, durch Verschiebung einer Doppelbindung in die Seitenkette oder durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome aus anderen Molekülen stabilisiert. Manche Formulierungen dieser Art erscheinen sogar recht plausibel. Aber schon die erwähnte Spezifität stimmt bedenklich, denn wenn überall dasselbe Zwischenprodukt aufträte, würden die Produkte ein einheitlicheres Bild bieten. Außerdem lassen sich alle Reaktionen auch so deuten, daß sie zwar nahe am Cyclobutadien vorbei, aber nicht über diese Verbindung hinweg verlaufen.

Ein Beweis ließe sich auch mit markierten Verbindungen kaum erbringen. Wäre es z. B. möglich, im Dichlorid II die beiden neben den Chloratomen stehenden Methylgruppen zu markieren, so müßte sich zwar bei Reaktionen über das freie Tetramethyl-cyclobutadien die Markierung etwa im Louisschen Kohlenwasserstoff XXa auf alle Methylgruppen verteilt haben. Da aber bei andern möglichen Mechanismen Ionen oder Radikale (oder wenigstens Kryptoionen oder Kryptoradikale) als Zwischenprodukte aufträten, wäre eine Wechselwirkung mit der allylständigen Cyclobuten-Doppelbindung zu erwarten, die ebenfalls zu einer Gleichverteilung der Markierung führen könnte. Ob im Dichlorid II über-

haupt eine eindeutige Markierung möglich ist, scheint bei dessen hoher Reaktivität zweifelhaft. Vielmehr tritt sicher sehr schnell eine Tautomerie der folgenden Art ein:



Somit müssen in Zukunft andere Wege beschritten werden, um die Existenz eines Cyclobutadiens nachzuweisen. Fest steht auf Grund unserer Versuche allerdings, daß auch Tetramethyl-cyclobutadien – wenn es überhaupt existiert – nicht nur keine aromatenähnliche, sondern eine sehr energiereiche Verbindung sein muß.

Eingegangen am 9. März 1962 [A 222]

Reaktivität von Dichlor- und Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen und Hydrolysierbarkeit der Färbungen

VON DR. O. THUMM UND DR. J. BENZ
SANDOZ AG., BASEL (SCHWEIZ)

An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die Reaktivität von Dichlor- und Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen und die Hydrolysierbarkeit der Färbungen durch das Brückenglied zwischen farbgebendem Körper und Reaktivsystem bestimmt wird. Mit steigender Reaktivität der Farbstoffe nimmt die Tendenz der Färbungen zur sauren und vor allem zur alkalischen Hydrolyse zu. In alkalischem Medium werden die Färbungen von Farbstoffen mit Sauerstoffbrücken vorwiegend zwischen dem Reaktivsystem und dem farbgebenden Körper gespalten, während bei Färbungen von Farbstoffen mit Imino- oder Methyliminobrücken die Bindung Reaktivsystem-Cellulose hydrolysiert wird.

Reaktivfarbstoffe reagieren mit dem textilen Substrat unter Bildung einer homöopolaren Bindung. 1956 brachte die ICI mit den Procionfarbstoffen die ersten Reaktivfarbstoffe für Cellulose auf den Markt. Reaktivfarbstoffe für Wolle (Remalan- und Cibalanbrillant-Farbstoffe) waren bereits im Handel. Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Reaktivfarbstoffe, die heute noch in vollem Fluß ist, setzte jedoch erst mit dem Erscheinen der Procionfarbstoffe in großem Umfang ein. Auch das Gebiet der Reaktivfarbstoffe für andere textile Substrate wurde weiterbearbeitet. Als Resultat sind u. a. die Procinylfarbstoffe, eine Klasse von reaktiven Dispersionsfarbstoffen für Polyamidfasern, entstanden. Die Reaktivfarbstoffe für Cellulose beanspruchen heute jedoch das Hauptinteresse.

Der Erfolg der Reaktivfarbstoffe für Cellulosefasern ist vor allem in der Brillanz und den hohen Naßechtheiten ihrer Färbungen begründet. Die Brillanz der Reaktivfärbungen, die sich mit Farbstoffen anderer Klassen vielfach nicht erreichen läßt, beruht auf den unkomplizierten, schmalen Absorptionsbanden, welche die einfach gebauten Farbstoffmoleküle aufweisen. Die guten Naßechtheiten dagegen basieren auf der Stabilität der aus dem Farbstoff und der Cellulose entstehenden Verbindung.

Ein Teil der Echtheiten und Eigenschaften von Reaktivfärbungen wird durch das Reaktivsystem festgelegt. Es sind dies jene Eigenschaften, die durch die Widerstandsfähigkeit der Färbung gegen Hydrolyse gegeben sind. Nur wenn eine Reaktivfärbung eine minimale Beständigkeit gegen saure und alkalische Hydrolyse besitzt, ist sie praktisch brauchbar. Wie weit diese Resistenz gegen

muß, hängt vom Verwendungszweck des gefärbten Materials ab.

Die Widerstandsfähigkeit der Reaktivfärbungen gegen alkalische Einflüsse muß außerdem in Zusammenhang mit der Reaktivität der Farbstoffe gebracht werden. Alle bisher bekannten Reaktivfarbstoffe werden mit dem Cellulosegewebe in alkalischem Medium umgesetzt. Damit besteht die Möglichkeit, daß im Verlauf der Fixierung die bereits gebildete Färbung wieder verseift. Von einem brauchbaren Reaktivsystem muß verlangt werden, daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Färbung unter den Bedingungen der Fixierung gegenüber der Fixiergeschwindigkeit vernachlässigt werden kann.

Erhebliche praktische Bedeutung besitzt auch die Beständigkeit von Reaktivfärbungen gegen saure Hydrolyse. Gefärbte Cellulosegewebe werden meist unter saurer Katalyse mit Kunstharzausrüstungen versehen. Auch eine saure Atmosphäre, wie sie in vielen Industriebezirken herrscht, vermag leicht hydrolysierbare Reaktivfärbungen anzugreifen. Selbst wenn solche sauren Hydrolysen sehr langsam verlaufen, können sie bei langen Lagerzeiten zu einem deutlichen Abbau führen. Mit zunehmender Verwendung von Mischgeweben aus Cellulose und synthetischen Fasern steigt die Bedeutung der sauren Überfärbbarkeit des gefärbten Celluloseanteils.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet die Untersuchung der Widerstandsfähigkeit von Färbungen mit Di- und Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen gegen alkalische und saure Hydrolyse sowie der Fixiergeschwindigkeit der Farbstoffe. Da diese Eigenschaften als Funktion des