

skopisch bestimmt. Sie stehen in Einklang mit dem Verhalten der Verbindungen (1)–(5) bei der thermischen Cope-Umlagerung^[4].

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde erstmalig ein *thermodynamisches Gleichgewicht zwischen 1,3-Dienen und cis-1,2-Divinylcyclobutanen* beobachtet.

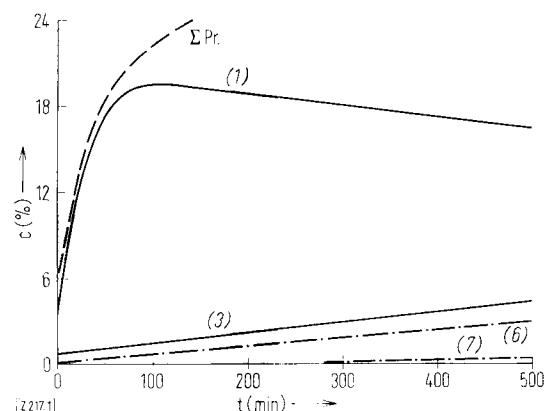
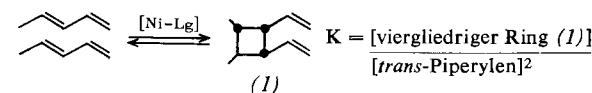


Abb. 1. Konzentrations-Zeit-Kurven für die vier- und achtgliedrigen Ringe aus *trans*-Piperlylen am Nickel-Tricyclohexylphosphin-Katalysator. Temperatur: 30 °C Ni : Dien = 1 : 48. —: viergliedrige, —: achtgliedrige Ringe.

So läßt sich z. B. der Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurve des viergliedrigen Rings (1) (s. Abb. 1) bei der Umsetzung von *trans*-Pipyrylen am Nickel-Tricyclohexylphosphin-Katalysator nur durch ein Gleichgewicht zwischen dem 1,3-Dien und dem entsprechenden *cis*-1,2-Divinylcyclobutan erklären.



Die Gleichgewichtskonstante K hat unabhängig von der Art des Liganden am Nickel bei 30 °C den Wert $(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ 1/mol. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei tieferen Temperaturen zugunsten des viergliedrigen Rings (1).

Neben der Cyclisierung bewirken die Katalysatoren eine Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Piperylen über den viergliedrigen Ring (1). Dieser neuartige Verlauf einer Isomerisierung wird besonders durch die Kinetik der Cyclodimerisation von reinem *cis*-Piperylen gestützt.

Aus zwei Molekülen *cis*-Piperylen bildet sich am Nickel-Tricyclohexylphosphin-Katalysator zuerst langsam der viergliedrige Ring (1). Etwa dreimal so schnell, jedoch mit einer deutlichen Inkubationsperiode, entsteht der viergliedrige Ring (4) aus je einem Molekül *cis*- und *trans*-Piperylen. Erst nach Spaltung von (1) steht das zur Bildung von (4) benötigte *trans*-Piperylen zur Verfügung.

Die katalytische Rückspaltung der reinen viergliedrigen Ringe (2)–(4) verläuft ebenfalls stereospezifisch. Ihre oben angegebene stereospezifische Bildung wird dadurch bestätigt. Eindeutige Ergebnisse erhält man jedoch nur, wenn man bei 30 Torr das gebildete 1,3-Dien sofort aus dem Reaktionsgemisch abzieht. Daneben bilden sich aus den viergliedrigen

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dr. H. Hey
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 813 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).
 - [2] W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969).
 - [3] H. Hey, Dissertation, Universität Bochum 1969.
 - [4] P. Heimbach u. H. Hey, unveröffentlicht.
 - [5] P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 79, 814 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 800 (1967).
 - [6] F. D. Mango, Tetrahedron Letters 1969, 4813.

Ringen durch „katalytische Cope-Umlagerung“^[5] stereospezifisch die entsprechenden achtgliedrigen Ringe (6)–(8).

Mango nimmt an, daß sich das *cis*-1,2-Divinylcyclobutan katalytisch in einem suprafacialen, konzertierten Prozeß bildet¹⁶. Die gefundene Stereospezifität der Bildung der viergliedrigen Ringe aus den Piperylenen steht im Widerspruch zu dieser Hypothese.

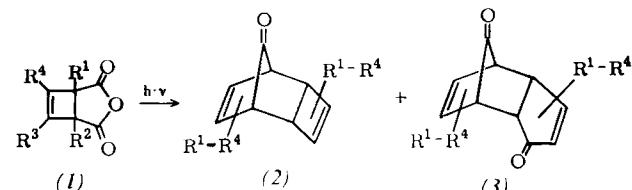
Eingegangen am 23. Januar 1970,
in veränderter Form am 13. Mai 1970 [Z 217]

Alkylsubstituierte Cyclobutadiene^[1] [**]

Von Günther Maier, Giselher Fritschi und Bernd Hoppe^[*]

Die Photofragmentierung von Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden bei Raumtemperatur führt zu Produkten, deren Entstehung sich unter der Annahme von Cyclopentadienonen und Cyclobutadienen als Zwischenstufen zwanglos deuten lässt [1b, 1c].

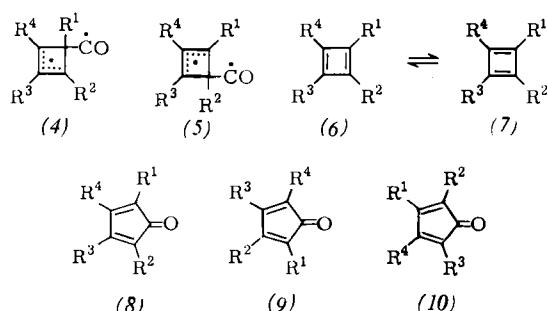
Werden die Anhydride (1a)–(1c) in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix bei -196°C belichtet, dann tritt eine gelbe Farbe auf, die beim Auftauen sofort verschwindet, und



	(a)	(b)	(c)	(d)
R ¹	CH ₃	H	H	H
R ²	CH ₃	CH ₃	H	H
R ³	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃
R ⁴	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃

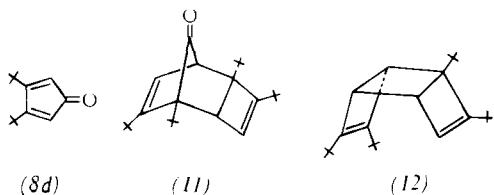
zwar bei einer Temperatur, bei welcher das organische Glas gerade beweglich wird. Als Produkte der Tieftemperatur-Photolyse können nur die Addukte (2) von Cyclobutadienen an Cyclopentadienone und die Dimeren (3) der Cyclopentadienone isoliert werden.

Dies gilt nicht nur für die Anhydride (1a) und (1c)^[1a], sondern auch für das Trimethyl-Derivat (1b). Die Verteilung der Methylgruppen in den Produkten spricht dafür, daß bei der Bestrahlung der Anhydride zunächst CO₂ eliminiert wird, die dabei entstehenden diradikalischen Bruchstücke (4) und (5) dann unter Verlust von CO in die Cyclobutadiene (6) und (7) — bei Singulett-Cyclobutadienen sind zwei Valenzisomere Formen zu diskutieren — übergehen oder zu stellungsisomeren Bicyclo[2.1.0]pentenenen cyclisieren.

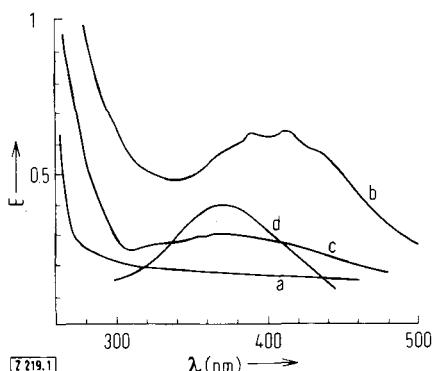


die ihrerseits unter Ringöffnung zu den Cyclopentadienonen (8), (9) und (10) isomerisieren können. Die Tatsache, daß die isolierten Addukte (2) und (3) nach Art einer Diels-Alder-Reaktion gebildet werden und *endo*-Konfiguration haben^{11a}, läßt schon vermuten, daß die Cyclobutadiene und Cyclopentadienone bei -196 °C in einer Matrix eingefroren als Monomere stabil sind und Singulett-Charakter besitzen.

Diese Anschauung kann durch spektroskopische Untersuchungen erhärtet werden: In den während der Tieftemperatur-Belichtung aufgenommenen IR-Spektren verschwinden die Anhydridbanden, und es tritt eine für Cyclopentadienone charakteristische Carbonyl-Valenzschwingung bei 1700 bis 1710 cm⁻¹ auf. Dies bedeutet, daß in den gelben Gläsern außer Ausgangsanhydriden und Cyclopentadienonen wahrscheinlich keine weiteren Verbindungen mit Carbonylgruppen enthalten sind.



Für den spektroskopischen Nachweis der Cyclobutadiene ist von besonderer Bedeutung, daß es im Falle des Anhydrids (*1d*)^[2] gelingt, das 3,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (*8d*) [Fp = 47.5–48.5 °C; IR (CCl₄): 1708 cm⁻¹; UV (Äther): $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, $\epsilon = 80$; NMR (CCl₄): $\tau = 4.65$ (2 H/S); 8.64 (18 H/S)] in Substanz zu fassen. Dadurch ist es möglich, das UV-Spektrum des Dienons (*8d*) mit der Gesamtabsoption der bei der Photofragmentierung des Anhydrids entstehenden Primärprodukte zu vergleichen. Die Abbildung macht deutlich, daß die bei der Tieftemperatur-Bestrahlung von (*1d*) zu beobachtende gelbe Farbe nicht nur von (*8d*) — und damit



Tief temperatur-Belichtung von 3,4-Di-tert.-butyl-cyclobuten-dicarbon-säure-anhydrid (*1d*) in 2-Methyltetrahydrofuran (3.7 · 10⁻² mol/l); a: vor der Bestrahlung; b: 2 Std. belichtet (Hg-Niederdruck-Lampe, Vycor); c: nach Aufwärmen auf Raumtemperatur; d: isoliertes 3,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (*8d*).

auch nicht von (*9d*) — herröhrt, sondern vorwiegend von einer anderen Spezies mit einer strukturierten Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (Maximum bei 410 nm) stammen muß. Bei den Anhydriden (*1a*)—(*1c*) werden unter analogen Bedingungen Spektren des gleichen Typs gefunden, lediglich die Lage der Maxima wird mit steigender Zahl der Methylgruppen bathochrom verschoben.

Wir ordnen diese Absorptionen den Cyclobutadienen zu und glauben, daß hiermit zum ersten Mal ein direkter spektroskopischer Nachweis einfach substituierter Cyclobutadiene gelungen ist.

Die Tief temperatur-Photolyse von (*1d*) liefert neben (*8d*) zwei zusätzliche Produkte: das Monoketon (*11*) [Fp = 140 °C; IR (CCl₄): 1765 cm⁻¹; NMR (CCl₄): $\tau = 3.53$ (1 H/D) (*J* = 4.5 Hz); 4.45 (1 H/S); 7.15 (1 H/S); 7.27 (1 H/D) (*J* = 4.5 Hz); 8.67 (18 H/S); 8.94 (9 H/S); 8.97 (9 H/S)] und den Kohlenwasserstoff (*12*) [NMR (CCl₄): $\tau = 4.18$ (1 H/S); 7.0–7.7 (3 H, ABX-System); 8.85 (18 H/S); 8.90 (9 H/S); 9.01 (9 H/S)]. Offenbar dimerisiert das 3,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (*8d*) infolge sterischer Behinderung im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion selbst bei Raumtemperatur nicht. Es addiert noch nicht einmal das Di-tert.-butyl-cyclobutadien; nur das 2,3-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (*9d*) vermag mit dem 1,2-Di-tert.-butyl-cyclo-

butadien zu reagieren. Das nicht verbrauchte Cyclobutadien dimerisiert zum Tricyclus (*12*). Die Bildung von (*11*) und (*12*) weist darauf hin, daß das Gleichgewicht (*6d*) ⇌ (*7d*) auf der Seite des Valenzisomeren (*7d*) liegt, bei welchem die sterisch anspruchsvollen Reste weiter voneinander entfernt sind.

In der Reihe der methylsubstituierten Anhydride geht beim Auftauen die den Cyclopentadienonen zukommende C=O-Bande im IR-Spektrum sehr schnell verloren, und es erscheinen die für die Addukte (*2*) und (*3*) zu erwartenden Signale. Desgleichen verschwindet die UV-Absorption im Bereich > 350 nm, sobald die Matrix zu schmelzen beginnt. Im Gegensatz dazu bleibt beim Anhydrid (*1d*) wegen noch vorhandenen Dienons (*8d*) auch während des Aufwärmens eine gelbe Restfarbe bestehen; das Maximum bei 410 nm wird jedoch völlig abgebaut. Gleichzeitig nimmt die Carbonylabsorption im IR-Spektrum nur zu einem kleinen Teil ab. Es erscheint eine schwache Bande bei 1765 cm⁻¹, die dem Addukt (*11*) zuzuschreiben ist.

Im ESR-Spektrum^[3] — Belichtung des Anhydrids (*1a*) und Aufnahme des Spektrums wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durchgeführt — sind außer einem Septett, welches dem durch Wasserstoffabspaltung aus dem 2-Methyltetrahydrofuran entstehenden Radikal^[4] zugeordnet werden kann, keine weiteren Signale zu sehen. Es ist demnach ziemlich sicher, daß in der gelben Matrix weder Triplet-Moleküle noch andere, genügend langlebige diradikalische Zwischenstufen vorhanden sind.

Die chemischen und spektroskopischen^[5] Befunde lassen nach unserer Meinung folgende Aussage zu: Alkylsubstituierte Cyclobutadiene sind äußerst reaktive Substanzen, die nur unter extremen Bedingungen, z.B. eingefroren in einer Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, nachweisbar sind. Sie haben einen Singulett-Grundzustand, für den die Theorie^[5] eine rechteckige Geometrie und alternierende Einfach- und Doppelbindungen fordert. Sie sind allem Anschein nach^[6] gelb, bedingt durch eine charakteristische Absorption zwischen 400 und 430 nm.

Eingegangen am 8. Mai 1970 [Z 219]

[*] Doz. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. G. Fritschi und Dipl.-Chem. B. Hoppe
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Kleine Ringe, 8. Mitteilung. — 7. Mitteilung: a) G. Maier u. U. Mende, Tetrahedron Letters 1969, 3155; b) siehe auch Angew. Chem. 81, 114 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 132 (1969); c) Angew. Chem. 80, 532 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 537 (1968).

[2] R. E. K. Winter, St. Louis, Missouri (USA), hat dieses Anhydrid zum ersten Mal dargestellt und bei dessen Belichtung bei Raumtemperatur *o*-Di-tert.-butylbenzol gefunden (persönliche Mitteilung).

[3] Dr. K. Eiben, Karlsruhe, sind wir für die Aufnahme des Spektrums zu Dank verpflichtet.

[4] F. S. Dainton u. G. A. Salmon, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 285, 319 (1965).

[5] N. L. Allinger, C. Gilardeau u. L. W. Chow, Tetrahedron 24, 2401 (1968), haben die UV-Spektren von Triplet- und Singulett-Cyclobutadien berechnet. Danach dürfte letzteres keine Absorption im Bereich 200–400 nm zeigen, dagegen sollten zwei verbotene Übergänge bei 439 und 487 nm eventuell zu beobachten sein. Die von uns gefundenen Maxima >400 nm und die relativ kleinen Extinktionskoeffizienten, nach einer groben Abschätzung günstigstenfalls einige Hundert, wären damit in guter Übereinstimmung.

[6] Die langwellige Absorption könnte vielleicht auch durch einen Charge-transfer-Komplex zwischen einem Cyclopentadienon- und einem Cyclobutadien-Molekül verursacht werden. Dazu hätten sich aber die Anhydridmoleküle schon vor der Belichtung in der Matrix orientieren müssen. Zudem ist nicht einzusehen, warum dann die beiden eng benachbarten, hochreaktiven Partner nicht schon vor dem Auftauen in die Addukte (*2*) übergehen.