

# ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974

Heft 14

Seite 491 – 528

## Das Cyclobutadien-Problem

Von Günther Maier<sup>[\*]</sup>

*Herrn Professor Karl Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet*

Cyclobutadien ist in den letzten Jahren erneut in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Durch Anwendung der Matrix-Isolier-Technik ist es jetzt möglich, Cyclobutadiene als Monomere in Matrices einzufrieren. Auf diese Weise sind sowohl der unsubstituierte Grundkörper als auch alkylsubstituierte Derivate einer Untersuchung bequem zugänglich. In diesem Fortschrittsbericht wird ein Überblick über das Gesamtgebiet gegeben; im Vordergrund stehen jedoch die Ergebnisse eigener Arbeiten über dieses klassische Problem der organischen Chemie.

### 1. Einleitung

Etwa hundert Jahre ist es her, seit *Kekulé*<sup>[1]</sup> bei seinen Bemühungen um die Totalsynthese eines Benzol-Derivats aus aliphatischen Bausteinen auch die Darstellung von Cyclobutadien („Diacetylen“) in sein Kalkül einbezog. Er scheiterte genauso wie *Willstätter*<sup>[2]</sup>, der um die Jahrhundertwende die erste gezielte Synthese von Cyclobutadien versuchte.

Diese Fehlschläge waren unerwartet, bestand doch die Auffassung, daß Cyclobutadien (1) und Cyclooctatetraen (3) als Vinyloge des Benzols (2) „aromatische“ Eigenschaften besitzen, sich also durch große Stabilität auszeichnen sollten.



(1)



(2)



(3)

Die frühen Pionierarbeiten konnten kein positives Ergebnis bringen, weil – wie wir heute wissen – nicht nur die experimentellen Methoden, sondern auch die theoretischen Vorstellungen einem Erfolg im Wege standen. Immerhin gelang es *Willstätter*, Cyclooctatetraen (3) auf mühevolem Wege zu synthetisieren<sup>[3]</sup>. Diese Verbindung verhielt sich völlig anders als erwartet. Sie hatte den Charakter eines Polyolefins; eine Ähnlichkeit mit Benzol war nicht festzustellen. Dagegen blieben

alle Anstrengungen erfolglos, auf analoge Weise Cyclobutadien zu gewinnen.

Diese herben Enttäuschungen machen verständlich, warum es rund ein halbes Jahrhundert dauerte, bis die Cyclobutadien-Chemie, beginnend Mitte der fünfziger Jahre, während einer zehnjährigen zweiten Phase eine wahre Blüte erlebte.

Alle Erfolge konnten aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß es trotz enormer Anstrengungen – die bis Ende 1965 bekannt gewordenen Arbeiten füllen ein ganzes Buch<sup>[4]</sup> – nicht gelungen war, den Grundkörper oder einfach substituierte Derivate in Substanz oder wenigstens als kurzlebige Zwischenprodukte zu fassen. Dieser enttäuschende Tatbestand zusammen mit den entmutigenden Voraussagen der Theoretiker waren verantwortlich dafür, daß es wiederum einiger Jahre bis zum dritten Anlauf bedurfte. Von dieser jüngsten Epoche handelt der vorliegende Fortschrittsbericht. Er gibt eine Zusammenfassung über eigene Arbeiten auf diesem Gebiete, ergänzt durch die wesentlichen Ergebnisse der in den letzten drei Jahren erschienenen Publikationen anderer Autoren<sup>[5]</sup>.

### 2. Theoretische Voraussagen

Das gegensätzliche Verhalten von Cyclobutadien und Cyclooctatetraen auf der einen und Benzol auf der anderen Seite war für die Organiker lange Zeit ein Rätsel. Dies wurde erst anders, als um 1930 *E. Hückel*<sup>[6]</sup> die aus der Molekül-Orbital-Theorie resultierenden Erkenntnisse in der nach ihm benannten Regel zusammenfaßte. Danach lassen sich die monocyclischen, konjugierten Polyene der allgemeinen Zusammenset-

[\*] Prof. Dr. G. Maier  
Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge

zung ( $C_2H_2$ )<sub>n</sub> („Annulene“) in zwei Gruppen einteilen: in Verbindungen mit  $(4n+2)$  und solche mit  $(4n)\pi$ -Elektronen. Benzol ist der einfachste Vertreter in der Reihe der durch Delokalisierung stabilisierten  $(4n+2)$ -Systeme, Cyclobutadien – bedingt durch die zwangsläufig vorgegebene planare Anordnung – der Prototyp der trotz der konjugierten Anordnung der Doppelbindungen nicht besonders begünstigten Verbindungen vom  $(4n)$ -Typ.

Nach der einfachen Hückel-MO-Betrachtung ergibt sich für Cyclobutadien eine  $\pi$ -Delokalisierungsenergie von Null. Die beiden nichtbindenden Molekül-Orbitale sind einfach besetzt; für Cyclobutadien ist demnach ein Triplett-Grundzustand (Abb. 1) zu erwarten. Im Gegensatz dazu sagt die Valenzstruktur-Beschreibung eine beträchtliche Resonanz-Stabilisierung des Cyclobutadien-Moleküls voraus. Der Energiegewinn pro  $\pi$ -Elektron müßte sogar größer sein als im Benzol. Ein zusätzliches Ergebnis der VB-Theorie ist, daß Singulett-Cyclobutadien keinen Grundzustand höchster Symmetrie ( $D_{4h}$ ) besitzen darf, vielmehr eine Anordnung von niedrigerem Symmetriegrad ( $D_{2h}$ ) bevorzugt.

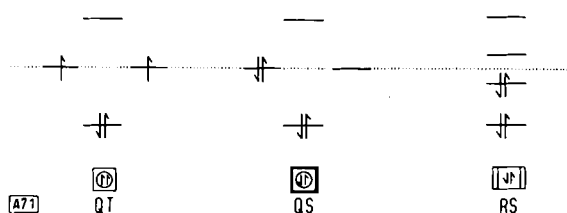


Abb. 1. MO-Schemata von Cyclobutadien. QT=quadratisches Triplett-, QS=quadratisches Singulett- und RS=rechteckiges Singulett-Molekül.

Die geschilderte Diskrepanz ist Ausdruck der Schwierigkeiten bei der theoretischen Behandlung des Cyclobutadiens; im Prinzip müßten beide Näherungsverfahren zum gleichen Ergebnis führen. Inzwischen<sup>[7]</sup> sind die theoretischen Berechnungen verfeinert und durch neue Näherungsverfahren ergänzt worden<sup>[8-13]</sup>. Unabhängig von der angewendeten Methode ergibt sich, daß bei einer quadratischen Anordnung der Triplett-gegenüber dem Singulett-Grundzustand merklich begünstigt ist. Übereinstimmend sind die Aussagen auch darüber, daß das quadratische Singulett-Molekül (QS) als Folge des Jahn-Teller-Theorems, das einen Zustand geringerer Symmetrie fordert, nicht stabil sein kann. Durch Verzerrung strebt das Molekül eine stabilere Konfiguration an; eine Möglichkeit hierzu ist der Übergang in ein Singulett-Cyclobutadien mit rechteckiger Geometrie (RS). Im Gegensatz zu den  $(4n+2)$ -Annulenen, bei denen die Bindungsalternanz erst bei einer hohen Zahl an Ringgliedern merklich wird, ist demnach die Alternanz in der Reihe der  $(4n)$ -Systeme schon beim Grundkörper Cyclobutadien stark ausgeprägt. Ob aber insgesamt das quadratische Triplett-(QT) oder das rechteckige Singulett-Cyclobutadien (RS) stabiler sein müßte, darüber geben die Näherungsmethoden keine exakte Auskunft. Sicher ist wohl, daß der energetische Unterschied zwischen QT- und RS-Grundzustand relativ klein ist. Dewar<sup>[12]</sup> gibt hierfür einen Wert von 2 kcal/mol an (RS stabiler als QT).

Außer der rechteckigen sind auch andere Verzerrungen denkbar, die geeignet sein könnten, die ungünstige QS-Konfiguration zu umgehen. Eine Deformation zu einem Rhombus, einem Trapez oder einer gefalteten Struktur würde die Entartung der mittleren  $\pi$ -MOs ebenfalls aufheben (Abb. 2). (Röntgeno-

graphische Untersuchungen<sup>[14]</sup> an einem „push-pull“-Cyclobutadien vom Typ (4) weisen darauf hin, daß die rautenförmige Geometrie eine reale Möglichkeit darstellt).

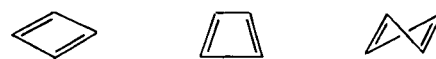


Abb. 2. Alternativverzerrungen im Cyclobutadien.

Nach heutiger Ansicht ist der Energieinhalt des Cyclobutadiens größer als der des entsprechenden offenkettigen, konjugierten Diens. Cyclobutadien zeichnet sich demnach durch eine „negative Resonanzenergie“ aus. Es hat antiaromatischen Charakter; das Molekül wird durch die cyclische Konjugation nicht stabilisiert, sondern destabilisiert<sup>[15-18]</sup>. Nach den Berechnungen müßte Cyclobutadien der Antiaromat par excellence sein. Von Dewar<sup>[12]</sup> wird für den Energieinhalt eine Erhöhung um 18 kcal/mol – für die QS-Konfiguration sogar um rund 34 kcal/mol – vorausgesagt. Das gleiche Verfahren gibt für Benzol eine Verringerung des Energieinhalts um 20 kcal/mol. Als Bezugsniveau dient jeweils die Bildungswärme  $\Delta H_f^\circ$  des entsprechenden klassischen Polyens, die recht genau bestimmt werden kann. Für den Aromaten Benzol stimmen berechneter und gemessener Wert – wegen des Bezugs auf das konjugierte Polyen ergibt sich für die Stabilisierungsenergie des Benzols ein Wert von 20 anstatt der üblichen 36 kcal/mol – überein, für den Antiaromaten Cyclobutadien steht der experimentelle Beweis noch aus (Abb. 3).

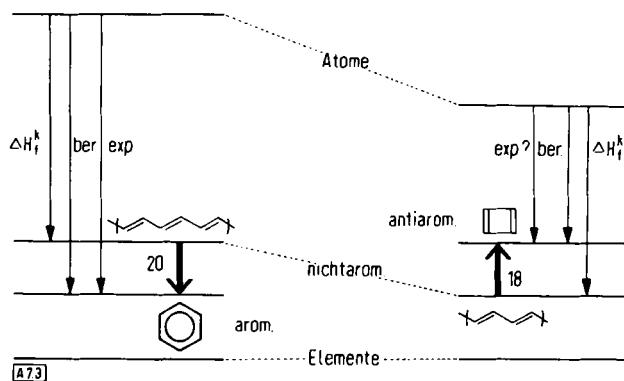


Abb. 3. Unterscheidung Aromat/Antiaromat, schematisch. Zahlenangaben in kcal/mol.

Benzol und Cyclobutadien sind durch Welten getrennt. Ersteres besitzt ein ideal delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Die beiden Kekulé-Strukturen (2a) und (2b) (Abb. 4) sind fiktive Grenzstrukturen, sie dienen lediglich zur Beschreibung des mesomeriestabilisierten Moleküls. Der Energiegewinn (DE) durch Delokalisation ist beträchtlich. Völlig anders sind die Verhältnisse beim Cyclobutadien. Setzen wir einen rechteckigen Singulett-Grundzustand voraus, dann beschreiben die beiden Strukturen (1a) und (1b) zwei Valenzisomere, also existenzfähige, miteinander im Gleichgewicht stehende Spezies: beide sind durch eine Energiebarriere ( $E_A$ ) voneinander getrennt<sup>[19]</sup>. Die quadratische Anordnung mit gleichen Bindungsabständen beschreibt hier den Übergangszustand der Valenzisomerie zwischen zwei Formen mit alternierenden Bindungsabständen (Abb. 4). Eine Voraussage über die Höhe der Energieschwelle ist sehr schwierig. Einerseits sind die geometrischen Voraussetzungen für den Bindungswechsel optimal, der Prozeß könnte also sehr schnell ablaufen. Andererseits

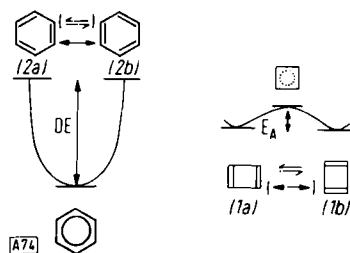
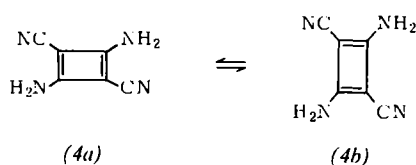


Abb. 4. Unterscheidung Mesomerie (Beispiel: Benzol)/Valenzisomerie (Beispiel: Cyclobutadien).

muß, wenn der Übergangszustand dem QS-Cyclobutadien gleichgesetzt werden darf, wenigstens eine Aktivierungsschwelle von  $34 - 18 = 16$  kcal/mol erwartet werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß der Übergang  $(1a) \rightleftharpoons (1b)$  nicht mit einem Multiplizitätswechsel zum Triplett-Cyclobutadien verknüpft ist. Anders ausgedrückt: es ist unklar, inwieweit das Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie diese Fluktuation behindert. Für den Fall des Donor-Acceptor-substituierten Cyclobutadiens (4) wurde ein Wert von etwa 3 kcal/mol<sup>[20]</sup> errechnet.



### 3. Problemstellung

Diese kurze Aufzählung zeigt, daß das Cyclobutadien-Problem zum einen von großem theoretischem Interesse ist, zum anderen aber auch eine Herausforderung für den experimentell arbeitenden Organiker darstellt. Wer eine Lösung anstrebt, muß die Antwort auf folgende Fragen finden:

1. Gibt es Synthesemethoden, die es erlauben, Cyclobutadiene bei extrem tiefen Temperaturen zu erzeugen?
2. Ist es möglich, Bedingungen zu schaffen, unter denen diese Cyclobutadiene monomer existenzfähig sind?
3. Welche Multiplizität haben Cyclobutadiene im Grundzustand? Besteht eine Beziehung zwischen Multiplizität und Substitutionsmuster?
4. Wie ist die Geometrie von Cyclobutadienen im Grundzustand? Ist diese verschieden je nachdem, ob Singulett- oder Triplett-Moleküle vorliegen?
5. Zeichnen sich Cyclobutadiene durch charakteristische spektroskopische Eigenschaften aus? Geben die Spektren Auskunft über die besonderen elektronischen Gegebenheiten? Ermöglichen diese eine Zuordnung zu einer bestimmten Elektronenkonfiguration?
6. Gibt es chemische Reaktionen, die für Cyclobutadiene typisch sind? Sind charakteristische Unterschiede zwischen Singulett- und Triplett-Cyclobutadienen festzustellen?
7. Läßt sich bei geeignet substituierten Derivaten ein Gleichgewicht zwischen zwei valenzisomeren Formen nachweisen? Wie hoch ist die Energiebarriere für diesen Prozeß?
8. Was weiß man über die valenzisomere Beziehung zwischen Cyclobutadien und Tetraedran?

9. Ist Cyclobutadien tatsächlich – wie von der Theorie gefordert – der Prototyp eines Antiaromaten? Wie hoch ist die Destabilisierung?

Selbst wenn eine geeignete Synthesemethode gefunden und die Existenz als Monomeres bewiesen ist, bleiben wichtige Punkte zu klären: Durch ESR-spektroskopische Studien muß die Multiplizität, durch röntgenographische Untersuchungen oder durch Analyse der IR- und Raman-Spektren die Geometrie bestimmt werden. UV- und Photoelektronen-Spektren müssen herangezogen werden, um eine gültige Aussage über die elektronischen Verhältnisse im Cyclobutadien-Molekül machen zu können. NMR-Spektren sind für die etwaige Beobachtung eines Koaleszenz-Phänomens und des zu erwartenden paramagnetischen Ringstroms notwendig. Schließlich muß durch Bestimmung von Verbrennungs- oder Hydrierwärmen der Energieinhalt experimentell festgelegt werden.

Die früher erzielten Ergebnisse zeigten zumindest eines in aller Deutlichkeit: die Lebensdauer des Cyclobutadiens – Ausnahmen sind die durch Kondensation mit aromatischen Systemen<sup>[21]</sup> und die durch einen „push- and pull“-Effekt<sup>[22]</sup> elektronisch veränderten Cyclobutadiene, selbstverständlich auch die Cyclobutadien-Komplexe<sup>[23]</sup>, z. B. (81), – ist sicher so kurz, daß eine Isolierung in Substanz aussichtslos erscheint. Durch Untersuchungen mit Hilfe der Kurzzeit-Pyrolyse<sup>[24–26]</sup> und -Photolyse<sup>[27–29]</sup> war bekannt, daß die Lebensdauer des unsubstituierten Grundkörpers wahrscheinlich nur wenige ms beträgt. Sollte der Versuch, Cyclobutadiene direkt zu erfassen, nicht von vornherein zum Scheitern verurteilt sein, dann dürfte man nicht auf die konventionellen thermischen Darstellungsweisen zurückgreifen. Man mußte vielmehr eine Methode anwenden, die es gestattet, Cyclobutadiene bei extrem tiefen Temperaturen zu erzeugen. Somit kam für die Herstellung praktisch nur ein photochemisches Verfahren in Frage.

Wir haben uns bemüht, geeignete Photovorstufen für die Erzeugung von Cyclobutadienen zu synthetisieren, um mit der Matrix-Isolier-Technik den lange gehegten Wunsch nach einer direkten spektroskopischen Beobachtung von Cyclobutadien und seinen Derivaten zu verwirklichen.

### 4. Angewendete Methode

Die Matrix-Isolier-Technik<sup>[30, 31]</sup> besteht darin, hochreaktive Spezies in einer Matrix bei extrem tiefen Temperaturen einzufrieren. Als Matrices werden glasartig erstarrende Lösungsmittel verwendet, in denen die bei der Photospaltung entstehenden Bruchstücke wegen der äußerst langsamen Diffusion monomer existenzfähig und damit einer direkten Beobachtung bequem zugänglich sind. Als UV-durchlässige inerte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, perfluorierte organische Verbindungen, Äther und Alkohole (insbesondere Mehrkomponentensysteme in verschiedenen Mischungsverhältnissen) geeignet. Zum Abschrecken dient flüssiger Stickstoff (77 K). Nach der Belichtung und dem Auftauen der Matrix werden die Produkte auf dem üblichen Wege isoliert und identifiziert. Neuerdings werden auch häufig Edelgase, vorzugsweise Argon, als Gast-Matrices verwendet. Die notwendigen Zellen und Kühlsysteme – flüssiges Helium (4 K) in offenem oder geschlossenem Kreislauf – sind seit kurzem im Handel erhältlich.

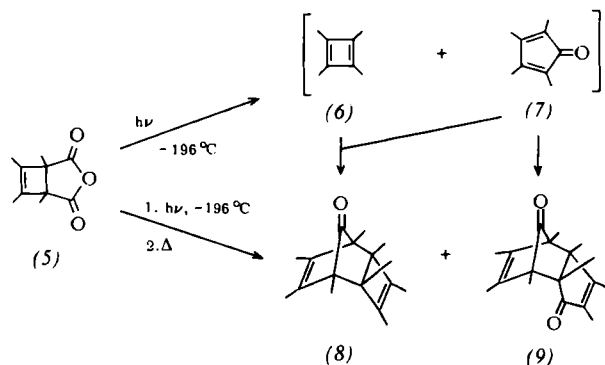
## 5. Methylsubstituierte Cyclobutadiene

Geeignete Ausgangssubstanzen zur photochemischen Erzeugung von Cyclobutadienen sind Cyclobuten-dicarbonsäureanhydride, die durch sensibilisierte Photoaddition von entsprechend substituierten Acetylenen an Maleinsäureanhydride dargestellt werden können.

Diese Anhydride haben überraschenderweise, bedingt durch eine homokonjugative Wechselwirkung der C=O-Gruppe mit der C=C-Doppelbindung, ausgeprägte Maxima zwischen 228 nm (unsubstituiertes Anhydrid) und 241 nm (tetramethyliertes Derivat). Die Lage des Maximums verschiebt sich mit steigender Zahl der Alkyl-Gruppen zu höheren Wellenlängen.

Belichtung des Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrids (5)<sup>[32]</sup> liefert ein kompliziertes Produktgemisch<sup>[33]</sup>. Die entscheidenden Zwischenprodukte für die Bildung der zwölf isolierten und in ihrer Struktur aufgeklärten Produkte sind das Monoketon (8) und das Diketon (9). Das Entstehen dieser beiden Verbindungen kann als Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Tetramethyl-cyclobutadien (6) und Tetramethyl-cyclopentadienon (7) gewertet werden.

Diese Anschauung wird durch die Ergebnisse der Tieftemperatur-Photolyse<sup>[34]</sup> von (5) gestützt. Belichtet man in einer Matrix (Äthanol/Äther/Isopentan) bei  $-196^{\circ}\text{C}$ , dann tritt eine

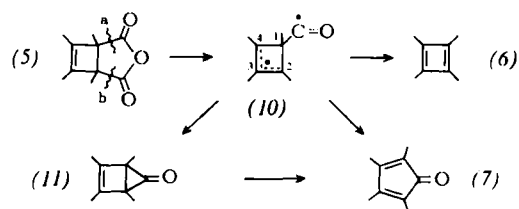


tiefgelbe Farbe auf, die beim Auftauen – und zwar bevor das Glas vollständig geschmolzen ist – sofort verschwindet. Als Reaktionsprodukte können jetzt lediglich die beiden Addukte (8) und (9) isoliert werden. Diese geben, unter den gleichen Bedingungen in einer Matrix bestrahlt, das gleiche Produktgemisch, das auch bei der Belichtung von (5) in Lösung bei Raumtemperatur gefunden wird. Damit ist gezeigt, daß bei der Belichtung von (5) vor dem Auftauen der Matrix noch kein Addukt (8) oder Dimeres (9) vorliegen kann und daß das Tetramethyl-cyclobutadien (6) und das Cyclopentadienon (7) als Monomere in der Matrix eingefroren sein müssen. Die gelbe Farbe bleibt, sofern die Matrix die ganze Zeit bei  $-196^{\circ}\text{C}$  gehalten wird, nach Abschalten der Lampen mehrere Stunden bestehen. Man darf annehmen, daß die Stabilität von (6) und (7) unter diesen Bedingungen weniger durch die niedrige Temperatur als durch die im eingefrorenen Zustand stark verminderte Beweglichkeit der Moleküle bedingt ist.

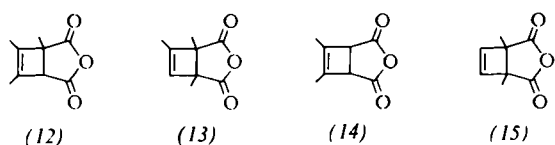
Um einen Einblick in den Mechanismus der Fragmentierungsreaktionen zu bekommen, haben wir auch partiell methylierte Anhydride der Photospaltung unterworfen. Die Verteilung der Methylgruppen in den Produkten kann Aufschluß darüber

geben, ob tatsächlich Cyclobutadiene als Zwischenprodukte auftreten. Es sind nämlich auch andere Reaktionen denkbar, die ebenfalls die Entstehung von Schlüsselsubstanzen des Typs (8) oder (9) erklären können.

Alle Ergebnisse sprechen dafür, daß bei der Photospaltung, z. B. des Anhydrids (5), im ersten Reaktionsschritt  $\text{CO}_2$  abgespalten wird. Dem diradikalischen Bruchstück (10) stehen dann zwei Wege offen. Es kann entweder unter CO-Eliminierung in das Cyclobutadien (6) übergehen oder unter Rekombination in den Positionen 2 oder 4 ein Cyclopentadienon ergeben. Ob diese Isomerisierung direkt oder über ein Bicyclopentenon (11) als Zwischenprodukt abläuft, ist unklar. Einige Befunde – es gelingt z. B. nicht, Verbindungen vom Typ (11) IR-spektroskopisch in der Matrix nachzuweisen – deuten darauf hin, daß der Einstufenreaktion von (10) nach (7) der Vorzug zu geben ist.



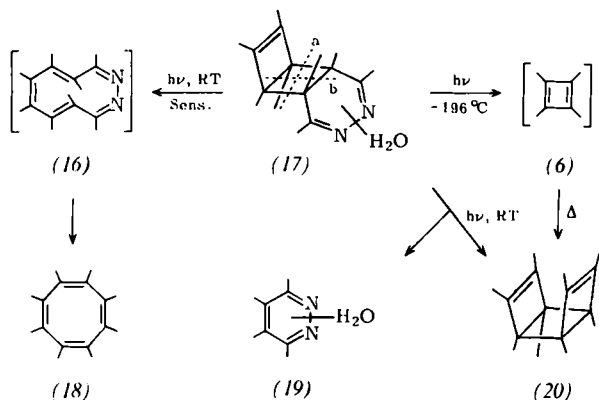
Diese Aussagen stützen sich auf Untersuchungen in der Reihe der Anhydride (12)<sup>[32]</sup>, (13)<sup>[35]</sup>, (14)<sup>[32]</sup> und (15)<sup>[35]</sup>, vor allem auf das Substitutionsmuster in den Produkten der Raumtemperatur-Photolyse von (12)<sup>[36]</sup> und (14)<sup>[37]</sup>. (Wenn die Substituenten, vgl. Formel (5), ungleich sind, führt der Bruch der Bindungen a und b zu zwei verschiedenen Diradikalen.) Die quantitative Erfassung der insgesamt 19 gefundenen und strukturell aufgeklärten Produkte bei der Spaltung des Anhydrids (14) läßt zudem den Schluß zu, daß im 1,2-Dimethyl-cyclobutadien<sup>[37]</sup> sterische Faktoren eine gewisse Selektivität bewirken. Die zweifach substituierte Doppelbindung ist weniger reaktionsfähig als die unsubstituierte.



