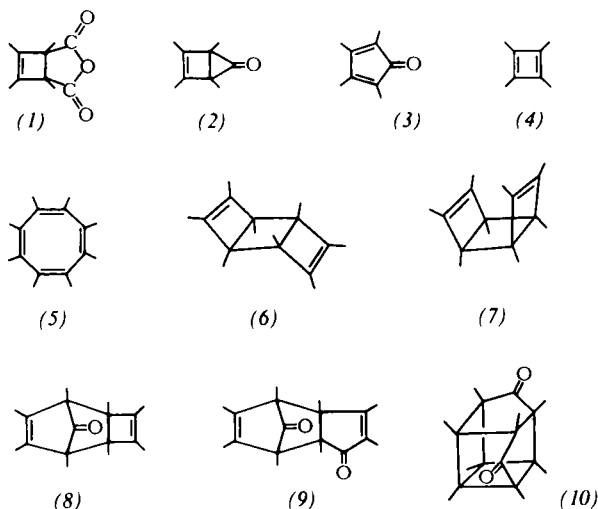


- [1] R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel u. H.-A. Brune, Chem. Ber. 96, 2230 (1963).
 [2] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966).
 [3] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Korber für die Durchführung dieses Versuches.
 [4] R. S. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 90, 215 (1968).
 [5] J. C. Kauer, persönliche Mitteilung.
 [6] L. A. Paquette, Tetrahedron Letters 1968, 2133.

Photolyse von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbon-säure-anhydrid, ein Weg zum Tetramethyl-cyclobutadien?

Von G. Maier und U. Mende^[*]

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese einer Verbindung mit dem Tetraedran-Ringgerüst belichteten wir (Hanovia-450 W-Hg-Hochdruckbrenner, Vycor-Filter, Äther, 20°C, 40 min) das Anhydrid (1). Als Produkte wurden Octamethyl-cyclooctatetraen (5) (Ausbeute 5,3%), die Dimeren (6) (2,5%) und (7) (0,6%) des Tetramethyl-cyclobutadiens



(4), Hexamethylbenzol (0,7%), Peroxid (3%) und Photoisomeres (2%) des Octamethyl-semibullvalens^[1], das Keton (8) (28%), das Dimere (9) des Tetramethyl-cyclopentadienons (3) (14%) und das Käfig-Diketon (10) (8,5%) durch Chromatographie an Kieselgel isoliert.

Die Struktur der neuen Verbindungen Octamethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-dien-9-on (8), Fp = 192°C, Octamethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-3,10-dion (9), Fp = 190°C und Octamethyl-pentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]decan-4,10-dion (10), Fp = 260°C, ist durch die Elementaranalyse, das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht und die spektralen Daten gesichert. (NMR: CCl₄, (8): 4s bei τ = 8,37; 8,63; 8,99; 9,12 (Verh. 1:1:1:1); (9): 2m (J = 1 Hz) bei 8,08; 8,42; 5s bei 8,53; 8,80; 8,87; 8,99; 9,16 (Verh. 1:1:2:1:1:1); (10): 4s bei 9,08; 9,10; 9,15; 9,24; (Verh. 1:1:1:1); IR: CCl₄, (8): 1757; (9): 1765, 1690, 1640; (10): 1745 cm⁻¹.)

Die Verbindungen (6) und (7) entstehen wahrscheinlich nicht durch Dimerisierung intermediär gebildeten Tetramethyl-cyclobutadiens. Das entscheidende Zwischenprodukt scheint vielmehr das Keton (8) zu sein. Isoliertes (8) gab beim Belichten die gleichen Kohlenwasserstoffe wie (1). Auch das Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zueinander war dasselbe. Bei der Abspaltung der CO-Brücke wird offenbar nicht nur Octamethyl-bicyclo[4.2.0]octatrien gebildet, das seinerseits zum Octamethyl-cyclooctatetraen (5) valenzisomerisieren oder in Hexamethylbenzol und Butin gespalten werden kann, sondern zum Teil wird stereoselektiv eine neue Vier-ringbindung geknüpft.

Kontrollversuche zeigten zudem, daß (5) nicht aus (6) oder (7) stammen kann, daß aber das Octamethyl-semibullvalen^[1] und dessen Photoisomeres als Folgeprodukte von aus dem Keton (8) gebildetem Octamethyl-cyclooctatetraen (5) aufzufassen sind. Das Käfig-Diketon (10) ist als Photoprodukt von (9) anzusehen; das Dimere (9) hat demnach die *endo*-Konfiguration.

