

COSTIN D. NENITZESCU, MARGARETE AVRAM und DOINA DINU

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, III*)

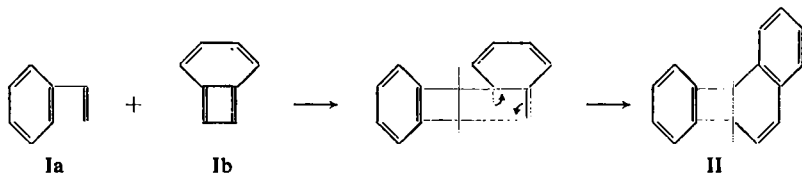
ÜBER BENZOCYCLOBUTADIEN

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Bukarest

(Eingegangen am 13. August 1957)

Das bei der Behandlung des 1.2-Dibrom-benzocyclobutens mit Lithiumamalgam in äther. Lösung entstehende unbeständige Benzocyclobutadien wurde in Form eines Adduktes mit Cyclopentadien gefaßt. Für diese Verbindung wird die Struktur des 1.4-Endomethylen-1.4.11.12-tetrahydro-diphenyls (III) wahrscheinlich gemacht.

Bei der Behandlung des 1.2-Dibrom-benzocyclobutens mit Zinkstaub, in alkohol. Lösung, erhielten M. P. CAVA und D. R. NAPIER¹⁾ an Stelle des erwarteten Benzocyclobutadiens (Ia) ein Dimeres davon, welches als ein Dihydro-benzodiphenyl (II) erkannt wurde. Es ist wohl anzunehmen, daß durch Abspaltung von Brom aus dem 1.2-Dibrom-benzocyclobuten zuerst das unbeständige Benzocyclobutadien entsteht, das sich durch Dimerisation stabilisiert. Das Benzocyclobutadien kann als ein mesomeres System aufgefaßt werden, dessen beide Grenzstrukturen, Ia und Ib, zum Gesamtzustand ungleichmäßig beitragen (Ia mehr als Ib). Die Entstehung der Verbindung II wird am einfachsten als eine Dimerisation unter Vierringbildung, nach Art der bei Ketenen, Allenen und Fluorolefinen²⁾ beobachteten Reaktion gedeutet:



Diese Auffassung setzt das intermediäre Auftreten des Benzocyclobutadiens als eine wohldefinierte, wenn auch nur kurzlebige Verbindung voraus. Es war also nahelegend, zu versuchen, das Benzocyclobutadien in Form von Addukten mit reaktionsfähigen ungesättigten Verbindungen zu erfassen.

Zum Abfangen des Benzocyclobutadiens wurde zuerst das Cyclopentadien verwendet, weil dieses sich auch bei den Diels-Alderschen-Synthesen als sehr reaktionsfähig erwiesen hat. Zur Brom-Abspaltung aus 1.2-Dibrom-benzocyclobuten (dessen Darstellungsmethode verbessert wurde) diente Lithiumamalgam³⁾, was ein Arbeiten in absol. ätherischer Lösung, bei Zimmertemperatur ermöglichte. Es sei nebenbei

*) II. Mitteil.: M. AVRAM, C.D. NENITZESCU und E. MARICA, Chem. Ber. **90**, 1857 [1957]

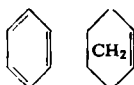
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 500 [1956]; **79**, 1701 [1957].

²⁾ Literaturzusammenstellung bei E. VOGEL, Fortschr. chem. Forsch. Bd. 3, S. 449 [1955].

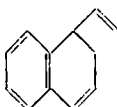
³⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. **89**, 1334 [1956]; R. CRIGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957].

bemerkt, daß sich das Lithiumamalgam auch für die Darstellung des Dimeren von CAVA und NAPIER hervorragend eignet.

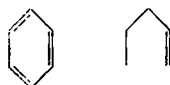
Bei der Behandlung des 1.2-Dibrom-benzocyclobutens mit Lithiumamalgam in äther. Lösung in Gegenwart von Cyclopentadien erhält man mit etwa 50-proz. Ausbeute einen einheitlichen, flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{12}$, für welchen eine der Formeln III–V in Betracht kommt.



III

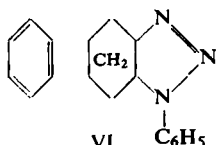


IV

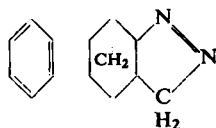


V

Die katalytische Hydrierung zwecks Feststellung der Zahl der Doppelbindungen kam nach Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff zum Stillstand. Dadurch ließ sich Formel IV ausscheiden. Die Verbindung $C_{13}H_{12}$ bildet leicht kristallisierende Addukte mit Phenylazid und mit Diazomethan, was auf die Gegenwart einer reaktionsfähigen, gespannten Doppelbindung hindeutet⁴⁾. Aus diesem Grunde erscheint für den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{12}$ die Formel des 1.4-Endomethylen-1.4.11.12-tetrahydro-diphenylens, III, sehr wahrscheinlich; den Addukten mit Phenylazid und mit Diazomethan kommen dann die Strukturen VI und VII zu.



VI



VII

Bei der thermischen Spaltung des Adduktes VII wurden geringe Mengen Pyrazol neben einem polymerisierten Rückstand erhalten.

Führt man die Dehalogenierung des 1.2-Dibrom-benzocyclobutens unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben, jedoch in Gegenwart von Furan durch, so entsteht offenbar ein ähnliches Addukt wie mit Cyclopentadien. Diese Verbindung konnte aber nicht rein isoliert werden, weil sie sich mit großer Geschwindigkeit zu einem amorphen, unlöslichen und unschmelzbaren Produkt polymerisiert. Dieselbe Dehalogenierung in Gegenwart von Butadien führt bei -10° nicht zu einem Addukt, sondern nur zu dem Dimeren II.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Dibrom-benzocyclobuten: Die Darstellung des 1.2-Dibrom-benzocyclobutens durch Behandlung von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol mit Natriumjodid in alkohol. Lösung wurde zum ersten Mal von H. FINKELSTEIN ohne experimentelle Angaben erwähnt⁵⁾.

Die Lösung von 80 g (0.19 Mol) $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol⁶⁾ in 600 ccm absol. Aceton wird mit 105 g NaJ (15-proz. Überschuß) in 700 ccm Aceton 52 Stdn. auf dem Wasserbade

⁴⁾ K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 [1931]; **501**, 38 [1933].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1528 [1910]. Die hier angekündigte ausführliche Veröffentlichung erfolgte offenbar nicht; s. dazu l.c.¹⁾

⁶⁾ J. THIELE und O. GÜNTHER, Liebigs Ann. Chem. **347**, 107 [1906].

gekocht. Gutes Trocknen des Acetons, durch längeres Aufbewahren und Destillation über KOH, ist für das Gelingen der Reaktion unerlässlich. Nach Abfiltrieren des entstandenen NaBr wird die Lösung auf 750 ccm eingeeengt, mit einer konz. Natriumthiosulfatlösung bis zur vollständigen Reduktion des Jods versetzt und mit 1 l Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene, schwere, hellbraune Öl wird abgetrennt und mit einer weiteren geringeren Menge desselben Produkts, welches durch Ausziehen der wäßr. Schicht mit Äther und Eindampfen des Auszugs gewonnen wird, vereinigt. Nach 1 stdg. Aufbewahren bei 0° ist das Öl erstarrt; Ausb. 40 g (81 % d. Th.). Umkristallisieren aus 400 ccm Äthanol oder 250 ccm Petroläther liefert farblose Kristalle vom Schmp. 52–53°; Ausb. etwa 50 % d. Th.

1.2-Benzo-11.12-dihydro-diphenylen (II): 3 g (0.0115 Mol) *1.2-Dibrom-benzocyclobuten* werden in einer Glasstöpselflasche in 50 ccm absol. Äther gelöst und mit 100 g 0.5-proz. Lithiumamalgam versetzt. Während der ersten halben Stde. erwärmt sich die Mischung beim Schütteln, so daß mit Wasser gekühlt werden muß; das Schütteln wird dann bei Zimmertemperatur auf der Maschine 10–12 Stdn. fortgesetzt. Die äther. Schicht wird vom Quecksilber abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Die erhaltenen Kristalle (0.95 g = 80 % d. Th.) werden aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 74°.

1.4-Endomethylen-1.4.11.12-tetrahydro-diphenylen (III): 15 g (0.0574 Mol) *1.2-Dibrom-benzocyclobuten* werden in 250 ccm absol. Äther gelöst und mit 500 g 0.5-proz. Lithiumamalgam und 19 g (0.288 Mol) *Cyclopentadien* versetzt. Die Verarbeitung geschieht wie oben für die Darstellung von II angegeben. Beim Eindampfen des Äthers hinterbleibt eine farblose Flüssigkeit; Sdp.₂ 82–84°; Ausb. 5.0 g (52 % d. Th.); n_D^{25} 1.57317; d_4^{25} 1.0539; *MR* Ber.⁷⁾ für Formel III 52.2, für IV 53.4, für V 52.4; Gef. 52.6.

C₁₃H₁₂ (168.1) Ber. C 92.81 H 7.19 Gef. C 92.16 H 7.08

Bei der *Hydrierung* von 0.794 g (0.00476 Mol) III in 20 ccm absol. Äthanol in Gegenwart von Palladiumschwarz werden 138 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 114 ccm).

Addukt mit Phenylazid (VI): Aus einem Gemisch von 1 g (0.0059 Mol) III und 0.7 g (0.0059 Mol) frisch destilliertem *Phenylazid* erhält man nach 24 Stdn. 1.65 g (97 % d. Th.) farblose Kristalle; Schmp. 132° (aus Äthanol).

C₁₀H₁₇N₃ (287.3) Ber. C 79.41 H 5.96 N 14.62 Gef. C 79.32 H 6.11 N 14.63

Der Misch-Schmp. von VI mit dem Addukt des Dicyclopentadiens mit Phenylazid⁴⁾ (Schmp. 130°) zeigt eine Depression von 27°.

Addukt mit Diazomethan (VII): 5 g (0.029 Mol) III werden mit einer auf 0° gekühlten Lösung von 6.25 g (0.15 Mol) *Diazomethan* in 150 ccm Äther vermischt. Nach 17 stdg. Aufbewahren in der Kälte und Abtreiben des Äthers hinterbleibt ein bald vollständig kristallisierendes Öl. Kristalle Schmp. 70° (aus Ligroin); Ausb. 4.9 g (78.5 % d. Th.).

C₁₄H₁₄N₂ (210.3) Ber. C 79.96 H 6.71 N 13.33 Gef. C 79.95 H 6.71 N 13.27

Thermische Spaltung von VII: 1.5 g VII werden in einem Destillierkolben, im schwachen CO₂-Strom, bis zum Sieden erwärmt. Bald setzt eine exotherme Zersetzung ein, welche an dem Sieden der Flüssigkeit ohne äußere Erwärmung erkennbar ist. Aus dem Seitentubus werden, in geringer Menge, Kristalle vom Schmp. 66° gewonnen (Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial 58°; Schmp. des Pyrazols 69–70°). *Pikrat*: Schmp. 159° (Pikrat des Pyrazols: 159°).

C₃H₄N₂·C₆H₃O₇N₃ (297.2) Ber. N 23.56 Gef. N 23.02

⁷⁾ Nach A. I. VOGEL und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 514.

Der im Destillierkolben zurückgebliebene Rückstand stellt, nach dem Waschen mit Äther, ein bis 250° nicht schmelzendes, in Äther und Methanol unlösliches, in Dioxan und Chloroform lösliches, amorphes Pulver dar.

Benzocyclobutadien und Furan: 5 g (0.019 Mol) 1.2-Dibrom-benzocyclobuten werden, in 10 ccm (1.4 Mol) Furan gelöst, mit 165 g 0.5-proz. Lithiumamalgam versetzt. Die Aufarbeitung geschieht wie oben bei der Darstellung von II. Das beim Abdampfen des Äthers hinterbleibende feste Produkt ist in Methylenchlorid nur teilweise löslich. Beim Abdampfen des CH_2Cl_2 -Auszuges hinterbleibt ein festes, bei 155–160° unscharf schmelzendes Produkt, welches sich, bei Wiederholung der Umkristallisierungsversuche, in ein unlösliches Produkt umwandelt. Beim Kochen dieses polymeren Produktes mit methanolischer HCl-Lösung tritt keine sichtbare Veränderung ein.

HANS HERLOFF INHOFFEN, GERHARD QUINKERT, HANS-JÜRGEN HESS und
HORST HIRSCHFELD

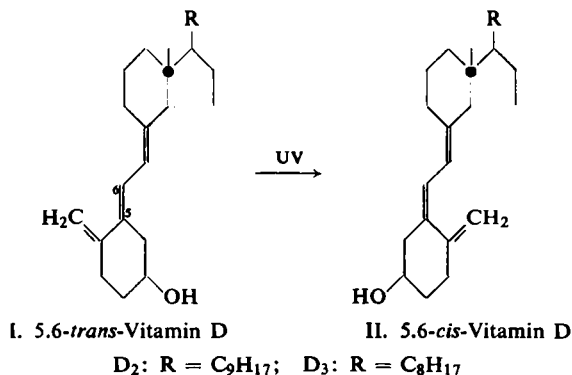
Studien in der Vitamin D-Reihe, XXIV¹⁾

PHOTO-ISOMERISIERUNG DER *trans*-VITAMINE D_2 UND D_3 ZU DEN VITAMINEN D_2 UND D_3

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 14. August 1957)

Die 5.6-*trans*-Vitamine D_2 und D_3 wurden mit durch Glas gefiltertem Quecksilberdampflicht in die 5.6-*cis*-Vitamine D_2 und D_3 umgewandelt.

Wie wir bereits kurz mitteilen konnten²⁾, war es uns gelungen, beim 5.6-*trans*-Vitamin D_2 (I) die angestrebte *trans-cis*-Isomerisierung $\text{I} \rightarrow \text{II}$ dadurch zu erreichen, daß wir den genannten Stoff einer speziellen UV-Bestrahlung unterwarfen.



¹⁾ XXIII. Mitteil.: H. H. INHOFFEN, G. QUINKERT und S. SCHÜTZ, Chem. Ber. **90**, 1283 [1957].

²⁾ H. H. INHOFFEN, G. QUINKERT und H.-J. HESS, Naturwissenschaften **44**, 11 [1957].