

Arbeitsvorschrift:

2.00 g (5.7 mmol) (3b) wurden in 250 ml wasserfreiem Äther gelöst und 15 min mit Reinstickstoff gespült. Bestrahlt wurde bei -20°C (Kryostat) mit einer Philips HPK 125 W-Lampe und Pyrexfilter, bis (3b) vollständig umgesetzt war (DC-Überwachung und Messung der entwickelten N_2 -Menge). Nach der Photolyse wurde der Äther bei möglichst tiefer Temperatur abgezogen. Es verblieb ein gelbes Öl, aus dem durch fraktionierende Kristallisation bei -24°C aus Äther 190 mg (11%) (4b) sowie 580 mg (31%) (5b) erhalten wurden.

Eingegangen am 30. Mai 1975 [Z 272b]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 53359-35-6 / (3b): 54508-30-4 / (3c): 56008-70-9 /
(4a): 56008-71-0 / (4b): 56008-72-1 / (4c): 56008-73-2 /
(5b): 54508-37-1.

[1] H. Dürr u. L. Schrader, Chem. Ber. 103, 1374 (1970); Angew. Chem. 81, 426 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 446 (1969).

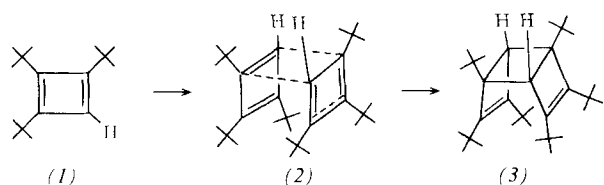
[2] Vgl. hierzu: H. Dürr, A. C. Ranade u. I. Halberstadt, Tetrahedron Lett. 1974, 3041.

Über das ungewöhnliche chemische Verhalten von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^{[1][**]}

Von Günther Maier und Wolfgang Sauer^[*]

Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (1)^[2, 3] ist die ideale Modellsubstanz zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften des Cyclobutadien-Ringsystems: erstens ist dieses Molekül bei Raumtemperatur monomer existenzfähig, zweitens besitzt es ein unverfälschtes π -Elektronensystem, und drittens verläuft seine Dimerisierung so langsam, daß sich in Konkurrenz dazu die chemischen „Extravaganzen“ dieses Antiaromaten gezielt untersuchen lassen.

Daß dem Cyclobutadien-Molekül in der Reihe der Annulene ein besonderer Platz einzuräumen ist, zeigen wir hier anhand von zwei Beispielen. Das eine bezieht sich auf die außergewöhnlichen Aktivierungsparameter der Dimerisierung von (1), das andere auf die Tatsache, daß (1) außer synchronen^[2] und radikalischen^[2] auch ionische Additionen einzugehen vermag und sich dabei ausgeprägt carbanionoid verhält.



Die Dimerisierung von (1) zum Tricyclus (3) ist eine synchrone Cycloaddition. Die Prognose^[4], daß die Aktivierungsparameter dieser Reaktion aus dem Rahmen fallen müßten, wird durch das Experiment bestätigt. Zur Bestimmung der kinetischen Daten haben wir Tri-tert.-butyl-cyclobutadien in einer Matrix aus Tetramethylsilan, D_{12} -Cyclohexan und D_8 -Tetrahydrofuran (3:1:1) erzeugt^[2] und nach dem Auftauen das Verschwinden des NMR-Signals für die beiden diagonal stehenden tert.-Butylgruppen relativ zu einem Standardsignal (Hexamethyläthan) zwischen 0 und 35°C verfolgt. Aus den

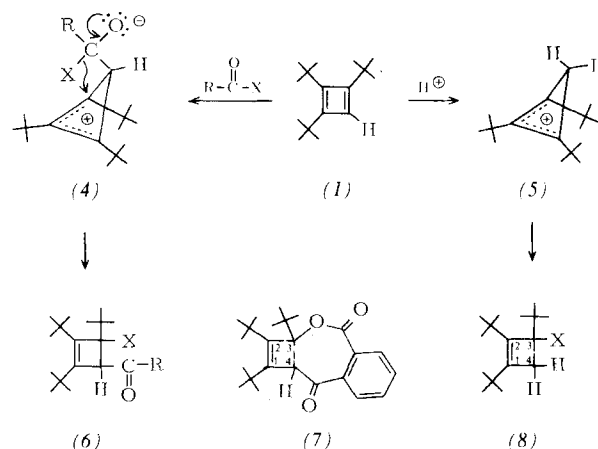
[*] Prof. Dr. G. Maier und cand. chem. W. Sauer
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

