

Kauffmann, H. Ahlers, H. J. Tilhard, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 89, 760 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 710 (1977).

[5] Wenn längere Zeit gerührt wird, lagert sich das primär entstandene α -Selenocarbonanion um; wie bei den analogen Schwefelverbindungen bilden sich ringmetallierte Derivate. Mit CH_3I erhält man eine Mischung von Hexyl(tolyl)seleniden; mit Heptanal entsteht kein β -Selenoalkohol (5), sondern eine Mischung von 1-Tolyl-1-hexanolen.

[6] a) Synthese von 1-Lithio-1-methylseleno-1-octen (75%) aus 1,1-Bis(methylseleno)-1-octen durch C—Se-Spaltung: A. Krief, vorgetragen in Rouen, 3. Juli 1977; b) Synthese von β -Lithio- β -phenylselenostyrol durch C—Se-Spaltung: B. T. Gröbel, D. Seebach, *Chem. Ber.* 110, 867 (1977).

[7] Eine Lösung von 3 mmol LDA in 3 ml THF wurde bei -78°C mit 2 mmol (1) in HMPT/THF (1:9) versetzt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 2 mmol Decylbromid in 3 ml THF wurde 2 h gerührt, hydrolysiert, mit Ether extrahiert und der Extrakt getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dickschichtchromatographie gereinigt (SiO_2 (Merck) 2 mm, Pentan, $R_f = 0.62$).

[8] M. Sevin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2647; D. Labar, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, *ibid.*, im Druck.

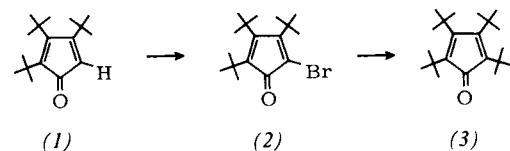
[9] A. Burton, L. Hevesi, A. Krief, unveröffentlicht.

Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon^[1]

Von Günther Maier und Stephan Pfriem^[*]

Bei der Suche nach Vorstufen für die photochemische Synthese von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und/oder -tetrahydron^[2] fiel unsere Wahl auf Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (3). Durch gezielte Nutzung der für das Cyclopentadienon-Ringsystem charakteristischen Reaktivität eines „Antiaromataten“ gelingt es, dieses erste Beispiel einer Verbindung mit vier direkt benachbarten *tert*-Butylgruppen in ekliptischer Anordnung zu erhalten.

Einwirkung von Brom auf das Tri-*tert*-butyl-Derivat (1)^[3] führt trotz der sterischen Behinderung zu einem Dibromid, das mit Kaliumhydroxid glatt Bromwasserstoff unter Bildung des Bromdiens (2) abspaltet. Der Austausch des Halogenatoms in (2) gegen die Alkylgruppe von *tert*-Butyllithium



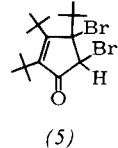
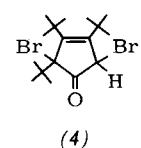
ist nur unter „verbotenen“ Bedingungen zu erreichen, d. h. in 1,2-Dimethoxyethan bei Raumtemperatur (-50°C dürfen eigentlich nicht überschritten werden, will man eine Reaktion des Alkylolithiums mit dem Lösungsmittel verhindern^[4]).

Tabelle 1. Eigenschaften von (2) und (3). Die isolierten Produkte gaben korrekte Elementaranalysen.

