

- [1] Nach Vorträgen von R. Neidlein in Tel-Aviv, Jerusalem, Haifa, Rehovot, Heidelberg und Hamburg.  
 [2] R. Neidlein u. H. Seel, Angew. Chem. 88, 810 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 775 (1976).  
 [3] D. G. Hawthorne u. Q. N. Porter, Aust. J. Chem. 19, 1909 (1966).

## Diradikal-artiges Verhalten von Tri-*tert*-butylcyclobutadien<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Günther Maier und Wolfgang Sauer<sup>[\*]</sup>

Die Geometrie von Cyclobutadienen sowie die Multiplizität des Grundkörpers und seiner Alkyl-Derivate im Grundzustand sind ungeklärt. Beide Aspekte sind miteinander verknüpft, denn die meisten Berechnungen fordern, daß quadratisches Cyclobutadien einen Triplett-Grundzustand, Cyclobutadien mit einem Ringgerüst niedrigerer Symmetrie dagegen einen Singulett-Grundzustand haben soll.

Das IR-Spektrum des unsubstituierten Cyclobutadiens spricht für eine „effektiv quadratische“ Struktur<sup>[2]</sup>. Mit der

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen vom Typ (3).

Reaktion von (1) mit	Produkt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp [°C]	Ausb. [%]	Farbe
1,3-Dimethylbarbitursäure	(3a)	—CO—N(CH <sub>3</sub> )—CO—N(CH <sub>3</sub> )—CO—		285	86	schwarz-grün
2-Thiobarbitursäure	(3b)	—CO—NH—CS—NH—CO—		> 350	67	schwarz
N-Benzoylglycin	(3c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CO—NH—	—CO <sub>2</sub> H	296	75	schwarz-blau-metallisch
1,3-Indandion	(3d)	—CO—(1,2-Phenylen)—CO—		233	69	schwarz-blau
CH <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub>	(3e)	—CN	—CN	279	16	rot-violett
NC—CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(3f)	—CN	—CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	159	20	rot-violett
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=C=O	(3g)	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	138	84	gelb

Tabelle 2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (2), (3g) und (4).

(2): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.51–8.05 ppm (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>7</sub>, Phenylprotonen), 8.20 (d, H<sub>6</sub>, J = 7.6 Hz), 8.04 (d, H<sub>8</sub>, J = 7.6 Hz); UV (n-Heptan): λ<sub>max</sub> = 334 nm (ε = 8347), 568 (20353); (CH<sub>3</sub>CN): 326 (8052), 568 (19663); (CH<sub>3</sub>OH): 330 (6949), 580 (18795).

(3g): UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> = 413 nm (ε = 22131), 307 (13319), 277 (12909); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.51–8.05 (H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>7</sub>, Phenylprotonen), 8.20 (d, H<sub>6</sub>, J = 7.6 Hz), 8.04 (d, H<sub>8</sub>, J = 7.6 Hz).

(4): UV (n-Heptan): λ<sub>max</sub> = 344 nm (ε = 13076), 532 (30192); (CH<sub>3</sub>CN): 340 (15702), 532 (33471); (CH<sub>3</sub>OH): 334 (12986); 532 (29762).

### Arbeitsvorschriften

Synthese von (2): 2 mmol (1) und 2 mmol Tetrachlorcyclopentadien werden in 10 ml Essigsäureanhydrid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert mit Benzol an Kieselgel 60 (Merck). Nach Umkristallisation aus Benzol tiefblaue Kristalle; Ausbeute 21 %, Fp = 166 bis 168°C.

Synthese von (3a) bis (3f): 2 mmol (1) und 2 mmol der in Tabelle 1 genannten Verbindung werden in 7.7 ml Essigsäureanhydrid und 3.8 ml Eisessig 10 min unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie für (2) beschrieben.

Synthese von (4): Unter Stickstoff werden 2 mmol (1) in 10 ml wasserfreiem Benzol gelöst, mit 2 mmol Fluorenketen versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man mit Benzol an Kieselgel 60 (Merck). Umkristallisation aus n-Hexan, blauschwarze, metallisch glänzende Nadeln; Ausbeute 38 %, Fp = 169°C.

Eingegangen am 18. Oktober 1976 [Z 589]

Annahme eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes wird verständlich, warum das Molekül entgegen den theoretischen Voraussagen keinen Triplett-, sondern Singulett-Charakter aufweist<sup>[2]</sup>.

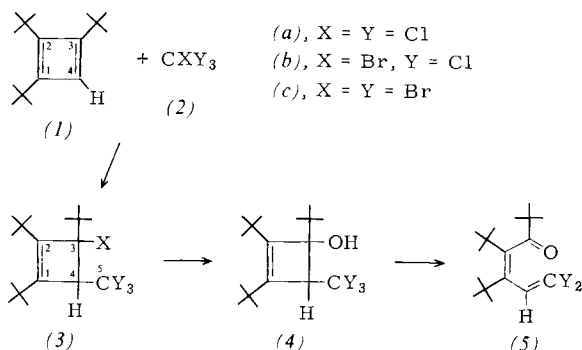
In dieser Mitteilung zeigen wir erstmals, daß auch das Umgekehrte möglich ist: Tri-*tert*-butylcyclobutadien (1)<sup>[3]</sup>, für das eine Rechteck-Struktur anzunehmen ist<sup>[4]</sup>, kann Reaktionen eingehen, die für ein Triplett-Molekül typisch sind.

Tri-*tert*-butylcyclobutadien (1) ist trotz der großen sterischen Hinderung nicht nur zu synchronen Cycloadditionen, sondern auch zu ionischen Additionen befähigt, bei denen es sich als außergewöhnlich gutes Nucleophil und starke Base erweist<sup>[5]</sup>. Die Autoxidation von (1) zu einem isolierbaren Dioxetan-Derivat<sup>[6]</sup> haben wir der Klasse der radikalischen Additionen zugeordnet, jedoch mit Zögern, da diese ungewöhnlich schnelle Reaktion durch den notwendigen Multiplizitätswechsel nicht beeinträchtigt zu sein scheint. Inzwischen haben wir gefunden, daß die Autoxidation ihre Parallele findet in der im Dunkeln und ohne Zugabe von Radikalbildnern schon bei Raumtemperatur ablaufenden Addition von Tetrahalogenmethanen.

Bringt man das durch Matrix-Bestrahlung von 2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienen dargestellte Cyclobutadien (1)<sup>[3]</sup> nach dem Auftauen mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion, so findet man kein Dimer von (1), sondern ausschließlich das Addukt (3a) [<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. W. Sauer  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Lahnberge, D-3550 Marburg

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

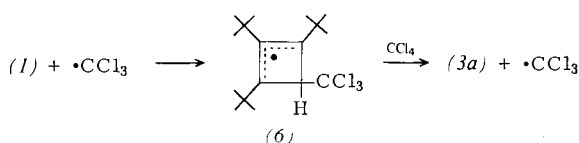


$\tau$  = 6.09 (1 H), 8.60 (18 H), 8.83 (9 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156.9 ppm (C1 oder C2), 149.5 (C1 oder C2), 101.7 (C5), 82.2 (C3), 68.0 (C4, off resonance: d), 41.7, 34.5, 33.8, 31.4, 30.4, 28.4 (tert-Butyl-Gruppen)].

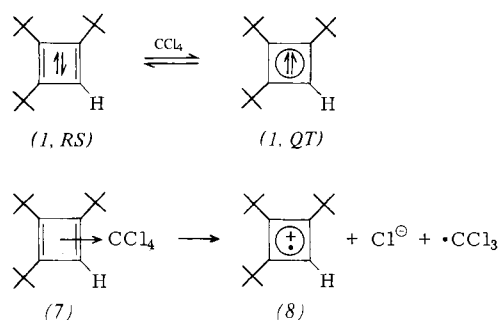
Die Regiospezifität der Addition ist aus der Struktur der Folgeprodukte (4a) und (5a) abzulesen. Der Alkohol (4a) entsteht aus (3a) bereits beim Stehen an der Luft. Erwärmen oder Chromatographie von (3a) oder (4a) führen zum stabilen Endprodukt (5a) [Fp = 96°C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau$  = 3.68 (1 H), 8.69 (18 H), 8.84 (9 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 213.5 ppm, 149.8, 136.2, 133.2 (off resonance: d), 125.5, 44.5, 37.7, 34.4, 32.9, 32.3, 29.5; IR (CCl<sub>4</sub>): 1680 cm<sup>-1</sup>; korrekte Elementaranalyse].

Noch empfindlicher als (3a)<sup>[7]</sup> sind die bei der Einwirkung von Bromtrichlormethan und Tetrabrommethan<sup>[8]</sup> entstehenden Addukte (3b) und (3c). Aus (3b) bilden sich durch Hydrolyse und anschließende Ringöffnung (4a) und (5a). Besonders leicht wandelt sich das CBr<sub>4</sub>-Addukt (3c) über den Alkohol (4c) in das offenkettige Keton (5c) um [Fp = 103°C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau$  = 3.19 (1 H), 8.70 (9 H), 8.73 (9 H), 8.86 (9 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 213.3 ppm, 149.3, 141.6 (off resonance: d), 138.5, 96.9, 44.7, 37.4, 34.4, 32.8, 32.5, 29.7; IR: 1680 cm<sup>-1</sup>; korrekte Elementaranalyse].

Tri-tert-butylcyclobutadien (1) geht also Reaktionen ein, die man von einem Diradikal erwartet. Als Mechanismus – formuliert für die Reaktion mit CCl<sub>4</sub> – bietet sich eine über das Zwischenprodukt (6) verlaufende Radikalkette an.



Da der rechteckige Singulett- und der quadratische Triplett-Zustand von (1) energetisch wahrscheinlich nahe beisammen liegen und CCl<sub>4</sub> durch einen Schweratomeffekt die Umwandlung dieser Spezies ineinander beschleunigen kann<sup>[9]</sup>, ist es möglich, daß die gefundenen Reaktionen von dem im Gleichgewicht mit dem rechteckigen Singulett-Cyclobutadien (1, RS) vorliegenden Triplett-Molekül (1, QT) ausgehen. Die Erklärung kann aber auch in den extrem guten Donoreigenschaften



ten<sup>[5]</sup> von (1) liegen. Dann ist in Analogie zu ähnlichen Reaktionen von Aminen<sup>[10]</sup> und elektronenreichen Olefinen<sup>[11]</sup> ein Elektronenübergang im Komplex (7) unter Bildung des Radikalkations (8) und des Trichlormethyl-Radikals als Startreaktion anzusehen. Auch wenn diese Deutung gilt, nimmt das Cyclobutadien (1) eine Ausnahmestellung ein, denn der Elektronenübergang bedarf – anders als bei Amin/CCl<sub>4</sub>-Komplexen<sup>[10]</sup> – keiner zusätzlichen Anregung<sup>[12]</sup> durch Licht oder Metallionen.

Eingegangen am 26. Oktober 1976 [Z 592]

- [1] Kleine Ringe, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: [2].
- [2] G. Maier u. H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3591.
- [3] G. Maier u. A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 85, 1056 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 1015 (1973).
- [4] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier u. A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 87, 194 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 172 (1975).
- [5] G. Maier u. W. Sauer, *Angew. Chem.* 87, 675 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 648 (1975). – Nachzutragen bleibt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (1): Es zeigt für die olefinischen C-Atome in 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan/2-Methylbutan/n-Butyltris(trideuteriomethyl)silan drei Signale bei  $\delta$  = 151.4 ppm (C1 + C3), 144.7 (C2) und 126.2 (C4). Weder das <sup>13</sup>C-Signal für die Positionen C1 und C3, noch das <sup>1</sup>H-Signal für die daran sitzenden tert-Butyl-Gruppen zeigt bei Temperatur-Erniedrigung bis – 140°C eine Verbreiterung. Die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstante haben wir zu 176.8 Hz ermittelt.
- [6] G. Maier, *Angew. Chem.* 86, 491 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 425 (1974).
- [7] Die Identität der nicht analysenrein isolierbaren Verbindungen vom Typ (3) und (4) ist durch die spektralen Daten (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, MS) gesichert.
- [8] Vorläufige Versuche deuten darauf hin, daß bei der Umsetzung von (1) mit Bromoform eine analoge Radikaladdition der Bruchstücke Br• und •CHBr<sub>2</sub> erfolgt. Chloroform reagiert dagegen nicht; bei dessen Zugabe findet man das Dimer von (1).
- [9] P. G. Gassman u. R. L. Cryberg, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5176 (1969), haben einen solchen Effekt bei der Spinumkehr von Singulett- zu Triplett-Nitrenen diskutiert. – Professor R. Keese, Bern, danken wir für diesen Hinweis.
- [10] K. G. Hancock u. D. A. Dickinson, *J. Org. Chem.* 39, 331 (1974); J. R. L. Smith u. Z. A. Malik, *J. Chem. Soc. (B)* 1970, 920. – Dr. J. W. Scheeren, Nijmegen, danken wir für den Hinweis auf diese Arbeiten.
- [11] Besonders ausgeprägt bei Tetraaminoethylenen: N. Wiberg, *Angew. Chem.* 80, 809 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 766 (1968); R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 80, 823 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 754 (1968).
- [12] Lediglich Phosphane addieren CCl<sub>4</sub> auch in Abwesenheit von Radikalbildnern: R. Rabinowitz u. R. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1312 (1962).

## CO-Eliminierung aus cyclischen Carbonylverbindungen durch Kurzzeitpyrolyse<sup>[1]</sup>

Von Gerhard Schaden<sup>[\*]</sup>

Einige Carbonylverbindungen spalten beim Erhitzen, unter Elektronenstoß, oder in der Glimmentladung CO ab. Auf Grund der leichten massenspektrometrischen CO-Eliminierung aus Anthron (1), 7H-Benz[de]anthracen-7-on (3), 1H-Phenalen-1-on (5) und Chrysen-6,12-dion (7) schien auch bei diesen Verbindungen eine thermische CO-Eliminierung unter Bildung von Fluoren (2), Fluoranthren (4), Acenaphthylen (6) und Indeno[2,1-a]inden (Dibenzopentalen) (9) aussichtsreich zu sein.

Curiepunktpyrolyse bei 900°C und anschließende Gaschromatographie-Massenspektrometrie<sup>[2]</sup> zeigte die Bildung der erwarteten Produkte an. Zur Gewinnung größerer Substanzmengen wurden (1), (3), (5) und (7) in einer Hochvakuum-Strömungsapparatur<sup>[3]</sup> pyrolysiert. Die Verbindungen (1),

[\*] Dr. G. Schaden  
Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg