

auf trenden sensibilisierten Chemilumineszenzen werden auf Triplett-Benzaldehyd und/oder Singulett-Sauerstoff als primär angeregte Teilchen zurückgeführt (Spezies, die bei Phthaloylperoxid nicht oder nur bedingt in Betracht kommen) und sind um Größenordnungen schwächer als die hier erstmals mitgeteilte.

Eingegangen am 2. November 1970 [Z 303]

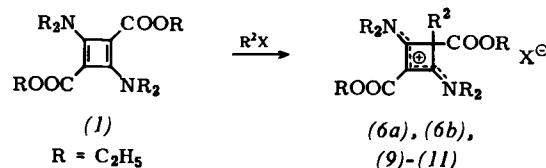
[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann, cand. chem. M. Steinfatt
und Dr. H. Fiege
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

- [1] K.-D. Gundermann, H. Fiege u. G. Klockenbring, Liebigs Ann. Chem. 738, 140 (1970).
 [2] F. D. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2246 (1956).
 [3] S. R. Abbott, S. Ness u. D. M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1128 (1970).

CDCl_3 : $\tau = 2.5$ (1H(N-CH=)/S; $\tau = 5.25$ (1H(-CO-CH=)/S);
 $\tau = 5.9$ (4H(O-CH₂)/aufgesp. Q); $\tau = 6.75$ (8H(N-CH₂)/M);
 $\tau = 8.8$ (18H(CH₃)/M)] und das IR-Spektrum [1700, 1605,
 1560 cm^{-1}] gesichert wird^[3].

(1) addiert Brom außerordentlich rasch unter Bildung des 1 : 1-Adduktes (*6a*), das allerdings sehr schlecht kristallisiert. Nach Austausch des Bromid-Ions gegen das Perchlorat-Ion mit Silberperchlorat in Wasser/Äthanol erhält man ein vorzüglich kristallisierendes Perchlorat [farblose Nadeln, $F_p = 111^\circ C$]; dessen IR-Spektrum [$\nu_{CO} = 1750, 1700, \nu_{C=C} = 1605 \text{ cm}^{-1}$], UV-Spektrum [in $HCCl_3$: $\lambda_{max} = 289 \text{ nm}$, $lg \epsilon = 4.49$] und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tabelle) sich nur mit der Struktur (*6b*) vereinbaren lassen.

Schon beim Erhitzen im Schmelzpunkttröhrchen wird Brom aus (6a) abgespalten. Sein Massenspektrum^[4] entspricht dem des Cyclobutadiens (1).

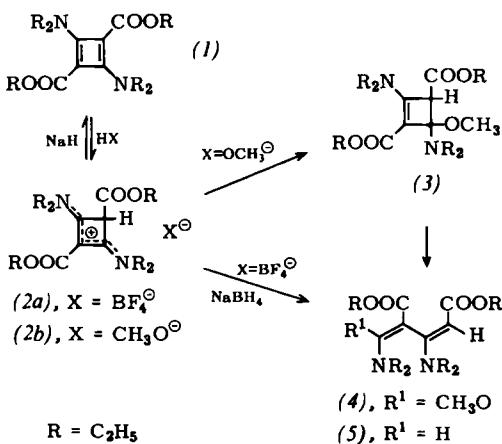


Addition von Elektrophilen an 2,4-Bis(diäthylamino)cyclobutadien- 1,3-dicarbonsäure-diäthylester^[**]

Von Rudolf Gompper und Günther Seybold^[*]

Das „push-pull“-substituierte Cyclobutadien (1)^[1] sollte aufgrund der bekannten Stabilität von Cyclobutencyanin-Salzen ein starkes Nucleophil sein. Es bietet somit die Möglichkeit, die bisher unbekannten Umsetzungen von Elektrophilen mit Cyclobutadienen zu studieren.

(1) liefert mit starken Säure wie HBF_4 in Äther quantitativ Protonierungsprodukte, z. B. (2a), aus denen es sich mit Natriumhydrid zurückgewinnen lässt^[1].