	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ (δ)	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ)	IR [cm^{-1}]	UV [nm]	MS [m/e]
(2)	108–109	(CCl_4): 1.46, 1.41, 1.30	Ring-C-Atome ($[\text{D}_6]$ -Aceton): 193.93 ($\text{C}=\text{O}$), 179.03, 173.75, 148.17, 113.06 ($\text{C}-\text{Br}$)	(KBr): 1701 ($\text{C}=\text{O}$), 1561 ($\text{C}=\text{C}$)	(Cyclohexan): 434 (275), 200 (Endabsorption, 19200)	328/326 (M^+), 271/269 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)
(3)	113–115	(CCl_4): 1.34, 1.24	Ring-C-Atome ($[\text{D}_{12}]$ -Cyclohexan): 197.18 ($\text{C}=\text{O}$), 175.77, 143.11	(KBr): 1688 ($\text{C}=\text{O}$)	(Cyclohexan): 425 (186), 219 (20800)	304 (M^+), 247 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

Spektroskopische Daten von (2) und (3) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Bromierung von (1) beobachtet

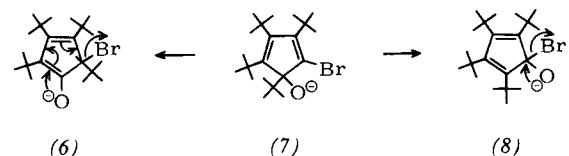
man zunächst die Bildung des 2,5-Dibrom-Derivats (4) [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.88$ (Ring-H), 1.58, 1.50, 1.38; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol): Ring-C-Atome bei $\delta = 200.40$, 159.22, 144.04, 84.34, 52.19; IR (CCl_4): 1750 cm^{-1}], das sich in Lösung zum α, β -ungesättigten Isomer (5) [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.68$ (Ring-H), 1.60, 1.47, 1.18; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Ring-C-Atome bei $\delta = 197.80$, 171.21, 149.10, 82.70, 61.90; IR (CCl_4): 1710 cm^{-1}] umlagert. Ob die Bromatome in (4) und (5) *cis*- oder *trans*-ständig sind, ist unbekannt.



(4)

(5)

Die ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen für den Schritt (2) \rightarrow (3) sind darin begründet, daß das primäre Additionsprodukt (7) kein Bromidion eliminieren kann. Dazu bedarf es zuvor entweder einer 1,5-Verschiebung einer *tert*-Butylgruppe im Sinne von (7) \rightarrow (6) – diese wird durch Enolatbildung in (6) begünstigt^[5] – oder einer Wanderung des Sauerstoffs gemäß (7) \rightarrow (8). Diese Umlagerungen erfordern aber höhere



Temperaturen, als sie normalerweise bei Reaktionen mit *tert*-Butyllithium angewendet werden. Sowohl (6) als auch (8) können sich leicht unter Br^\ominus -Abspaltung in das Endprodukt (3) umwandeln.

Arbeitsvorschrift

(2): Zu 3.35 g (13.5 mmol) Dienon (1) in 125 ml CCl_4 wird bei Raumtemperatur langsam ein Äquivalent einer 1.55 M Lösung von Br_2 in CCl_4 getropft. Die praktisch quantitative Addition ist an der Entfärbung der Lösung zu erkennen. Man gibt 150 ml 6 N Kalilauge zu, röhrt 2 d bei Raumtemperatur, trennt die rote CCl_4 -Phase ab, wäscht mit Wasser und dampft nach Trocknen mit MgSO_4 ein. Umkristallisation aus Petrolether bei -35°C ergibt 3.55 g (80%) (2) in tiefroten Kristallen.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. S. Pfriem
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1.

(3): Zu 661 mg (2.02 mmol) (2) in 125 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan gibt man unter N_2 bei -10°C innerhalb von 5 min 3.07 mmol einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan, hält das Gemisch noch 15 min bei dieser Temperatur und röhrt dann 2 d bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse, Ausschütteln mit Petrolether, Verdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an SiO_2 mit Petrolether erhält man 135 mg (22%) (3) in gelben Kristallen.

Eingegangen am 2. März 1978 [Z 984a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 36319-94-5 / (2): 66808-99-9 / (3): 66809-00-5 / (4): 66809-01-6 /
(5): 66809-02-7.

