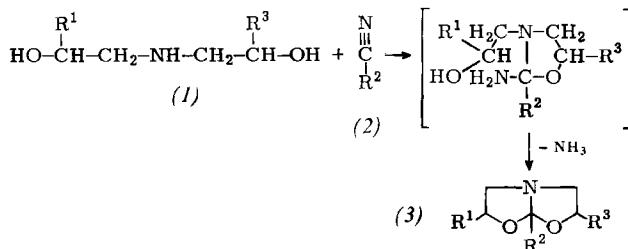


tuerte Derivate (3i)–(3l) unter Umgehung der technisch oftmals schwierig herzustellenden Δ^2 -1,3-Oxazoline aus den wohlfeilen Komponenten (1) und (2) gut zugänglich geworden.

Die Struktur der Verbindungen (3) ist durch IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen gesichert. Bei (3a), (3b), (3e) und (3f) wurde festgestellt, daß ihre physikalischen Daten mit denen von anders dargestelltem Material^[1] übereinstimmen.

Aus den NMR-Spektren ist ersichtlich, daß die Verbindungen (3e)–(3l) als Diastereomerengemische vorliegen; eine Trennung ist bisher nicht versucht worden.



(3)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]	Methode	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰
a	H	CH ₃	H	33	A	75/22	1.4562
b	H	C ₂ H ₅	H	41	A	81–83/22	1.4569
c	H	C ₃ H ₇	H	31	B	106/25	1.4450
d	H	C ₄ H ₉	H	44	B	114/24	1.4448
e	H	CH ₃	CH ₃	42	A	86/24	1.4471
f	H	C ₂ H ₅	CH ₃	52	A	93/24	1.4492
g	H	C ₃ H ₇	CH ₃	36	B	109/19	1.4504
h	H	C ₄ H ₉	CH ₃	38	B	124/24	1.4520
i	CH ₃	CH ₃	CH ₃	37	A	86/19	1.4402
j	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	33	A	93/24	1.4492
k	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃	39	B	114/24	1.4448
l	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	26	B	127/24	1.4472

[a] Bezogen auf eingesetztes Nitril. Die Ausbeuten wurden nicht optimiert; die Umsätze betragen über 95%.

4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane (3)

1 mol (2) wird mit 1–1.1 mol (1), in dem zuvor 1 Mol-% Natrium aufgelöst wurde, in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß 20 (A) oder 40 h (B) auf 140°C erhitzt, wobei Ammoniak abgetrieben wird. Da alle Verbindungen (3) Wasser und Kohlendioxid anziehende Basen sind, wird nach der Reaktion unter trockenem Stickstoff im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 21. August 1973,
ergänzt am 4. September 1973 [Z 913]

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 698, 174 (1966).
[2] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 875 (1966).

[3] R. Feinauer, Synthesis 1971, 16.

[4] H. Witte u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck; Angew. Chem. 84, 343 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 287 (1972).

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^{[1][**]}

Von Günther Maier und Arnaldo Alzérreca^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die vorausgesagte Antiaromatizität von Cyclobutadien fordert eine hohe Reaktivität, insbesondere bezüglich der

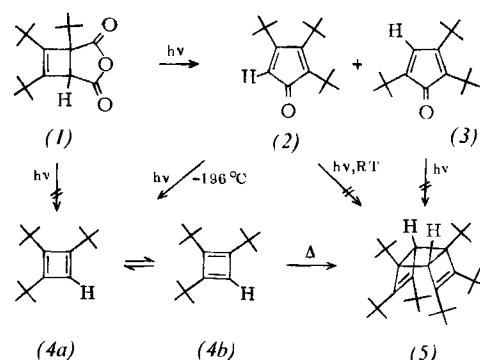
[*] Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. A. Alzérreca
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahmberge

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

Dimerisierung. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste sollte es möglich sein, die Lebensdauer des Moleküls zu verlängern, ohne den elektronischen Charakter des Ringsystems zu stören. Die Richtigkeit dieses Konzepts wird dadurch bekundet, daß die Reaktionsbereitschaft vom unsubstituierten^[2] und Mono-tert.-butyl-cyclobutadien^[2] über das 1,2-Di-tert.-butyl-^[3,4] zum 1,3-Di-tert.-butyl-cyclobutadien^[4] stetig abnimmt. Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) könnte danach bei Raumtemperatur monomer existenzfähig sein. Diese Erwartung wird durch das Experiment bestätigt.