Schwache Säuren wie Methanol addieren sich momentan an (1). Aus dem primär gebildeten Cyclobutencyanin-Kation entsteht hier jedoch durch Vereinigung mit dem Methoxid-Ion sofort das Cyclobuten-Derivat (3), das sich der Isolierung durch Umlagerung in das stabile Butadien-Derivat (4) [farbloses Öl, $n_{D}^{23} = 1.5282$] entzieht^[2]. Der Strukturvorschlag (4) stützt sich auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in $\text{CDCl}_3 : \tau = 5.25$ (1H/S); $\tau = 5.9$ u. 6.6 (15H/M); $\tau = 8.8$ (18H/M)] und das IR-Spektrum [1680, 1550 cm^{-1} ; (4) liegt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vermutlich als Gemisch geometrischer Isomeren vor. Daß (2b) tatsächlich durchlaufen wird, ergibt sich aus dem Befund, daß (2a) mit Natriummethanolat in Methanol quantitativ das Butadien (4) liefert.

Mit NaBH_4 in Acetonitril bei Raumtemperatur reagiert (2a) unter Bildung des Butadiens (5) [farblose Kristalle, $\text{Fp} = 53\text{--}55^\circ\text{C}$], dessen Struktur durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in

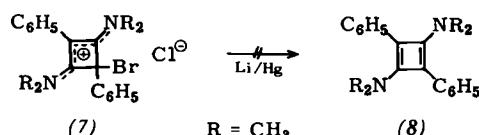
Verb.	R ²	X	¹ H-NMR [b]			
			OCH ₂ (8H)	NCH ₂ (8H)	CH ₃ (18H)	R ²
(6a)	Br	Br	5.32	5.96, 5.28	8.68	
(6b)	Br	ClO ₄	(Q) [a]	(Q)	(M)	
(9)	COCH ₃	ClO ₄	5.6, 5.7	5.95, 6.40	8.65	7.45
			(Q)	(Q)	(M)	(3H/S)
(10)	CH ₃	J	5.6, 5.7	6.2	8.6	8.1
			(Q)	(Q) [a]	(T)	(3H/S)
(11)	2, 4, 6-Cyclo- heptatri- en-1-yl	ClO ₄	5.6 (Q) [a]	6.1, 6.5 (Q)	8.7 (M)	3.5 (4H) 4.85 (2H/T) 7.15 (1H/T)

[a] Aufgespalten.

[b] Intern TMS, τ -Werte in ppm, CDCl_3 , als Lösungsmittel.

Mit Natriumhydrid in Toluol reagiert (*6b*) bei etwa 70 °C unter Bildung einer gelben Lösung, in der sich (*1*) mit dem Diphenylcyclopropenon-Test^[5] nachweisen lässt. Lithiumamalgam in Toluol setzt aus (*6b*) schon bei Raumtemperatur das Cyclobutadien (*1*) in Freiheit, das durch Acetylendicarbonsäure-dimethylester abgefangen werden kann^[6].

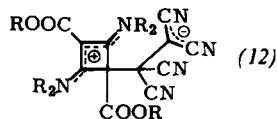
Versuche, unter ähnlichen Bedingungen aus (7)^[7] Halogen abzuspalten und das Cyclobutadien (8) nachzuweisen, schlügen bis jetzt fehl.



(1) addiert bereits bei -40°C äquivalente Mengen von Acetylchlorid unter Bildung eines farblosen Öls, das nach Austausch von Br^- gegen ClO_4^- kristallisiert. Die Eigenschaften des Salzes (9) [$\text{Fp} = 71\text{--}72^\circ\text{C}$; IR-Spektrum (1740, 1720, 1595, 1090 cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Tabelle] stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Cyclobutencyanin-Struktur (9). Analoge Verbindungen bilden sich aus (1) und Methyljodid [(10), $\text{Fp} = 110\text{--}112^\circ\text{C}$; IR-Spektrum (1738, 1698, 1603 cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Tabelle] sowie Tropylium-perchlorat [(11), $\text{Fp} = 125\text{--}126^\circ\text{C}$; IR-Spektrum (1735, 1710, 1585, 1090 cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Tabelle].

