

RUDOLF CRIEGEE, JOHANNES DEKKER, WOLFHARD ENGEL,
PETER LUDWIG und KLAUS NOLL

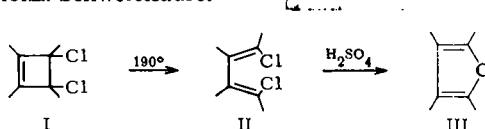
Einige weitere Umsetzungen des 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobutens *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 10. April 1963)

Das Dichlorid I gibt bei der Thermolyse ein 1.4-Dichlor-tetramethylbutadien, das mit konz. Schwefelsäure Tetramethylfuran liefert. Beim Erhitzen mit Chinolin wird I unter Bildung des Chlordiens VI und des Triens IV dehydrohalogeniert. Aus dem Chlordien lässt sich durch Hydrogenolyse das äußerst reaktionsfähige Dien VIII gewinnen. Durch Chlorierung ergibt I ein Penta-chlor-cyclobutan.

Das von I. W. SMIRNOW-SAMKOW¹⁾ entdeckte und von A. MOSCHEL²⁾ leicht zugänglich gemachte 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten (I) ist eine vielseitig reaktive Verbindung, die nicht nur als Ausgangsverbindung für Dimere³⁾ und den Nickelchlorid-Komplex⁴⁾ des Tetramethylcyclobutadiens gedient hat. In Fortsetzung einer früheren Arbeit⁵⁾ soll im folgenden über einige weitere Umsetzungen berichtet werden.

Als Cyclobutenderivat lässt sich I leicht thermisch spalten, wobei ein einheitliches Dichlor-tetramethylbutadien (II) unbekannter Konfiguration entsteht. Dieses zeigt kein Maximum im UV-Gebiet oberhalb von $210 \text{ m}\mu$ und gibt kein Addukt mit Maleinsäureanhydrid; beides wohl deswegen, weil wegen der zahlreichen Substituenten keines der drei möglichen Stereoisomeren eine koplanare Lage bezüglich der beiden Doppelbindungen einnehmen kann. Daß trotzdem die angenommene Konstitution richtig ist, folgt aus dem IR-Spektrum (Fehlen der Bande für die disubstituierte Cyclobuten-Doppelbindung bei 1690 und der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Banden bei 850—900 und $3100/\text{cm}$) und aus der glatten Bildung von Tetramethylfuran (III) bei der Reaktion mit konz. Schwefelsäure.



Das erhaltene Tetramethylfuran ist nach Siedepunkt, Brechungsindex, IR-Spektrum und Schmp. 96° des Maleinsäureanhydrid-Addukts identisch mit einem authentischen Produkt⁶⁾.

*) X. Mitteil. über Cyclobutene; IX. Mitteil.: G. MAIER, Chem. Ber. **96**, 2238 [1963].

¹⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR (N. S.) **83**, 869 [1952]; C. **1954**, 1939.

²⁾ R. CRIEGEE und A. MOSCHEL, Chem. Ber. **92**, 2181 [1959].

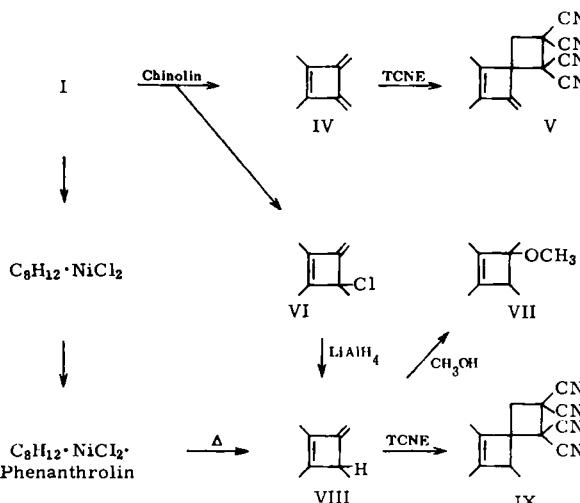
³⁾ a) R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957]; b) R. CRIEGEE und Mitarbb., ebenda **93**, 1553 [1960].