Belichtung des Anhydrids (1)^[4] bei Raumtemperatur führt zu den Cyclopentadienonen (2) und (3). Angeregt durch die Beobachtung, daß bei längerer Bestrahlung von (1) in einer Matrix bei –196°C die Carbonylbande der Dienone partiell wieder abnimmt, haben wir ihr photochemisches Verhalten näher untersucht und dabei festgestellt, daß (3) in allen Temperaturbereichen photostabil ist, (2) aber nur bei Raumtemperatur. Bestrahlung von (2) bei –196°C induziert eine Eliminierung von Kohlenoxid. Während sich dieses IR-spektroskopisch leicht nachweisen läßt, folgt die Struktur des entstehenden Kohlenwasserstoffs aus dem

Ergebnis der präparativen Belichtung von (2) in einer Matrix aus Rigisolve^[***] bei –196°C. Hierbei kann, sofern die Lösung nach dem Aufstauen einen Tag bei Raumtemperatur belassen wird, in 82 % Ausbeute das Dimere (5) (Fp = 126–127°C, MS: m/e = 440 (M^+)), korrekte Elementaranalyse^[5]) von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) isoliert werden.



Durch dreistündige Bestrahlung bei –196°C in einem Glas aus perdeuteriertem Methylocyclohexan (abgeschmolzenes Quarz-NMR-Rohr) wird (2) praktisch vollständig in eine neue Spezies umgewandelt, die auch nach dem Auf-

[***] Rigisolve (Merck): 2,2-Dimethyl-butane/n-Pentan (8:3).

tauen auf Raumtemperatur noch existenzfähig ist und sich durch drei Signale im 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum [$\tau = 4.65$ (1 H), 8.86 (9 H) und 8.95 (18 H)] auszeichnet. Nach einem Tag kann nur noch das Spektrum des Dimeren (5) [$\tau = 7.55$ (2 H), 8.58 (18 H), 8.79 (18 H) und 8.86 (18 H)] registriert werden. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß das Zwischenprodukt Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4) ist.

Damit ist es erstmals gelungen, ein bei Raumtemperatur stabiles Cyclobutadien zu erzeugen, das nur durch Alkylreste substituiert ist und damit ein praktisch unverfälschtes π -Elektronensystem^[6] besitzen muß.

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (4)^[10] ist extrem sauerstoffempfindlich. Bei Luftzutritt läuft die Autoxidation der Dimerisierung den Rang ab.

Die chemische Verschiebung des einzelnen Protons in (4) ($\tau = 4.65$) liegt wesentlich höher als diejenige der Ringprotonen in 1,2,3,5-Tetra-tert.-butyl-benzol (3.07)^[11]. Bemerkenswert ist^[12,13], daß die äußeren Protonen des [16]Annulens (4.67^[14]) und 1,7-Methano[12]annulens (4.2–4.6^[15]) praktisch dieselbe chemische Verschiebung wie das Proton von (4) zeigen. Das NMR-Spektrum von (4) kann demnach als Hinweis auf einen ähnlich starken paramagnetischen Ringstrom (antiaromatischen Charakter) wie in den höheren planaren [4n]Annulenen gewertet werden.

Die Tatsache, daß die beiden dem Wasserstoffatom benachbarten tert.-Butylgruppen im NMR-Spektrum von (4) gemeinsam erscheinen, kann zwei Ursachen haben. Entweder ist (4) quadratisch gebaut und besitzt einen Triplett-Grundzustand, oder es liegt ein Singulett-Molekül mit alternierenden Bindungslängen vor, und das NMR-Spektrum ist das Resultat einer schnellen Valenzisomerisierung (4a) ⇌ (4b). Wir ziehen die zweite Alternative vor, nicht zuletzt wegen des Elektronenspektrums von (4), das in Übereinstimmung mit den Voraussagen für ein von der D_{4h}-Symmetrie abweichendes Singulett-Cyclobutadien^[16] keine ausgeprägte Absorptionsbande oberhalb von 300 nm aufweist.

Eingegangen am 25. September 1973 [Z 938a]

[1] Kleine Ringe, 15. Mitteilung. – 14. Mitteilung: [2].

