

CAS-Registry-Nummern:

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

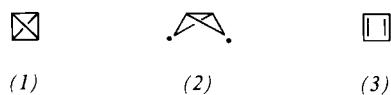
- [1] Kleine Ringe, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau U. Stanior danken wir für experimentelle Hilfe. – 23. Mitteilung: G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett.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

### Tetra-*tert*-butyltetrahedran<sup>[1]</sup>

Von Günther Maier, Stephan Pfriem, Ulrich Schäfer und Rudolf Matusch<sup>[\*]</sup>

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

Beim Versuch der Isolierung eines Tetrahedrals (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<sup>[3g]</sup>] 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 Bicyclobutandiyli-Diradikal nicht den Ring zum Tetrahedran schließt, sondern unter Bruch der Rückgratbindung in das Cyclobutadien übergeht<sup>[4a]</sup>. Setzt man zudem in Rechnung, daß *tert*-Butylgruppen die Thermostabilität einer C—C-Bindung stark erniedrigen<sup>[5]</sup>, erscheint die Darstellung eines  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -substituierten Derivats von (1) vollends aussichtslos.

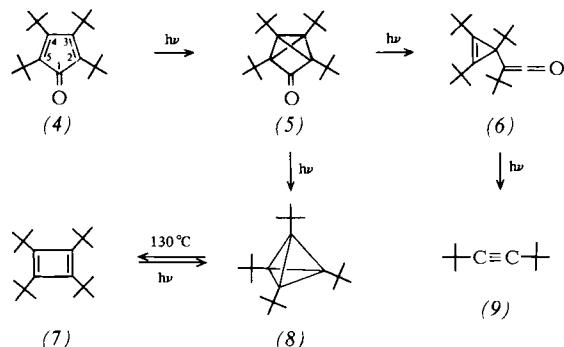
Um so erstaunlicher sind unsere Befunde: Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (4)<sup>[1]</sup> verhält sich photochemisch völlig anders als die um eine *tert*-Butylgruppe ärmeren Verbindung [(4), H statt *tBu* an C-2]. Während letztere bei Bestrahlung mit 405nm-Licht in Argon bei 10K zum Hausenon cyclisiert<sup>[4b]</sup>, 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-

[\*] 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 1

regt, so beobachtet man IR-spektroskopisch – die Carbonylabsorption von (4) nimmt ab, die (5) zukommende Doppelbande erscheint – ausschließlich eine Überkreuzaddition zum Tricyclopentanon (5). Bei fortdauernder Bestrahlung wird Kohlenmonoxid ( $2135\text{ cm}^{-1}$ ) 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 Rigisolvent-Matrix bei  $-196^\circ\text{C}$  oder in Lösung zwischen  $-130^\circ\text{C}$  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- $^1\text{H}$ - und vor allem  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für (5), (6) und (9). Wird die Reaktion jedoch bei  $-100^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether durchgeführt, taucht ein zusätzliches Signal bei  $\delta = 1.21$  auf. Dieses Singulett gehört zu einem Kohlenwasserstoff, der sich chromatographisch abtrennen läßt und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta = 32.26, 28.33$  und  $10.20$  aufweist. Ein solches Spektrum entspricht genau der Erwartung für Tetra-*tert*-butyltetrahedran (8)<sup>[6]</sup>. Berücksichtigt man die von uns an vielen Modellspezies 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  $\delta = -15$ <sup>[7]</sup>.

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

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen (5), (6) und (8).

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) (δ)	<sup>13</sup> C-NMR ([D <sub>10</sub> ]-Et <sub>2</sub> O) (δ, rel. TMS) p = primär, q = quartär	IR (Argon) [cm <sup>-1</sup> ]
(5)	1.37 (18 H), 1.27 (18 H)	188.71 (C=O), 60.58 (q), 33.42 (q), 33.11 (p), 30.99 (p), 30.24 (q), 29.32 (q)
(6)	1.30 (18 H), 1.15 (9 H), 0.94 (9 H)	206.15 (C=O), 129.16 (C=C), 44.92 (q), 40.77 (q), 39.32 (q), 32.72 (q), 32.03 (p), 31.72 (p), 31.11 (p), 30.60 (q)
(8)	1.18 (36 H)	32.26 (p), 28.33 (q), 10.20 (q, Ring-C) 2962 (vs), 2928 (w), 2900 (w), 2865 (w), 1475 (w), 1461 (m), 1451 (w), 1383 (w), 1351 (vs), 1216 (s)

