

146. Über eine Synthese des angulären Di(cyclobuteno)benzols

von Edgardo Giovannini und Herbert Vuilleumier

Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-1700 Freiburg

(27. IV. 77)

On a Synthesis of the angular Di(cyclobuteno)benzol

Summary

In the course of our studies aimed at better understanding the *Mills-Nixon* effect, we have also prepared the angular di(cyclobuteno)benzene (**1**), the synthesis of which has been recently described by another group [3]. Our completely different and essentially simpler synthetic approach will be pointed out. A special pyrolysis apparatus is designed.

In unserem Laboratorium sind seit mehreren Jahren Untersuchungen zur Erweiterung der Kenntnisse des *Mills-Nixon*-Effektes¹⁾ im Gange. Unter anderem wurde zu diesem Zweck auch das anguläre Di(cyclobuteno)benzol (**1**) hergestellt. Da kürzlich über eine Synthese dieser Verbindung von anderer Seite berichtet wurde [3], teilen wir hier vorwiegend unseren wesentlich einfacheren, total verschiedenen Syntheseweg mit.

Cava et al. [4] haben 1959 eine Synthese des Benzocyclobutens (**3**) durch Pyrolyse von 1,3-Dihydro-benzo[c]thiophen-2,2-dioxid (**2**) beschrieben (s. *Schema 1*) die später auch zur Herstellung des linearen Di(cyclobuteno)benzols (**4**) [5] und des Naphto[b]cyclobutens [6] verwendet wurde. Unsere Synthese befolgt prinzipiell denselben Weg (s. *Schema 2*)²⁾.

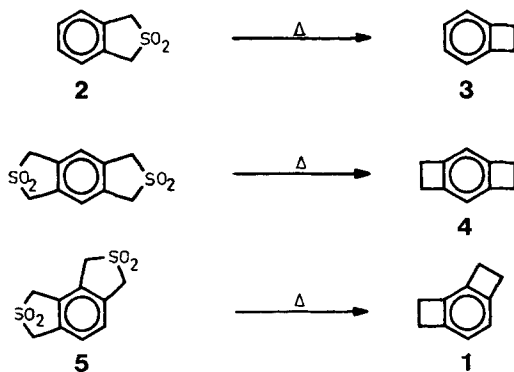
1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Prehnitol, **6**) wurde in Tetrachlorkohlenstoff mit elementarem Brom in 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol (**7**) (Ausbeute 65%) und dieses mit Natriumsulfid in Äthanol in 1,3,6,8-Tetrahydro-dithiopheno[1,2-*c*; 3,4-*c'*]benzol (**8**) (Ausbeute 20%) übergeführt. Oxydation von **8** mit 40proz. Peressigsäure in Eisessig ergab das 1,3,6,8-Tetrahydro-dithiopheno[1,2-*c*; 3,4-*c'*]benzol-2,2,7,7-tetroxid (**5**) (Ausbeute 60%); aus letzterem wurde durch Pyrolyse **1** hergestellt (Ausbeute 5%).

Wenn die Pyrolyse von **5** in der herkömmlichen, von *Oliver et al.* [8] beschriebenen Apparatur durchgeführt wurde, bei der das Sulfon in das Pyrolyserohr hineinsublimiert wird, konnten wir sowohl unter den in [8] beschriebenen als auch nach

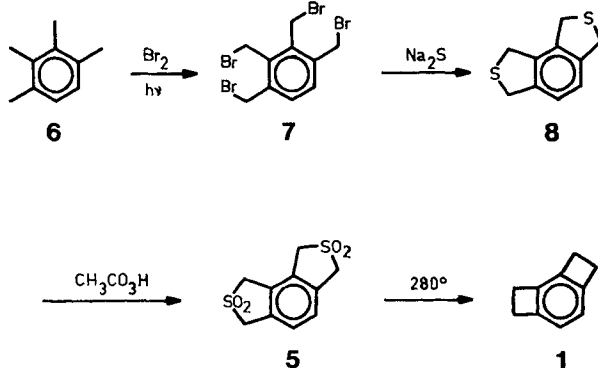
¹⁾ Hierüber sollen demnächst einige Mitteilungen in dieser Zeitschrift erscheinen (s. auch [1] [2]).

²⁾ Durch Pyrolyse ähnlicher Sulfone wurden in unserem Laboratorium noch weitere, verschieden substituierte Benzocyclobutenderivate hergestellt [7]. Darüber soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Schema 1



Schema 2



abgeänderten Reaktionsbedingungen keine Bildung von **1** beobachten. Wir haben deshalb eine neue Pyrolyse-Apparatur entwickelt, bei welcher die wesentliche Abänderung darin besteht, dass die zu pyrolysierende Substanz nicht durch Sublimation in das Pyrolyserohr geführt wird, sondern direkt in das senkrecht gestellte Pyrolyserohr allmählich hineingestreut wird (siehe exper. Teil). Nur unter genauer Einhaltung der beschriebenen Reaktionsbedingungen, läuft die Pyrolyse des Sulfons **5** (s. *Schema 2*) mit einer (nicht optimierten) Ausbeute von 5%.

