

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) \rightleftharpoons (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 938 a]

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

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

[3] G. Maier, G. Fritsch 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. Ciabattini u. A. E. Feiring, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5113 (1972), beschrieben einen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -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. Fritsch, 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. Schmickler, 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).

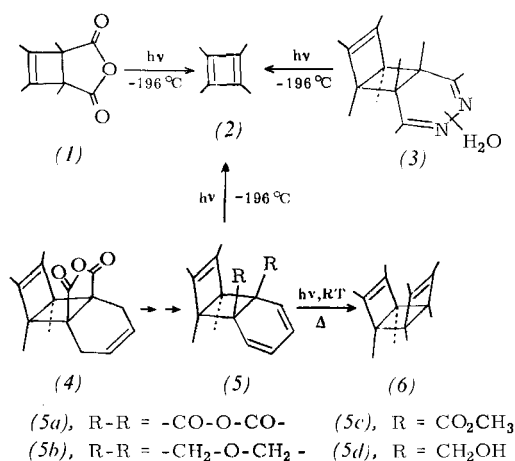
Tetramethyl-cyclobutadien, ein vorzügliches Donor-Molekül^{[1][**]}

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.

zugänglich. Addition von Brom und doppelte HBr-Eliminierung mit 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en liefert das Anhydrid (5a) (Fp = 112–114 °C), Einwirkung von CH₂N₂ in CH₃OH auf (5a) führt zum Diester (5c) (Fp = 110 °C), Reduktion mit LiAlH₄ zum Alkohol (5d) (Fp = 165 °C), daraus entsteht bei der Reaktion mit 1 mol p-Toluolsulfonsäurechlorid der Äther (5b) (Fp = 124–125 °C). Die Strukturen von (5a)–(5d) sind durch die spektralen Daten sichergestellt. Daß der Cyclobutadien-Ring leicht abgespalten wird, folgt aus den Massenspektren. (5c) und (5d) besitzen entgegen der Erwartung^[5] ein intaktes Bicyclo[4.2.0]octadien-Ringgerüst, obwohl ein zusätzlicher Fünfring als Klammer fehlt^[6].

Belichtung (Hg-Niederdrucklampe, Vycor) der Photovorstufen (5) bei Raumtemperatur führt zur glatten Spaltung im gewünschten Sinne. Es entstehen der *syn*-Tricyclus (6) und das entsprechende Benzol-Derivat. Als besonders geeignet erweist sich die Photospaltung (Hg-Hochdrucklampe, Solidex) in Aceton.

Sensibilisierte und direkte Belichtung von (5a)–(5d) geben die gleichen Produkte. Im Gegensatz dazu liefert der Heterocyclus (3) bei Sensibilisierung mit Benzophenon anstatt (6) ausschließlich Octamethyl-cyclooctatetraen^[7].

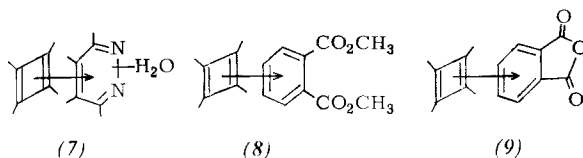
Selbst durch Matrixbestrahlung (Hg-Niederdrucklampe, Vycor) bei –196 °C werden (5a)–(5d) leicht in Tetramethyl-cyclobutadien (2) und die aromatischen Partnermoleküle gespalten. Nach dem Auftauen lassen sich außer sehr geringen Mengen Octamethyl-cyclooctatetraen wiederum nur der Tricyclus (6) und das zugehörige Benzol-Derivat nachweisen.

Danach sollte bei der Tieftemperatur-Spaltung von (5a)–(5d) und von (3) dasselbe UV-Maximum auftreten. Das experimentelle Ergebnis ist völlig anders. Bei Bestrahlung des Anhydrids (5a) wird die Matrix rot (Äther, Pentan, Tetrahydrofuran; λ_{max} = 495 nm), beim Diester (5c) gelb (2-Methyl-tetrahydrofuran; λ_{max} = 385 nm), bei (5b) (Rigisolve) und (5d) (2-Methyl-tetrahydrofuran) bleibt sie farblos.

