

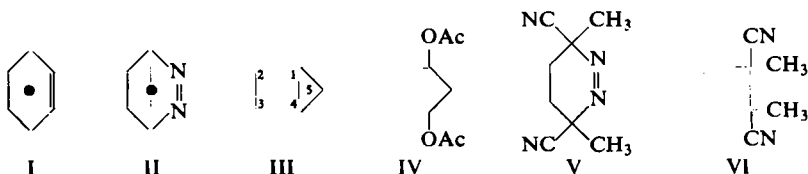
RUDOLF CRIGEE und ANNEMARIE RIMMELIN
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
VON BICYCLO-[0.1.2]-PENTAN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

Die thermische Zersetzung der cyclischen Azoverbindung II ergibt reines Bicyclo-[0.1.2]-pentan. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs wurde auf verschiedenen Wegen sichergestellt.

In Bicyclo-[1.2.2]-hepten (I) ist die C=C-Doppelbindung bekanntlich besonders reaktionsfähig ¹⁾. Es sollte geprüft werden, ob in der entsprechenden Azoverbindung II ebenfalls die N=N-Doppelbindung erhöhte Additionsfreudigkeit zeigt ²⁾. Es ergab sich jedoch, daß II bei mäßigen Temperaturen nicht mit Phenylazid oder mit Cyclopentadien reagiert. Bei höheren Temperaturen zeigten sich Zersetzungserscheinungen; daher wurden die reinen Ausgangsstoffe auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dabei ergab sich, daß II bei 160° glatt in Stickstoff und einen Kohlenwasserstoff C₅H₈ vom Sdp. 45.5° zerfiel, der nach einmaliger Destillation auf Grund einer gaschromatographischen Untersuchung ³⁾ weniger als 0.2% Verunreinigungen enthielt.



Der neue Kohlenwasserstoff besitzt keine Doppelbindung und ist sowohl von Cyclopenten wie von Methylbutadien, die beide bei der Zersetzung von II auch hätten entstehen können, deutlich verschieden.

Kaliumpermanganat, das durch Cyclopenten unmittelbar beim Zusammengeben entfärbt wird, reagiert mit der neuen Verbindung erst nach einigen Minuten, Osmiumtetroxyd unter Bedingungen, unter welchen Olefine angegriffen werden, überhaupt nicht. Mit Tetranitromethan erfolgt nur schwache Gelbfärbung.

Dagegen wird der Kohlenwasserstoff leicht von Brom und Jod angegriffen und in Gegenwart von Platin schon bei Raumtemperatur hydriert. Das Hydrierungsprodukt ist reines Cyclopentan. Bromwasserstoff reagiert schon bei -5° und liefert glatt Cyclopentylbromid.

Erstaunlicherweise reagiert die neue Verbindung bei Zimmertemperatur auch mit Bleitetraacetat (die meisten Monoolefine sind unter diesen Bedingungen gegen das

¹⁾ K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 [1931]; **501**, 1 [1933].

²⁾ A. RIMMELIN, Diplomarb. Karlsruhe 1956.

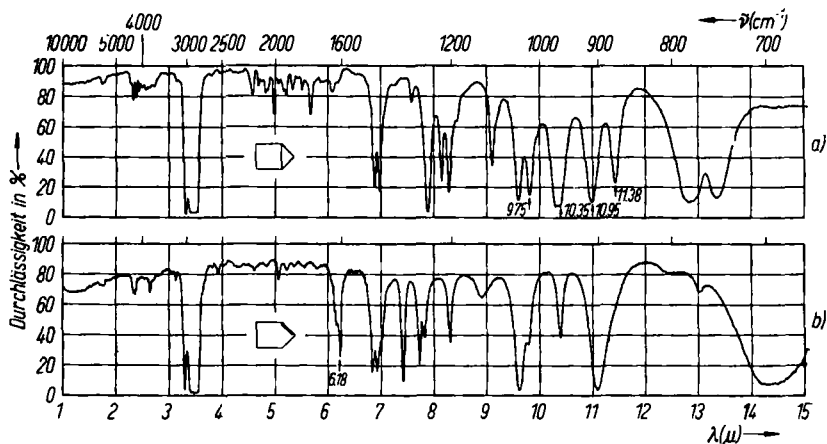
³⁾ Herrn Dr. G. LABER, der diese Untersuchung im Hickrill Laboratory, Katonah, N. Y. (Leiter Prof. W. VON E. DOERING) durchführte, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Oxydationsmittel beständig). Es entsteht bei dieser Reaktion ein noch nicht sicher identifizierter niedrigsiedender Ester und eine höhersiedende Fraktion, die sich als *cis*-1.3-Diacetoxy-cyclopentan (IV) erwies.

Der Kohlenwasserstoff ist thermisch recht stabil. 36-stündige Behandlung bei 230° läßt ihn unverändert. Erst bei 330° erfolgt im Quarzrohr unter Stickstoff eine Isomerisierung. Das Reaktionsprodukt ist reines Cyclopenten.