Tetracyanäthylen und (1), gelöst in Toluol bei -80° C , ergeben eine tiefviolette Lösung, deren Farbe vermutlich einem Charge-Transfer-Komplex zuzuschreiben ist. Bei -40° C bildet sich dann ein fast farbloser kristalliner Niederschlag, der – rasch abgesaugt – auch bei Raumtemperatur einige Tage stabil ist [farb-

lose Nadeln, $F_p = 97\text{--}107^\circ C$ (Zers.). In Lösung jedoch tritt bei Raumtemperatur sehr rasch Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Elementaranalyse, 1H -NMR-Spektrum [in SO_2 bei $-40^\circ C$: $\tau = 5.6(4H(O-CH_2)/Q$ aufgesp.); $\tau = 6.2$ u. $6.5(8H(N-CH_2)/Q)$; $\tau = 8.7(18H/M)$] und insbesondere das IR-Spektrum [in $CHCl_3$: $\nu_{CN} = 2175, 2130, \nu_{CO} = 1740, 1715, \nu_{C=C} = 1585\text{ cm}^{-1}$] beweisen die dipolare Struktur (12) des Reaktionsprodukts. Im Gegensatz zum dipolaren Zwischenprodukt, das sich aus (1) und *p*-Nitrobenzylidenmalodinitril gewinnen läßt^[6], konnten nach der Zersetzung von (12) in Methylen-



chlorid keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden. Die Isolierung des Dipoles (12) ist im Hinblick auf die Reaktion^[8] des 1,2-Diphenylcyclobutadiens mit Tetracyanäthylen besonders interessant.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von (1), hergestellt nach [1], wird in einem Schlenk-Kölbchen unter Stickstoff bei tiefen Temperaturen das Elektrophil in wenig Toluol gelöst gegeben. Nach der Reaktion wird das Produkt entweder abfiltriert oder durch Eindampfen gewonnen. Die Ausbeuten sind in allen Fällen fast quantitativ.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 308a]

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

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

[1] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968).

[2] Butadien isolierten auch M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, die unabhängig von uns die Addition von H_2O , NHR_2 und HOC_2H_5 an 1,3-Bis(dimethylamino)cyclobutadien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester studierten (M. Neuenschwander, persönliche Mitteilung; M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970)).

[3] Vgl. T. Sasaki u. A. Kojima, Tetrahedron Lett. 1969, 3639.

[4] Dankenswerterweise aufgenommen in den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

[5] G. Seybold, Dissertation, Universität München 1969.

[6] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 83, 45 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[7] Herrn Prof. Viehe danken wir für Überlassung der Verbindung (7).

[8] P. Reeves, J. Henry u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5888 (1969).

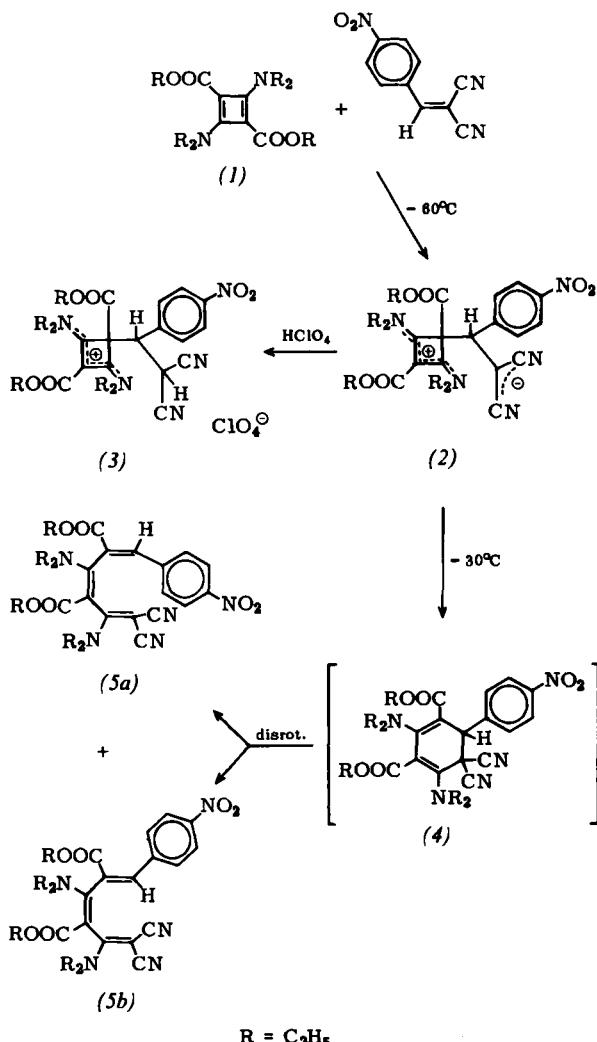
Cycloadditionen an 2,4-Bis(diäthylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäure-diäthylester^[**]