Die Bildung des Ketons (8) kann schon eher als Hinweis auf das Auftreten von Tetramethyl-cyclobutadien (4) als Zwischenprodukt gewertet werden. Wir vermuten, daß (1) zunächst in (2) übergeht, dieses zu (3) isomerisiert, welches seinerseits teils zu (9) dimerisieren, teils mit aus (2) durch CO-Abspaltung entstandenem (4) zu (8) reagieren kann. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß (2) sich direkt an (3) addiert und das Keton (8) aus diesem Addukt entsteht^[**].

Eingegangen am 11. April 1968 [Z 775b]

[*] Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. U. Mende
 Institut für Organische Chemie der Universität
 75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

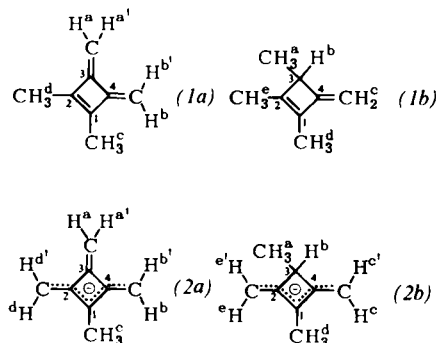
[1] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 80, 531 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968). Eine umfassende Übersicht über die Chemie des Cyclobutadiens geben M. P. Cava und M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

[**] Anmerkung bei der Korrektur (21. Juni 1968): Inzwischen wurde auch die Photolyse von 3,4-Dimethyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbon-säure-anhydrid vorgenommen. Die gefundenen Produkte lassen sich zwanglos deuten, wenn auch hier als wesentlicher Schritt die Addition von 1,2-Dimethyl-cyclobutadien an 3,4-Dimethylcyclopentadienon angenommen wird. H. Prinzbach (persönliche Mitteilung) hat bei der Photolyse von (1) ebenfalls Ketone und Octamethyl-cyclooctatetraen (5) isoliert.

1-Methyl-2,3,4-trimethylen-cyclobutenid-ion

Von D. Seebach und B. Graf^[*]

Über die Erzeugung von Pentadienyllithiumverbindungen in Lösung wurde 1967 erstmals berichtet^[1]. Uns interessierte, ob man das vom Dimethyl-dimethylencyclobuten (1a)^[2] abgeleitete Anion (2a), eine C₈-Verbindung mit sieben planar angeordneten sp²-hybridisierten C-Atomen und insgesamt acht π -Elektronen, herstellen kann. Würde (1a) (freier Valenzindex an den *exo*-Methylen-C-Atomen F = 0,86^[3a]) mit starken Basen ein Proton abgeben, die Base addieren oder anionisch polymerisieren? Welchen Einfluß hat oder erfährt die nicht am Pentadienylsystem beteiligte^[3b] Methylengruppe, etwa durch Grenzstrukturen wie (2a'')? Würde sich aus dem Vergleich der Anionen (2a) und (2b) ein Hinweis auf die oft diskutierte^[4] Überlappung zwischen den p-Orbitalen an C-1 und C-3 (Abstand ca. 2 Å, berechnetes Resonanzintegral $\beta_{1,3} = 0,76$ eV) ergeben (wie in (2a'') angedeutet)? Sind Reaktionen des Anions (2a) mit Elektrophilen zur Darstellung substituierter Triene (3)^[5] von Wert?



Nach bisherigen Befunden^[1a] entstehen Pentadienylanionen mit Butyllithium in THF nur aus 1,4-Pentadienen (4), nicht aber aus 1,3-Pentadienen. Innerhalb weniger Minuten scheiden sich dagegen aus einer Mischung von Butyllithium und

(1a) Kristalle ab (s. Arbeitsvorschrift), aus deren NMR-Spektren in Äthylenglykoldimethyläther (Abb. 1) hervorgeht, daß es sich um die zwei Moleküle THF enthaltende Lithiumverbindung (2a') handelt. Die Integration der THF-Signale und der Signale des Anions ergibt ein Verhältnis von 2,0 : 0,1:1. Die Protonen H^c sind gegenüber denen der Ausgangsverbindung (1a) um 0,26, H^a um etwa 0,55 ppm nach höherem Feld verschoben. Dieser Unterschied ist beträchtlich, wenn man bedenkt, daß die CH₃^c-Gruppe direkt am zentralen