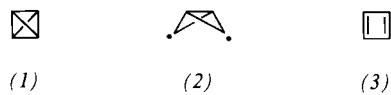
- [1] Kleine Ringe, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau U. Stanior danken wir für experimentelle Hilfe. – 23. Mitteilung: G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1837.
- [2] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90, 552 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 7 (1978).
- [3] G. Maier, F. Boßlet, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1025.
- [4] U. Schölkopf in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/1. Thieme, Stuttgart 1970, S. 3-25, 87-253; M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer, Berlin 1973.
- [5] Eine analoge Phenyl-Verschiebung wird bei der Reaktion von Tetracyclon mit Phenyllithium diskutiert: A. K. Youssef, M. A. Ogliaruso, *J. Org. Chem.* 37, 2601 (1972).

Tetra-*tert*-butyltetrahedran^[1]

Von *Günther Maier, Stephan Pfriem, Ulrich Schäfer und Rudolf Matusch* [^{*}]

Die Synthese eines Tetrahedrals ist eine der attraktivsten, noch nicht bewältigten Herausforderungen der präparativen Organischen Chemie. Viele Fehlschläge^[2] und entmutigende theoretische Vorhersagen^[3] haben uns nicht von neuerlichen Anstrengungen abgehalten.

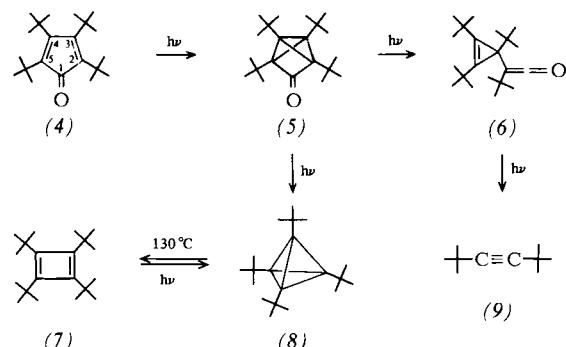
Beim Versuch der Isolierung eines Tetrahedrans (1) stößt man auf ein Dilemma: Die Valenzisomerisierung zum Cyclobutadien (3) und die Fragmentierung in zwei Moleküle Acetylen sind zwar orbitalsymmetrie-verboten, wodurch (1) trotz hoher Spannungsenergie [540–574 kJ/mol (129–137 kcal/mol), d. h. 88–96 kJ/mol pro Gerüstbindung^[3g]] eine relative kinetische Stabilisierung erfährt; unabhängig davon steht (1) aber eine Ringöffnung zum Diradikal (2) offen. Die Energiebarriere dieses Übergangs entscheidet darüber, ob ein Tetrahedran erhalten werden kann. In der Tetramethyl-Reihe gibt es Hin-



weise darauf, daß das Bicyclobutandiyl-Diradikal nicht den Ring zum Tetrahedran schließt, sondern unter Bruch der Rückgratbindung in das Cyclobutadien übergeht^[4a]. Setzt man zudem in Rechnung, daß *tert*-Butylgruppen die Thermostabilität einer C—C-Bindung stark erniedrigen^[5], erscheint die Darstellung eines $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -substituierten Derivats von (1) vollends aussichtslos.

Um so erstaunlicher sind unsere Befunde: Tetra-*tert*-butyl-cyclopentadienon (4)^[4] verhält sich photochemisch völlig anders als die um eine *tert*-Butylgruppe ärmere Verbindung [(4), H statt *tBu* an C-2]. Während letztere bei Bestrahlung mit 405nm-Licht in Argon bei 10 K zum Hauseron cyclisiert^[4b], zeigt (4) unter gleichen Bedingungen keine analoge Reaktion (Bildung einer Brücke zwischen C-2 und C-5). Wird in Argon isoliertes Dienon (4) dagegen mit 254nm-Licht ange-

regt, so beobachtet man IR-spektroskopisch – die Carbonylsorption von (4) nimmt ab, die (5) zukommende Doppelbande erscheint – ausschließlich eine Überkreuzaddition zum Tricyclopentanon (5). Bei fortdauernder Bestrahlung wird Kohlenmonoxid (2135 cm^{-1}) entwickelt, auch tritt die typische Bande des Ketens (6) auf, das ebenfalls photolabil ist und – allerdings sehr langsam – weiteres CO abspaltet (nach 3 Wochen ist immer noch wenig (6) vorhanden).