Alle Umsetzungen stehen mit der Formulierung als Bicyclo-[0.1.2]-pentan (III) in Einklang. Die 1.4-Bindung, die beiden gespannten Ringen angehört, scheint die bevorzugte Stelle jedes chemischen Angriffs zu sein.

Die chemischen Hinweise auf die Konstitution werden durch das IR-Spektrum (s. Abbild.) bestätigt. Im Bereich von 6.2μ (1600cm^{-1}) fehlt die starke, im Spektrum



IR-Spektrum von Bicyclo-[0.1.2]-pentan (a) und Cyclopenten (b). Aufgenommen als Flüssigkeiten in 0.1 mm Schichtdicke mit einem Leitz-Infrarot-Spektrographen

des Cyclopentens vorhandene Doppelbindungsbande. Dagegen ist eine Bande bei 9.75μ (1026cm^{-1}) vorhanden, wie sie bei allen spektroskopisch untersuchten Cyclopropanderivaten (mit Ausnahme von Cyclopropan selbst) auftritt^{4,5}. Ob die Banden bei 10.35 , 10.95 und 11.38μ (966 , 913 und 883cm^{-1}) dem Vierring zuzuordnen sind, ist noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Viele Cyclobutanderivate absorbieren in den Bereichen von 866 – 920 und von 910 – 1000cm^{-1} ^{4,6,7}.

Bei der neuen Verbindung handelt es sich unseres Wissens um den ersten Kohlenwasserstoff, in welchem ein Drei- und ein Vierring miteinander kondensiert sind. Beschrieben sind lediglich einige komplizierte Derivate⁸.

⁴) J. M. DERFER, E. E. PICKETT und C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2482 [1949].

⁵) V. A. SLABEY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4928 [1952].

⁶) J. D. ROBERTS und V. C. CHAMBERS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5030 [1951].

⁷) J. D. ROBERTS und H. E. SIMMONS jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 5487 [1951].

⁸) C. K. INGOLD, E. A. SEELY und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] **1923**, 853; N. J. TOIVONEN, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **29**, Nr. 20 [1927]; N. J. TOIVONEN und Mitarbb., Acta chem. scand. **2**, 597 [1948]; G. HARRIS, G. A. HOWARD und J. R. A. POLLOCK, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1906.

Die Bildung eines Vierrings bei der Zersetzung einer cyclischen Azoverbindung ist dagegen nicht ganz neu. Während unserer Versuche erschien eine Arbeit von C. G. OVERBERGER, N. R. BYRD und R. B. MESROBIAN⁹⁾, in der die Zersetzung der Azoverbindung V zum Cyclobutanderivat VI beschrieben wird.

Wir beabsichtigen, nach unserem Verfahren noch andere bi- oder polycyclische Ringsysteme darzustellen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bicyclo-[0.1.2]-pentan (III)

38 g 1.3-Endoazo-cyclopentan (II), dargestellt nach O. DIELS, J. H. BLOM und W. KOLL¹⁰⁾, wurden im Druckrohr 48 Stdn. bei 160° gehalten. Neben wenig dunklen, festen Teilchen war eine leichtflüchtige, farblose Flüssigkeit entstanden, die bei 45.5°/759 Torr vollständig überging. Ausb. 21 g (94% d. Th.); n_D^{20} 1.4219, d_4^{20} 0.791.

C_5H_8 (68.1) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.19 H 12.06

Hydrierung: 3.1 g III in 20 ccm Eisessig wurden bei Gegenwart von 0.4 g PtO₂ unter Normaldruck bei Zimmertemperatur hydriert. In 2 Stdn. wurden 910 ccm (ber. 1116 ccm) Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde über eine kleine Kolonne destilliert und der Hauptlauf noch einmal über Natrium destilliert. Sdp.₇₄₈ 48°, n_D^{20} 1.4070. Ein zum Vergleich aus Cyclopenten dargestelltes *Cyclopentan* hatte genau dieselben physikalischen Daten und gab ein identisches IR-Spektrum.

Anlagerung von Bromwasserstoff: 3.1 g III wurden bei -5° mit 20 g 48-proz. wäßriger HBr-Lösung geschüttelt. Dabei trat sofort spürbare Erwärmung ein. Nachdem im ganzen fünfmal auf -5° heruntergekühlt worden war, blieb die Erwärmung aus. Nach weiterem 12 stdg. Schütteln wurde die obere Schicht abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Hauptmenge zeigte den Sdp.₁₁ 30°, n_D^{19} 1.4892.

Zum Vergleich wurde Cyclopenten in gleicher Weise mit Bromwasserstoff behandelt. Dabei trat nur eine sehr langsame Reaktion ein. Bei der Aufarbeitung war die Hauptmenge unverändertes Cyclopenten, der Rest *Cyclopentylbromid* mit den gleichen physikalischen Daten und dem gleichen IR-Spektrum wie das Produkt aus Bicyclopentan.

Reaktion mit Bleitetraacetat: 7 g III in 30 ccm Eisessig wurden zu einer Suspension von 53 g Bleitetraacetat in 50 ccm Eisessig unter Rühren zugetropft. Die Reaktion vollzog sich unter geringer Eigenerwärmung. Nach einigen Stunden wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wurde bei 135 Torr über eine Vigreux-Kolonne abgezogen, der Rückstand fraktioniert.

Frakt. 1: 2.5 g, Sdp.₁₁ 63°, n_D^{17} 1.4485.

Frakt. 2: 3.0 g, Sdp._{0.05} 69°, n_D^{17} 1.4465. Analyse:

$C_9H_{14}O_4$ (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 O 34.37 Gef. C 58.60 H 7.67 O 33.9

2.0 g der *Fraktion 1* wurden mit methanolischer Natronlauge verseift. Das Verseifungsprodukt zeigte den Sdp.₂₀ 60°, n_D^{20} 1.4711. Mit Phenylisocyanat entstand ein Phenylurethan vom Schmp. 135°. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Fraktion 2 wurde in gleicher Weise verseift. Das Verseifungsprodukt siedete bei 0.05 Torr bei 63°, erstarrte am Kühlfinger, schmolz jedoch wieder bei Zimmertemperatur. n_D^{21} 1.4840. Es gab mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan vom Schmp. 173°, mit *p*-Toluolsulfochlorid

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 1961 [1956]. ¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 443, 242 [1925].

ein Sulfonat vom Schmp. 93°. L. N. OWEN und S. N. SMITH¹¹⁾ geben für *cis*-Cyclopentandiol-(1.3) folgende Daten an:

Sdp._{0,8} 92°, Schmp. 30°, n_D^{21} 1.4835, Bisphenylurethan Schmp. 172°, Bis-tosylat Schmp. 92–93°. Die Fraktion 2 muß danach das *Diacetat* dieses Diols (IV) sein.

Thermische Isomerisierung: 2 ccm III wurden in einer Quarzbirne unter Stickstoff auf 230° erhitzt. Die nach 36 Stdn. vorgenommene Aufarbeitung ergab ein Produkt vom gleichen Sdp. und gleichen IR-Spektrum der Ausgangsverbindung. Dagegen führte die gleiche Behandlung bei 330° zu einer Substanz vom Sdp. 44°, deren IR-Spektrum mit dem von *Cyclopenten* identisch war.

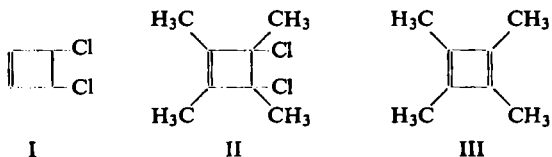
RUDOLF CRIGEE und GERD LOUIS

ÜBER EIN DIMERES DES TETRAMETHYL-CYCLOBUTADIENS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

Beim Versuch zur Herstellung von Tetramethylcyclobutadien wird ein hochschmelzender Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₄ gewonnen, für den eine Struktur mit drei kondensierten Vierringen abgeleitet wird.

Für Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien wäre 3.4-Dichlor-cyclobuten-(1) (I) ein geeigneter Ausgangsstoff. Eine Verbindung der vermeintlichen Konstitution I war von REPPE¹⁾ beschrieben, später jedoch als 1.4-Dichlor-butadien erkannt worden²⁾. I. W. SMIRNOW-SAMKOW³⁾ stellte nun kürzlich aus Dimethyl-acetylen und Sulfurylchlorid das Tetramethylderivat II von I dar. Es schien uns nicht unmöglich, hieraus durch Enthalogenisierung zum Tetramethyl-cyclobutadien (III) zu gelangen, das aus verschiedenen Gründen stabiler als der unsubstituierte Kohlenwasserstoff sein sollte.



Das kristallisierte Dichlorid II ließ sich nach der russischen Vorschrift ohne Schwierigkeit, wenn auch nur in bescheidener Ausbeute gewinnen. Die tertiären, allylständigen Chloratome werden außerordentlich leicht hydrolysiert. Eine Acetonlösung von II spaltet auf Zusatz einiger Tropfen Wasser selbst bei 0° fast augenblicklich 2 Moleküle Chlorwasserstoff ab. Führt man diese Reaktion bei Gegenwart von Hydrogencarbonat aus, so gewinnt man in guter Ausbeute das ungesättigte *cis*-Diol IVa vom Schmp. 92°. Die *cis*-Lage der Hydroxylgruppen folgt aus der schnellen Reaktion dieses Diols mit Kalium-triacetyl-osmat⁴⁾.

11) J. chem. Soc. [London] 1952, 4035.

1) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

2) R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

3) Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952]; C. 1954, 1939.

4) R. CRIGEE, B. MARCHAND und H. WANNOWIUS, Liebigs Ann. Chem. 550, 99 [1942].