⁴⁾ R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 [1959].

⁵⁾ R. CRIEGEE und K. NOLL, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959].

⁶⁾ M. FÉTISON und P. BARANGER, Bull. Soc. chim. France **1957**, 1311; daselbst ältere Literatur.

Beim Erwärmen mit Chinolin verliert das Dichlorid I Chlorwasserstoff und liefert ein Gemisch fast gleicher Teile des Chlordiens VI und des Triens IV.



VI gibt mit Chlorwasserstoff I zurück und liefert bei der katalytischen Hydrierung 1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutan, überwiegend in der *all-cis*-Form⁵⁾; beides beweist das unveränderte C-Gerüst. Im UV-Spektrum findet sich erwartungsgemäß ein Maximum bei 225 m μ ($\log \epsilon$ 4.17). Im IR-Gebiet sind die für beide Doppelbindungen zu erwartenden Banden bei 1690, 1630 und 855/cm vorhanden.

Das Trien IV gibt mit Chlorwasserstoff ebenfalls I, bei der Hydrierung ebenfalls Tetramethyl-cyclobutan. Das UV-Maximum liegt bei 247 m μ ($\log \epsilon$ 3.98), die charakteristischen IR-Banden finden sich bei 1700, 1645, 1625, 1610, 1587 und 850/cm. Wie die entsprechende Diphenylverbindung⁷⁾ reagiert IV mit Tetracyanäthylen unter 1,2—1,2-Addition zum Addukt V. Bei 0° ist das Trien tagelang haltbar; bei Raumtemperatur tritt allmählich Polymerisation ein.

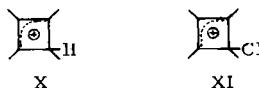
Die Hydrogenolyse des Chlordiens VI mit Lithiummalanat führt zu Methylen-tetramethyl-cyclobuten (VIII). Diese mit dem noch unbekannten Tetramethyl-cyclobutadien isomere Verbindung war schon früher auf einem ganz anderen Wege erhalten worden. Versetzt man nämlich Tetramethyl-cyclobutadien-nickelchlorid⁴⁾ mit Phenanthrolin und zersetzt die dabei gebildete Komplexverbindung thermisch, so erhält man (neben dimeren Kohlenwasserstoffen) in 17-proz. Reinausbeute das Dien VIII. Seine Konstitution ergibt sich aus dem IR-Spektrum (Banden bei 1690 und 850/cm), dem UV-Spektrum (λ_{\max} 232 m μ , $\log \epsilon$ 4.10), der Hydrierung zu *all-cis*-Tetramethyl-cyclobutan und der Reaktion mit Tetracyanäthylen zu einem 1,2—1,2-Addukt (IX).

Das Dien VIII neigt zwar nur wenig zur spontanen Polymerisation, besitzt aber eine große Tendenz zur Addition nucleophiler Agentien. So wird bei Gegenwart von

⁷⁾ A. T. BLOMQUIST und Y. C. MEINWALD, J. Amer. chem. Soc. 79, 5316, 5317 [1957]; das unsubstituierte 1,2-Dimethylen-cyclobuten wurde kürzlich von A. T. BLOMQUIST und P. M. MAITLIS (Proc. chem. Soc. [London] 1961, 332) beschrieben. Es zeigt λ_{\max} 248 m μ ($\log \epsilon$ 4.3).

Spuren Säure Methanol unter Bildung des Äthers VII addiert. Die Halbwertszeit dieser Reaktion in Methanol bei Gegenwart von $n/1000$ H_2SO_4 beträgt bei 20° nur etwa 30 Min. Vergleichbare aliphatische Diene, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, reagieren unter gleichen Bedingungen um Größenordnungen langsamer. Das Tetramethyl-cyclobutenylum-Ion (X) muß also eine ungewöhnliche Stabilität besitzen. Diese beruht offenbar nicht nur auf der Tatsache, daß beide Grenzformen *tertiäre* Carboniumionen darstellen und überdies miteinander identisch sind; denn beides ist auch bei der aliphatischen Vergleichssubstanz der Fall. Vielmehr muß der zwangsläufige ebene Bau des Ions ein entscheidender Faktor sein.

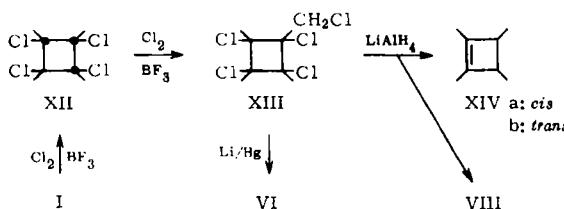
Die Stabilität (und damit die große Bildungstendenz) von Tetramethyl-cyclobutenylum-Ionen kommt übrigens auch in der auffallend leicht eintretenden Hydrolyse von I^{3a)} zum Ausdruck, die über das Ion XI⁸⁾ als erste Stufe verlaufen muß. Eine eingehende Untersuchung über die Reaktionsweise derartiger Ionen ist im Gang.



Das Dichlorid I besitzt eine Doppelbindung, die infolge der induktiven Wirkung der Chloratome etwas an Elektronen verarmt ist und daher nur langsam Halogen anlagert. Bei Gegenwart von Borfluorid läßt sich aber Chlor addieren, wobei die Tetrachlorverbindung XII vom Schmp. 132° entsteht. Nach dem NMR-Spektrum scheint die *cis,cis,trans*-Form vorzuliegen.

Läßt man unter gleichen Bedingungen überschüssiges Chlor einwirken, so erhält man eine Verbindung vom Schmp. 162° , die auf Grund der Analyse ein Pentachlortetramethyl-cyclobutan sein sollte⁹⁾. Die Konstitution XIII folgt aus dem Ergebnis der Hydrogenolyse mit Lithiummalanat in Dioxan, die ein gaschromatographisch trennbares Gemisch dreier Kohlenwasserstoffe liefert. Zwei derselben erwiesen sich als *cis*- und *trans*-Tetramethyl-cyclobuten (XIVa und b), der dritte war identisch mit dem oben beschriebenen Dien VIII. Behandelt man XIII mit unterschüssigem Lithiumamalgam in Äther, so gewinnt man neben einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ das Chlordien VI.

Über den Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ und seine Umsetzungen berichtet die folgende Abhandlung.



8) Vgl. T. J. KATZ, J. R. HALL und W. C. NEIKAM, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3199 [1962].

9) Vielleicht ist unsere Verbindung identisch mit einer von R. RIEMSCHEIDER und U. BECKER (Mh. Chem. **90**, 524 [1959]) erhaltenen, aber als *Tetra*-chlorverbindung beschriebenen Substanz gleichen Schmelzpunktes.

Wir danken Herrn Prof. HORN (Farbwerke Hoechst) sowie Herrn Prof. FRANKE (Chemische Werke Hüls) für ihre Hilfe bei der Beschaffung von Ausgangsmaterial.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-hexadien-(2,4) (1,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-butadien-(1,3)) (II): 94.3 g *Dichlorid I* wurden im Bombenrohr 4 Stdn. auf 190–195° erwärmt. Man ließ erst auf Raumtemperatur, dann vorsichtig auf –70° abkühlen. Beim Öffnen des Rohres entwichen erhebliche Mengen Chlorwasserstoff. Das bläulich-schwarze Reaktionsprodukt wurde in 250 ccm Aceton aufgenommen, mit 200 ccm Wasser und dann mit 1 n NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein versetzt. Man schüttelte zweimal mit je 50 ccm Methylenchlorid aus, trocknete die untere Schicht und befreite sie vom Lösungsmittel. Destillation über eine 45 cm hohe V4A-Metallfüllkörperkolonne ergab 58 g (61%) *II* vom Sdp.₁₉ 74°.

C₈H₁₂Cl₂ (179.1) Ber. C 53.65 H 6.76 Cl 39.59 Gef. C 53.88 H 6.97 Cl 39.4

II ist eine farblose Flüssigkeit vom Schmp. 3.5°, d₄²⁰ 1.0067 und n_D²⁰ 1.4881; sie ist selbst im Tiefkühlschrank bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß nur begrenzt haltbar. Tetranitromethan erzeugt eine tiefgelbbraune Farbe. Mit Maleinsäureanhydrid erfolgt selbst bei 140° keine Reaktion.

Tetramethyl-furan (III): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Magnetrührer ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß 15 g *II* zu 50 ccm auf 0° gekühlter konz. Schwefelsäure langsam zutropfen. Man ließ 2 Stdn. bei 0°, dann je 1/2 Stde. bei 40° und bei 70°. Die wieder auf 0° abgekühlte Mischung wurde auf Eis gegossen, mit starker Natronlauge neutralisiert und fünfmal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete Ätherlösung ergab bei der Destillation 8.0 g (77%) *III* vom Sdp.₁₈ 50°, n_D²⁰ 1.4578.

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 O 12.88 Gef. C 77.11 H 9.87 O 13.0

1-Chlor-1,3,4-trimethyl-2-methylen-cyclobuten-(3) (VI) und 3,4-Dimethyl-1,2-dimethylen-cyclobuten-(3) (IV): 144 g (0.81 Mol) *Dichlorid I* wurden mit 179 g (1.43 Mol) *Chinolin* unter Röhren und Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Reaktion begann bei 110° Innentemperatur; bei 120–130° bildeten sich in wenigen Min. zwei Schichten, von denen die untere (*Chinolin-hydrochlorid*) beim Erkalten erstarrte. Die obere, leicht bewegliche Schicht wurde dekantiert und unter verminderter Druck feinfraktioniert. Man erhielt 26.3 g (31%) *IV* vom Sdp.₃₅ 40–43° und 34.9 g (30%) *VI* vom Sdp.₃₅ 61–62°¹⁰⁾. Aus der erstarrten unteren Schicht ließen sich durch Lösen in Wasser und Ausschütteln mit Pentan noch 2.0 g *IV* gewinnen.

VI. C₈H₁₁Cl (142.6) Ber. C 67.36 H 7.77 Cl 24.87 Gef. C 67.2 H 7.8 Cl 25.1

n_D²⁰ 1.4850.

IV. C₈H₁₀ (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.4 H 9.8

n_D²⁰ 1.5062.

Sowohl *VI* wie *IV* geben beim Einleiten von HCl in ihre auf –10 bis –20° gekühlte Methylenchloridlösung das *Dichlorid I* in ca. 90-proz. Ausb. zurück. Man kann dabei aus dem Trien *IV* durch partielle HCl-Addition das Chlordien *VI* mit ca. 70-proz. Ausb. abfangen.

Bei der Hydrierung von *VI* und von *IV* in Dioxan bei Gegenwart von 5-proz. Palladium auf Kohle nahmen beide Substanzen etwas weniger als 3 Mol Wasserstoff auf. Die gaschromatographische Untersuchung ergab in den Reaktionsprodukten das Vorliegen von *all-cis*-Tetramethyl-cyclobutan neben wenig des *cis,cis,trans*-Isomeren⁵⁾.

¹⁰⁾ Bei einem anderen Versuch mit gleichen Gewichtsmengen *I* und *Chinolin* entstanden 40% *IV* und 27% *VI*.

Addukt V des Triens IV mit Tetracyanäthylen: 315 mg IV und 255 mg *Tetracyanäthylen* in 8 ccm Tetrahydrofuran ergaben eine anfangs dunkelrote Lösung. Nach 16 Std. wurde die nunmehr blaßrosafarbene Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde i. Vak. sublimiert und aus Methylchlorid/Pentan kristallisiert. Ausb. 50%. Schmp. 154–155°.

$C_{14}H_{10}N_4$ (234.2) Ber. C 71.77 H 4.31 N 23.92 Gef. C 71.6 H 4.6 N 24.0

UV-Spektrum: λ_{max} 225 m μ . ($\log \epsilon$ 4.05).

2.3.4-Trimethyl-1-methylen-cyclobuten-(2) (VIII)

1. *Aus dem Monochlorid VI durch Hydrogenolyse:* Eine Lösung von 7.9 g VI in 10 ccm absol. Äther ließ man zu einer Suspension von 4.4 g $LiAlH_4$ in 500 ccm absol. Äther tropfen und kochte 2 Std. unter Rückfluß. Das überschüss. Lithiumalanat wurde vorsichtig mit 40 ccm Wasser zersetzt, die Ätherlösung sodann vom Aluminiumhydroxyd abfiltriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers (Kolonne!) wurden 4.0 g VIII (66%) vom Sdp.₇₂ 43–44°, n_D^{20} 1.4567, gewonnen.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.87 H 10.92

Die Substanz ist bei 0° verschlossen längere Zeit haltbar; bei Raumtemperatur erfolgt langsam Autoxydation und Polymerisation.

2. *Aus $C_8H_{12} \cdot NiCl_2$:* Versetzt man eine Lösung des *Nickelchlorid-Komplexes*⁴⁾ in Methylenchlorid unter Stickstoff mit einer äquiv. Menge *o-Phenanthrolin* in dem gleichen Lösungsmittel, so entsteht sehr schnell eine Fällung von schönen rotbraunen Prismen, die die Komponenten im Verhältnis 1:1, daneben aber anscheinend noch 2 Moll. Kristallwasser enthalten.

$C_8H_{12}NiCl_2 \cdot C_{12}H_8N_2 \cdot 2H_2O$ (454.0) Ber. C 53.0 H 5.3 Cl 15.7 N 6.2
Gef. C 53.2 H 5.2 Cl 16.0 N 5.9

44.9 g dieses Komplexes wurden in einem mit Destillationsbrücke und mehreren Kühlfallen versehenen 100-ccm-Kolben i. Hochvak. zunächst getrocknet und dann durch Temperatursteigerung auf 180° zersetzt. Erhalten wurden 0.4 g (3.5%) *Octamethyl-anti-tricyclo[4.2.0.0.2.5]octadien*^{3b)}, 2.5 g (21.6%) des sogenannten „Flüssigen Isomeren“ $C_{16}H_{24}$ ¹¹⁾ und in der Tiefkühlvorlage 3.3 g einer Flüssigkeit, die zum größten Teil unter 50 Torr zwischen 37 und 39° überging und nach Analyse, IR-Spektrum und Brechungsindex mit dem nach 1. dargestellten VIII identisch war.

Hydrierung von VIII: 141 mg VIII in 3 ccm Dioxan nahmen bei Gegenwart von Pd/Kohle genau die berechnete Menge Wasserstoff auf. Das Reaktionsprodukt erwies sich gaschromatographisch als *all-cis-Tetramethyl-cyclobutan*⁵⁾.

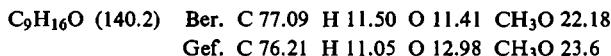
Addukt IX von VIII mit Tetracyanäthylen: Die Reaktion äquiv. Mengen der Komponenten in Tetrahydrofuran war, kenntlich am Verschwinden der tiefroten Anfangsfarbe, bei Raumtemperatur nach 1 Stde. beendet. Farblose Blättchen (aus Methylchlorid/Pentan) vom Schmp. 145° (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_4$ (236.3) Ber. C 71.16 H 5.12 N 23.72 Gef. C 70.90 H 5.40 N 23.62

1-Methoxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(2) (VII): 3.7 g VIII in 4.1 ccm *Methanol* wurden mit 1 ccm 1-proz. methanol. Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur stieg auf 50° und die Mischung färbte sich braun. Nach dem Neutralisieren mit verd. methanol. Natronlauge wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₇₀ 75–76°, n_D^{20} 1.4348. Ausb. 3.5 g. Gaschromatographisch erwies sich VII als Gemisch zweier sehr ähnlicher Substanzen im Verhältnis 1:4, vermutlich der beiden möglichen stereoisomeren

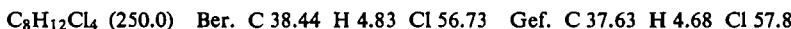
¹¹⁾ R. CRIEGEE, W.-D. WIRTH, W. ENGEL und H. A. BRUNE, Chem. Ber. 96, 2230 [1963].