Für die Identifizierung der auf diese Weise entstehenden Kohlenwasserstoffe ist die IR-Spektroskopie zu unspezifisch. In Kombination mit einer GC/MS-Analyse der vom Kühlfinger abgedampften Photolyseprodukte lässt sich nur Di-*tert*-butylacetylen (9) sicher nachweisen. Die in Argon festgestellte Reaktionsfolge kann IR-spektroskopisch auch in einer Rigidol-Matrix bei -196°C oder in Lösung zwischen -130°C und Raumtemperatur beobachtet werden, wobei man als Endprodukte bei tiefer Temperatur wenig, unter Normalbedingungen fast nur das Acetylen (9) findet.

Spektakuläre Auskünfte ergab erst eine lange Serie von Tieftemperatur-¹H- und vor allem -¹³C-NMR-Spektren. Diese für die sukzessive Kontrolle der Bestrahlungsversuche unentbehrlichen Messungen haben nicht nur den Weg zur Optimierung der Reaktionsbedingungen gewiesen, sondern auch als Leitfaden bei der Isolierung der Produkte gedient. So zeigen sich bei Bestrahlung von (4) in Lösung bei Raumtemperatur die ¹H-NMR-Signale für (5), (6) und (9). Wird die Reaktion jedoch bei -100°C in [D₁₀]-Diethylether durchgeführt, taucht ein zusätzliches Signal bei $\delta = 1.21$ auf. Dieses Singulett gehört zu einem Kohlenwasserstoff, der sich chromatographisch abtrennen lässt und im ¹³C-NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta = 32.26, 28.33$ und 10.20 aufweist. Ein solches Spektrum entspricht genau der Erwartung für Tetra-*tert*-butyltetraedran (8)^[6]. Berücksichtigt man die von uns an vielen Modellsubstanzen registrierte, durch eine *tert*-Butylgruppe verursachte Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta \approx 25$), errechnet sich für die C-Atome in der unsubstituierten Stammverbindung (1) ein Wert von $\delta = -15$ ^[7].

Das Tetrahedran (8) bildet farblose, an der Luft beständige Kristalle. Das Massenspektrum zeigt die richtige Molekülmasse (Feldionisation, $M^+ : m/e = 276.1$) an. Hochauflösung sichert die Zusammensetzung $C_{20}H_{36}$ (ber. 276.2815; gef. 276.2814). Die Substanz schmilzt bei $135^\circ C$, eine Eigenschaft, die eine Tetrahedran-Struktur unglaublich machte, sprächen nicht alle in Tabelle 1 aufgeführten spektroskopischen Daten dafür^[8a]. Endgültigen Beweis erwarten wir von der Röntgen-Strukturanalyse^[8b]. Ihrer Aussagekraft kommt jedoch die des thermischen Verhaltens von (8) nahe^[9]: Erhitzt man das Tetrahedran in Cyclosilan^[10], so isomerisiert es bei $130^\circ C$ quantitativ zum Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (7). Die farblose Lösung von (8) wird dabei gelb-orange, (7) hat ein Absorptionsmaximum bei 425 nm ($\epsilon = 38$). Gleichzeitig verschwindet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Singulett von (8) ($\delta = 1.49$, bezogen auf die Methylengruppe des Lösungsmittels) zugunsten eines neu-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. S. Pfriem, Dipl.-Chem. U. Schäfer
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg 1

Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1.

Priv.-Doz. Dr. R. Matusch
Institut für Pharmazeutische Chemie
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg