

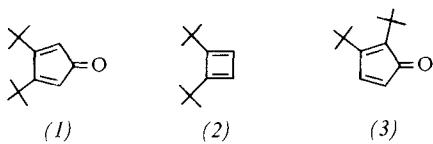
(1) wurde erstmals durch direkte Aminierung von Piperazin mit einer äquivalenten Menge (2) in Anlehnung an^[6] dargestellt; Ausbeute ca. 20%.

Eingegangen am 5. August 1971 [Z 484]

Direkter Nachweis von Tetramethyl-cyclobutadien^{[1][**]}

Von Günther Maier und Manfred Schneider^[*]

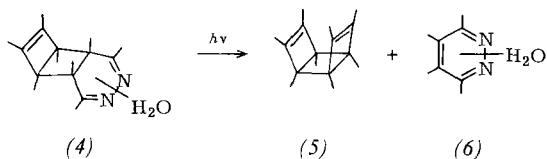
Bei der Photospaltung von alkylierten Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden in einer Matrix bei -196°C tritt eine gelbe Färbung auf, die beim Auftauen verschwindet, sobald das organische Glas zu erweichen beginnt^[2]. Die bei der Tieftemperatur-Belichtung von 3,4-Di-tert.-butyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrid^[2] zu beobachtende langwellige Absorption der Matrix ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$) kann nicht nur von eingefrorenem 3,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (1) stammen, denn dieses hat sein Absorptionsmaximum bei 365 nm, sondern muß vorwiegend von einer anderen Spezies



herrühren. Die Folgerung, diese müßte das Di-tert.-butylcyclobutadien (2) sein, ist zwingend, sofern das stellungs-isomere, nicht isolierte Cyclopentadienon (3), welches aber in der Matrix zugegen sein muß, ähnlich (1) unterhalb 400 nm absorbiert.

Diese Annahme^[2] ist inzwischen jedoch dadurch in Frage gestellt, daß die bei der Photolyse von 2,3,4-Tri-tert.-butyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrid^[3] entstehenden Cyclopentadienone (2,3,4- und 2,3,5-Tri-tert.-butyl-Derivat) Maxima bei 415 bzw. 418 nm aufweisen. Demnach könnte die in der Di-tert.-butyl-Reihe gefundene langwellige Absorption eventuell auch durch das Dienon (3) bedingt sein.

Ein spektroskopischer Beweis dafür, daß das Cyclobutadien-System unter den von uns angewandten Bedingungen monomer existenzfähig ist und sich durch eine charakteristische UV-Absorption auszeichnet, kann also nur geführt werden, wenn ein unabhängiger Weg zur photochemischen Erzeugung von Cyclobutadienen zur Verfügung steht.



Hierbei müssen Cyclopentadienone von vornherein als Reaktionsprodukte ausgeschlossen werden können.

Ein Beispiel für eine solche Methode ist die Photolyse des Tricyclus (4) [$\text{Fp} = 172^{\circ}\text{C}$ (Zers.); dargestellt aus der zu-

[*] Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. M. Schneider
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe

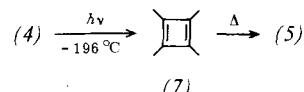
Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

grundlegenden Diacetyl-Verbindung^[4] mit Hydrazin; Spektren, z. B. NMR (CH_2Cl_2): $\tau = 8.03, 8.33, 8.89, 9.11$ (je 6 H/s), Elementaranalyse und Molekulargewicht beweisen die angegebene Struktur]. Die Belichtung von in Methylenchlorid suspendiertem anti-konfiguriertem (4) mit einer Hg-Niederdrucklampe gibt in praktisch quantitativer Ausbeute den syn-Tricyclus (5)^[5] und Tetramethylpyridazin (6) [$\text{Fp} = 69^{\circ}\text{C}$ (Zers.); NMR (CCl_4): $\tau = 7.52, 7.87$ (je 6 H/s)].

Wird (4) in einer EPA-Matrix (Äther, Isopentan, Äthanol) bei -196°C belichtet, dann ist auch hier eine gelbe Färbung festzustellen, die wiederum nur unter diesen extremen Bedingungen beständig ist und beim Entfernen des flüssigen Stickstoffs sofort verschwindet. Als Produkte der Tieftemperatur-Photolyse lassen sich in > 90% Ausbeute der Kohlenwasserstoff (5) und das Pyridazin (6) nachweisen. Da (6) bei 258.5 nm (in Äther) absorbiert und ein Charge-transfer-Komplex mit Tetramethyl-cyclobutadien (7) unwahrscheinlich ist, muß das bei der Tieftemperatur-Belichtung von (4) auftretende Maximum bei 375 nm dem „freien“ Tetramethyl-cyclobutadien (7) zugeordnet werden.

Die Belichtung von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid unter den gleichen Bedingungen führt zu einer breiten Absorptionsbande (350–600 nm) mit einem Maximum bei 425 nm. Die Ursache für die unterschiedlichen Elektronenspektren – je nachdem, ob man von (4) oder dem entsprechenden Anhydrid ausgeht – liegt ver-



mutlich darin, daß bei der Photospaltung des Anhydrids das Tetramethyl-cyclopentadienon dominiert und das Tetramethyl-cyclobutadien im kurzwelligen Ast der Kurve verborgen ist. Eine Alternative ist, daß in diesem Falle vielleicht doch ein Donor-Acceptor-Komplex zwischen diesen beiden Verbindungen vorliegt.

Die ausschließliche Bildung des syn-Tricyclus (5) bei der Photolyse von (4) kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß das Tetramethyl-cyclobutadien einen Singulett-Grundzustand besitzt. Darauf deutet auch der niedrige Extinktionskoeffizient der Bande im Elektronenspektrum – eine Abschätzung ergibt einen Wert von etwa 200 – hin. Nach Berechnungen von Allinger^[6] sind beim Singulett-Cyclobutadien lediglich zwei verbotene Übergänge im langwirksamen Bereich zu erwarten, der Triplett-Zustand sollte sich dagegen durch eine sehr intensive Absorption ausweisen.

Damit ist nach unserer Meinung erstmals ein direkter spektroskopischer Nachweis eines „freien“ alkylsubstituierten Cyclobutadiens gelungen.

Eingegangen am 28. Juli 1971 [Z 487]

[1] Kleine Ringe, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: G. Maier, G. Fritsch u. B. Hoppe, Tetrahedron Lett. 1971, 1463.

[2] G. Maier, G. Fritsch u. B. Hoppe, Angew. Chem. 82, 551 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 529 (1970).

[3] Versuche von F. Boßlet, unveröffentlicht.

[4] H.-G. Fischer, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1962.

[5] R. Criegee, G. Schröder, G. Maier u. H.-G. Fischer, Chem. Ber. 93, 1553 (1960).

[6] N. L. Allinger, C. Gilardeau u. L. W. Chow, Tetrahedron 24, 2401 (1968).