Die Tieftemperatur-Photolyse<sup>[34, 36]</sup> der partiell methylierten Anhydride (12)–(15) zeigt ebenfalls das erwartete Bild. Sowohl (12) als auch (14) geben bei der Spaltung bei  $-196^{\circ}\text{C}$  eine gelbe Matrix. Nach dem Schmelzen des Glases werden wiederum nur Addukte von Cyclobutadienen an Cyclopentadienone und Dimere der entsprechenden Cyclopentadienone, aber keine sekundären Photoprodukte dieser Verbindungen gefunden. Die Photofragmentierung monomethylierter Cyclobuten-dicarbonsäureanhydride fällt dagegen aus dem Rahmen<sup>[35]</sup>.

Die bei der Spaltung von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid (5) zu beobachtende gelbe Farbe bei  $-196^{\circ}\text{C}$  kann sowohl vom Cyclobutadien (6) als auch vom Cyclopentadienon (7) herrühren. Der Beweis dafür, daß das Cyclobutadien-System unter den von uns angewendeten Bedingungen monomer existenzfähig ist und sich eventuell durch eine charakteristische UV-Absorption auszeichnet, kann also nur ge-

führt werden, wenn ein unabhängiger Weg zur photochemischen Erzeugung des Cyclobutadiens (6) zur Verfügung steht. Hierbei müssen Cyclopentadienone von vornherein als Reaktionsprodukte ausgeschlossen werden können.

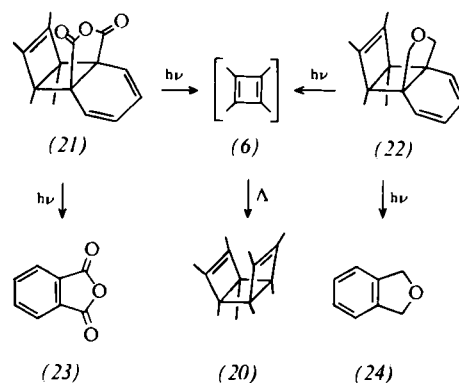


Ein Beispiel für eine solche Methode ist die Photofragmentierung des Heterocyclus (17). Die Belichtung von (17)<sup>[38]</sup> gibt in praktisch quantitativer Ausbeute den *syn*-Tricyclus (20) und Tetramethyl-pyridazin (19). Am Rande sei erwähnt, daß bei Sensibilisierung mit Benzophenon<sup>[39]</sup> fast ausschließlich Octamethyl-cyclooctatetraen (18) entsteht. Offenbar wird (17) bei der direkten Belichtung in Richtung a gespalten; bei Sensibilisierung ist jedoch die Ringöffnung in Richtung b zu einem Diaza-[10]annulen (16) bevorzugt. Letzteres gibt dann unter Stickstoff-Eliminierung den Kohlenwasserstoff (18). Die Änderung der Stereochemie beim Übergang vom *anti*-konfigurierten Heterocyclus (17) zum *syn*-Tricyclus (20) beweist, daß bei der unsensibilisierten Bestrahlung Cyclobutadien (6) als Zwischenprodukt auftritt.

Von besonderem Interesse ist, daß bei der Bestrahlung von (17) in einer Matrix bei  $-196^{\circ}\text{C}$  wiederum eine gelbe Färbung auftritt, die nur unter diesen extremen Bedingungen beständig ist und beim Entfernen des flüssigen Stickstoffs sofort verschwindet. Als Produkte lassen sich in über 90% Ausbeute der Kohlenwasserstoff (20) und Tetramethyl-pyridazin (19) nachweisen. Da (19) bei 258.5nm absorbiert, sollte es nunmehr möglich sein, Tetramethyl-cyclobutadien (6) direkt UV-spektroskopisch zu erfassen. Während bei der photochemischen Spaltung des Anhydrids (5) in einer Tieftemperatur-Küvette ein breites Maximum bei 423nm gefunden wird, bildet sich unter analogen Bedingungen im Falle von (17) ein Maxi-

mum bei 375nm aus (Abb. 5). Diese Absorption muß dem Tetramethyl-cyclobutadien (6) zugeordnet werden.

Die einzige Fehlerquelle könnte darin bestehen, daß das Maximum bei 375nm nicht durch das „freie“ Cyclobutadien (6), sondern durch einen Charge-transfer-Komplex zwischen (6) und dem Pyridazin (19) bedingt wird. Um eine Entscheidung hierüber treffen zu können, haben wir nach weiteren Photovorstufen zur unabhängigen Erzeugung von (6) gesucht. Das bei der Spaltung von (17) angewendete Prinzip, nämlich die Bildung von (6) durch Abspaltung eines durch Delokalisierung stabilisierten Partners zu erzwingen, sollte sich auch auf die Verbindungen (21) und (22) übertragen lassen. Tatsächlich geben beide Substanzen bei Raumtemperatur-Belichtung glatt den Tricyclus (20). Verbindung (21)<sup>[40]</sup> liefert als zweites Reaktionsprodukt Phthalsäure-anhydrid, aus (22)



wird Phthalan (24) und aus (25) Phthalsäure-dimethylester (91) abgespalten<sup>[41]</sup>. Das gleiche gilt für die Tieftemperatur-Photolyse. Führt man die Fragmentierungen in der Tieftemperatur-Küvette bei  $-196^{\circ}\text{C}$  durch, dann tritt im Falle von (21) eine tiefrohe Farbe, bedingt durch ein Maximum bei 495nm, auf. Bei der Spaltung von (22) läßt sich weder eine Farbe noch ein Maximum oberhalb von 300nm beobachten (Abb. 5). Belichtet man in einer sehr dünnen Schicht (0.1 mm), dann kann man außer dem Spektrum des Spaltungsprodukts (24) ab 300nm einen allmählichen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen erkennen.

Wir sind nunmehr imstande, Tetramethyl-cyclobutadien (6) auf fünf unabhängigen Wegen<sup>[42]</sup>, ausgehend von (5), (17), (21), (22) oder (25), herzustellen. Trotzdem wird bei jeder

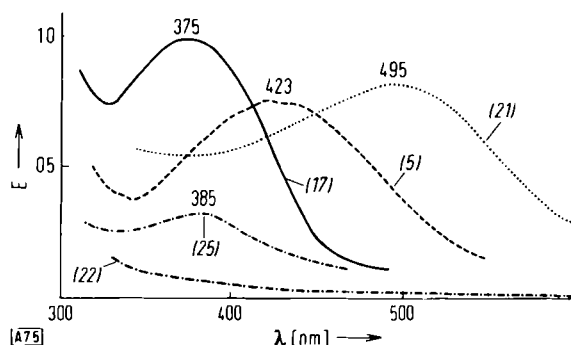
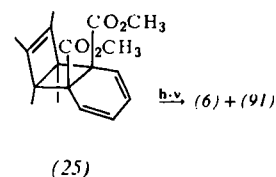


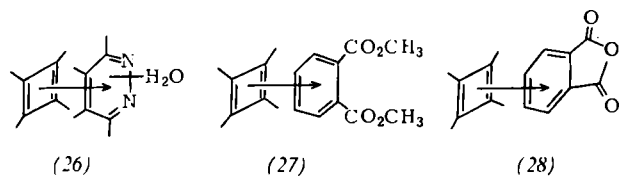
Abb. 5. Tieftemperatur-UV-Spektren, ausgehend von (5), (17), (21), (22) und (25); Schichtdicke 1 mm. Die Spektren entsprechen Tetramethyl-cyclopentadienon (7), den Charge-transfer-Komplexen (26), (27) und (28) bzw. freiem Tetramethyl-cyclobutadien (6) (s. Text).



dieser Fragmentierungen ein anderes UV-Spektrum gemessen. Wie sind diese widersprüchlichen Ergebnisse zu erklären? Vermutlich ist Tetramethyl-cyclobutadien ein extrem guter Elektronen-Donor. Wird wie bei der Spaltung von (17) oder (21) gleichzeitig ein Acceptor-Molekül gebildet, so kann sich auch in der Matrix ein Charge-transfer-Komplex ausbilden. Die notwendige geometrische Anordnung ist durch die Ausgangsstoffe bereits vorgegeben. Beim Anhydrid (5) besteht

diese Möglichkeit nicht; hier müssen Donor und Acceptor (Cyclopentadienon) aus verschiedenen Ausgangsmolekülen gebildet werden.

Es lassen sich daraus folgende Zuordnungen treffen: Das bei der Spaltung von (5) beobachtete Maximum bei 423 nm kommt ausschließlich dem Tetramethyl-cyclopentadienon (7) zu. Die Bande bei 375 nm im Falle von (17) rührt vom Charge-transfer-Komplex (26) her. Die Absorption bei 385 nm als Resultat der Spaltung des Esters (25) spricht für das Vorliegen von Komplex (27). Noch ausgeprägter ist die Wechselwirkung im Komplex (28), deshalb die Bande bei 495 nm, wenn (21) als Vorstufe eingesetzt wird. Lediglich bei der Fragmentierung von (22) liegt völlig freies Tetramethyl-cyclobutadien (6)

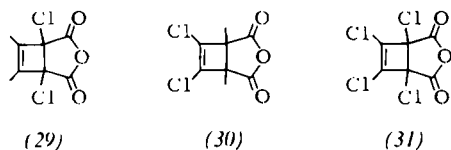


vor - Phthalan hat keine Acceptor-Eigenschaften. Die Absorption von (6) liegt aber offenbar unterhalb von 300 nm. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den theoretischen Voraussagen<sup>[9]</sup> für das rechteckige Singulett-Cyclobutadien, das oberhalb von 197.7 nm ( $f=0.21$ ) keine weiteren erlaubten Übergänge zeigen soll.

## 6. Chlorsubstituierte Cyclobutadiene

Nach Untersuchungen von Cava<sup>[43]</sup> vermögen Halogen-Atome das Naphthocyclobutadien-System merklich zu stabilisieren. Vermutlich wirken die Halogen-Atome in zweierlei Weise: zum einen durch ihren induktiven Effekt (Verringerung der Ladungsdichte im Ring), zum anderen durch ihren mesomeren Effekt („push-pull“-Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem  $\pi$ -System des Cyclobutadiens).

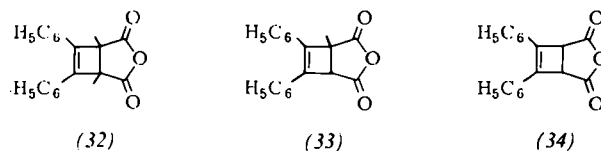
Über den Grad der Stabilisierung bei einfach substituierten Cyclobutadienen<sup>[44–47]</sup> ist bisher nichts bekannt. Wir haben deshalb die chlorsubstituierten Anhydride (29)<sup>[48]</sup>, (30)<sup>[49]</sup> und (31) belichtet, in der Hoffnung, daß in der Matrix ein direkter spektroskopischer Nachweis dieser Spezies gelingen und anhand des Verhaltens beim Auftauen eine Aussage über das Ausmaß der durch die Chlor-Atome bedingten Stabilisie-



rung möglich würde. Die Versuche<sup>[50]</sup> bestätigen nicht nur den in Abschnitt 5 besprochenen Fragmentierungsmechanismus – sowohl (29) als auch (30) führen, wie gefordert, zum gleichen Addukt von 1,2-Dichlor-3,4-dimethyl-cyclobutadien an 2,3-Dichlor-4,5-dimethyl-cyclopentadienon –, sondern zeigen zudem, daß die Chlor-Atome zumindest die Lebensdauer des Cyclopentadienon-Ringsystems erhöhen. Eine eindeutige Antwort, ob dasselbe auch für das Cyclobutadien-Ringsystem gilt, ist allerdings nicht möglich.

## 7. Phenylsubstituierte Cyclobutadiene

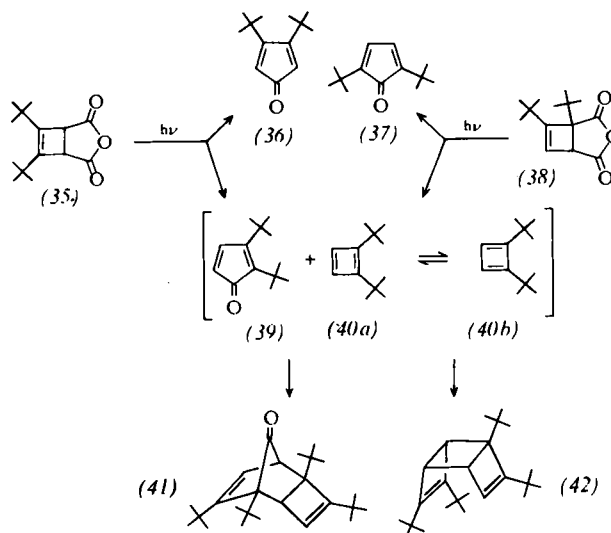
Phenylreste sollten durch ihren mesomeren Effekt das Cyclobutadien-Ringsystem noch deutlicher begünstigen als Chlor-Atome. In Ergänzung zu den Versuchen von Freedman<sup>[51]</sup> und Pettit<sup>[52]</sup> erschien es sinnvoll, durch Photofragmentierung der Anhydride (32), (33) und (34) die entsprechenden phenylierten Cyclobutadiene in einer Matrix bei  $-196^\circ\text{C}$  zu erzeugen und den Grad der Wechselwirkung mit den Phenylresten zu studieren. Die Anhydride können durch Photoaddition an Tolan leicht erhalten werden<sup>[53]</sup>, sind aber leider zu photostabil. Die Phenylreste – sie begünstigen die Verteilung der



aufgenommenen Energie – lassen keine Photospaltung zu. Auch mehrstündige Belichtung führt nur zu einem minimalen Umsatz.

## 8. tert.-Butyl-substituierte Cyclobutadiene

Die vorausgesagte Antiaromatizität von Cyclobutadien läßt eine hohe Reaktivität, insbesondere bezüglich der Dimerisierung nach Art einer Diels-Alder-Reaktion, erwarten. Für die Darstellung sterisch gehinderter, aber elektronisch unveränderter Cyclobutadiene bietet sich die Einführung von tert.-Butyl-Gruppen an<sup>[54–58]</sup>. Wir haben uns bemüht, die Photofragmentierung auf tert.-butyl-substituierte Anhydride zu übertragen, um auf diesem Wege nicht nur zu stabilen Cyclopentadienonen, sondern vielleicht auch zu isolierbaren Cyclobutadienen zu kommen.



Die Tieftemperatur-Photolyse von 3,4-Di-tert.-butyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid (35)<sup>[59]</sup> liefert neben dem monomer existenzfähigen 3,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (36) zwei zusätzliche Produkte, das Monoketon (41) und den Kohlenwasserstoff (42). Das Dienon (36) dimerisiert infolge sterischer Hinderung im Übergangszustand selbst bei Raumtemperatur nicht. Es addiert noch nicht einmal das 1,2-Di-tert.-

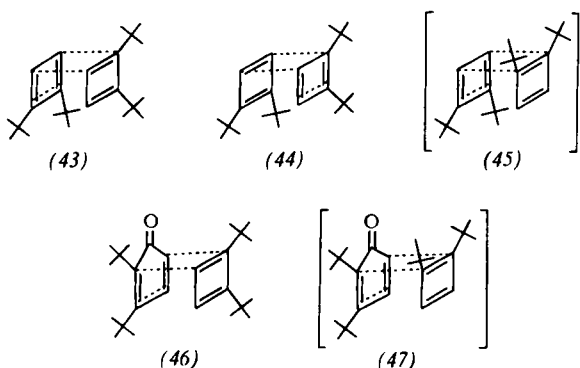
butyl-cyclobutadien (40). Dieses vermag nur mit dem in der Matrix ebenfalls vorliegenden 2,3-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (39) das Addukt (41) zu bilden. Das nicht verbrauchte Cyclobutadien dimerisiert zum Tricyclus (42)<sup>[36]</sup>.

Wird das stellungsisomere Anhydrid (38) unter analogen Bedingungen bestrahlt, dann erhält man nach dem Auftauen ebenfalls (41) und (42). Anstatt des Dienons (36) läßt sich jetzt monomeres 2,5-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (37) isolieren.

Diese Befunde<sup>[60]</sup> sind ein zusätzlicher Beweis für das oben aufgestellte Spaltungsschema. Außerdem zeigt sich, daß zwei orthoständige tert.-Butyl-Gruppen zwar das Cyclopentadienon-, nicht aber das Cyclobutadien-Ringsystem für eine Isolierung genügend stabilisieren.

Wichtiger ist, daß sich die oben mitgeteilten Ergebnisse als Hinweis auf die Existenz eines Valenzisomeren-Gleichgewichts  $(40a) \rightleftharpoons (40b)$  werten lassen. Die Verteilung der Substituenten in (42) beweist, daß entweder zwei 1,4-Isomere (40b) gemäß Formelbild (43) oder zwei 1,2-Isomere (40a) gemäß (44) reagiert haben müssen. Die statistisch wahrscheinlichere Kombination (45) kommt offenbar nicht zum Zuge. Das Substitutionsmuster im Addukt (41) ist das Ergebnis der Addition des 1,4-Valenzisomeren (40b) an das Dienon (39) [Übergangszustand (46)]. Die Diels-Alder-Reaktion von (40a) [Übergangszustand (47)] müßte zu einem anderen Produkt führen.

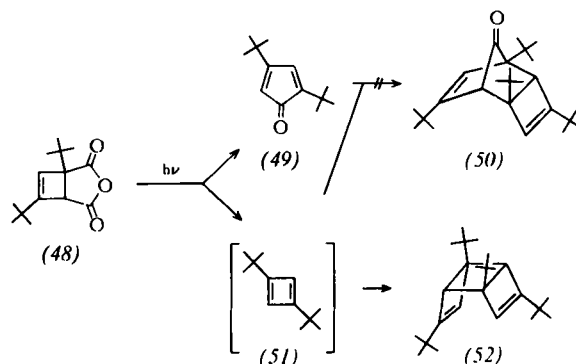
Die einfachste Erklärung ist folgende: sowohl aus (35) als auch aus (36) bildet sich das gleiche valenzisomere System  $(40a) \rightleftharpoons (40b)$ ; das Gleichgewicht liegt aber ganz auf seiten des 1,4-Isomeren (40b), in welchem die sterisch anspruchsvol-



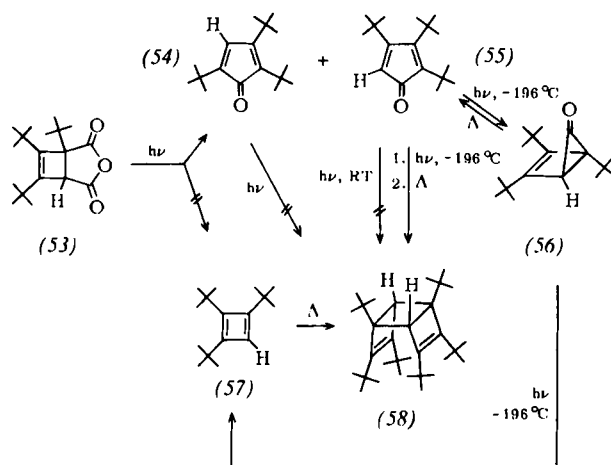
len Reste weiter voneinander entfernt sind. Eine ähnliche Beziehung wird von Pettit<sup>[52]</sup> beim „ortho“-(1,2- und 1,4-)Diphenyl-cyclobutadien diskutiert.

1,3-Di-tert.-butyl-cyclobutadien (51) sollte wegen der größeren sterischen Hinderung weniger leicht eine Diels-Alder-Reaktion eingehen als (40). Diese Erwartung wird durch das Experiment<sup>[60]</sup> bestätigt. Bestrahlung des Anhydrids (48)<sup>[61]</sup> gibt nur zwei Produkte, nämlich 2,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon (49) und das Dimere (52) von 1,3-Di-tert.-butyl-cyclobutadien (51). Das in der Matrix eingeschlossene (51) geht keine Diels-Alder-Reaktion mehr mit dem Dienon (49) zu (50) ein. Es ist aber noch reaktiv genug, um mit sich selbst zu (52) abzureagieren.

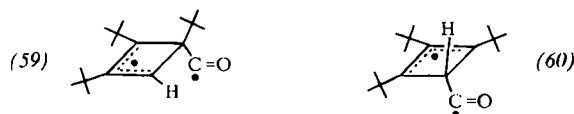
Die ideale Ausgangssubstanz für die Darstellung von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien, das nach dem bisher Gesagten genügend stabil sein könnte, um monomer in Lösung erfaßt zu werden,



sollte das Anhydrid (53) sein. Dessen Photospaltung<sup>[60]</sup> führt jedoch ausschließlich zu den beiden Cyclopentadienonen (54) und (55). Es wird kein Cyclobutadien (57) oder dessen Dimeres (58) gefunden.



Unsere Erklärung für diesen enttäuschenden Verlauf der Photofragmentierung ist, daß von den beiden denkbaren Diradikal-Zwischenstufen (59) und (60) erstere bevorzugt gebildet wird, da in dieser die dritte tert.-Butyl-Gruppe in gestaffelter Anordnung verbleibt. Abspaltung von CO aus (59) müßte zwangsläufig zu einer ekliptischen Anordnung aller tert.-Butyl-Reste führen und tritt deshalb nicht ein.



Somit stellt sich die Aufgabe, einen anderen Weg zur Synthese des Tri-tert.-butyl-cyclobutadiens (57) zu erschließen. Als eine Möglichkeit bietet sich die anodische Oxidation des Dianions der dem Anhydrid (53) zugrundeliegenden Dicarbonsäure an<sup>[62]</sup>. Unter den üblichen Bedingungen der Kolbe-Elektrolyse lassen sich als definierte Produkte nur 1,2-Di-tert.-butyl-3-pivaloyl-cyclopropan<sup>[63]</sup> und das Diketon (66)<sup>[63]</sup> isolieren, unter sehr milden Bedingungen erhält man in geringer Ausbeute 2,3,5-Tri-tert.-butyl-furan<sup>[64]</sup>.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die anodische Oxidation von 1,3,4-Tri-tert.-butyl-cyclobuten-dicarbonsäure in der Tat zum Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (57) führt, die Empfindlichkeit dieser Spezies gegenüber Sauerstoff jedoch ein gravierendes Hindernis für deren Nachweis darstellt.

Trotz aller Widrigkeiten haben wir nicht aufgegeben, und diese Hartnäckigkeit wurde letztlich auch belohnt<sup>[65]</sup>: Verfolgt man die Photofragmentierung von (53) bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , so läßt sich IR-spektroskopisch feststellen, daß die den Cyclopentadienonen (54) und (55) zukommende Carbonylbande bei längerem Belichten partiell wieder abnimmt. Eine detaillierte Untersuchung hat ergeben, daß (54) in allen Temperaturbereichen photostabil ist. Bei Raumtemperatur gilt das gleiche auch für (55). Bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist (55) jedoch seltsamerweise photochemisch spaltbar. Die Tieftemperatur-IR-Spektren zeigen die Bildung von CO an. Nach dem Auftauen wird unter günstigsten Bedingungen in über 80% Ausbeute der tricyclische Kohlenwasserstoff (58) gefunden.

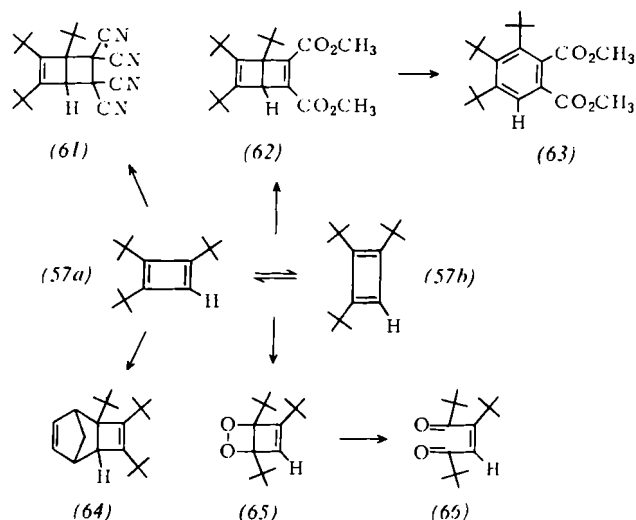
Wir erklären dieses überraschende Resultat folgendermaßen: Die drei benachbarten tert.-Butyl-Gruppen in (55) veranlassen das Molekül, bei Bestrahlung in den Bicyclus (56) überzugehen. Die thermische Rückreaktion ist so schnell, daß bei Raumtemperatur die Stationärkonzentration an (56) extrem klein ist. Bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist sie jedoch genügend groß – wenn auch für einen IR-spektroskopischen Nachweis noch nicht ausreichend –, um produktbildend in das Geschehen eingreifen zu können. Abspaltung von CO führt zum lange gesuchten Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (57).

Durch dreistündige Bestrahlung bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Glas aus perdeutertem Methylcyclohexan (abgeschmolzenes NMR-Rohr) wird (55) praktisch vollständig in eine neue Spezies umgewandelt, die auch nach dem Auftauen auf Raumtemperatur noch existenzfähig ist und sich durch drei Signale im 100-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [ $\tau=4.65$  (1H), 8.86 (9H) und 8.95 (18H)] auszeichnet. Nach einem Tag kann nur noch das Spektrum des Dimeren (58) registriert werden. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß das Zwischenprodukt Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (57) ist.

Damit ist es nicht nur erstmals gelungen, ein bei Raumtemperatur stabiles Cyclobutadien zu erzeugen, das nur durch Alkylreste substituiert ist und ein unverfälschtes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen muß, sondern auch die chemische Verschiebung eines direkt am Cyclobutadien-Ring stehenden Protons zu bestimmen und damit einen Hinweis auf den paramagnetischen Ringstrom im Cyclobutadien zu erhalten.

Die Tatsache, daß die beiden dem Wasserstoff benachbarten tert.-Butylgruppen von (57) gemeinsam erscheinen, kann – vorausgesetzt, daß (57) einen Singulett-Grundzustand mit alternierenden Bindungslängen besitzt – als Argument für eine schnell ablaufende Valenzisomerisierung  $(57a) \rightleftharpoons (57b)$  gewertet werden.

Die erfolgreiche Darstellung von (57) gestattet es nunmehr, die für ein Cyclobutadien charakteristischen Reaktionen eindeutig festzulegen<sup>[66]</sup>. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Bereitschaft zu Diels-Alder-Reaktionen und die Neigung zur Autoxidation bemerkenswert. Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (57) gibt nicht nur mit Maleinsäureanhydrid<sup>[67]</sup>, sondern auch mit Tetracyanäthylen und Acetylendicarbonsäureester glatt Addukte, wobei ausschließlich die weniger substituierte Doppelbindung angegriffen wird. Für das Addukt (61) ist charakteristisch, daß die am Brückenkopf stehende tert.-Butylgruppe infolge der Rotationsbehinderung für jede Methylgruppe ein getrenntes Signal im NMR-Spektrum gibt, sofern Aceton als Lösungsmittel verwendet wird; in Benzol tritt jedoch keine Aufspaltung ein. Das Dewar-Benzol-Derivat (62) ist bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil, bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  isomerisiert es zum 3,4,5-Tri-



tert.-butyl-phthalsäure-dimethylester (63), der auch durch Diensynthese mit dem Cyclopentadienon (55) erhalten werden kann<sup>[68]</sup>.

In den bisher genannten Beispielen reagiert (57) als Dien. Daß das gleiche Molekül auch als Dienophil fungieren kann, bekundet die Umsetzung mit Cyclopentadien. Dabei wird ein Produkt gebildet, dessen NMR-Spektrum<sup>[69]</sup> für Struktur (64) spricht.

Kein Wunder also, daß die Dimerisierung von (57), die ebenfalls als Diels-Alder-Reaktion klassifiziert werden kann, trotz der großen sterischen Hinderung immer noch relativ rasch abläuft. Man darf erwarten, daß die Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie dieser Reaktion völlig aus dem Rahmen fallen werden. Die Kinetik wird zur Zeit untersucht<sup>[66]</sup>.

Von besonderem Interesse ist die Reaktion des Cyclobutadiens (57) mit Sauerstoff: Zum einen deshalb, weil hierbei eine Verbindung entsteht, der wir die ungewöhnliche Konstitution eines mit einem Cyclobutenring kondensierten Dioxetans zuordnen müssen. Als Strukturbeweise für (65) können das NMR- und IR-Spektrum, die positive Reaktion mit Kaliumjodid-Lösung und der leichte Übergang in das ungesättigte Dike-ton (66) gelten. Diese Isomerisierung findet schon bei Raumtemperatur statt. Zum anderen nimmt die Autoxidation insofern eine Sonderstellung ein, als sie spezifisch an der zweifach substituierten Doppelbindung erfolgt. Der Grund könnte sein, daß hier – anders als bei den Diels-Alder-Reaktionen – eine Mehrstufenreaktion vorliegt.

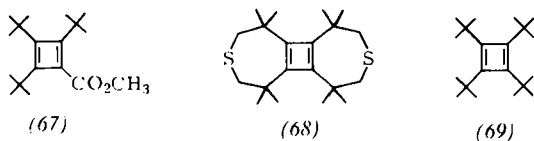
Es ist natürlich verlockend, die von uns angewendete Methode auf die Synthese von Tetra-tert.-butyl-cyclobutadien (69) zu übertragen. Die Schwierigkeit liegt jedoch in der Darstellung der notwendigen Ausgangssubstanzen.

Inzwischen ist diese Lücke durch Arbeiten von Masamune<sup>[67]</sup> und Krebs<sup>[70]</sup> weitgehend geschlossen. Masamune hat nicht nur – praktisch gleichzeitig und unabhängig von uns – Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (57) erzeugen und in Lösung nachweisen, sondern auch den Ester (67) in Substanz fassen können; als Methode diente ebenfalls die Tieftemperatur-Belichtung geeigneter Photovorstufen (Cyclopropenyl-diazomethan-Derivate).

Einen anderen Zugang eröffnet die thermische Dimerisierung von gespannten Cycloalkinen. Den Versuchen mit unsubstituiertem<sup>[71]</sup> und tetramethyliertem Cyclohexin<sup>[72]</sup> blieb der



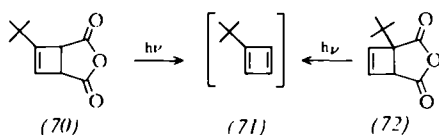
Erfolg zwar versagt, *Krebs* ist es aber gelungen, über den entsprechenden  $\text{PdCl}_2$ -Komplex das Cyclobutadien-Derivat (68) – das erste Beispiel für ein durch sterische Hinderung stabilisiertes Cyclobutadien – zu erhalten. Diese Verbindung



ist bei Sauerstoffausschluß in kristallinem Zustand auch bei Raumtemperatur völlig beständig. Die Frage, inwieweit die Schwefelatome zur Stabilität beitragen, ist durch das Photoelektronenspektrum<sup>[73]</sup> beantwortet: eine transannuläre  $n/\pi$ -Wechselwirkung besteht nicht.

## 9. Unsubstituiertes Cyclobutadien

Es war unser Ziel, durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste zu stabilen Cyclobutadienen zu kommen. Außerdem hatten wir uns die Aufgabe gestellt, auch das unsubstituierte Cyclobutadien (1) mit Hilfe der Matrix-Methode nachzuweisen. Den Übergang zu diesem Problemkreis stellt die Photofragmentierung der mono-tert.-butyl-substituierten Anhydride (70)<sup>[74]</sup> und (72) dar. Beide sollten das gleiche Cyclobutadien (71) liefern, d. h., ausgehend von (70) und (72) müßte bei der Tieftemperatur-Photolyse das gleiche UV-Spektrum erwartet werden. Dies ist der Fall<sup>[75]</sup> (Abb. 6). Während der

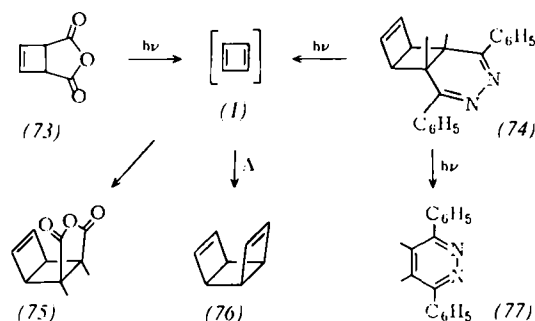


Matrix-Belichtung bildet sich ein Maximum zwischen 300 und 305 nm aus, das vermutlich dem tert.-Butyl-cyclobutadien (71) zukommt. Die Zuordnung ist relativ leicht, da durch IR-spektroskopische Analysen sichergestellt ist, daß bei der Photospaltung von (70) nur wenig, aus dem Stellungsisomeren (72) überhaupt kein Cyclopentadienon gebildet wird. Es sei betont, daß hier ein völlig anderes Absorptionsmaximum als beim Tetramethyl-cyclobutadien (Abb. 5) gemessen wird.

Wie steht es nun um das unsubstituierte Cyclobutadien selbst? Die Arbeiten von *Nenitzescu*<sup>[76]</sup> und *Pettit*<sup>[77]</sup> legen auf überzeugende Weise dar, daß bei der Enthalogenisierung von 3,4-Dichlor-cyclobuten und der oxidativen Zersetzung des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes (81) Cyclobutadien (1) als Zwischenprodukt angenommen werden muß.

Die Krönung unserer Versuche wäre es, wenn ausgehend von dem Anhydrid (73)<sup>[78, 79]</sup> auch der Grundkörper (1) in einer Matrix erzeugt werden könnte. Ein Hindernis ist das relativ kurzwellige Absorptionsmaximum von (73) bei 228 nm mit einer Extinktion von nur 670. Das Molekül ist deshalb mit Licht der Wellenlänge 253.7 nm nur schwer anzuregen. Belichtung von (73) bei Raumtemperatur in Methylenchlorid führt nur zu einer Dimerisierung<sup>[80]</sup>. Unterdrückt man diese intermolekulare Reaktion durch Einbetten des Anhydrids in eine Matrix (Äther/Tetrahydrofuran/Isopentan), dann wird es bei der Bestrahlung in der Tat wie gewünscht gespalten<sup>[75]</sup>, wenn

auch nur zu einem geringen Anteil. Die IR-Spektren zeigen die Bildung von  $\text{CO}_2$  und CO an. Nach 8 h Belichtung läßt sich nach dem Auftauen in 9% Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt der *syn*-Tricyclus (76)<sup>[75, 80]</sup> nachweisen. Noch wichtiger ist, daß bei der UV-spektroskopischen Verfolgung



der Fragmentierung von (73) wiederum ein Maximum bei 301 nm (Abb. 6) auftritt. Diese Bande verschwindet beim Aufwärmen sofort. Die Lage des Maximums deckt sich mit der bei der Bestrahlung der Anhydride (70) und (72) gefundenen. Der Unterschied zu den in Abbildung 5 wiedergegebenen Spektren von Tetramethyl-cyclobutadien ist augenfällig.

Die Zuordnung der Bande bei 301 nm zum unsubstituierten Cyclobutadien (1) stünde auf besserem Fundament, wenn die gleiche Absorption auch bei der Fragmentierung einer anderen Photovorstufe gemessen würde. Aus diesem Grunde haben wir in Analogie zu (17) den Heterocyclus (74) synthetisiert und unter den gleichen Bedingungen bei  $-196^\circ\text{C}$  bestrahlt. Es tritt zwar, wie erhofft, eine Fragmentierung in Cyclobutadien und 4,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-pyridazin (77) ein, der Umsatz ist – bedingt durch die Phenylreste (vgl. Abschnitt 7) – jedoch zu niedrig, um das UV-Maximum von (1) von der Absorptionskurve des stark absorbierenden Pyridazins abgrenzen zu können. Beim Aufwärmen entsteht aus (1) wiederum ausschließlich der Tricyclus (76). Dieser wird bei der Raumtemperatur-Belichtung von (74) nicht gefunden. Belichtet man in Gegenwart eines Überschusses von Dimethylmaleinsäure-anhydrid, dann läßt sich immerhin eine kleine Menge des Addukts (75) nachweisen.

Ein entscheidender Durchbruch – zumindest was das unsubstituierte Cyclobutadien betrifft – ist jedoch zwei amerikanischen Arbeitskreisen gelungen: beide haben die Matrix-Isolier-Technik

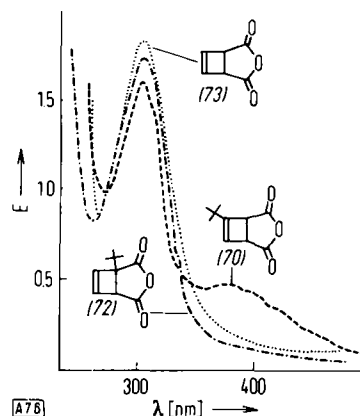
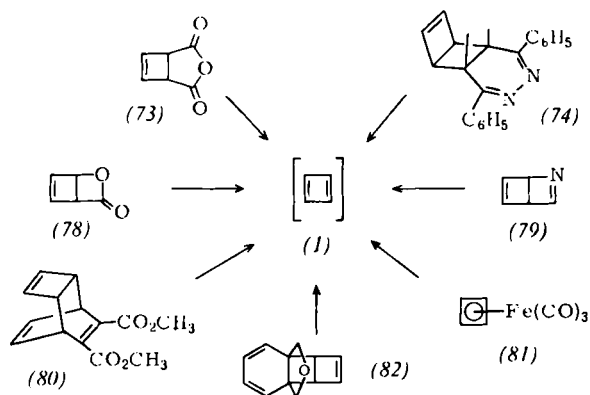


Abb. 6. Tieftemperatur-UV-Spektren, ausgehend von (70), (72) und (73): Schichtdicke 1 mm. Die beiden ersten Spektren entsprechen tert.-Butyl-cyclobutadien (71), das letzte entspricht Cyclobutadien (1).



nik auf die Photolyse des Lactons (78) angewendet. Corey<sup>[81]</sup> hat diese Verbindung vor zehn Jahren erstmals dargestellt und bereits damals darauf hingewiesen, daß dieses Molekül eine ideale Vorstufe zur Erzeugung von Cyclobutadien sein müßte. Eine Bestätigung dieser Prognose ist die Beobachtung, daß die Belichtung von (78) in Gegenwart von Carbonylmetall-Verbindungen Cyclobutadien-Komplexe liefert<sup>[82]</sup>. Dementsprechend ist das Interesse am photochemischen Verhalten von  $\alpha$ -Pyrone und seinem bicyclischen Valenzisomeren (78) wachgeblieben<sup>[83-85]</sup>. Der Erfolg hat sich aber erst vor kurzer Zeit eingestellt. So ist es Chapman<sup>[86]</sup> und unabhängig davon Krantz<sup>[87]</sup> gelungen, durch Bestrahlung von (78) in Edelgas-Matrices bei Temperaturen von 8–20 K Cyclobutadien (I) zu erhalten und durch sein IR-Spektrum zu charakterisieren. Analoge Untersuchungen an deuterierten<sup>[13, 88]</sup> Derivaten von (78) lassen keinen Zweifel daran, daß das gemessene IR-Spektrum tatsächlich dem Cyclobutadien (I) zuzuordnen ist.

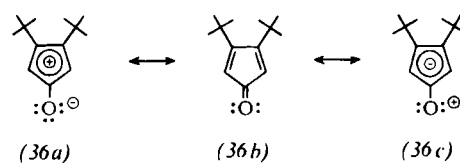
Hinzu kommt, daß Masamune<sup>[89]</sup>, der den cyclischen Äther (82) in einer Matrix bei  $-175^\circ\text{C}$  einer Photospaltung unterworfen hat, im UV-Spektrum ein Maximum bei 300–305 nm beobachtete. Damit ist das von uns registrierte Spektrum auf unabhängigem Wege bestätigt. Man darf also annehmen, daß dieses Absorptionsverhalten dem Cyclobutadien (I) eigen ist. Eine solche Bande steht im Widerspruch zu den theoretischen Voraussagen über das Elektronenspektrum von Singulett-Cyclobutadien, dagegen läßt sich eine gewisse Übereinstimmung mit der berechneten<sup>[9]</sup> Absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ ;  $f = 0.2$ ) für quadratisches Triplett-Cyclobutadien erkennen.

Es gibt nunmehr eine ganze Palette von Vorstufen, die für die photochemische Erzeugung von Cyclobutadien geeignet sind. Den bereits erwähnten Verbindungen (73), (74), (78) und (82) sind das Dewar-Pyridin (79)<sup>[86]</sup>, das Addukt (80) von Acetylendicarbonsäureester an Cyclooctatetraen<sup>[29]</sup> und der Cyclobutadien-Komplex (81)<sup>[27, 28]</sup> hinzuzuzählen.

## 10. Verwandtschaft Cyclobutadien/Cyclopentadienon

Zwei tert.-Butyl-Reste reichen aus (Abschnitt 8), die Reaktivität des Cyclopentadienon-Ringsystems soweit herabzusetzen, daß bei Raumtemperatur stabile Substanzen erhalten werden. Da (36) und (37) nunmehr leicht zugänglich sind, ist die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften dieser Annulenone eingehend zu studieren. Diese Untersuchungen stehen in enger Beziehung zum Cyclobutadien-Problem. Wenn im Cyclopentadienon (36) die Grenzstruktur (36a) von Gewicht ist, muß sich in dieser Spezies eine antiaromatische Destabilisierung bemerkbar machen; beschreibt (36c) das Molekül besser, muß

sich dies darin manifestieren, daß infolge der „umgepolten“ C=O-Doppelbindungen die Carbonylreaktivität drastisch verändert ist.

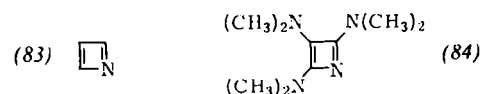


Das Cyclopentadienon-Molekül<sup>[90]</sup> wirft also ähnliche Fragen<sup>[91]</sup> auf, wie sie in Abschnitt 3 für Cyclobutadien aufgeführt wurden. Versuche zur Synthese des unsubstituierten Cyclopentadienons sind mehrfach<sup>[92-94]</sup> unternommen worden. Erst 1971<sup>[95]</sup> ist es gelungen, den Grundkörper bei tiefer Temperatur IR-spektroskopisch nachzuweisen. Die Derivate (49)<sup>[96]</sup>, (37)<sup>[97a]</sup> und (54)<sup>[97b]</sup> sind bislang nur schwer zugänglich gewesen.

Die bisherigen Untersuchungen an den uns zur Verfügung stehenden Substanzen zeigen, daß das Cyclopentadienon-Ringsystem im elektronischen Grundzustand (IR-, NMR-, Photoelektronen-Spektrum<sup>[98]</sup>) den Charakter eines „normalen“ ungesättigten Ketons besitzt. (Anders sind die Verhältnisse bei Cyclopropenonen: hier sind konjugative Effekte merklich<sup>[99]</sup>.) Bemerkenswert sind jedoch die UV-Spektren<sup>[60]</sup> der Cyclopentadienone. Die Lage der langwelligen Bande ist sehr stark abhängig von Zahl und Anordnung der Substituenten. In chemischer Hinsicht (Carbonyl-Reaktionen) verhalten sich die Cyclopentadienone dagegen untypisch (keine Bildung von Hydrazonen usw.). Erwähnenswert ist auch, daß bei der Adduktbildung zwischen Cyclopentadienonen und Cyclobutadienen erstere immer als Diene, letztere ausschließlich als Dienophile reagieren, obwohl das Cyclopentadienon- gegenüber dem Cyclobutadien-Ringsystem sicher die geringere Elektronendichte aufweist. Man wird diese Reaktionen also dem Typ einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf zuordnen müssen.

## 11. Azacyclobutadien

Die Analogie zwischen Azacyclobutadien (83), dem einfachsten Heterocyclobutadien, und dem reinen Carbocyclen (I) drängt sich auf. Die bisher diskutierten Methoden auch auf die Darstellung von Azacyclobutadienen zu übertragen, erscheint umso erfolgversprechender, als nach Berechnungen von Dewar<sup>[100]</sup> der Stickstoff eine stabilisierende Wirkung – Erniedrigung der negativen Resonanzenergie von  $-18 \text{ kcal/mol}$  (Cyclobutadien) auf  $-15.5 \text{ kcal/mol}$  (Azacyclobutadien) – ausüben sollte. (Für Pyridin errechnet sich ein Wert von  $+23.1 \text{ kcal/mol}$ .) Von Donorgruppen in den Stellungen 2 und 4 ist eine zusätzliche Stabilisierung zu erwarten<sup>[101]</sup>. Dies erklärt, warum Gompper<sup>[102]</sup> das Azacyclobutadien-Derivat (84) in Substanz fassen konnte.



Als günstige Ausgangsverbindungen für die photochemische Erzeugung des Grundkörpers (83) („Azet“) oder einfach sub-



führt, im Tieftemperatur-UV-Spektrum das Maximum des Charge-transfer-Komplexes (27) erscheinen. Es läßt sich aber keine entsprechende Absorptionsbande feststellen.

Damit ist nach unserer Meinung gezeigt, daß in der Matrix nicht Tetramethyl-cyclobutadien (6) eingeschlossen ist, sondern eine andere Spezies, die leicht in (6) übergeht. Dieses Zwischenprodukt als Tetramethyl-tetrahedran (94) anzusehen, ist verlockend. Stimmt dies, so folgt daraus, daß das Tetrahedran-Derivat (94) in einer Matrix bei  $-196^{\circ}\text{C}$  stabil ist und erst beim Auftauen zum Cyclobutadien (6) valenzisomerisiert, und zwar in einem Temperaturbereich, in welchem die Matrix schon weich genug ist, um eine Dimerisierung zuzulassen. Da Tetramethyl-cyclobutadien (6) spektroskopisch nicht als Zwischenprodukt erfaßt werden kann, muß die Bildung des Dimeren (20) schneller ablaufen als die Valenzisomerisierung (94)  $\rightarrow$  (6).

Zur Zeit können wir noch nicht sicher entscheiden, ob die in der Matrix eingefrorene Spezies wirklich Tetramethyl-tetrahedran (94) oder vielleicht doch das entsprechende Bicyclobutandiyl-Diradikal ist. Jedenfalls empfinden wir die hier mitgeteilten Ergebnisse als Aufforderung, den wenig verheißungsvollen Voraussagen der Theoretiker zu trotzen und weiterhin zu versuchen, auch das Tetrahedran-Problem einer Lösung näher zu bringen.

### 13. Bilanz

Wie ist der heutige Stand der Dinge, d. h., welche Antworten kann man auf die in Abschnitt 3 angestellten Fragen geben?

1. Es gibt geeignete Wege, um Cyclobutadien und seine einfach substituierten Derivate photochemisch bei tiefen Temperaturen zu erzeugen. Bei Belichtung von Cyclobuten-dicarbonsäureanhydriden entstehen daneben Cyclopentadienone. Auch Heterocyclobutadiene, z. B. das Azacyclobutadien (87), scheinen durch Photofragmentierung geeigneter Vorstufen zugänglich zu sein.

2. Durch Anwendung der Matrix-Isolier-Technik können Cyclobutadiene als Monomere erfaßt werden.

3. Es gibt Hinweise dafür, daß Cyclobutadiene – dies gilt insbesondere für höher substituierte Derivate – einen Singulett-Grundzustand besitzen. So ist es uns bisher nicht gelungen, in den ESR-Spektren sowohl beim unsubstituierten Grundkörper als auch beim Tetramethyl-cyclobutadien die für ein Triplett zu erwartenden Signale zu beobachten. Man sollte diesem „negativen“ Befund aber nicht allzuviel Gewicht beimessen. Überzeugender ist vielleicht das folgende chemische Argument: Prinzipiell können bei der Dimerisierung von Cyclobutadienen außer *syn*-Dimeren vom Typ (76) auch die *anti*-konfigurierten Isomeren entstehen. Diese Stabilisierungsreaktionen sind aber immer streng stereospezifisch. Nach dem Auftauen der Matrix wird jeweils nur ein Tricyclus gefunden. Aus der bewiesenen *syn*-Konfiguration von (42)<sup>[115]</sup> und (76)<sup>[76]</sup> darf auf eine analoge Stereochemie bei den übrigen Dimeren geschlossen werden. Geht man davon aus, daß diese Stereospezifität nur von Singulett-Molekülen erwartet werden kann (*endo*-Regel der Diels-Alder-Reaktion), so spricht auch dieser Befund gegen einen Triplett-Grundzustand. Es sei aber nicht verschwiegen, daß der experimentelle Beweis oder eine theoretische Begründung hierfür noch ausstehen. Niemand weiß bislang, ob ein Triplett-Cyclobutadien nicht auch stereospezifisch

die *syn*-Addukte geben kann. Schließlich deuten auch die Photoelektronenspektren<sup>[73, 117, 118]</sup> auf Singulett-Grundzustände hin.

4. Die gemessenen IR-Spektren des unsubstituierten Cyclobutadiens<sup>[13, 86–88]</sup> sind nur mit einer quadratischen Anordnung vereinbar. Eine rechteckige Geometrie oder Verzerrungen gemäß Abbildung 2 müßten zu einer höheren Zahl von Banden führen.

5. Cyclobutadiene zeichnen sich durch typische UV-Spektren aus. Unsubstituiertes Cyclobutadien und seine monosubstituierten Derivate zeigen eine Bande bei 300–305 nm. Höher substituierte Cyclobutadiene scheinen dagegen keine Bande oberhalb von 300 nm zu besitzen. „Freies“ Tetramethyl-cyclobutadien weist nur einen allmählichen Anstieg unterhalb von 300 nm zu kürzeren Wellenlängen auf. Tetramethyl-cyclobutadien neigt in außerordentlichem Maße dazu, mit geeigneten Acceptoren Charge-transfer-Komplexe auszubilden. Über die Ionisierungsenergien von Cyclobutadien<sup>[116]</sup> und einigen Derivaten<sup>[73, 117, 118]</sup> liegen Informationen vor. Die guten Donoreigenschaften von Tetramethyl-cyclobutadien sind danach verständlich.

6. Cyclobutadiene sind extrem reaktive Verbindungen. Selbst Tri-tert.-butyl-cyclobutadien geht noch relativ rasch in sein Dimeres über, obwohl nach Modellbetrachtungen die Behinderung im Übergangszustand beträchtlich sein muß. Neben der Dimerisierung scheint die Autoxidation eine typische Stabilisierungsreaktion zu sein.

7. Untersuchungen beim Di-tert.-butyl-<sup>[36, 60]</sup> und Diphenyl-cyclobutadien<sup>[52]</sup> geben Hinweise auf die Existenz eines Valenzisomeren-Gleichgewichts. Die bisher erhaltenen Ergebnisse machen deutlich, daß die Energieschwelle nicht mehr als ungefähr 8 kcal/mol beträgt<sup>[12]</sup>.

8. Wahrscheinlich ist – wie gefordert – Tetrahedran noch instabiler als sein Valenzisomeres Cyclobutadien. Vorläufige Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß Tetramethyl-tetrahedran eingefroren in einer Matrix existenzfähig ist, aber sehr leicht in Tetramethyl-cyclobutadien übergeht.

9. Es sind Versuche unternommen worden, die antiaromatische Destabilisierung des Cyclobutadiens experimentell quantitativ zu erfassen<sup>[15]</sup>. Sie soll in der Größenordnung von 12–16 kcal/mol liegen. Die extrem hohe Reaktivität der Cyclobutadiene, die diejenige der Cyclopentadienone, bei denen bereits diffusionskontrollierte Geschwindigkeiten diskutiert werden<sup>[96]</sup>, noch übertrifft, ist ebenfalls Ausdruck des hohen Energieinhalts der Cyclobutadiene. Dieses Argument gilt natürlich nur dann, wenn die Energie des Übergangszustands nicht in gleichem Maße erhöht ist. Nach Berechnungen<sup>[12]</sup> soll der Übergangszustand jedoch merklich weniger destabilisiert sein als Cyclobutadien selbst. Gute Auskünfte über die  $\pi$ -Orbital-Energien geben die Photoelektronenspektren. Während das Ionisationspotential beim unsubstituierten Cyclobutadien (1) zu 8.50 eV<sup>[25, 116]</sup> abgeschätzt wird, beträgt es im Falle von (68) 6.89 eV<sup>[73]</sup>, und erstaunlicherweise zeigt auch Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (57), obwohl es nur dreifach alkylsubstituiert ist, einen ähnlich niedrigen Wert von 6.80 eV<sup>[117]</sup>.

Alle diese Angaben beziehen sich auf das elektroneutrale Cyclobutadien. Man wird erwarten, daß zumindest das Dikation<sup>[119]</sup> oder das Dianion des Cyclobutadiens, sozusagen die „aromatischen“ Pendanten, leichter darstellbar sein werden als der „Antiaromat“ (1). Die Dikationen von Tetramethyl-

cyclobutadien<sup>[120]</sup> und Tetraphenyl-cyclobutadien<sup>[121]</sup> sind in der Tat von Olah hergestellt und von Pettit<sup>[122]</sup> ist auch die Existenz des Dianions von Cyclobutadien wahrscheinlich gemacht worden.

#### 14. Aufgaben für die Zukunft

Noch stehen Fragen offen. Um nur einige zu nennen: Warum reagiert Cyclobutadien wie ein Singulett-Molekül, obwohl die IR-Spektren eine quadratische Anordnung beweisen, also gerade die Geometrie, für welche die Theorie einen Triplett-Grundzustand fordert? Woher rühren die unterschiedlichen UV-Spektren des unsubstituierten und monosubstituierten Cyclobutadiens einerseits, der höher substituierten Derivate andererseits? Ist dies eine Folge eines Multiplizitätswechsels, der von der Zahl der Substituenten abhängt? Ist es statthaft, anhand des Vergleichs mit den berechneten Spektren zu postulieren, erstere hätten einen Triplett-, letztere einen Singulett-Grundzustand? Wie kommt es, daß Tetramethyl-cyclobutadien, sofern es photochemisch bei tiefen Temperaturen erzeugt wird, wie ein Singulett-Molekül reagiert, während dasselbe Molekül bei sehr hohen Temperaturen<sup>[123]</sup> Triplett-Charakter aufzuweisen scheint?

Mit welcher Barriere ist eine Valenzisomerie vom Typ (57a)  $\rightleftharpoons$  (57b) belastet? Welche Beziehungen bestehen im System Cyclobutadien/Tetrahedran?

Diese Aufzählung ließe sich fortsetzen. Die aufgeführten Punkte machen deutlich, daß es notwendig ist, die Photofragmentierung der uns zur Verfügung stehenden Vorstufen durch UV-, IR-, Raman- und ESR-spektroskopische Messungen in Edelgasmatrices zu verfolgen. Die Korrelation der so erhaltenen Ergebnisse sollte eindeutige Aussagen erlauben. Die Arbeiten hierzu sind im Gange<sup>[124]</sup>.

Zudem sind thermische Spaltungen geeigneter Ausgangssubstanzen in der Gasphase erforderlich, um festzustellen, ob sich die Multiplizität im Grundzustand in Abhängigkeit von der Temperatur ändert. Als Modellsubstanzen bieten sich die Addukte (21), (22) und (25) an, die, wie in Abschnitt 12 schon angedeutet, nicht nur photochemisch, sondern auch durch Erhitzen spaltbar<sup>[41,114]</sup> sind. Die Fragmentierung in Tetramethyl-cyclobutadien und die entsprechenden aromatischen Partner beginnt schon bei 50°C. Dies bedeutet: es sind alle Voraussetzungen dafür gegeben, daß in naher Zukunft auch die jetzt noch offenen Fragen beantwortet sein werden.

*Die mitgeteilten Ergebnisse aus dem eigenen Arbeitskreis verdanke ich der engagierten und geschickten Mitarbeit von Dr. U. Mende, Dr. G. Fritsch, Dr. M. Schneider, Dr. F. Boßlet, Dr. B. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Alzérreca, Dipl.-Chem. W. Mayer, Frl. G. Kreiling, Dipl.-Chem. U. Schäfer und Dipl.-Chem. C. Haacke. Für finanzielle Unterstützung bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu Dank verpflichtet.*

Eingegangen am 7. August 1973,  
ergänzt am 6. Mai 1974 [A 7]

- [1] A. Kekulé, Liebigs Ann. Chem. 162, 77 (1872).
- [2] R. Willstätter u. W. v. Schmaedel, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 1992 (1905).
- [3] R. Willstätter u. E. Waser, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 3423 (1911); R. Willstätter u. M. Heidelberger, ibid. 46, 517 (1913).
- [4] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.

- [5] Ergänzend zu dem Buch von Cava u. Mitchell [4], das die früheren Arbeiten erschöpfend erfaßt, sind inzwischen weitere Zusammenfassungen erschienen: P. J. Garratt u. M. V. Sargent, Advan. Org. Chem. 6, 1 (1969); D. Seebach in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Band IV/4, S. 231 ff.; bezüglich des Tetramethyl-cyclobutadiens vgl.: R. Criegee, Angew. Chem. 74, 703 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 519 (1962); eine Zusammenfassung über stabilisierte Cyclobutadiene und verwandte Verbindungen wird demnächst erscheinen: R. Gompper u. G. Seybold, Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry, im Druck.
- [6] E. Hückel: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Verlag Chemie, Berlin 1938.
- [7] Zusammenfassung über ältere theoretische Arbeiten und deren ausführliche Diskussion: H. E. Simmons u. A. G. Anastassiou in [4], Kap. 12.
- [8] a) M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3255 (1965); b) M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969; c) M. J. S. Dewar u. C. de Llano, J. Amer. Chem. Soc. 91, 789 (1969).
- [9] a) N. L. Allinger, C. Gilardeau u. L. W. Chow, Tetrahedron 24, 2401 (1968); b) N. L. Allinger u. J. C. Tai, Theor. Chim. Acta 12, 29 (1968).
- [10] R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, J. Chem. Phys. 48, 354 (1968).
- [11] B. A. Hess u. L. J. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 93, 305 (1971); Tetrahedron Lett. 1972, 5113.
- [12] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstić, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).
- [13] A. Krantz, C. Y. Lin u. M. D. Newton, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2744 (1973).
- [14] H. J. Lindner u. B. von Gross, Angew. Chem. 83, 489 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 490 (1971).
- [15] a) R. Breslow u. W. Washburn, J. Amer. Chem. Soc. 92, 427 (1970); b) R. Breslow, R. Grubbs u. S. I. Murahashi, ibid. 92, 4139 (1970); c) R. Breslow, Pure Appl. Chem. 28, 111 (1971); d) R. Breslow, Accounts Chem. Res. 6, 393 (1973).
- [16] H. P. Figeys, Tetrahedron 26, 5225 (1970).
- [17] M. J. S. Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).
- [18] Beiträge in a) E. D. Bergmann u. B. Pullman: Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971; b) M. Oki: The Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds. Butterworths, London 1971.
- [19] G. Binsch in [18a], S. 25ff.
- [20] R. Weiss u. J. N. Murrell, Tetrahedron 27, 2877 (1971); siehe auch: R. Hoffmann, Chem. Commun. 1969, 240, und [12].
- [21] Arbeiten von M. P. Cava, zit. in [4]; vgl. auch: P. J. Garratt u. R. H. Mitchell, Chem. Commun. 1968, 719.
- [22] 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. Neuenchwander u. A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968); Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).
- [23] a) R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959); b) W. Hübel u. E. H. Braye, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 250 (1959); W. Hübel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krücker, D. A. Brown, G. S. D. King u. C. Hoogzand, ibid. 9, 204 (1959); c) G. F. Emerson, L. Watts u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 87, 131 (1965); J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson u. R. Pettit, ibid. 87, 3254 (1965); R. G. Amiet, P. C. Reeves u. R. Pettit, Chem. Commun. 1967, 1208; d) H. D. Scharf u. K. R. Stahlke, Angew. Chem. 82, 835 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 810 (1970); e) Zusammenfassung: P. M. Maitlis u. K. W. Eherius: Nonbenzenoid Aromatics. Organic Chemistry Volume 16-II, Kap. 6. Academic Press, New York 1971.
- [24] P. H. Li u. H. A. McGee jr., Chem. Commun. 1969, 592.
- [25] E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, D. W. McNeill, P. F. D'Angelo u. P. Schissel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1875 (1969).
- [26] E. Hedaya, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo u. P. Schissel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6880 (1969).
- [27] M. J. R. Tyerman, M. Kato, P. Keharle, S. Masumune, O. P. Strausz u. H. E. Gunning, Chem. Commun. 1967, 497.
- [28] J. Font, S. C. Barton u. O. P. Strausz, Chem. Commun. 1970, 499.
- [29] R. D. Miller u. E. Hedaya, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5401 (1969).
- [30] Übersichtsartikel: H. E. Hallam, Annu. Rep. Progr. Chem. 67, 117 (1970); Phys. Blätter 28, 555 (1972); H. E. Hallam: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species. Wiley, London 1973.
- [31] B. Meyer: Low Temperature Spectroscopy. American Elsevier, New York 1971.
- [32] R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach u. G. Freund, Chem. Ber. 97, 2942 (1964).
- [33] G. Maier u. U. Mende, Angew. Chem. 80, 532 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 537 (1968).
- [34] G. Maier u. U. Mende, Tetrahedron Lett. 1969, 3155.

- [35] G. Maier u. A. Alzérrecu, unveröffentlicht.
- [36] G. Maier, G. Fritsch u. B. Hoppe, *Angew. Chem.* 82, 551 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 529 (1970).
- [37] G. Maier u. U. Mende, *Angew. Chem.* 81, 114 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 132 (1969); vgl. auch: R. Criegee, W. Eherius u. H.-A. Brune, *Chem. Ber.* 101, 94 (1968).
- [38] G. Maier u. M. Schneider, *Angew. Chem.* 83, 885 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 809 (1971).
- [39] G. Maier u. M. Schneider, unveröffentlicht.
- [40] Für die Überlassung der Vorschrift zur Darstellung des Addukts von 1,4-Cyclohexadien-dicarbonsäureanhydrid an Tetramethyl-cyclobutadien sind wir Herrn Prof. Dr. R. Askani, Universität Gießen, zu Dank verpflichtet.
- [41] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, *Angew. Chem.* 85, 1057 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 1016 (1973).
- [42] Als zusätzliche Methode käme die Spaltung des Ozonids von Hexamethyl-Dewar-Benzol in Frage: P. R. Story, W. H. Morrison u. J. M. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2398 (1969); diese Reaktion verläuft aber zu uneinheitlich.
- [43] M. P. Cara u. B. Hwang, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2297.
- [44] K. V. Scherer u. T. J. Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6253 (1968).
- [45] R. Criegee u. R. Huber, *Angew. Chem.* 81, 749 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 759 (1969); *Chem. Ber.* 103, 1855, 1862 (1970).
- [46] G. Amiet, K. Nicholas u. R. Pettit, *Chem. Commun.* 1970, 161.
- [47] G. L. Closs u. V. N. M. Rao, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4116 (1966).
- [48] H.-D. Scharf u. F. Korte, *Angew. Chem.* 77, 452 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 429 (1965).
- [49] G. O. Schenck, W. Hartmann u. R. Steinmetz, *Chem. Ber.* 96, 498 (1963).
- [50] G. Maier, G. Fritsch u. B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1463.
- [51] V. R. Sandel u. H. H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2059 (1968), und dort zit. Lit.
- [52] P. Reeves, T. Decon u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5890 (1969).
- [53] A. Alzérrecu, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1970.
- [54] a) M. Avram, E. Avram, G. D. Mateescu, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu u. C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 102, 3996 (1969); b) M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu, E. Avram u. C. D. Nenitzescu, *Rev. Roum. Chim.* 14, 1181 (1969); c) M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu u. C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5215; d) M. Avram, D. Constantinescu, I. G. Dinulescu, O. Constantinescu-Simon, G. D. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, *Rev. Roum. Chim.* 15, 1097 (1970); e) M. Avram, E. Avram, I. G. Dinulescu, N. Stefan, F. Chiraleu, M. Elian u. C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 105, 2375 (1972).
- [55] E. Müller, H. Fettel u. M. Sauerbier, *Synthesis* 1970, 82.
- [56] T. Hosokawa u. I. Moritani, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3021, 4836; *Chem. Commun.* 1970, 905.
- [57] P. Reeves, J. Henery u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5888 (1969).
- [58] J. Ciabattini u. A. E. Feiring, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5113 (1972).
- [59] Für die Vorschrift zur Darstellung von (35) danken wir Herrn Prof. Dr. R. E. K. Winter, St. Louis, Missouri (USA).
- [60] G. Maier u. F. Bofflet, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1025.
- [61] Das gleiche Anhydrid ist von Herrn Dr. M. Wießler, Heidelberg, auf unabhängigem Wege dargestellt worden. Wir danken ihm für die Überlassung einer Probe von (48), desgleichen für eine Vorschrift zur Darstellung von 1,2-Di-tert.-butyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid, dessen Photolyse wir z. Z. untersuchen (Versuche von C. Haacke).
- [62] G. Maier u. F. Bofflet, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4483; die dort für das zweite Oxidationsprodukt angegebene Struktur (1,3-Di-tert.-butyl-3-pivaloyl-cyclopropan) ist durch (66) zu ersetzen.
- [63] E. van Tamelen u. T. H. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6129 (1971).
- [64] H. Wynberg u. U. E. Wiersum, *Chem. Commun.* 1965, 1.
- [65] G. Maier u. A. Alzérrecu, *Angew. Chem.* 85, 1056 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 1015 (1973).
- [66] A. Alzérrecu, Dissertation, Universität Marburg 1974.
- [67] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda u. H. Ona, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 8481 (1973).
- [68] G. Maier u. F. Bofflet, unveröffentlicht.
- [69] Herrn Dr. R. Matusch, Fachbereich Pharmazie der Universität Marburg, sind wir für die Aufnahme von NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.
- [70] H. Kimling u. A. Krebs, *Angew. Chem.* 84, 952 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 932 (1972).
- [71] G. Wittig u. J. Weinlich, *Chem. Ber.* 98, 471 (1965).
- [72] D. E. Applequist, P. A. Gebauer, D. E. Gwynn u. L. H. O'Connor, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4272 (1972).
- [73] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig u. A. Krebs, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [74] W. Hartmann, *Chem. Ber.* 102, 3974 (1969).
- [75] a) G. Maier u. B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1973, 861; b) B. Hoppe, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1970.
- [76] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam u. C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 97, 382 (1964).
- [77] a) L. Watts, J. D. Fitzpatrick u. R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3253 (1965); 88, 623 (1966); E. K. G. Schmidt, L. Brenner u. R. Pettit, *ibid.* 92, 3240 (1970).
- [78] G. Koltzenburg, P. G. Fuss u. J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3409.
- [79] J. I. Brauman u. W. C. Archie, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4262 (1972).
- [80] G. Maier u. T. Sayrac, unveröffentlicht.
- [81] E. J. Corey u. J. Streith, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 950 (1964).
- [82] a) M. Rosenblum u. C. Gatsonis, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5074 (1967); b) M. Rosenblum, B. North, D. Wells u. W. P. Giering, *ibid.* 94, 1239 (1972).
- [83] a) W. H. Pirkle u. M. Dines, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2318 (1968); b) W. H. Pirkle u. L. H. McKendry, *ibid.* 91, 1179 (1969).
- [84] O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 244 (1973).
- [85] R. G. S. Pong u. J. S. Shirk, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 248 (1973).
- [86] O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 614 (1973).
- [87] C. Y. Lin u. A. Krantz, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1111.
- [88] O. L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth u. J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1337 (1973).
- [89] S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1268.
- [90] Übersicht der Literatur bis 1964: M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, *Chem. Rev.* 65, 261 (1965).
- [91] E. W. Garbisch u. R. F. Sprecher, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3434 (1966).
- [92] K. Hafner u. K. Goliasch, *Chem. Ber.* 94, 2909 (1961).
- [93] C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers u. G. F. Morris, *J. Org. Chem.* 29, 3503 (1964).
- [94] D. C. DeJongh u. D. A. Brent, *J. Org. Chem.* 35, 4204 (1970).
- [95] O. L. Chapman u. C. L. McIntosh, *Chem. Comm.* 1971, 770.
- [96] E. W. Garbisch u. R. F. Sprecher, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3433 (1966); 91, 6785 (1969).
- [97] a) U. Krüerke u. W. Hübel, *Chem. Ber.* 94, 2892 (1961); b) C. Hoogzand u. W. Hübel, *Tetrahedron Lett.* 1961, 637.
- [98] W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier u. T. Sayrac, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 279 (1974).
- [99] W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier, T. Sayrac u. J. K. Crandall, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1213.
- [100] M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, *Theor. Chim. Acta* 17, 235 (1970).
- [101] H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 920 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 848 (1973).
- [102] G. Seyhold, U. Jersak u. R. Gompper, *Angew. Chem.* 85, 918 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 847 (1973). Zusammenfassung über Heterocyclobutadiene: R. Gompper u. G. Seyhold, *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, im Druck; bezüglich eines Benzoderivats vgl.: B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees u. R. C. Storr, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 19.
- [103] W. Steglich, E. Buschmann u. O. Hollitzer, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [104] G. Maier u. U. Schäfer, unveröffentlicht; U. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg 1974.
- [105] R. B. Woodward u. R. Hloffmann, *Accounts Chem. Res.* 1, 17 (1968).
- [106] a) R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4342 (1969); b) N. C. Baird u. M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3966 (1967); *J. Chem. Phys.* 50, 1262 (1969); c) N. C. Baird, *Tetrahedron* 26, 2185 (1970).
- [107] I. J. Miller, *Tetrahedron* 25, 1349 (1969).
- [108] Zusammenfassungen: a) H. A. Staab, E. Wehinger u. W. Thorwart, *Chem. Ber.* 105, 2290 (1972); b) L. T. Scott u. M. Jones, *Chem. Rev.* 72, 181 (1972).
- [109] R. F. Peterson, R. T. K. Baker u. R. L. Wolfgang, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4749.
- [110] P. B. Sherlin u. A. P. Wolf, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 406, 5291 (1970).
- [111] L. B. Rodewald u. H.-K. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 623, 3084 (1973).
- [112] G. Maier u. M. Schneider, *Angew. Chem.* 85, 174 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 162 (1973).
- [113] G. Maier u. G. Kreiling, unveröffentlicht; G. Kreiling, Dissertation, Universität Marburg 1974.
- [114] G. Maier u. W. Mayer, unveröffentlicht; W. Mayer, Dissertation, Universität Marburg 1974.
- [115] G. Maier u. G. Fritsch, unveröffentlicht.

- [116] S. D. Worley, Chem. Commun. 1970, 980.  
 [117] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Alzérrecu u. G. Maier, unveröffentlicht.  
 [118] R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt u. G. Seybold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).  
 [119] Bezüglich der energetischen Verhältnisse vgl.: S. Hünig u. H. Pütter, Angew. Chem. 85, 143 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 149 (1973).  
 [120] G. A. Olah, J. M. Bollinger u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3667 (1969).  
 [121] G. A. Olah u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1430 (1970).  
 [122] J. S. McKennis, L. Brener, J. R. Schweiger u. R. Pettit, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 365.  
 [123] a) P. S. Skell u. R. J. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2530 (1964); b) R. G. Doerr u. P. S. Skell, *ibid.* 89, 3062 (1967); c) D. G. Whitten u. W. Berngruber, *ibid.* 93, 3204 (1971).  
 [124] Zusammen mit H.-G. Hartan; Herrn Dr. B. Mann, Fachbereich Physikalische Chemie, Universität Marburg, danken wir für seine Hilfe beim Aufbau der Anlage für Tieftemperatur-Spektroskopie.

## Röntgen-Absorptionsspektroskopie an freien Molekülen

Von W. H. Eugen Schwarz<sup>[\*]</sup>

Die jüngste spektroskopische Methode, die sich auf chemische Probleme anwenden läßt, ist die Röntgen-Absorptionsspektroskopie, bei der die Anregung einzelner Atomrumpfelektronen untersucht wird. Die Analyse der Spektren mit einfachen theoretischen Modellen erlaubt es, Aussagen sowohl über die Atomrumpforbitale als auch über die unbesetzten Molekülorbitale zu gewinnen, woraus sich mancherlei Moleküleigenschaften herleiten lassen. Hierzu gehören nicht nur Ladungsverteilung, Elektronenkonfiguration, Geometrie sowie räumliche und energetische Charakteristika von Orbitalen des untersuchten Moleküls; es lassen sich auch Parameter von Radikalen erhalten (wie Stabilität, Bindungslänge, Ionisationspotential und elektronische Anregungsenergie), welche sich vom untersuchten Molekül durch eine um 1 höhere Kernladung eines Atoms unterscheiden.

### 1. Einleitung

Einen wesentlichen Beitrag zu den wissenschaftlichen Fortschritten in der Chemie leisten Fortschritte auf dem Gebiet der physikalischen, speziell der spektroskopischen Methoden. Die jüngste der spektroskopischen Methoden, die für die Chemie Bedeutung zu gewinnen beginnt, ist die Röntgen-Absorptionsspektroskopie. Wir wollen darunter die Spektroskopie in dem Energiebereich verstehen, der zur optischen Anregung von „Atomrumpfelektronen“ führt. Dazu sind Lichtquanten mit einer Energie von über 30–50 eV<sup>[\*\*]</sup> erforderlich, entsprechend Wellenlängen  $\lambda$  unterhalb von 400–200 Å. Diese Strahlung wird weiche Röntgen-Strahlung oder Röntgen-UV (XUV) genannt.

Daß die chemische Umgebung das Röntgen-Absorptionsspektrum eines gebundenen Atoms beeinflußt, wurde schon 1920 im Laboratorium von Siegbahn d. Ä. bei der Untersuchung von Festkörpern entdeckt<sup>[1]</sup>. Die ersten Anwendungen der Röntgen-Absorptionsspektroskopie auf freie Moleküle stammen aus den dreißiger Jahren<sup>[2]</sup>. Seit 1945 mehrten sich die Arbeiten, wobei vornehmlich Komplexverbindungen untersucht wurden<sup>[3]</sup>, doch erst in den letzten Jahren konnten die Empfindlichkeit und das Auflösungsvermögen der Spektrometer so weit gesteigert werden, daß sich die nun erhältlichen Linienspektren für detailliertere chemische Fragestellungen nutzbringend auswerten lassen. Die Entwicklung verlief hier ähnlich wie bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (ESCA)<sup>[4]</sup>, die zwar auch auf eine über fünfzigjährige Geschich-

te zurückblicken kann, der aber erst vor wenigen Jahren ein geradezu spektakulärer Durchbruch zu einer vielseitig anwendbaren Methode in der Chemie gelang. Ursache dafür, daß die zugrunde liegenden Ideen ihre Anwendungsreife mit so großer Verzögerung erlangten, waren experimentelle Schwierigkeiten, die im Falle der ESCA-Methode erst durch die Entwicklungsarbeiten von Siegbahn d. J. überwunden werden konnten.

In Abschnitt 2 sollen zunächst einige experimentelle Fragen der Röntgen-Absorptionsspektroskopie gestreift werden. In Abschnitt 3 werden die Grundlagen der Röntgen-Absorptionsspektren und Modelle zu ihrer Interpretation referiert. Im folgenden Abschnitt werden dann anhand exemplarischer Spektren einige konkrete chemische und physikochemische Probleme diskutiert.

### 2. Experimentelles<sup>[9]</sup>

Wie jedes Spektrometer besteht auch ein Röntgen-Absorptionsspektrometer aus den vier Teilen: Strahlenquelle, Monochromator, Absorptionszelle, Detektor.

#### 2.1. Strahlenquelle

Eine der Hauptschwierigkeiten der Röntgen-Absorptionsspektroskopie liegt bei den Lichtquellen. Bis vor kurzem wurde hauptsächlich die Bremsstrahlung von Röntgen-Röhren benutzt<sup>[5–7]</sup>. Die Intensität der weichen und ultraweichen Komponente im Wellenlängenbereich von einigen Å bis zu einigen Hundert Å ist jedoch nur gering; darüber hinaus ist die Strahlung stark divergent. Durch die Entwicklung spezieller Rönt-

[\*] Doz. Dr. W. H. E. Schwarz  
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
 53 Bonn, Wegelerstraße 12

[\*\*] 1 eV (Elektronenvolt) entspricht 23 kcal/mol.