[2] G. Maier u. B. Hoppe, Tetrahedron Lett. 1973, 861.

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

[4] G. Maier u. F. Boßlet, Tetrahedron Lett. 1972, 1025.

[5] In Analogie zu vielen anderen Beispielen (G. Maier, Angew. Chem., im Druck) ist für (5) die syn-Konfiguration anzunehmen.

[6] Bei den bisher bekannten stabilen Cyclobutadienen ist dies nicht der Fall. Dies gilt sowohl für Benzocyclobutadiene [7] als auch für „push-pull“-substituierte Derivate [8] und evtl. auch für das von Krebs [9] beschriebene Cyclobutadien mit ankondensierten schwefelhaltigen Ringen.

[7] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

[8] a) R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); 83, 44, 45 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); 10, 67, 68 (1971); b) M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968); Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).

[9] H. Kimling u. A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 932 (1972).

[10] J. Ciabattoni u. A. E. Feiring, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5113 (1972), beschrieben einen Fe(CO)₃-Komplex von (4).

[11] E. M. Arnett u. J. M. Bollinger, Tetrahedron Lett. 1964, 3803.

[12] Die Ringprotonen von 1,2,5,6-Tetra-tert.-butyl-cyclooctatetraen erscheinen bei $\tau = 4.10$; G. Maier u. G. Fritschi, unveröffentlicht.

[13] Vgl. das ähnliche Verhalten von 1,3,5-Tri-tert.-butyl-pentalen: K. Hafner u. H. U. Süss, Angew. Chem. 85, 626 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 575 (1973).

[14] G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, ibid. 1968, 6259.

[15] H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973).

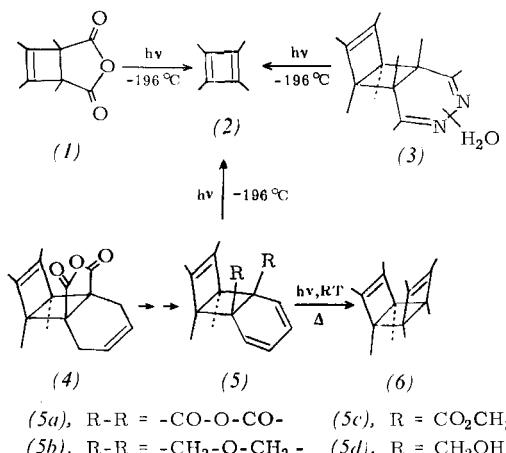
[16] Vgl. G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, Angew. Chem. 85, 1057 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

Tetramethyl-cyclobutadien, ein vorzügliches Donor-Molekül^{[1][**]}

Von Günther Maier, Wolfram Mayer, Claus Haacke und Rainer Askani^[*]

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetramethyl-cyclobutadien (2) kann photochemisch durch Abspaltung der Anhydridgruppierung aus (1)^[2] und von Tetramethyl-pyridazin aus (3)^[3] erzeugt werden. Bei der Tieftemperatur-Photofragmentierung von (1) ist ein UV-spektroskopischer Nachweis des bei -196°C in der Matrix eingefrorenen Cyclobutadiens (2) wegen des ebenfalls vorhandenen Tetramethyl-cyclopentadienons^[4] schwierig. Dagegen ist es naheliegend, das bei der Matrix-Bestrahlung von (3) beobachtete Maximum bei 375 nm dem Cyclobutadien (2) zuzuordnen. Unklar ist jedoch, inwieweit eine Charge-transfer-Wechselwirkung zwischen (2) und Tetramethyl-pyridazin das Bild verfälschen kann. Um hierauf eine Antwort zu finden, haben wir nach weiteren Photovorstufen für (2) gesucht und das bei (3) angewendete Prinzip, die Bildung des Cyclobutadiens durch Abspaltung eines durch Delokalisierung stabilisierten Partners zu erzwingen, auf die Verbindungen (5a)–(5d) übertragen.



Zur Darstellung von (5a)–(5d) bietet sich das Anhydrid (4) an. Dieses ist durch Umsetzung von 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäureanhydrid mit 3,4-Dijod-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten in Gegenwart von Quecksilber leicht

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. W. Mayer und cand. chem. C. Haacke

Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Prof. Dr. R. Askani
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Den Chemischen Werken Hüls danken wir für 2-Butin.