Formen. Eine Trennung gelang nicht. Die Substanz ist stark autoxydabel und lieferte daher keine guten Analyserdaten.



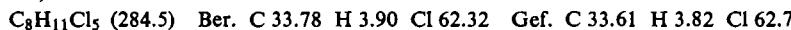
Die Kinetik der Reaktion wurde UV-spektroskopisch durch Verfolgen der Abnahme der Extinktion bei $232 \text{ m}\mu$ gemessen.

1,2,3,4-Tetrachlor-tetramethyl-cyclobutan (XII): In eine Lösung von 17.9 g *Dichlorid I*, 3.2 g *Borfluorid-ätherat* und 0.18 g Wasser in 60 ccm Methylenchlorid leitete man bei 0° in 5 Stdn. 7.09 g *Chlor* ein. Nach dem Waschen mit währ. Natriumacetatlösung wurde das Lösungsmittel unter vermind. Druck entfernt. Das farblose Öl schied 9.4 g Kristalle ab; Schmp. (mehrfach aus Methanol, dann Sublimation bei 15 Torr und 50°) 132° . Die Mutterlauge, in der sich vermutlich Stereoisomere befinden, wurde nicht aufgearbeitet.



Das relativ einfache IR-Spektrum zeigt u. a. eine starke Bande bei $920/\text{cm}$ sowie 3 Banden im Gebiet der CH_3-C -Deformationsschwingungen bei 1385, 1420 und $1450/\text{cm}$.

1,2,3,4-Tetrachlor-2,3,4-trimethyl-1-chlormethyl-cyclobutan (XIII): In ähnlicher Weise wurden 20.0 g *Dichlorid I* in 70 ccm Methylenchlorid bei Anwesenheit von *Borfluorid-ätherat* und Wasser im Laufe von 8 Stdn. mit 32 g (100% Überschuß) *Chlor* behandelt. Nach der Aufarbeitung (s. o.) hinterblieben 30.9 g (97%) eines farblosen, etwas klebrigen Produkts von campherähnlichem Geruch. Schmp. (aus Methanol, dann Sublimation bei 0.05 Torr und $90-100^\circ$) 162° .



Im IR-Spektrum liegen die stärksten Banden bei 863, 975, 1047, 1285, 1380 und $1450/\text{cm}$.

Dieselbe Pentachlorverbindung mit dem gleichen IR-Spektrum kann auch aus dem Tetrachlorid XII durch weitere Chlorierung bei Gegenwart von Borfluorid gewonnen werden.

Hydrogenolyse des Pentachlorids XIII: 18 g *XIII* in 200 g absol. Dioxan wurden mit 6.0 g frischem *Lithiummalanat* erwärmt. Bei 90° setzte eine lebhafte Reaktion ein. Nach halbstdg. Kochen unter Rückfluß wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt. Nach dem Filtrieren wurde mehr Wasser zugegeben und das sich abscheidende Öl in Pentan aufgenommen. Die Aufarbeitung lieferte neben halogenhaltigen Produkten 1.0 g eines Kohlenwasserstoffgemisches, das nach dem Ergebnis der Gaschromatographie aus *trans*- und *cis-Tetramethyl-cyclobuten* (*XIVb* und *a*) und *Methylen-trimethylcyclobuten* (*VIII*) im Verhältnis 6.4 : 3.6 : 1 bestand.

I-Chlor-1,3,4-trimethyl-2-methylen-cyclobuten-(3) (VI) aus dem Pentachlorid XIII: 13.5 g *XIII* in 400 ccm absol. Äther wurden 6 Stdn. mit 200 g 0.75-proz. *Lithiumamalgam* geschüttelt. Nach dem Filtrieren und Beseitigen des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Die ersten Fraktionen gaben bei erneuter Destillation 1.2 g *VI* vom Sdp.₂₅ 53° , n_D^{20} 1.4862. Das IR-Spektrum stimmte mit dem des aus dem Dichlorid I gewonnenen Produktes überein. In den höheren Fraktionen fand sich der in der folgenden Mitteilung beschriebene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$.