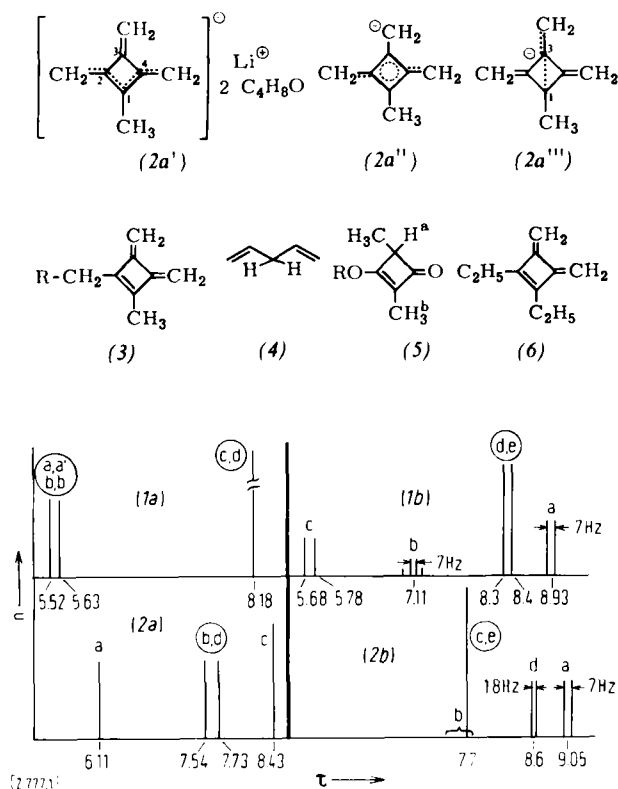


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (schematisch) bei 60 MHz und 38 °C der Verbindungen (1a), (1b), (2a)·Li und (2b)·Li, Lösungsmittel THF, n = Zahl der Protonen (Verschiebungen in τ-Einheiten; Standard THF (bezogen auf TMS)) (**).

C-Atom (hier und an den endständigen C-Atomen ist die Ladungsdichte am größten) des Pentadienylsystems sitzt und daß der räumliche Abstand von H^a und H^c zu dessen endständigen C-Atomen ungefähr gleich ist. Die Protonen H^b und H^d sowie H^{b'} und H^{d'} an den Enden des Anionensystems sind identisch; ihre chemische Verschiebung ändert sich bei 0 °C nicht. Die Untersuchung anderer Pentadienylanionen^[1b] zeigte, daß die Signale von Protonen wie H^b und H^{b'} spätestens bei 35 °C coaleszieren (wahrscheinlich werden dabei Li-Ionen vorübergehend covalent gebunden^[1b,6]). Da (2a) auch bei 38 °C noch zwei scharfe Signale (Halbwertsbreite HB = 2,5 Hz) für diese Protonen zeigt, ist es das rotationsstabilste bisher bekannte Pentadienylanion (**).

Das Dien (1b)^[2a] wird erst oberhalb -30 °C zu (2b) metallisiert. Das NMR-Spektrum beweist die angegebene Struktur: hier sind die vier endständigen Protonen H^c, H^{c'}, H^e und H^{e'} bei 38 °C identisch (bei 0 °C zwei Signale(**)) wie bei allen bisher studierten Pentadienylanionen. Die Signale der Protonen H^d der Methylgruppe an C-1 sind wiederum nur um etwa 0,25 ppm nach höherem Feld verschoben; durch die wohlbekannte^[7] Kopplung (siehe (5)): J_{ab} = 2,5 Hz mit dem einzelnen Proton H^b an C-3 erscheinen sie als scharfes 1,8-Hz-Dublett (HB = 1,5 Hz). Das Signal der wie im Ausgangsprodukt als Dublett erscheinenden Protonen H^a ist nur um 0,12 ppm nach höherem Feld verschoben, obwohl diese Protonen räumlich der negativen Ladung eher näher sind als die Methylenprotonen H^a im Anion (2a). Diesen Unterschied sowie die wesentlich größere Bildungstendenz und die

hohe Rotationsbarriere von (2a) könnte man als Argument für die Beteiligung der oben erwähnten Grenzstrukturen werten.