en bei  $\delta = 1.50$ . Das ebenfalls schon lange gesuchte Cyclobutadien (7)<sup>[11]</sup> weist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Signale bei  $\delta = 152.70$ , 30.11 (q) und 28.77 (p) auf. Im Gegensatz zum Tetrahedran (8) ist (7) extrem empfindlich gegen Sauerstoff. Di-*tert*-butylacetylen (9) entsteht beim Erhitzen von (8) nicht. Die thermische Ringöffnung von (8) ist photochemisch umkehrbar. Bestrahlung ( $> 300 \text{ nm}$ ) des Cyclobutadiens (7) bei Raumtemperatur in Lösung oder in Argon bei 10 K führt zum Tetrahedran zurück.

Wir deuten die Stabilität von (8) wie folgt: Substitution – vor allem durch Alkylgruppen – sollte das Tetrahedran-Gerüst labilisieren, da sie Diradikale vom Typ (2) begünstigt<sup>[13a]</sup>. Sind jedoch alle Ecken des Tetrahedrans mit sperrigen Gruppen besetzt, werden die bei der Dehnung einer Ringbindung in (8) auseinanderstrebenden *tert*-Butylgruppen von den beiden anderen zurückgedrängt („Korsetteffekt“); eine tetraedrische Struktur ermöglicht den vier Substituenten eine gleichmäßige sphärische Verteilung und somit maximalen Abstand voneinander<sup>[12]</sup>.

## *Arbeitsvorschrift*

(8): 313 mg (1.03 mmol) Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (4)<sup>[1]</sup> werden in 35 ml einer Rigsolve-Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in dünnen Quarzrohren 77 h mit 254nm-Licht<sup>[13]</sup> bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie des orangefarbenen Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> [−5°C; 85 × 1 cm, Pentan/Ether (50:1)] eluiert man nacheinander 100 mg (35 %) Tetrahedran (8), 37 mg Keten (6) und 65 mg eines Gemischs von Ausgangsdienon (4) und Tricyclopentanon (5). Tetra-*tert*-butyltetrahedran kristallisiert aus Methanol in farblosen, fiederigen Nadelchen und schmilzt nach Sublimation (40°C/0.02 bar) bei 135°C (Zers.).

Eingegangen am 2. März,  
ergänzt am 8. Mai 1978 [Z 984 b]

### CAS-Registry-Nummern:

(4): 66809-00-5 / (5): 66809-03-8 / (6): 66809-04-9 / (7): 66809-05-0 /  
(8): 66809-06-1 / (9): 17530-24-4.

- [1] Kleine Ringe, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau U. Stanior danken wir für experimentelle Hilfe. – 24. Mitteilung: G. Maier, S. Pfriem, Angew. Chem. 90, 551 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 7 (1978).

[2] Zusammenfassungen: H. A. Staab, E. Wehinger, W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972); L. T. Scott, M. Jones, Chem. Rev. 72, 181 (1972); G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 425 (1974); J. F. Lieberman, A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 311 (1976).

[3] Neuere Berechnungen: a) N. C. Baird, M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. 89, 3966 (1967); b) J. Chem. Phys. 50, 1262 (1969); c) R. J. Buerker, S. D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc. 91, 4342 (1969); d) I. J. Miller, Tetrahedron 25, 1349 (1969); e) N. C. Baird, Tetrahedron 26, 2185 (1970); f) I. J. Miller, Aust. J. Chem. 24, 2013 (1971); g) J. M. Schulman, T. J. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 96, 4739 (1974); h) W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975); i) M. J. S. Dewar, Pure Appl. Chem. 44, 767 (1975); k) H. Kollmar, Vortrag GDCh-Hauptversammlung, München 1977; M. C. Böhm, R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 1978, 1178. – Die Erlanger Arbeitsgruppe von Prof. Schleyer bemüht sich zur Zeit, ein neues Prinzip (Erniedrigung der Spannungsenergie des Tetrahedrons durch H/Li-Austausch) auf seine experimentelle Anwendbarkeit zu prüfen: G. Rauscher, T. Clark, D.

