

MARGARETE AVRAM, COSTIN D. NENITZESCU und ELISE MARICA

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, II

ZUR KENNTNIS DES CYCLOBUTADIENS

Aus dem Organisch-Chemischen Forschungslaboratorium der Akademie der R. V. R., Bukarest

(Eingegangen am 18. Mai 1957)

Beim Hofmannschen Abbau des Bis-hydroxymethylats des 1,3-Bis-dimethylamino-cyclobutans bildet sich statt des erwarteten Cyclobutadiens, Butadien. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht ebenso wie an Stelle des Cyclobutadiens bei der thermischen Spaltung der aus Cyclooctatetraen und verschiedenen Philodien gewonnenen Addukte von REPPE und Mitarbeitern. Die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen aus Nachbarmolekülen scheint somit eine allgemeine Stabilisierungsreaktion des Cyclobutadiens zu sein. Ein Teil des an der Spaltung nicht beteiligten Addukts verliert zwei Atome Wasserstoff und erleidet dabei eine ungewöhnliche intramolekulare Umlagerung zu aromatischen Verbindungen, unter intermediärem Auftreten eines zehngliedrigen Ringes.

Nach der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen sollte dem Cyclobutadien und dem Cyclooctatetraen aromatischer Charakter zukommen, da die Ringe dieser Kohlenwasserstoffe genau wie der Benzolring abwechselnd aus einfachen und doppelten Bindungen zusammengesetzt sind. Auf die Bedeutung dieser beiden Kohlenwasserstoffe für die Theorie der aromatischen Verbindungen hat wohl zum erstenmal R. WILLSTÄTTER hingewiesen, der als erster die Darstellung des Cyclobutadiens versuchte und Cyclooctatetraen synthetisierte<sup>1,2)</sup>. Die dabei festgestellte Unbeständigkeit des Cyclobutadiens und der stark ungesättigte Charakter des Cyclooctatetraens führten schließlich Willstätter zur Ablehnung der Thieleschen Theorie und zur Wiederbelebung der alten zentrischen Formeln der aromatischen Verbindungen nach ARMSTRONG, BAAYER und BAMBERGER.

Das Cyclobutadien war in der letzten Zeit ein beliebtes Objekt für quantenmechanische Untersuchungen<sup>3)</sup>. Ein Hauptergebnis der grundlegenden Arbeit von E. HÜCKEL über die ungesättigten und aromatischen Verbindungen<sup>4)</sup> lässt sich in Form einer vielbewährten<sup>5)</sup> Regel zusammenfassen, welche den aromatischen Charakter auf die Gegenwart von  $(2 + 4n)\pi$ -Elektronen in einem cyclischen Polyensystem zurückführt ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Nach dieser Regel hat das Cyclobutadien, da es nur vier  $\pi$ -Elektronen besitzt, keinen aromatischen Charakter.

1) R. WILLSTÄTTER und W. VON SCHMAEDEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1992 [1905].

2) R. WILLSTÄTTER und E. WASER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3428 [1911].

3) Literaturzusammenstellung bei J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER und C. M. REGAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4579 [1952].

4) Z. Physik **70**, 204 [1931]; E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen; Verlag Chemie, Berlin 1940, S. 70.

5) Vgl. J. W. SIDMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4217 [1956].

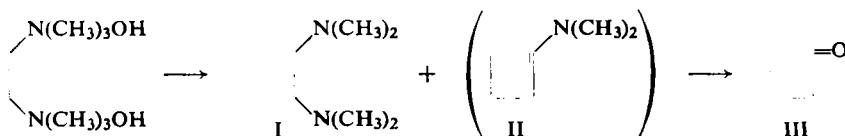
Neuere Berechnungen<sup>6)</sup> nach dem Molekular-Orbitalverfahren führten zu der Voraussage: erstens, daß die vier  $\pi$ -Elektronen des Cyclobutadiens weitgehend in zwei Bindungen lokalisiert sind, so daß eine Stabilisierung des Moleküls durch aromatische Resonanz nicht in Frage kommt; zweitens daß das Cyclobutadienmolekül im Grundzustand ein Triplet ist und somit die Struktur eines Diradikals besitzt. Dieser letztere Befund steht allerdings im krassen Widerspruch zu dem Ergebnis der Berechnungen nach dem Verfahren der Valenzstrukturen<sup>7)</sup>, was wohl auf die Anwendung weitgehender rechnerischer Vereinfachungen zurückzuführen ist. Wie dem auch sei, es ist wahrscheinlich, daß die Instabilität des Cyclobutadiens eher elektronische als sterische Ursachen hat, da andere stark gespannte Ringsysteme, wie z. B. diejenigen des Cyclobutens und des Cyclopropens verhältnismäßig beständig sind.

Obwohl das Cyclobutadien einem so regen theoretischen Interesse begegnete, ist das Gebiet experimentell nur wenig bearbeitet worden. WILLSTÄTTER und von SCHMAEDEL<sup>1)</sup> erhielten bei dem Versuch, Cyclobutadien durch Erwärmen von 1-Brom-cyclobuten mit Kaliumhydroxyd auf über 200° zu gewinnen, nur Acetylen in 30-proz. Ausbeute. Es wird meistens angenommen, daß das Cyclobutadien bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt auftritt:



Der Übergang des 1-Brom-cyclobutens in Cyclobutadien kann jedoch kein direkter und einfacher Vorgang sein, sondern es muß eine tiefgreifende Umlagerung des Moleküls erfolgen. Eine solche Umlagerung ist bei der hohen Reaktionstemperatur gewiß nicht ausgeschlossen; die Bildung von Acetylen kann aber nicht als Beweis für das intermediäre Auftreten von Cyclobutadien angesehen werden, solange nicht durch anderweitige Versuche festgestellt wird, daß einfache, durchsichtige Reaktionen, welche zu Cyclobutadien hätten führen müssen, tatsächlich Acetylen ergeben. Dies ist durchaus nicht der Fall und nach den Befunden vorliegender Arbeit auch wenig wahrscheinlich.

37 Jahre nach der Arbeit Willstäters und von Schmaedels erhielten E. R. BUCHMAN, M. SCHLATTER und A. D. REIMS<sup>8)</sup> durch Hofmannschen Abbau des *trans*-1,2-Dimethylamino-cyclobutan-bis-hydroxymethylats statt des erwarteten Cyclobutadiens ein ditertiäres Amin (I) und Cyclobutanon (III), dessen Entstehung durch das intermediäre Auftreten des nicht isolierbaren 1-Dimethylamino-cyclobutens (II) erklärt wird:



Beim Versuch, Cyclobuten mit *N*-Brom-succinimid zu bromieren, erhielten dieselben Forscher das erwartete 3-Brom-cyclobuten mit nur 1-proz. Ausbeute, während das Hauptprodukt der Reaktion aus 1,2-Dibrom-cyclobutan bestand<sup>9)</sup>.

W. REPPE und Mitarbeiter<sup>10)</sup> wiesen später auf eine andere Möglichkeit hin, Cyclobutadien zu gewinnen, nämlich durch thermische Spaltung der aus Cyclooctatetraen und Chinonen oder

6) D. P. CRAIG, J. chem. Soc. [London] 1951, 3175.

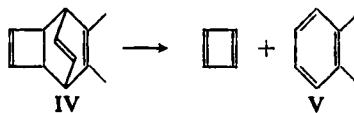
7) G. W. WHELAND, Resonance in organic Chemistry; John Wiley, New York 1955, S. 147.

8) J. Amer. chem. Soc. 64, 2701 [1942].

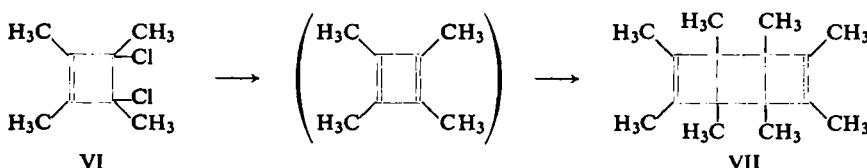
9) E. R. BUCHMAN und M. SCHLATTER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3510 [1948].

Acetylendicarbonsäure-estern erhaltenen Addukte vom allgemeinen Typus IV. Daneben bildet sich nach dem Schema von ALDER und RICKERT, auch eine aromatische Verbindung (V):

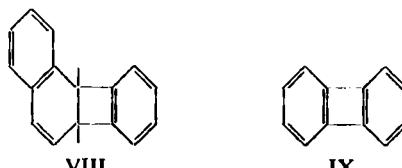
An Stelle des erwarteten Cyclobutadiens entstehen aber bei diesen Reaktionen nach den Beobachtungen von Reppe und Mitarbeitern nur harzige Polymerisationsprodukte. Acetylen, das sich in Analogie zu der Arbeit Willstätters und von Schmaedels hätte bilden können, wurde trotz mannigfacher Variation gewiesen, ebensowenig Vinylacetylen, das formelmäßig



Es seien noch zwei Versuche erwähnt, höhere Kohlenwasserstoffe mit Cyclobutadienring zu erhalten: Nach R.CRIEGER und G.Louis<sup>11)</sup> wird bei der Halogenabspaltung aus 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (VI), mittels Lithiumamalgams, an Stelle des Tetramethyl-cyclobutadiens ein Dimeres mit der sehr wahrscheinlichen Formel VII erhalten.



Von allen bis jetzt erwähnten Versuchen ist dies der einzige, aus welchem klar auf die Entstehung einer Verbindung mit Cyclobutadienring geschlossen werden kann. Wie ersichtlich, stabilisiert sich diese Verbindung durch Dimerisation. Es ist ferner sehr wahrscheinlich, daß M. P. CAVA und D. R. NAPIER<sup>12)</sup> Benzocyclobuten als Zwischenprodukt bei der Enthalogenierung von Dibrom-benzocyclobuten mit Metallen erhalten haben. In diesem Falle erfolgt die Stabilisierung des Cyclobutadiens ebenfalls durch Bildung eines Dimeren der wahrscheinlichen Formel VIII.



Diese recht spärlichen experimentellen Befunde reichen nicht aus, um die Frage der Existenzfähigkeit des Cyclobutadiens oder seiner Derivate zu entscheiden. Aus den bis jetzt bekannten Tatsachen läßt sich schließen, daß das Cyclobutadiensystem besonders reaktionsfähige Doppelbindungen enthält, welche eher zur Dimerisation als zur Spaltung in einfachere Moleküle neigen. Die Annahme, daß die Unbeständigkeit des Cyclobutadiens eine Folge der großen Reaktionsfähigkeit seiner Doppelbindungen ist, wird dadurch erhärtet, daß das Diphenylen (IX), in welchem die Doppelbindungen in die Resonanzsysteme zweier Benzolringe eingegliedert sind, eine vollkommen stabile Verbindung ist<sup>13)</sup>.

<sup>10</sup>) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLÄGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

<sup>11)</sup> Chem. Ber. 90, 417 [1957]. <sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 500 [1956].

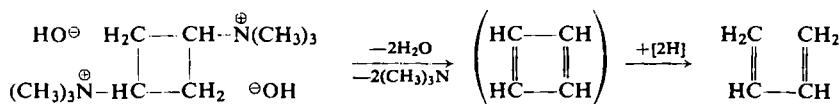
13) W. C. LOTHROP, J. Amer. chem. Soc. 63, 1187 [1941]; 64, 1698 [1942]; G. WITTING und G. HERWIG, Chem. Ber. 87, 1511 [1954].

Nach Durchsicht der Literatur scheint eine experimentelle Untersuchung der Bildungsreaktionen des Cyclobutadiens wohl der Mühe wert, auch wenn dies nur zu einer besseren Kenntnis der Umsetzungen führen sollte, durch welche sich das Cyclobutadien in stabile Verbindungen umwandelt.

#### HOFMANNSCHER ABBAU DER DIQUARTÄREN BASE AUS 1,3-DIAMINO-CYCLOBUTAN

Da, wie oben gezeigt, der Hofmannsche Abbau des 1,2-Bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-hydroxymethylats anomal verläuft, wurde die entsprechende 1,3-Verbindung synthetisiert<sup>14)</sup>.

Der Hofmannsche Abbau wurde sowohl durch Erwärmen des 1,3-Bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-jodmethylats mit konz. Kalilauge als auch durch trockene Destillation der diquartären Base durchgeführt. In beiden Fällen wurde, mit ca. 20-proz. Ausbeute, ein Gas aufgefangen, welches durch Elementaranalyse und Überführung in das Tetrabrom-Additionsprodukt einwandfrei als *Butadien* erkannt wurde. Dieser Befund ist kaum anders zu deuten, als daß primär Cyclobutadien entsteht, sich dann aber durch Herausnahme von zwei Wasserstoffatomen aus dem Reaktionsmilieu in das stabile Butadien umwandelt:



Als Wasserstoffspender kommt jede in der Reaktionsmischung vorhandene organische Verbindung in Betracht, im vorliegenden Falle wahrscheinlich die noch nicht umgesetzte quartäre Base. In der Reaktionsmischung wird auch viel harziges Material gefunden.

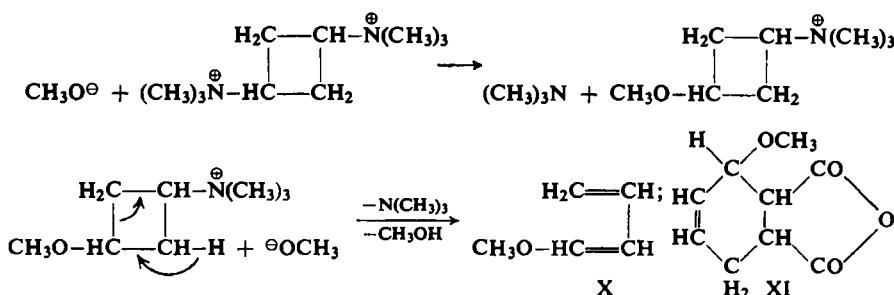
Im Zusammenhang mit dem Auftreten von Butadien an Stelle von Cyclobutadien in der oben beschriebenen Eliminierungsreaktion, sei an eine wenig beachtete Reaktion von WILLSTÄTTER und VON SCHMAEDEL<sup>1)</sup> erinnert, welche von den Autoren selbst anders gedeutet worden ist, nämlich an die Entstehung von „Butadien neben hochmolekularen roten Körpern von Farbstoffcharakter“ beim Erwärmen von 1,2-Dibrom-cyclobutan mit Chinolin bis zum Siedepunkt. Das Butadien soll „durch Eliminierung der beiden Bromatome und Öffnung des Ringes entstanden“ sein. Offenbar nehmen die Autoren eine Eliminierung des Broms in Elementarform an, wobei an Stelle des zu erwartenden Cyclobutens das isomere Butadien sich bildete, was damals nicht sonderbar schien, da eine gleichartige Isomerisation auch in einem anderen Fall beobachtet worden war (s. weiter unten). Die Reaktionsbedingungen sprechen aber entschieden gegen eine Bromeliminierung und für eine Bromwasserstoffabspaltung, welche zu Cyclobutadien hätte führen müssen. Die beobachteten, nicht näher charakterisierten, gefärbten, hochmolekularen Substanzen stammen gewiß aus einer Dehydrierungsreaktion des Chinolins, wobei der abgegebene Wasserstoff zur Umwandlung des Cyclobutadiens in Butadien verbraucht wird. WILLSTÄTTER und VON SCHMAEDEL (deren Versuch wir nachgearbeitet haben und bestätigen können)

<sup>14)</sup> M. AVRAM, C. D. NENITZESCU und M. MAXIM, Chem. Ber. 90, 1424 [1957].

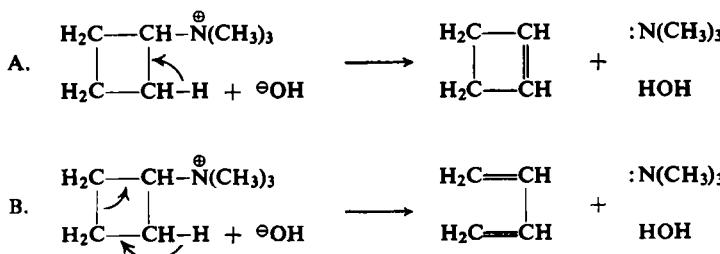
sind somit die ersten gewesen, welche eine Reaktion durchgeführt haben, in welcher Cyclobutadien als Zwischenprodukt auftritt.

Wird der Hofmannsche Abbau der quartären Hexamethylbase des 1,3-Diaminocyclobutans in Methanol-Lösung, also in Gegenwart von Methoxyl-Anionen,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (Methanol und Silberoxyd), durchgeführt, so erhält man nur wenig Butadien; statt dessen tritt aber in geringer Menge ein flüssiges Reaktionsprodukt auf, welches als 1-Methoxy-butadien (X) erkannt wurde.

X entsteht dabei wahrscheinlich in zwei Stufen: nucleophiler Austausch einer Dimethylamino-Gruppe gegen ein Methoxyl-Ion und nachfolgende Hofmann-Eliminierung mit Ringöffnung<sup>15)</sup>:



Ein ähnlicher anomaler Hofmannscher Abbau mit Ringöffnung (B) ist neben der normalen Reaktion (A) von WILLSTÄTTER und von SCHMAEDEL<sup>1)</sup> beim Trimethyl-cyclobutylammoniumhydroxyd selbst beobachtet worden:



Wegen dieser Nebenreaktion (welche mit der Entstehung des Butadiens aus Cyclobutadien nicht zu verwechseln ist), ist dem nach WILLSTÄTTER und von SCHMAEDEL<sup>1)</sup> dargestellten Cyclobuten immer Butadien beigemischt.

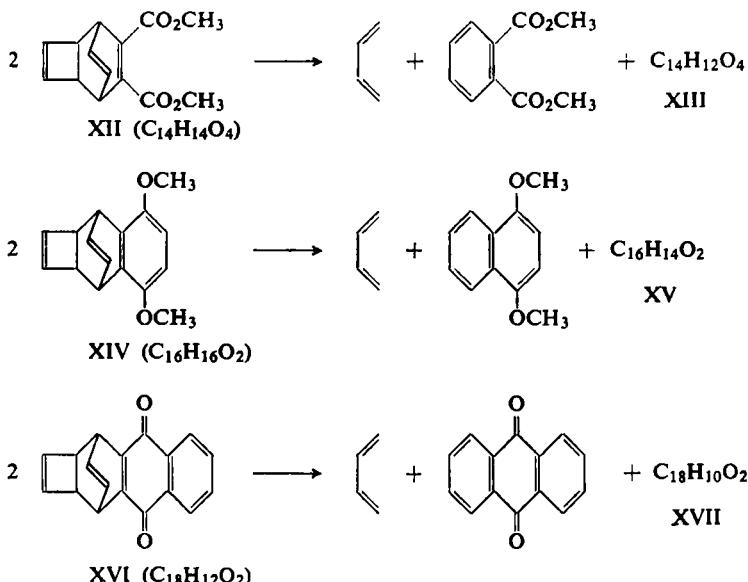
#### DIE THERMISCHE SPALTUNG DER CYCLOOCTATETRAEN-ADDUKTE

Zur Prüfung der bisherigen Befunde wurde nun die von REPPE und Mitarbeitern gefundene thermische Spaltung der aus Cyclooctatetraen und Acetylen-dicarbonsäure-estern bzw. Chinonen gewonnenen Addukte der allgemeinen Formel IV<sup>10)</sup> untersucht. Es sei vorausgeschickt, daß bei allen vier von uns durchgeführten Spal-

<sup>15)</sup> Vgl. G. WITTIG und H. SOMMER, Liebigs Ann. Chem. 594, 7 [1955].

tungen, neben dem durch das ALDER-RICKERTSche<sup>16)</sup> Schema geforderten, bereits von REPPE und Mitarbeitern beobachteten aromatischen Zersetzungprodukt der allgemeinen Formel V, auch Butadien in einer Ausbeute von etwa 15–17 % d.Th. gefunden wurde. Unsere Vermutung fand sich also bestätigt: der leichte Übergang in Butadien scheint eine allgemeine Reaktion des Cyclobutadiens zu sein.

Neben Butadien und der aromatischen Verbindung V wurde bei jeder Spaltungsreaktion auch ein Produkt erhalten, welches zwei Wasserstoffatome weniger als das Ausgangsaddukt enthält. Die thermische Spaltung der drei untersuchten Reppe-Addukte läßt sich somit durch folgende Formeln wiedergeben:



Der Verlauf dieser Spaltungsreaktionen legt nun die Vermutung nahe, daß die Entstehung der drei wasserstoffärmeren Produkte XIII, XV und XVII in enger Beziehung zur Bildung des Butadiens stehen muß, wobei der bei der Entstehung dieser Produkte abgegebene Wasserstoff wahrscheinlich zur Umwandlung des Cyclobutadiens in Butadien verbraucht wird. Diese Annahme wird durch eine grobe Materialbilanz bestätigt, da die molaren Ausbeuten an XIII, XV und XVII den Ausbeuten an Butadien ungefähr entsprechen. Besteht nun ein solcher kausaler Zusammenhang zwischen der Entstehung des Butadiens und den Verbindungen XIII, XV und XVII, so ist leicht einzusehen, daß im Optimalfall nur die Hälfte des jeweilig eingesetzten Addkts in Butadien übergehen kann, so daß die oben angegebene Ausbeute an Butadien in der Tat das Doppelte beträgt.

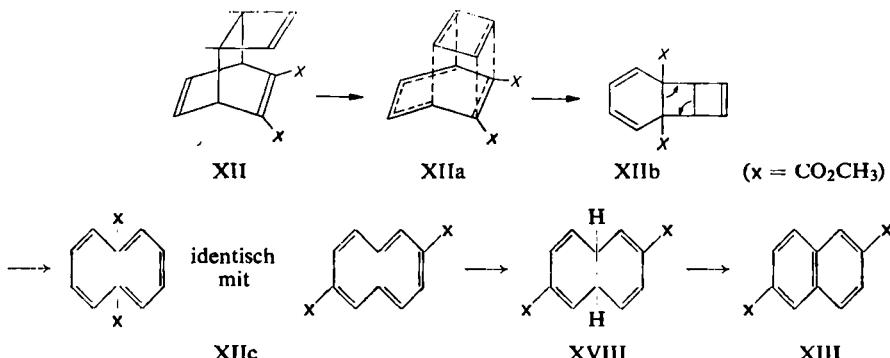
Bei der thermischen Spaltung des Addkts XII entsteht neben den oben formulierten drei Produkten auch noch eine kristallisierte Verbindung  $C_{14}H_{14}O_4$  (XVIII) vom

<sup>16)</sup> K. ALDER und H. F. RICKERT, Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 [1936]; Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1354 [1937].

Schmp. 120°. Diese ist also isomer mit dem Ausgangsaddukt XII. Die Verbindung XVIII verliert beim Erwärmen mit Pd-Kohle auf 290° leicht zwei Wasserstoffatome und geht in XIII über. Somit ist wahrscheinlich XVIII ein Zwischenprodukt beim Übergang von XII in XIII.

Die Bruttoformeln der Spaltprodukte XIII, XV und XVII sprechen für ihre aromatische Natur. In der Tat konnte der Dimethylester XIII durch Verseifen und trockene Destillation mit Bariumhydroxyd und Kupferpulver in Naphthalin übergeführt werden. Sein Schmelzpunkt stimmte mit demjenigen des Naphthalin-dicarbonsäure-(2,6)-dimethylesters<sup>17)</sup> überein; die Identität wurde durch die Synthese<sup>18)</sup> bestätigt.

Es finden also bei der thermischen Zersetzung des Adduktes XII gleichzeitig eine Aromatisierung unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff und eine recht merkwürdige Umlagerung des Moleküls statt, wobei die beiden ursprünglich benachbarten Carbomethoxy-Gruppen auf eine recht entfernte Stellung verschoben werden. Der einzige möglich erscheinende Mechanismus für diese analogielose Transposition ist ein Zusammenschweißen der drei Ringe zu einem zehngliedrigen Ring, welcher dann eine intracyclische Dien-Synthese erleidet:



Formel XIIa versinnbildlicht den Übergangszustand („transition state“) der thermischen Spaltung des Adduktes. Die treibende Kraft der Reaktion ist die Tendenz des sechsgliedrigen Ringes sich zu aromatisieren, wie bei jeder Spaltung nach Alder-Rickert. Der Übergangszustand XIIa kann auf zweierlei Weise weiter reagieren. Es trennen sich gleichzeitig sämtliche Bindungen zwischen den zwei Ringen; dann erfolgt eine Reppe-Spaltung unter Bildung von Cyclobutadien und einer aromatischen Verbindung V; oder es entstehen, synchron mit der Lösung der zwei mittleren Bindungen des Sechsringes zum Vierring, zwei neue Bindungen zwischen den beiden Ringen. In diesem Falle geht das Cyclobutadien im Entstehungszustande eine intracyclische Vierringdimerisation ein, welche vollkommen der von CRIEGEE und LOUIS<sup>11)</sup> beim Tetramethyl-cyclobutadien beobachteten intermolekularen Dimerisation entspricht. Der Winkel der beiden Ringebenen wird während der Umlagerung von XIIa zu XIIb nur wenig verändert. Die Ringerweiterung XIIb → XIIc ist durch die

<sup>17)</sup> E. F. BRADBROOK und R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. [London] 1936, 1739.

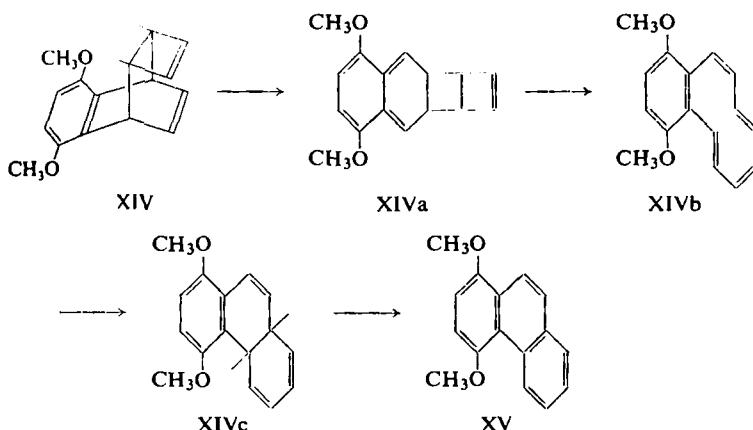
<sup>18)</sup> Nach R. D. HAWORTH, B. M. LETZKY und C. R. MAVIN, J. chem. Soc. [London] 1932, 1784.

Spannung der viergliedrigen Ringe verursacht. Die intracyclische Dien-Synthese findet schließlich ihr Gegenstück bei anderen Ringen<sup>19)</sup>.

Trifft dieses Bild der thermischen Umlagerung der Reppe-Addukte zu, so käme der oben erwähnten Verbindung mit dem Schmp. 120° die Formel XVIII zu. Diese Auffassung wird durch die leichte Überführbarkeit von XVIII in XIII bei der katalytischen Dehydrierung bestätigt und wird jetzt durch eine genaue Untersuchung der Struktur dieser Verbindung geprüft.

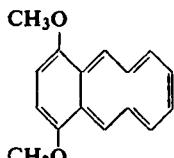
Eine im Zusammenhang mit dem obigen Schema noch zu besprechende Frage ist diejenige der sterischen Konfiguration des Adduktes XII. Die in der Formel XII dem viergliedrigen Ring zuerteilte Orientierung mit der Doppelbindung in der Richtung der Carbomethoxy-Gruppen ist eine willkürliche. Die andere mögliche isomere Form ist ebenfalls sterisch unbehindert und vermutlich von annähernd gleicher Stabilität. Ein Entscheid ist auch in anderen Fällen ähnlicher Art noch nicht getroffen worden<sup>19)</sup>. In unserer Wahl der Konfiguration im Sinne der Formel XII richteten wir uns lediglich nach den erhaltenen Reaktionsprodukten (dies war auch das einzige Kriterium bei der Aufstellung der Formel XIV). Ein Umklappen des Vierringes von der einen möglichen Stellung in die andere ist wegen der hohen Reaktionstemperatur nicht von der Hand zu weisen. Dies käme darauf hinaus, die Addukte dieser Art als Gemische von zwei Formen mit entgegengesetzter Konfiguration des viergliedrigen Ringes zu betrachten. Sollte auch die zweite Form eine ähnliche Umwandlung erleiden wie die oben angenommene, so müßte sich auch der Ester entweder der Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) oder -(2.3) bilden. Diese Ester sind aber nicht gefunden worden. Eine andre Möglichkeit wäre die, daß die der oben angenommenen entgegengesetzte Form des Adduktes XII bei dem thermischen Zerfall ausschließlich in den beobachteten Phthaläureester und in Cyclobutadien zerfällt. Eine Entscheidung ist in diesem Zeitpunkt noch nicht zu treffen, aber wohl durch weitere Versuche zu erzielen.

Wenn das vorgeschlagene Schema des Zerfalls der Cyclooctatetraen-Addukte allgemein gültig ist, so muß dem aus dem Addukt XIV entstandenen XV die Struktur des 1,4-Dimethoxy-phenanthrens zukommen:

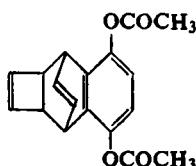


<sup>19)</sup> K. ALDER und G. JACOBS, Chem. Ber. 86, 1528 [1953].

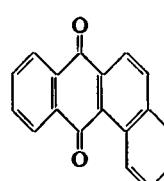
Rein formelmäßig könnte man für XV auch die Struktur des 1,4-Dimethoxy-anthracs in Betracht ziehen. Dies ist aber weniger wahrscheinlich, weil in diesem Falle an Stelle von XIV b das energetisch weniger begünstigte orthochinoide Zwischenprodukt XIX auftreten würde.



XIX



XX



XVII

Aus diesem Grunde wurde zuerst das noch unbekannte 1,4-Dimethoxy-phenanthren dargestellt und tatsächlich mit XV identisch befunden. Zur Synthese wurde 1,4-Diacetoxy-phenanthren<sup>20)</sup> verseift und methyliert. Das 1,4-Diacetoxy-phenanthren wurde schließlich auch direkt erhalten durch thermische Spaltung des nach REPPE und Mitarbeitern<sup>10)</sup> aus *p*-Benzochinon und Cyclooctatetraen dargestellten und nachträglich acetylierten Adduktes XX. Diese Spaltung verläuft also erwartungsgemäß analog derjenigen des Adduktes XIV.

Die thermische Spaltung des Adduktes des Cyclooctatetraens mit  $\alpha$ -Naphthoquinon<sup>10)</sup> ergibt, dem obigen Schema entsprechend, das 1,2-Benzanthrachinon (XVII). Nebenher entsteht aber auch eine andere, wahrscheinlich isomere Substanz.

Durch die oben mitgeteilten Beobachtungen erscheint der Schluß berechtigt, daß der Entzug von Wasserstoffatomen aus Nachbarmolekülen eine normale Reaktion des Cyclobutadiens ist, ja daß dies sogar der gewöhnliche Weg ist — wenigstens bei höherer Temperatur —, welcher vom unbeständigen Cyclobutadienmolekül eingeschlagen wird in seinem Bestreben, sich in eine stabile Verbindung umzuwandeln. Diese für Olefine ungewöhnliche, für kurzlebige freie Radikale dagegen normale Reaktion (Wasserstoffsentnahme aus dem Lösungsmittel) stimmt möglicherweise mit der von der Theorie geforderten radikalartigen Struktur des Cyclobutadiens überein. Die Tatsache, daß das Cyclobutadien auswählend mit den reaktionsfähigeren Wasserstoffatomen der dihydro-aromatischen Derivate XIV c und XVIII reagiert, zeugt für eine gewisse endliche Lebensdauer dieser Verbindung. Dies spricht für eine teilweise Stabilisierung des Cyclobutadiensystems durch Mesomerie wie bei Allyl-, bei Benzyl- und bei einigen tertiären Radikalen<sup>21)</sup>. Eine andere mögliche Reaktion des Cyclobutadiens, die Dimerisierung unter Bildung eines Vierrings<sup>11)</sup>, kommt bei der thermischen Spaltung der Cyclooctatetraen-Addukte als intracyclische Stabilisierungsreaktion zum Vorschein. Es ist vorauszusehen, daß die Dimerisierungsreaktion an Gewicht gewinnen wird, wenn Reaktionen gefunden werden, in welchen Cyclobutadien unter mildereren Bedingungen als die hier beschriebenen gebildet wird.

<sup>20)</sup> L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2460 [1929].

<sup>21)</sup> Siehe z. B. C. C. PRICE, Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon double Bonds; Interscience Publishers, New York 1946, S. 59—61.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Elementaranalysen ausgeführt von Fr. ELVIRA SLIM und Fr. VIOLETA SĂNDULESCU)

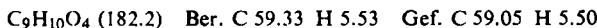
### Hofmannscher Abbau des 1,3-Bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-jodmethylats

1. Man schüttelte eine Lösung von 1.8g (4.2mMol) 1,3-Bis-dimethylamino-cyclobutan-bis-jodmethylat<sup>14)</sup> in 20ccm Methanol während 1 Stde. mit der aus 5g Silbernitrat und 10-proz. Natronlauge gewonnenen Menge Silberoxyd, saugte ab, wusch den Niederschlag mit Methanol und dampfte das Filtrat unter verminderter Druck bei 20–35° in dem weiter zu verwendenden Zersetzungskolben ein. Die Gasentwicklung begann bei 120° und dauerte bis zu einer Badtemperatur von 200° an. Über 50-proz. Kalilauge wurden ca. 20ccm Gas aufgefangen, das samt der im Zersetzungskolben enthaltenen Luft mit einem Kohlendioxyd-Strom in eine Gasbürette übergetrieben wurde. Zur Elementaranalyse wurde das Gas mit Sauerstoff verdünnt und langsam in einen Verbrennungsapparat eingeleitet. Es wurde das Verhältnis C:H = 1:1.5 gefunden.

2. 4.26g (10mMol) quartäres Jodid wurden während 1½ Std. mit einer Lösung von 5g Kaliumhydroxyd in 5ccm Wasser erwärmt. Das entwickelte Gas wurde durch Bromlösung in Methylchlorid geleitet. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels und des überschüss. Broms wurde eine geringe Menge 1,2,3,4-Tetrabrom-butän in Nadeln vom Schmp. 117° (aus Äthanol) erhalten. Diese zeigten keine Schmp.-Depression mit einem authent. Präparat.

3. Man schüttelte die Lösung von 4.26g (10mMol) quartärem Jodid in 10ccm absol. Methanol während 1 Stde. mit dem aus 16g Silbernitrat gewonnenen und mit Methanol gewaschenen Silberoxyd, dampfte die filtrierte Lösung unter verminderter Druck auf 5ccm ein und destillierte diese über freier Flamme. Das entwickelte Gas wurde wie in den beiden ersten Versuchen mit demselben Ergebnis behandelt.

In der gekühlten Vorlage des Apparates sammelten sich ca. 2ccm Methanol, welche beim Verdünnen mit Wasser ein Öl ausschieden. Dieses wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit, worauf etwa 50mg eines gelblichen Öles zurückblieben. Beim Vermischen mit 50mg Maleinsäure-anhydrid erwärmt sich die homogene Flüssigkeit spontan sehr stark und schied nach etwa 1.5 Std. die Kristalle des Adduktes XI aus. Am nächsten Tage wurden diese auf Ton gepreßt und aus Dioxan-Äther umkristallisiert; Schmp. 97°; Ausb. 30mg.



Nach W. FLAIG<sup>22)</sup> schmilzt das aus 1-Methoxy-butadien-(1,3) und Maleinsäure-anhydrid dargestellte Addukt bei 105° (aus Äthylacetat). Beim Nacharbeiten erhielten wir das Addukt von Flaig, konnten aber den Schmp. nicht über 98° bringen. Das so erhaltene Produkt ergibt mit XI keine Schmp.-Depression.

### Thermische Spaltung des Cyclooctatetraen-acetylendicarbonsäure-dimethylester-Adduktes XII

Darstellung des Adduktes XII: Statt im Bombenrohr<sup>10)</sup> wurde die Dien-Synthese durch 8stdg. Erwärmen von 28g (0.20 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 23g (0.22 Mol) Cyclooctatetraen in einem offenen Gefäß bei 150–155° Badtemperatur durchgeführt. (Bei nur wenig höherer Temperatur, sowohl bei der Darstellung als auch bei der Destillation, trat die Zersetzung schon merklich in Erscheinung.) Flüssig, Sdp.<sub>1</sub> 140–150°; Ausb. 25g (ca. 50% d.Th.).

Spaltung des Adduktes XII: 24g (0.1 Mol) XII wurden über freier Flamme rasch zum Sieden (etwa auf 300° InnenTemperatur) erwärmt und 15 Min. dabei belassen. Beinahe explo-

<sup>22)</sup> Liebigs Ann. Chem. 568, 23 [1950].

sionsartig entwickelten sich 350–420 ccm Gas (deshalb mußte ein weites Gas-Ableitungsrohr angebracht werden). Das Gas wurde in derselben Weise, wie weiter unten beim Addukt XIV angegeben, als *Butadien* identifiziert (Ausb. 15–17% d. Th.). Erwärmte man in einem Ölbad bei nur etwa 230°, so war die entwickelte Gasmenge viel geringer.

Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, wobei die schönen schwerlöslichen Kristalle der *Verbindung XIII* zurückblieben; Ausb. roh 4–6 g (17–25% d. Th.). Der beim Eindampfen des äther. Filtrats gewonnene Rückstand wurde destilliert, wobei hauptsächlich *Methyl-phthalat*, Sdp.<sub>6</sub> 140–160° (Ausb. 6–6.5 g; 30–32% d. Th.), sowie eine Fraktion vom Sdp.<sub>6</sub> 200–210° erhalten wurde. Aus dieser Fraktion kristallisiert das *Produkt XVIII* aus; Ausb. 6.5 g (27% d. Th.); Rückstand 4 g.

*Spaltungsprodukt XIII:* Nach Umkristallisieren aus Methanol wurden farblose Kristalle vom Schmp. 187° erhalten; leicht löslich in Benzol und Dioxan, schwer in Methanol, Äthanol und Äther.

$C_{14}H_{12}O_4$  (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 68.82 H 4.90  
Mol.-Gew. (nach RAST) 256; (ebullioskop.) 240

Das Produkt XIII ergab bei der Hydrolyse mit alkohol. Kalilauge eine schwer lösliche Säure, die oberhalb von 300° schmolz.

$C_{12}H_8O_4$  (216.1) Ber. C 66.64 H 3.73 Gef. C 66.98 H 4.03

Beim Erwärmen dieser Säure mit  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  und Kupferpulver sublimierte Naphthalin (Pikrat, Schmp. 147°).

Nach Angaben der Literatur<sup>18)</sup> wurde *Naphthalin-dicarbonsäure-(2.6)* dargestellt und deren Silbersalz mit Methyljodid in den *Dimethylester* (Schmp. 187°) übergeführt; der Misch-Schmp. mit XIII war ohne Depression.

Das *Spaltungsprodukt XVIII* bildete aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 120°.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.2) Ber. C 68.24 H 5.73 Gef. C 68.25, 68.03 H 5.55, 5.30

Bis auf 300° erwärmt, blieb die Verbindung XVIII unverändert. Mit Palladium-Kohle (30-proz.) auf 300° erwärmt, ging XVIII in XIII (Schmp. und Misch-Schmp. 187°) über.

Das aus der Fraktion Sdp.<sub>6</sub> 140–160° gewonnene Methyl-phthalat wurde durch Umwandlung in Phthalsäure (Schmp. 202°) und in Phthalsäure-anhydrid (Schmp. und Misch-Schmp. 130°) identifiziert.

#### *Thermische Spaltung des Dimethyläthers (XIV) und des Diacetyl derivats des Cyclooctatetraen-p-benzochinon-Adduktes (XX)*

Der nach REPPE und Mitarbeitern<sup>10)</sup> dargestellte *Dimethyläther der benzoiden Form des Cyclooctatetraen-p-benzochinon-Adduktes (XIV)* (Schmp. 105°) wurde über freier Flamme rasch zum Sieden erwärmt. Das in einer Gasbürette aufgefangene Gas entsprach einer Ausbeute von ca. 25% d. Th. Eine unbestimmte Menge Gas wurde mit Sauerstoff vermischt und in eine gewöhnliche Verbrennungsapparatur übergeführt.

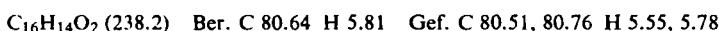
$C_4H_6$ -Verhältnis C:H Ber. 1:1.5 Gef. 1:1.48

Das Gas wurde durch eine Lösung von *Brom* in Methylenchlorid geleitet; Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 117°.

$C_4H_6Br_4$  (373.7) Ber. C 12.83 H 1.61 Br 85.53 Gef. C 12.82 H 1.61 Br 85.24

Der Misch-Schmp. mit authent., aus Butadien und Bromlösung dargestelltem *1.2.3.4-Tetrabrom-but an* war ohne Depression. Aus dem Tetrabromid wurde Butadien mittels Zinks und Äthanols in Freiheit gesetzt und wiederum, mit demselben Ergebnis wie oben, analysiert.

Aus der Schmelze wurde nach dem Erkalten *1,4-Dimethoxy-naphthalin*, Schmp. 85°, neben einer in Äther schwer löslichen Substanz vom Schmp. 124.5–125° isoliert; Ausb. 50–54% d.Th. Diese Substanz (*XIV*) bildet schöne, in Benzol leicht lösliche, in Methanol, Äthanol und Ligroin schwer lösliche Kristalle.



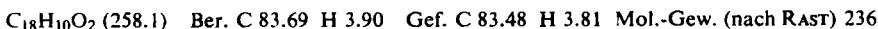
Mol.-Gew. (nach RAST) 240

Ausgehend von 1,4-Diacetoxy-phenanthren, dargestellt nach L. F. FIESER<sup>20)</sup>, wurde durch alkalische Verseifung und nachträgliche Methylierung das *1,4-Dimethoxy-phenanthren* dargestellt (wegen der großen Oxydierbarkeit des 1,4-Dihydroxy-phenanthrens war die Ausbeute gering); Schmp. und Misch-Schmp. mit XV: 124°.

Das nach REPPE und Mitarbeitern<sup>10)</sup> dargestellte *Diacetyl derivat des Cyclooctatetraen-p-benzochinon-Addukts (XX)* (Schmp. 136–137°) wurde, wie oben für die analogen Verbindungen beschrieben, thermisch gespalten. Die Schmelze wurde durch Auflösen in Methanol in eine leicht- und eine schwerer lösliche Fraktion aufgeteilt. Aus ersterer wurde *1,4-Diacetoxy-naphthalin*, Schmp. 123–126°, isoliert. Bei der Aufarbeitung der schwerlöslichen Fraktion wurde *1,4-Diacetoxy-phenanthren*, Schmp. 137°, identisch mit dem Fieserschen Produkt<sup>20)</sup> erhalten.

#### *Thermische Spaltung des Cyclooctatetraen-a-naphthochinon-Adduktes*

Das nach REPPE und Mitarbeitern<sup>10)</sup> dargestellte Addukt des Cyclooctatetraens mit α-Naphthochinon (Schmp. 190–192°) wurde, wie oben für die analogen Verbindungen angegeben, thermisch gespalten. In dem entweichenden Gas wurde *Butadien* nachgewiesen. Aus der erstarrten Schmelze wurde *Anthrachinon* und eine gelbe Substanz (*XVII*) vom Schmp. 150° (aus Methanol) isoliert.



Trotz des einheitlichen Verhaltens ist diese Substanz ein Gemisch von wahrscheinlich zwei Isomeren. Der hohe Gehalt an Benzanthrachinon ergibt sich aus folgenden Feststellungen: Die Mischung von XVII mit authent. Benzanthrachinon<sup>23)</sup> (Schmp. 168°) schmilzt bei etwa 155°. Bei der Behandlung von XVII mit Zinkstaub und Ammoniak-Lösung wird offenbar nur das Benzanthrachinon reduziert; das Pikrat des erhaltenen Reduktionsproduktes schmilzt, mit authent. Benzanthracen-pikrat (Schmp. 138°) vermischt, bei 136°.

<sup>23)</sup> C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. 340, 254 [1905].