

Reagentien sowie die Anwendung einfacher, leistungsfähiger und leicht ausführbarer Reaktionen.

Eingegangen am 18. März 1975,
in gekürzter Form am 9. April 1975 [A 106]
Übersetzt von Prof. Dr. Harold Rüdiger, Würzburg

- [1] R. B. Woodward, J. Gosteli, I. Ernest, R. J. Friary, G. Nestler, H. Raman, R. Sitrin, Ch. Suter u. J. K. Whitesell, J. Am. Chem. Soc. 95, 6853 (1973).

- [2] J. E. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf u. W. Huber, J. Am. Chem. Soc. 91, 5675 (1969).
 - [3] J. P. Wibaut u. F. L. J. Sixma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 797 (1954).
 - [4] A. Misano, T. Osa u. T. Ueno, Nippon Kagaku Zashi 88, 1184 (1967).
 - [5] D. J. Raber, G. J. Kane u. P. v. R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1970, 4117.
 - [6] G. B. Payne, Tetrahedron 18, 763 (1962).
 - [7] E. J. Corey u. R. Noyori, Tetrahedron Lett. 1970, 311.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Cyclobutadien –

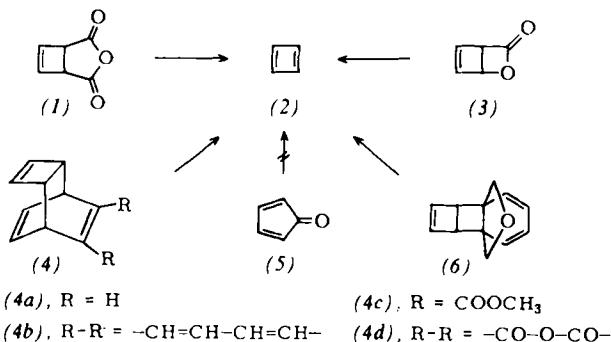
ein quadratisches Singulett-Molekül? [1] [**]

Von Günther Maier, Hans-Georg Hartan und Tuğmac Sayrac^[*]

Die Matrix-Isolier-Technik, zunächst erfolgreich eingesetzt beim Studium alkylsubstituierter Cyclobutadiene^[2], gestattet es auch, den unsubstituierten Grundkörper (2) monomer zu erfassen und spektroskopisch zu untersuchen. Ausgehend vom Corey-Lacton (3) ist es Krantz^[3] und Chapman^[4] gelungen, (2) in einer Argon-Matrix bei 8K zu erzeugen und sein IR-Spektrum zu messen. Masamune^[5] hat den Ether (6) und wir^[6] haben das Anhydrid (1) in organischen Gläsern bei 77K photochemisch gespalten und ebenfalls auf die Bildung von monomerem Cyclobutadien geschlossen.

Aus der Zahl der beobachteten IR-Banden [eine quadratische Geometrie (D_{4h}) erlaubt vier, eine rechteckige (D_{2h}) sieben

[IR-aktive Schwingungen] wird eine quadratische Struktur für (2) gefordert. Dagegen steht, daß nach den meisten theoretischen Berechnungen quadratisches Cyclobutadien einen Triplet-Grundzustand besitzen und der Energieinhalt in der Reihe RS (rechteckiges Singulett), QT (quadratisches Triplett), QS (quadratisches Singulett) zunehmen soll. Das chemische Verhalten von (2) spricht im Gegensatz dazu für ein Singulett-Molekül. Aufgrund von MINDO/3-Rechnungen bietet Dewar^[17] folgenden Weg aus dem Dilemma an: Bei der Photospaltung von (3) soll (2) in einem angeregten Triplett-Zustand entstehen und, bedingt durch eine Barriere von 3.5 kcal/mol für den Übergang von QT- in RS-Cyclobutadien, unter Matrixbedingungen beständig sein.



Wir zeigen in dieser Mitteilung, daß die Interpretation der IR-Spektren von (2) modifiziert und bei der Diskussion der Eigenschaften von Cyclobutadien dessen Tendenz zur Komplexbildung berücksichtigt werden muß.

Belichtet man das Anhydrid (1) in einer Argon-Matrix bei 7 K mit einer Hg-Niederdrucklampe, so beobachtet man im wesentlichen das gleiche IR-Spektrum^[3, 4] wie bei der Photofragmentierung von (3). Ein Unterschied ist jedoch augenfällig: Die Bande bei 1240 cm^{-1} ist jetzt in ein Dublett ($1237, 1241\text{ cm}^{-1}$) aufgespalten (Tabelle 1).

Macht dieser Befund bereits stützig, da mehr Banden auftreten als für eine einzige D_{4h}-Spezies zulässig wären, so geben die Ergebnisse der Photofragmentierung von Verbindungen des Typs (4) noch mehr Anlaß zur Skepsis. Während die Kohlenwasserstoffe (4a) und (4b) photostabil sind, werden der Ester (4c) und das Anhydrid (4d) bei der Bestrahlung (Argon, 7 K, 254 nm) gespalten. In den IR-Spektren sind nur kleine Mengen an Cyclobutadien ($1240, 570 \text{ cm}^{-1}$) zu entdecken. Trotzdem ist erkennbar, daß eine „Cyclobutadien-Bande“ bei 653 cm^{-1} fehlt. Die gleiche Besonderheit zeigt das IR-Spektrum, das man bei analoger Photospaltung des Ethers (6)^[8]

[*] Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. H.-G. Hartan
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, 3550 Marburg

Prof. Dr. T. Sayrac
Middle East Technical University Ankara
(Gastaufenthalte in Marburg: 1972, 1973 und 1975)

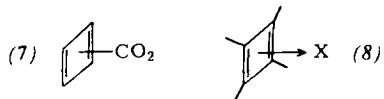
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG unterstützt. Fr. U. Stanior sind wir für experimentelle Hilfe zu Dank verpflichtet.

erhält (Tabelle 1). Es lassen sich wiederum lediglich zwei intensive Absorptionen bei 570 und 1240 cm⁻¹ feststellen, die von Cyclobutadien herrühren müssen, da sie beim Aufstauen auf 32 K zugunsten der Banden des *syn*-Dimeren von (2) verschwinden. Eine Bande bei 653 cm⁻¹ ist nicht vorhanden.

Tabelle 1. Vergleich der IR-Spektren [cm⁻¹], die man bei Bestrahlung der Cyclobutadien-Vorstufen (1), (3) und (6) erhält. Bei der Spaltung von (3) treten zusätzlich die Banden von CO₂ (2340, 660 cm⁻¹), im Falle von (1) die von CO₂ und CO (2138 cm⁻¹) auf.

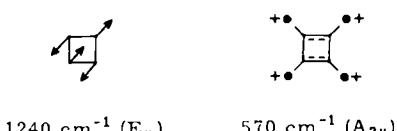
(1)	(3)	(6)	ber. (D _{4h})
[3]	[4]		
—	—	3040	—
1241 + 1237	1238	1240	1240 (E _u)
653	653	650	661 (E _u)
573	573	570	576 (A _{2u})

Wie sind diese Ergebnisse zu erklären? Wir glauben, daß bei der photochemischen Spaltung von (3) weder freies QS noch QT-Cyclobutadien in der Edelgasmatrix auftritt, sondern eine mit CO₂ assoziierte Spezies vom Typ (7). Die Bande



bei 653 cm⁻¹ ist nicht Cyclobutadien, sondern dem als Liganden dienenden CO₂ zuzuordnen, dessen Deformationsschwingung wegen der Aufhebung der Entartung infolge Komplexbildung in ein Dublett (660, 653 cm⁻¹) aufspaltet^[9, 10]. Dafür spricht auch, daß bei vollständiger photochemischer Sekundärspaltung des Cyclobutadiens in zwei Acetylenmoleküle diese beiden Banden erhalten bleiben, weil jetzt offenbar ein entsprechendes Assoziat zwischen Acetylen und CO₂ vorliegt. Interessant ist, daß sich die Assoziatbildung zwar im CO₂-Liganden relativ deutlich, im Substratmolekül Cyclobutadien aber kaum bemerkbar macht.

In Analogie zur Darstellung von „freiem“ Tetramethyl-cyclobutadien aus dem Tetramethyl-Derivat von (6)^[11] ist nicht assoziiertes Cyclobutadien am ehesten bei der Photo-Cycloreversion des Ethers (6) zu erwarten. Aus dem Ergebnis dieser Spaltung darf man folgern, daß freies Cyclobutadien (2) im IR-Spektrum nur zwei für die Beobachtung genügend intensive Banden aufweist. In Übereinstimmung mit den Berechnungen lassen sich diese der Ring- und der „out-of-plane“-C—H-Deformationsschwingung eines Cyclobutadiens von D_{4h}-Symmetrie zuschreiben. Anders ausgedrückt: Die Zahl der beobach-



teten IR-Absorptionen ist für die Zuordnung zu einer quadratischen Geometrie unbrauchbar. Als Argument für quadratische Geometrie kann nur dienen, daß bei einer Verzerrung die Bande bei 1238 cm⁻¹ aufgespalten sein müßte^[3b]. Die bei der Bestrahlung des Anhydrids (1) auftretende Doppelbande (1241, 1237 cm⁻¹) hat wahrscheinlich nicht diese Ursache. Der Unterschied von 4 cm⁻¹ ist zu klein. Die Aufspaltung wird vermutlich dadurch verursacht, daß zwei Cyclobutadien-Sorten vorliegen: CO₂-assoziiertes Cyclobutadien zusammen mit freiem oder mit CO-komplexiertem Cyclobutadien. Um

die zweite Möglichkeit zu prüfen, haben wir in Anlehnung an die Darstellung von Tri-*tert*-butyl-cyclobutadien^[12] Cyclopentadienon (5) in einer Argon-Matrix erzeugt^[13] und versucht, dieses in (2) und CO zu spalten. Cyclopentadienon (5) ist unter diesen Bedingungen jedoch photostabil.

Die Tendenz von (2) zur Assoziatbildung hat ihre Parallele in den vorzüglichen Donoreigenschaften von Tetramethyl-cyclobutadien^[11] [Bildung von Charge-transfer-Komplexen vom Typ (8)] und in dem stark basischen oder nucleophilen Verhalten von Tri-*tert*-butyl-cyclobutadien^[14]. Der unsubstituierte Grundkörper fügt sich also gut in das Bild der bekannten Eigenschaften von alkylsubstituierten Cyclobutadienen ein. Alle zur Zeit bekannten Eigenschaften von (2) sind im Einklang mit einer jüngst erschienenen theoretischen Abhandlung von Borden^[15], wonach Cyclobutadien entgegen allen bisherigen Voraussagen^[2, 7, 16] selbst bei quadratischer oder zumindest effektiv quadratischer Anordnung einen Singulett-Grundzustand haben darf.

Eingegangen am 7. Januar 1976 [Z 382]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 10374-07-9 / (2): 1120-53-2 / (3): 22980-23-0 / (6): 58343-27-4.

- [1] Kleine Ringe, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: [14].
- [2] Zusammenfassung: G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 425 (1974).
- [3] a) C. Y. Lin u. A. Krantz, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1111; b) A. Krantz, C. Y. Lin u. M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2744 (1973).
- [4] a) O. L. Chapman, C. L. McIntosh u. J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. 95, 614 (1973); b) O. L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth u. J. Pacansky, ibid. 95, 1337 (1973).
- [5] S. Masamune, M. Suda, H. Ona u. L. M. Leichter, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1268.
- [6] G. Maier u. B. Hoppe, Tetrahedron Lett. 1973, 861.
- [7] M. J. S. Dewar u. H. W. Kollmar, J. Am. Chem. Soc. 97, 2933 (1975).
- [8] Hergestellt nach H.-D. Martin u. M. Hekman, Synthesis 1973, 667.
- [9] Damit müssen auch die Angaben über partiell deuterierte Cyclobutadiene [3b, 4b] und insbesondere die Deutung des IR-Spektrums von monodeuteriertem (2) [3b] revidiert werden. Wenn die Mitteilung [4a] stimmt, daß bei der Bestrahlung von Pyridin in einer Ar-Matrix ebenfalls (2) mit einer Bande bei 655 cm⁻¹ entsteht, dann kann diese nicht von CO₂ stammen, sondern müßte ihre Ursache darin haben, daß auch die gleichzeitig gebildete Blausäure zur Komplexbildung befähigt ist und die zusätzliche Absorption sowohl bei der Photospaltung von Pyridin als auch von (1) oder (3) einer Deformationsschwingung zuzuordnen ist, die beim Übergang (Eg → E) von (2) (D_{4h}) zu einem Komplex vom Typ (7) (C_{4v}) IR-aktiv wird. Wir haben versucht (Ar; 7 K; 254 oder > 300 nm), die Darstellung von Cyclobutadien aus Pyridin nachzuarbeiten (Versuche von U. Schäfer) und dabei zwar zwei Banden von sehr geringer Intensität bei 570 und 1240 cm⁻¹, aber keine bei 655 cm⁻¹ entdecken können. – Die UV-spektroskopischen Befunde sind wenig aussagekräftig. Photospaltung (Ar; 7 K, 254 nm) von (1) und (3) führt zu keinen ausgeprägten Maxima (nur Endabsorption, beginnend bei etwa 290 nm), bei Bestrahlung von (6) lassen sich nur die UV-Banden von Phthalan (265, 272 nm) registrieren. Die früher [2, 3a, 5, 6] für (2) angegebenen UV-Absorptionen müssen demnach von anderen Spezies herrühren.
- [10] Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke schulden wir Dank für seine Hilfe bei der Interpretation der IR-spektroskopischen Befunde.
- [11] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, Angew. Chem. 85, 1057 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1061 (1973).
- [12] G. Maier u. A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1051 (1973).
- [13] Die Existenzfähigkeit von (5) ist durch Kurzzeitpyrolyse geeigneter Vorstufen und Abfangen der Pyrolyseprodukte in einer auf 77 K gekühlten IR-Zelle nachgewiesen worden: O. L. Chapman u. C. L. M. McIntosh, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 770. Reines Cyclopentadienon ist auf folgende Weise erhältlich: o-Benzochinon wird in einer Ar-Matrix bei 7 K mit Licht > 300 nm belichtet. Dabei entsteht unter Bruch der Bindung zwischen den beiden Carbonylgruppen quantitativ das entsprechende Bisketon. Sekundärbestrahlung mit 254-nm-Licht liefert CO und Cyclopentadienon (IR: 1725, 1721, 1328, 1130, 970, 920, 815 cm⁻¹).
- [14] G. Maier u. W. Sauer, Angew. Chem. 87, 675 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 648 (1975).
- [15] W. Th. Borden, J. Am. Chem. Soc. 97, 5968 (1975).
- [16] W. J. Hehre u. J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).