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

mit einem Fehlerausgleichsprogramm (least-squares-plot) ermittelten Ausgleichsgeraden ergeben sich: $E_A = 7.8 \pm 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\log A = 2.9 \pm 0.6$; $\Delta H^\ddagger = 7.2 \pm 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -47.0 \pm 3.0 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit dem mechanistischen Bild eines sterisch extrem behinderten aktivierten Komplexes (2). Die freie Aktivierungsenthalpie bei 20°C beträgt $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger = 7.2 + 13.8 = 21 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Reaktionshemmung beruht danach nur zu etwa einem Drittel auf der Aktivierungsenthalpie und wird zu zwei Dritteln durch das Entropieglied bestimmt. Diese hohe negative Aktivierungsentropie ist unseres Wissens bei vergleichbaren Reaktionen^[5] ohne Analogie. Sie ist ein Hinweis darauf, daß trotz der sterischen Behinderung elektronische Faktoren immer noch überwiegen und die Moleküle in die Anordnung (2) zwingen.

Bei der Autoxidation von (1) wird der Sauerstoff seltsamerweise an der höhersubstituierten Doppelbindung addiert^[2]. Merkwürdig ist auch, daß diese radikalische Addition, die – geht man von einem Singulett-Grundzustand für (1) aus – mit einer Spinumkehr verbunden sein muß, trotzdem schneller abläuft als alle anderen Stabilisierungsreaktionen von (1).

Aufgrund der guten Donor-Eigenschaften von Cyclobutadienen, augenfällig demonstriert durch die leichte Bildung von Charge-transfer-Komplexen im Falle des Tetramethylcyclobutadiens^[6] und durch die geringe Ionisierungsenergie von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien, erwarteten wir eine hohe Reaktionsbereitschaft von Cyclobutadienen gegenüber elektrophilen Angriffen. In der Tat reagiert (1) mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden zu Addukten (6). Mit H-aciden Verbindungen entstehen Produkte vom Typ (8). Das Cyclobutadien-System ist also auch ionischen Additionen zugänglich.



So liefert die Umsetzung von (1) mit Phthalsäureanhydrid das Einschleppprodukt (7) [$F_p = 180-181^{\circ}\text{C}$; IR (CCl_4): 1712, 1687 cm^{-1} ; NMR (CCl_4): $\tau = 2.22$ (4H, m), 5.84 (1H, s), 8.77 (9H, s), 8.94 (9H, s), 9.02 (9H, s)]. Die Entscheidung, daß die Lactonbrücke am C-Atom 3 und nicht an C-4 verankert ist, fußt auf den ^{13}C -NMR-Spektren^[7]. 3,6-Dihydrophthalsäureanhydrid reagiert ebenfalls unter Einschleppung in den Anhydridring, obwohl in diesem Falle auch eine Diels-Alder-Reaktion möglich wäre. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid bildet glatt ein Addukt vom Typ (6) ($\text{X} = \text{Cl}$; $\text{R} = \text{Dinitrobenzoyl}$). Dagegen ist (1) inert gegenüber Essigsäuremethylester. Tri-tert.-butyl-cyclobutadien ist also in seiner Nucleophilie etwa einer Organocadmium-Verbindung gleichzusetzen. In Anlehnung an das mechanistische Konzept der Protonierung vermuten wir, daß die nucleophilen Additionen von (1) an Carbonsäure-Derivate über Zwischenprodukte der Struktur (4) ablaufen.

Bietet man (1), das in einer geschlossenen Apparatur durch Tieftemperatur-Photolyse erzeugt wurde^[2], nach dem Aufwär-

men auf Raumtemperatur Phthalsäure, Benzoesäure, Phenol, Wasser oder Methanol an, so entstehen in guten Ausbeuten die Addukte (8a) bis (8e)^[8]. Im ersten Reaktionsschritt wird wahrscheinlich ein Proton unter Bildung des Homo-cyclopropenyl-Kations (5)^[9] addiert. Aufnahme der Anionen führt dann zu den Addukten (8). Die Acidität von Anilin reicht für die Protonierung von (1) nicht mehr aus. Die nicht katalysierte Addition von Methanol zeigt jedoch, daß Tri-tert.-butylcyclobutadien (1) als ein stark basischer Kohlenwasserstoff zu betrachten ist, in seiner Basizität vergleichbar mit einem Alkoholat-Ion.

Eingegangen am 7. Juli 1975 [Z 285]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 51067-53-9 / (3): 51567-04-5 / (6) (X=Cl, R=Dinitrobenzoyl): 56391-10-7 / (7): 56391-11-8 / (8a): 56391-12-9 / (8b): 56391-13-0 / (8c): 56391-14-1 / (8d): 56391-15-2 / (8e): 51067-58-4.

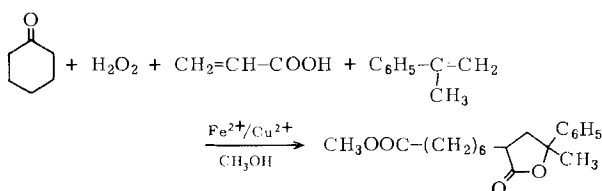
- [1] Kleine Ringe, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: [6].
 [2] G. Maier u. A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1015 (1973).
 [3] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda u. H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).
 [4] G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 425 (1974).
 [5] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).
 [6] G. Maier, W. Mayer, C. Haucke u. R. Askani, Angew. Chem. 85, 1057 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1016 (1973).
 [7] Ähnliche Verschiebungen von C-3 in (7) (87.45 ppm) und (8d) (82.80 ppm). Herrn Dr. S. Berger sind wir für seine Hilfe bei den NMR-Messungen zu Dank verpflichtet.
 [8] Die Strukturen der Verbindungen (8a)–(8e) (X=C₆H₄(CO₂)₂, C₆H₅CO₂, C₆H₅O, HO, H₃CO) sind durch NMR-, IR-, UV- und MS-Spektren abgesichert. (8a)–(8c) hydrolysieren leicht zu (8d) (Fp=44.5°C).
 [9] G. A. Olah, J. S. Staral u. G. Liang, J. Am. Chem. Soc. 96, 6233 (1974); C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay u. J. B. Koster, J. Organometal. Chem. 78, 69 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Addition von Radikalen an Olefine in Gegenwart von Redoxsystemen ist das Thema einer Zusammenfassung von F. Minisci. Die Redoxsysteme, die sich z. B. in Gegenwart von Fe- oder Cu-Salzen bilden, können a) den Fortpflanzungsschritt konventioneller Kettenreaktionen beeinflussen oder b) neuartige Additionen ermöglichen. Ein Beispiel für a) ist die Entstehung des Monoadduktes Cl₃C—CH₂—CHCl—CN aus CCl₄ und Acrylnitril beim Arbeiten im Stahlautoklaven (FeCl₂-Bildung!), ein Beispiel für b) die folgende Reaktion:

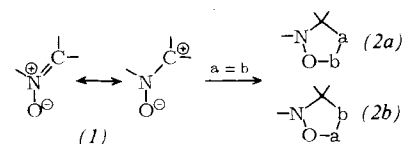


[Free-Radical Additions to Olefins in the Presence of Redox Systems. Acc. Chem. Res. 8, 165–171 (1975); 40 Zitate]

[Rd 803 –L]

1,3-Dipolare Cycloadditionen von Nitronen (Azomethinoxiden) (1) behandeln zusammenfassend D. St. C. Black, R. F. Crozier und V. C. Davis. (1), einfache Derivate von Carbonylverbindungen, verhalten sich bei thermischen Cycloadditionen als 1,3-Dipole, wobei sie mit den Mehrfachbindungen der Dipolarophilen a=b (CC-, CS-, CP-, CN-, NS-, NP-Bindungen) zu fünfgliedrigen Heterocyclen (2a) und/oder (2b) reagieren. Die durch Erhitzen der beiden Komponenten in inerten Lösungsmitteln erhaltenen Cycloaddukte sind nicht immer stabil und geben z. T. interessante weitere Umwandlungsreaktionen. Die Sequenz Nitron (meist Aldonitron) → Cycloaddukt

und dessen Spaltung liefert häufig eine neue Carbonylverbindung. Besprochen wird die Addition von (1) an Alkine, Dehydrobenzol, Alkene, Allene, Ketene, Nitrile, Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide, Azetidinium- und Aziridinium-



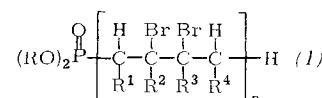
salze, an CS-Bindungen (CS₂, Isothiocyanate), an CP-Bindungen (Phosphorane), an N-Sulfinylverbindungen und Iminophosphorane. Mehrere präparative Beispiele sind angeführt. [1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Nitrones. Synthesis 1975, 205–221; 135 Zitate]

[Rd 793 –M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Zur Flammenschutzrüstung von thermoplastischen Kunststoffen geeignete bromhaltige telomere Phosphonsäureester (1) erhält man aus den durch radikalische Telomerisation von 1,3-Dienen und Dialkylphosphiten hergestellten ungesättigten



R=(Alkyl (C₁–C₈); R¹, R², R³, R⁴=H, Halogen, Alkyl (C₁–C₄); n=ganze Zahl von 2–30