Das heißt: Ausgehend von sechs Vorstufen wird jedesmal ein anderes UV-Spektrum gemessen, obwohl sicher ist, daß in der Matrix jeweils dieselbe Spezies, nämlich Tetramethyl-cyclobutadien, vorliegt. Unsere Erklärung für diese widersprüchlichen Ergebnisse ist folgende: Entsteht bei der Photospaltung neben dem extrem guten Elektronen-Donor (2) ein Acceptor-Molekül, kann sich in der Matrix ein Charge-transfer-Komplex ausbilden. Die notwendige geometrische Anordnung ist durch die Ausgangsstoffe (3) und (5) bereits vorgegeben. Beim Anhydrid (1) fehlt diese Möglichkeit.

Daraus ergibt sich: Das bei der Spaltung von (1) beobachtete Maximum bei 423 nm (2-Methyl-tetrahydrofuran) stammt vom Tetramethyl-cyclopentadienon; die Bande bei 375 nm (Äther, Isopentan, Äthanol) im Falle von (3) hat ihre Ursache in der Ausbildung des Charge-transfer-Komplexes (7). Diese Wechselwirkung ist noch ausgeprägter in den Komplexen (8) und insbesondere in (9). Parallel zu den besseren Acceptor-Eigenschaften von Phthalsäuredimethylester und -anhydrid verschiebt sich die Absorptionsbande nach 385 bzw. 495 nm. Lediglich bei der Fragmentierung von (5b) und (5d) liegt „freies“ Tetramethyl-cyclobutadien (2) vor – Phthalan und Phthalalkohol sind zu schlechte Acceptoren. Nichtkomplexiertes (2) weist also analog dem Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^[8] keine Absorptionsbande oberhalb von 300 nm auf. Dieser Befund ist im Einklang mit den Voraussagen^[9] für ein rechteckiges

Singulett-Cyclobutadien, das oberhalb einer Bande bei 198 nm keine weiteren erlaubten Übergänge haben soll.



Dagegen wird für quadratisches Triplett-Cyclobutadien ein Maximum bei 380 nm berechnet. Unsubstituiertes^[10, 11] und Mono-tert.-butyl-cyclobutadien^[10] zeichnen sich durch eine Absorptionsbande bei 305 nm aus. Eine Entscheidung, ob die UV-Spektren tatsächlich derartige Rückschlüsse zulassen und abhängig von der Zahl der Substituenten ein Multiplizitätswechsel auftritt, erfordert weitere Versuche.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist, daß (5a), (5c) und (5d) auch thermisch Tetramethyl-cyclobutadien (2) – wiederum unter Ausbildung von (6) – abspalten. Das Anhydrid (5a) fragmentiert, wenn auch sehr langsam, bereits bei Raumtemperatur^[12]. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, durch Pyrolyse in der Gasphase auch Informationen über die Eigenschaften von Tetramethylcyclobutadien bei hohen Temperaturen zu erhalten.

Eingegangen am 25. September 1973 [Z 938b]

[1] Kleine Ringe, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: [8].

[2] G. Maier u. U. Mende, Angew. Chem. 80, 532 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 537 (1968).

[3] G. Maier u. M. Schneider, Angew. Chem. 83, 885 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 809 (1971).

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

[5] G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 117ff.

[6] Diese Aussage gründet sich auf die ¹³C-NMR-Spektren, für deren Aufnahme wir Herrn Prof. Dr. H. Günther, Köln, herzlich danken.

[7] Versuche von M. Schneider.

[8] G. Maier u. A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[9] N. L. Allinger u. J. C. Tai, Theor. Chim. Acta 12, 29 (1968).

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

[11] S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1268.

[12] Dadurch ist verständlich, daß bei Thermolysen Verbindungen vom Typ (5) als Zwischenprodukte nicht nachweisbar sind: H.-D. Martin u. M. Hekman, Angew. Chem. 85, 615 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 572 (1973).

Acyl-isocyanate aus N-Chlorcarbonyl-imidsäurechloriden

Von Hermann Hagemann^[*]

Acyl-isocyanate (3) sind äußerst reaktionsfähige Verbindungen, die im Gegensatz zu den vergleichbar reaktiven Sulfonylisocyanaten nicht durch Phosgenierung der entsprechenden Amide hergestellt werden können. Daß sie durch partielle Verseifung der leicht zugänglichen Imidsäu-

[*] Dr. H. Hagemann
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, Bayer AG
509 Leverkusen