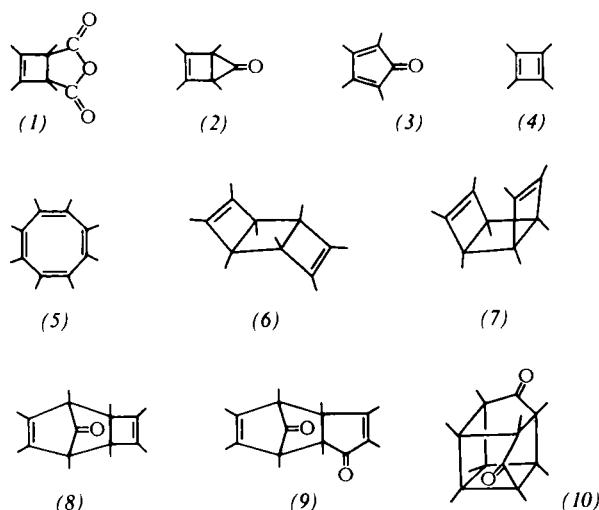


- [1] R. Criegee, W. D. Wirth, W. Engel u. H.-A. Brune, Chem. Ber. 96, 2230 (1963).  
 [2] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 88, 183 (1966).  
 [3] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Korber für die Durchführung dieses Versuches.  
 [4] R. S. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 90, 215 (1968).  
 [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<sup>[\*]</sup>

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Synthese einer Verbindung mit dem Tetrahedran-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<sup>[1]</sup>, 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<sup>2,5</sup>]nona-3,7-dien-9-on (8), Fp = 192 °C, Octamethyl-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-dion (9), Fp = 190 °C und Octamethyl-pentacyclo[5.3.0.0<sup>2,6,0<sup>3,9,0<sup>5,8</sup></sup>]decan-4,10-dion (10), Fp = 260 °C, ist durch die Elementaranalyse, das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht und die spektralen Daten gesichert. (NMR: CCl<sub>4</sub>, (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. 1:1:2:1:1:1:1); (10): 4s bei 9,08; 9,10; 9,15; 9,24; (Verh. 1:1:1:1); IR: CCl<sub>4</sub>, (8): 1757; (9): 1765, 1690, 1640; (10): 1745 cm<sup>-1</sup>.)</sup>

Die Verbindungen (6) und (7) entstehen wahrscheinlich nicht durch Dimerisierung intermedier 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 Vierringbindung geknüpft.

Kontrollversuche zeigten zudem, daß (5) nicht aus (6) oder (7) stammen kann, daß aber das Octamethyl-semibullvalen<sup>[1]</sup> 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<sup>[\*\*]</sup>.

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

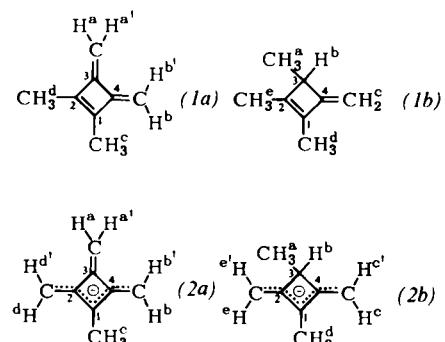
[1] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 80, 531 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968). Eine umfassende Übersicht über die Chemie des Cyclobutadiens geben M. P. Cava und M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (21. Juni 1968): Inzwischen wurde auch die Photolyse von 3,4-Dimethyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-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<sup>[\*]</sup>

Über die Erzeugung von Pentadienyllithiumverbindungen in Lösung wurde 1967 erstmals berichtet<sup>[1]</sup>. Uns interessierte, ob man das vom Dimethyl-dimethylencyclobuten (1a)<sup>[2]</sup> abgeleitete Anion (2a), eine C<sub>8</sub>-Verbindung mit sieben planar angeordneten sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen und insgesamt acht π-Elektronen, herstellen kann. Würde (1a) (freier Valenzindex an den *exo*-Methylen-C-Atomen F = 0,86<sup>[3a]</sup>) mit starken Basen ein Proton abgeben, die Base addieren oder anionisch polymerisieren? Welchen Einfluß hat oder erfährt die nicht am Pentadienylsystem beteiligte<sup>[3b]</sup> Methylengruppe, etwa durch Grenzstrukturen wie (2a'')? Würde sich aus dem Vergleich der Anionen (2a) und (2b) ein Hinweis auf die oft diskutierte<sup>[4]</sup> Überlappung zwischen den p-Orbitalen an C-1 und C-3 (Abstand ca. 2 Å, berechnetes Resonanzintegral β<sub>1,3</sub> = 0,76 eV) ergeben (wie in (2a'') angedeutet)? Sind Reaktionen des Anions (2a) mit Elektrophilen zur Darstellung substituierter Triene (3)<sup>[5]</sup> von Wert?



Nach bisherigen Befunden<sup>[1a]</sup> 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