- Poppinger, P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 90, 306 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 276 (1978).*

- [4] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H.-A. Freitag, Tetrahedron Lett. 1978, 121; b) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, ibid. 1978, 1837.

[5] H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 111, 72 (1978).

[6] Auffallend ist, daß nur in (5), (8) und (9) die quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppen bei höherem Feld erscheinen als die primären. Das Gleiche gilt auch für Di-*tert*-butylketen [(D<sub>12</sub>]-Cyclohexan):  $\delta = 201.96, 51.74, 32.56$  (p), 31.51 (q)]. Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen diesem Sprung in der chemischen Verschiebung und der sp<sup>2</sup>-artigen Hybridisierung des die *tert*-Butylgruppe tragenden C-Atoms.

[7] Dieser Wert ist deutlich von denen für die Ringatome in Prismen [ $\delta = 30.6$ ; Th. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973)] oder Cuban [ $\delta = 47.3$ ; E. W. Della, P. T. Hine, H. K. Patney, J. Org. Chem. 42, 2940 (1977)] verschieden, ordnet sich aber gut in das bei Bicyclobutanderivaten gefundene Schema ein [vgl. M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Noppel, G. Freitag, Chem. Ber. 110, 3745 (1977)].

[8] a) Im UV-Spektrum ist lediglich Endabsorption [(Pentan): 240 (750), 220 (2750), 200 nm (4800)] festzustellen. Das Raman-Spektrum (Pulver) zeigt Banden bei 2970 (m), 2932 (m), 1683 (w), 1459 (m), 1441 (m), 1209 (vs), 919 (s), 882 (vs), 575 (s) und 273 (s) cm<sup>-1</sup>. Die detaillierte Analyse der Schwingungsspektren, für die wir Prof. K. Dehnicke danken, stützt die vorgeschlagene Tetrahedran-Struktur (8). – b) In Arbeit bei Prof. H. Irngartinger, Heidelberg.

[9] Versuche von Dipl.-Chem. K.-D. Malsch.

[10] Cyclosilan (Merck): 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisila-cyclohexan.

[11] In geringem Anteil wird (7) auch bei der Belichtung von (4) gebildet (NMR-Analyse).

[12] Dieses „Alles oder nichts“-Prinzip, wonach nur beim unsubstituierten Tetrahedran oder bei an allen Ecken mit sperrigen Gruppen substituierten Derivaten eine Chance zur Isolierung besteht, wird nicht erst bei der Bildung von (8) aus (5) oder (7), sondern schon bei der Valenzisomerisierung von (4) zu (5) wirksam.

[13] Als Strahlungsquellen verwenden wir mit Hg-Niederdrucklampen ausgerüstete Photoreaktoren oder Flächenstrahler der Fa. A. Gräntzel, Karlsruhe. Die Linien unterhalb 230 nm werden mit Vycorglas herausgefiltert.

## Lithium-*ortho*-lithiobenzylalkoholate

Von Norbert Meyer und Dieter Seebach<sup>[\*]</sup>

*ortho*-Lithierungen von Arenen mit Heteroatome enthaltenden Substituenten sind seit den frühen Arbeiten von Gilman und Wittig bekannt<sup>[1]</sup>. Sie wurden neuerdings in zahlreichen Fällen zur gezielten elektrophilen *ortho*-Substitution verwendet<sup>[2]</sup>.

Bei Versuchen, die an Lithium-thiobenzylalkoholat beobachtete<sup>[3]</sup>  $\alpha$ -Deprotonierung zu (1), X = S, auf Benzylalkoholat zu übertragen, fanden wir jetzt, daß sich das *ortho*-lithiierte Derivat (2) in ca. 70 % Ausbeute herstellen läßt<sup>[4]</sup>.



(1), X = S, O (2)

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. N. Meyer  
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)