Das Methyl-äthyl-trien (3), R = CH₃, wird ausschließlich an der Methylgruppe metalliert. Die Umsetzung der entstandenen Lithiumverbindung mit Methyljodid liefert (6) (Kp = 71–74 °C/25 Torr) in 60% Ausbeute. Die Darstellung von (6) und der in der Tabelle angegebenen Produkte (3), deren Struktur IR- und NMR-spektroskopisch gesichert ist, demonstriert die präparative Bedeutung der hier beschriebenen Anionen.

Tabelle 1. Produkte (3) des 1-Methyl-2,3,4-trimethylen-cyclobutenid-ions (2a) mit Elektrophilen.

Elektrophil	(3), R	Ausb. [a] (%)	Kp (°C/Torr)
(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₃ Si	80	90–92/18
CH ₃ J	CH ₃	94 [b], 60 [c]	55–57/25
Äthylenoxid	HOCH ₂ -CH ₂	40	63–64/0,1
Aceton	(CH ₃) ₂ C(OH)	20	50/0,08
CH ₃ S-SCH ₃	CH ₃ S	30	62–64/2

[a] Wegen der enormen Polymerisationstendenz [5] ist die Destillation der Rohprodukte verlustreich.

[b] Laut gaschromatographischer Analyse der Reaktionslösung.

[c] Durch Destillation isoliertes Produkt.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer bei -78 °C gerührten Lösung von 1,60 g Trien (1a) in 25 ml THF wird eine Lösung von n-Butyllithium (2 M in Hexan, 20% Überschuß) gegeben. Nach 5 min beginnt die Kristallabscheidung, nach 5 Std. wird die rote überstehende Lösung durch eine Tauchfritte abgedrückt. Die Kristalle werden bei -40 bis -78 °C aus THF/Pentan umkristallisiert und mit Pentan gewaschen. Anhaftendes Lösungsmittel wird zuerst bei -40 °C, dann bei 25 °C/0,01 Torr entfernt. Alle Operationen wurden unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Ausbeute an feinen, schwach gelben Kristallen von (2a') beträgt etwa 1 g. An der Luft wird die Substanz sofort schwarz oder entzündet sich. Verdünnte Lösungen in Äthern sind leuchtend gelb, konzentrierte rot. Mit Wasser zerfällt (2a') in (1a), LiOH und THF; für Reaktionen von (2a) werden molare Mengen von (1a) und Butyllithium verwendet und die Reaktionszeit verlängert.

Eingegangen am 18. April 1968 [Z 777]

[*] Dr. D. Seebach und B. Graf
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] a) R. B. Bates, D. W. Gosselink u. J. A. Kaczynski, Tetrahedron Letters 1967, 199; b) 205.

[2] a) R. Criegee et al., Chem. Ber. 96, 2362 (1963); b) G. W. Griffin u. L. I. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 85, 2268 (1963).

[3] a) J. D. Roberts, A. Streitwieser u. C. M. Regan, J. Amer. chem. Soc. 74, 4579 (1952); b) J. D. Roberts: Molecular Orbital Calculations. Benjamin, New York 1962, S. 108.

[4] J. D. Roberts et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 5507 (1958); 82, 1793 (1960); M. Simonetta u. S. Carra, Tetrahedron Letters 1965, 913; R. D. Brown u. F. R. Burden, Chem. Commun. 1966, 448.

[5] Neuere Übersicht über Darstellung solcher Systeme: M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadienes and Related Systems. Academic Press, New York 1967, S. 157, 232.

[**] Anmerkung bei der Korrektur (21. Juni 1968): Messung bei 100 MHz ergibt: (2a): -30 °C, 2 Signale, Δν = 20 Hz, Coaleszenztemperatur = +70 °C; (2b): -30 °C, 2 Signale, Δν = 6 Hz, Coaleszenztemperatur = +25 °C (Lösungsmittel THF).

[6] E. Grovenstein et al., J. Amer. chem. Soc. 88, 1275 (1966); H. H. Freedman, V. R. Sander u. B. P. Thill, ibid. 89, 1762 (1967).

[7] D. Farnum et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 673 (1964); 87, 5191 (1965); vgl. auch J. D. Roberts et al., J. Amer. chem. Soc. 84, 2935 (1962).