Experimenteller Teil³⁾

Allgemeine Bemerkungen. Physikalische Daten wurden wie folgt bestimmt: Smp. mit dem Schmelzpunktapparat Büchi SMP 20; ^1H -NMR.-Spektren mit Varian T60 (60 MHz); ^{13}C -NMR.-Spektren mit Varian XL100 A (25,2 MHz), chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan ($\delta=0$); Massenspektren (MS.) mit Du-Pont-21-491 bei 70 eV, Angaben der Pike in m/e (% Fragment).

1,2,3,4-Tetrakis(bromomethyl)benzol (7). Zu einer Lösung von 100 g (0,74 mol) 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (**6**) in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rückfluss und Belichtung mit einer 300-Watt-Sonnenlampe langsam 489 g (6,0 mol) Brom getropft. Nach beendeter Bromzugabe wurde

³⁾ Wir danken Herrn F. Nydegger für seine Mitarbeit.

die Lösung noch 30 Min. unter Rückfluss gekocht, i. RV. auf das halbe Volumen eingeeengt, im Eisbad abkühlen gelassen und das ausgefallene Produkt aus Essigsäureäthylester unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 219 g (65%) **7**, Smp.: 121–122°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 4,55 (s, 4H, 2 Methylengruppen); 4,75 (s, 4H, 2 anderen Methylengruppen); 7,32 (s, 2H, arom. H). – MS.⁴⁾: 453, 451, 449 (2%), 447, 445 ($M^+ - \text{H}$); 452, 450, 448 (2%), 446, 444 ($M^+ - 2\text{H}$); 372, 370, 368 (75%), 366 ($M^+ - \text{H} - \text{Br}$); 192, 190 (34%), 188 ($M^+ - 2\text{Br}$); 211, 209 (100%) ($M^+ - 3\text{Br}$); 130 (95, $M^+ - 4\text{Br}$); 115 (45, $M^+ - 4\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{H}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ (449,83) Ber. C 26,70 H 2,24% Gef. C 26,87 H 2,21%

1,3,6,8-Tetrahydro-dithiopheno[1,2-*c*; 3,4-*c'*]*benzol* (**8**). Eine Suspension aus 100 g (0,22 mol) 1,2,3,4-Tetrakis(brommethyl)benzol (**7**), 37,7 g (0,48 mol) Natriumsulfid (20 Min. bei 600° unter Stickstoff getrocknet), 3,5 l Äthanol und 50 ml Wasser wurden 16 Std. unter Rückfluss gekocht, mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, abkühlen gelassen und das ausgefallene gelbe Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 8,1 g (19%) rohes **8**, Smp.: 115–117°. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 4,17 (br. s, 4H, 2 Methylengruppen); 4,25 (br. s, 4H, zwei anderen Methylengruppen); 7,08 (s, 2H, arom. H). – MS.: 194 (100, M^+).

1,3,6,8-Tetrahydrodithiopheno[1,2-*c*; 3,4-*c'*]*benzol-2,2,7,7-tetroxid* (**5**). Eine Lösung von 15,6 g (82 mmol) Peressigsäure (40proz.) in 17 ml Eisessig wurde innerhalb 40 Min. unter Rühren bei 15–20° zu einer Lösung von 2,0 g (10 mmol) rohem **8** in 26 ml Eisessig getropft. Nach 4 Std. Rühren wurde das dunkle Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt, filtriert, der Rückstand mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen bis mit Kaliumjodid-Stärke-Papier keine Reaktion mehr auftrat, und i.V. getrocknet: 1,6 g (60%) leicht gelbes, rohes **5**. Eine Probe davon wurde bei 0,03 Torr und 220° sublimiert, Smp.: 261–262°. – $^1\text{H-NMR}$. ($\text{DMSO}-d_6$): 4,53 (br. s, 8H, 4 Methylengruppen); 7,37 (br. s, 2H, arom. H). – MS.: 258 (5, M^+); 194 (53, $M^+ - \text{SO}_2$); 130 (100, $M^+ - 2\text{SO}_2$); 115 (25, $M^+ - 2\text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{H}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$ (258,31) Ber. C 46,49 H 3,90% Gef. C 46,40 H 3,95%

1,2,3,4-Di(cyclobuteno)benzol(**1**). – *Pyrolyseapparat*. Ein senkrecht gestelltes Quarzrohr ($\varnothing$ 28 mm, Länge 30 cm), das nach Art einer *Vigreux*-Kolonne verändert und dessen oberster Teil mit Glaswolle locker verstopft worden war, wurde mit einem Heizband (*Electrothermal* HT 551, 400 W) umwickelt. Das untere Ende wurde über einen Kugelschliff mit 2 Kühlfallen (in flüssigem Stickstoff) und diese über ein T-Stück mit der Vakuumpumpe (*Balzers* Duo 5) verbunden. An der noch freien Zuführung des T-Stückes wurde ein Nadelventil angebracht. Das obere Ende des Quarzrohres wurde über ein Quarz-Glas-Schachtelhalbm-Übergangsstück (NS 14,5) mit einem *Anschütz*-Aufsatz⁵⁾ verbunden, an dessen schräg gestellten Schliff ein um 60° gebogenes, am anderen Ende verschlossenes Glasrohr aufgesetzt wurde, in dem sich die zu pyrolysierende Substanz befand; durch Drehen des gebogenen Rohres und Klopfen konnte das pulverförmige Edukt in kleinen Portionen in das heisse Pyrolyserohr befördert werden, wo es von der Glaswolle aufgehalten wird. Der senkrechte Schliff des *Anschütz*-Aufsatzes wurde über ein Nadel- und ein Reduzierventil mit einer Stickstoffstahlflasche verbunden. Die Temperatur des Pyrolyserohres wurde mit Hilfe eines Thermoelementes, das in eine *Vigreux*-Glasspitze eingelassen war, gemessen.

Herstellung von 1. Die oben beschriebene Pyrolyseapparat wurde zuerst auf 0,1 Torr evakuiert, dann mit Stickstoff (Einlass vor dem Pyrolysenrohr) auf 0,5 Torr und durch Luftzutritt (durch Nadelventil unmittelbar vor der Pumpe) auf 10 Torr gebracht. Nachdem das Rohr während ca. 20 Min. auf 275–280° erhitzt worden war, wurde innerhalb ca. 20 Min. 1,5 g des Sulfons **5** in kleinen Portionen in das Pyrolysenrohr gestreut, nach weiteren 10 Min. die Apparat abkühlen gelassen, die Kühlfallen mit Äther und Aceton gut ausgespült, die Auszüge eingedampft, der Rückstand mit Petroläther aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt (80 mg) bestand zu ca. 50% aus **1**⁶⁾. Durch GC.⁷⁾ konnte ein reines Produkt gewonnen

⁴⁾ Die Angabe des Fragmentes, z.B. ($M^+ - \text{H}$), bezieht sich jeweils auf alle vorher genannten Isotopenpeaks bis zum letzten vorhergehenden Semicolon bzw. Doppelpunkt; beim intensivsten Peak ist jeweils die relative Intensität angegeben.

⁵⁾ Glasrohr mit seitlichem um 60° geneigtem Ansatz (3 NS 14,5).

⁶⁾ Gas-chromatographische Analyse; Kolonne: Carbowax 20M auf Chromosorb W. 185°.

⁷⁾ Gleiche Bedingungen wie bei Fussnote 5.

werden (nicht optimierte Ausbeute 5%). Smp.: 34–35°. – Spektroskopische Daten (UV., IR., ^1H -NMR.) stimmen mit denen von [3] überein. – ^{13}C -NMR. (CDCl_3): 29,0 (*t*, $J=138$); 30,0 (*t*, $J=138$); 120,7 (*d*, $J=159,0$); 139,5 (*s*); 144,6 (*s*).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Giovannini & H. Wegmüller, *Helv.* 41, 933 (1958).
- [2] E. Giovannini & H. Wegmüller, *Helv.* 42, 1142 (1959).
- [3] R. P. Thummel, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 628 (1976); R. P. Thummel & W. Nutakul, *J. org. Chemistry* 42, 300 (1977).
- [4] M. P. Cava & A. A. Deana, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4266 (1959).
- [5] M. P. Cava, A. A. Deana & K. Müth, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2524 (1960).
- [6] M. P. Cava & R. L. Shirley, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 654 (1960).
- [7] Ph. Birrer, Dissertation, Universität Freiburg (Schweiz), 1972; H. Vuilleumier, Dissertation, Universität Freiburg (Schweiz) 1976.
- [8] J. A. Oliver & P. A. Ongley, *Chemistry & Ind.*, 1965, 1024.

Erratum

Nach dem Umbruch wurde die Seite 936 auseinandergenommen, um eine bessere Verteilung vorzunehmen, und dabei ist die Reihe 2 mit der Reihe 3 vertauscht worden. Diesem Heft ist ein Selbstklebeblatt beigelegt, welches das ursprüngliche Schema 6 wiedergibt und auf Seite 936 geklebt werden soll.