Von Rudolf Gompper und Günther Seybold^[*]

Die Bereitschaft zur Cycloaddition von Acetylenen, Olefinen und anderen Mehrfachbindungssystemen ist charakteristisch für Cyclobutadiene. Stabilisiert man sie durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen, so geht diese Fähigkeit verloren. Es interessierte daher, ob und wie die „push-pull“-Stabilisierung in (1) die Fähigkeit dieses bei Raumtemperatur beständigen Cyclobutadiens^[1] zu Cycloadditionen beeinflußt.

Während (1) gegen die reaktive, aber unpolare CC-Doppelbindung des Norbornens inert ist, reagiert es mit elektrophilen Cycloadditionspartnern schon bei tiefen Temperaturen überraschend glatt. Aufgrund der raschen Reaktion von (1) mit einfachen Elektrophilen (HX , Br_2 , CH_3J , CH_3COBr und Tropyliumperchlorat)^[2] und der Stabilität der dabei entstehen-

den Cyclobutencyan-Salze war zu vermuten, daß im Falle ausreichender Stabilisierung der negativen Ladung bei Cycloadditionen an (1) dipolare Zwischenstufen auftreten.



$R = C_2H_5$

Tatsächlich reagiert *p*-Nitrobenzylidenmalodinitril, das sich bereits bei Umsetzungen mit Enaminen^[3] und Keten-SN-acetaten^[4] als Dipolbildner bewährt hat, mit (1) bei $-60^\circ C$ unter Bildung einer tiefroten Lösung, aus der sich mit Äther ein orangegelbes kristallines Produkt ausfällen läßt, dem aufgrund seiner Eigenschaften, insbesondere seiner Schwierlichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und seiner Protonierbarkeit die dipolare Struktur (2) zuzuordnen ist. Protonierung von (2) mit wasserfreier Perchlorsäure liefert in quantitativer Ausbeute das farblose, stabile Perchlorat (3) [korrekte Elementaranalyse; IR-Spektrum: $\nu_{CO} = 1735, 1725$; $\nu_{C=C} = 1590\text{ cm}^{-1}$].

Erwärmst man die Suspension von (2) in Äther auf $-30^\circ C$, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich bei Raumtemperatur ein orangegelber Niederschlag abscheidet, der sich durch mehrfache Säulenchromatographie in zwei isomere 1:1-Addukte [aus (1) und *p*-Nitrobenzylidenmalodinitril] auftrennen läßt; ihre IR-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig. Eine eingehende Analyse der Spektren lehrt, daß (NMR) die chemische Verschiebung des Signals eines einzelnen Protons bei $\tau = 2.3$ ($CDCl_3$), sowie (IR) die Valenzschwingung der Cyangruppe bei 2198 cm^{-1} und der CC-Doppelbindung bei 1530 cm^{-1} nur mit den Hexatrienstrukturen (5a) und (5b) vereinbaren sind. Eine exakte Zuordnung der Isomeren ist aus den Spektren allein nicht möglich. Bei sehr langsamem Erwärmen (3–4 Std.) des Reaktionsgemisches von $-30^\circ C$ auf Raumtemperatur entsteht fast ausschließlich das offenbar thermodynamisch stabilisierte Isomere (gelbe Kristalle, $F_p = 144\text{--}146^\circ C$). Bei schnellem Erwärmen dagegen bildet sich vorwiegend das weniger stabile Isomere (orangegelbe Nadeln, $F_p = 120^\circ C$), das durch längeres Erwärmen quantitativ in das gelbe Isomere übergeführt werden kann.