

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

¹ H-NMR (CDCl ₃) (δ)	¹³ C-NMR ([D ₁₀]-Et ₂ O) (δ, rel. TMS) p = primär, q = quartär	IR (Argon) [cm ⁻¹]
(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)^[11] weist im ^{13}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^[13a]. 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^[12].

Arbeitsvorschrift

(8): 313 mg (1.03 mmol) Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (4)^[1] werden in 35 ml einer Rigsolve-Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in dünnen Quarzrohren 77 h mit 254nm-Licht^[13] bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie des orangefarbenen Rohprodukts an SiO₂ [−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. Liebman, 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. Shultz, 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 [(D₁₂]-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 sp²-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⁻¹. 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^[*]

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

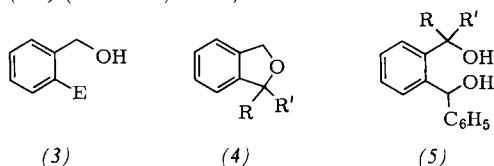
Bei Versuchen, die an Lithium-thiobenzylalkoholat beobachtete^[3] α -Deprotonierung zu (1), X = S, auf Benzylalkoholat zu übertragen, fanden wir jetzt, daß sich das *ortho*-lithiierte Derivat (2) in ca. 70 % Ausbeute herstellen läßt^[4].



(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)

Das neue Reagens (2) ergibt mit Elektrophilen die in Tabelle 1 zusammengestellten Produkte (3) und (4a). Die mit Carbo-nylverbindungen erhaltenen Diole (3d)–(3g) cyclisieren mit Salzsäure/Ether^[51] zu den Dihydroisobenzofuranen (4b)–(4e) (Tabelle 1, unten).



- [2] Übersicht bis Anfang 1976: *H. P. Abicht, K. Issleib*, Z. Chem. 17, 1 (1977).
 - [3] *D. Seebach, K. H. Geiss*, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 202 (1974); *K. H. Geiss, D. Seebach, B. Seuring*, Chem. Ber. 110, 1833 (1977).
 - [4] a) *meta*-Methoxyderivat: *M. Uemura, S. Tokuyama, T. Sakan*, Chem. Lett. 1975, 1195; b) *ortho*-Metallierung von α -Hydroxyphenethylaminen: *D. W. Slocum, W. Achermann*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 968; c) zur andersartig verlaufenden Reaktion von Allylalkoholat mit Organoolithium- oder -magnesiumverbindungen siehe: *H. Felkin, G. Swierczewski, A. Tambuté*, Tetrahedron Lett. 1969, 707; *J. K. Crandall, A. C. Clark*, J. Org. Chem. 37, 4236 (1972); zit. Lit.
 - [5] *H. C. Brown, K. LeRoi Nelson*, J. Am. Chem. Soc. 75, 24 (1953).

Tabelle 1. Produkte vom Typ (3), (4) und (5) aus Benzylalkoholen und Alkylhalogeniden oder Carbonylverbindungen. Die Ausbeuten an (3a)–(3g) und (5a)–(5d) beziehen sich auf das Elektrophil. Als Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen bei Kugelrohrdestillation (Büchi-GKR-50) angegeben.

Edukte		Produkte			
		Ausb. [%]	Fp [°C] oder Kp [°C/Torr]		
(2)	+	Methyliodid	(3a), E=CH ₃	30	115/20
(2)	+	Butyliodid	(3b), E=n-C ₄ H ₉	Spur	
(2)	+	Butylbromid	(3b), E=n-C ₄ H ₉	21	
(2)	+	Butylchlorid	(3b), E=n-C ₄ H ₉	55	72/0.1
(2)	+	Iod	(3c), E=I	58	91–93
(2)	+	Cyclohexanon	(3d), E=C(OH)(CH ₂) ₅	71	55–57
(2)	+	4-t-Butylcyclohexanon	(3e), E=C(OH)(CH ₂) ₂ CH(CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₃	68	122–126
(2)	+	Benzaldehyd	(3f), E=CH(OH)C ₆ H ₅	95	76
(2)	+	Formaldehyd	(3g), E=CH ₂ OH	70	63–65
(2)	+	Kohlendioxid	(4a), R/R'=O	50	72–74
		(3d)	(4b), R/R'=(CH ₂) ₅	95	145/10
		(3e)	(4c), R/R'=(CH ₂) ₂ CH(CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₃	92	70–75/3·10 ⁻²
		(3f)	(4d), R=C ₆ H ₅ , R'=H	85	35
		(3g)	(4e), R=R'=H	88	192/760
(6a)	+	Benzaldehyd	(5a), R=H, R'=CH ₃	88	156–159
(6b)	+	Benzaldehyd	(5b), R=H, R'=C ₂ H ₅	82	131–135
(6c)	+	Benzaldehyd	(5c), R=H, R'=C ₄ H ₉	92	118–119
(6d)	+	Benzaldehyd	(5d), R=R'=CH ₃	86	Öl

Die physikalischen Daten der bereits bekannten Verbindungen [(3a), (3c), (3f), (3g), (4a), (4d), (4e)] stimmen mit Literaturangaben überein. Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren bestätigen die angegebenen Strukturen. Eine Doppelmetallierung von α,α -Dideuteriobenzylalkohol beweist, daß sich (2) nicht über (1), $X=O$, bildet. Andere α -Phenylalkanole reagieren wie Benzylalkohol. So erhielten wir über die *ortho*-lithiierten Alkoholate (6a)–(6d) (Tabelle 1) von 1-Phenylethanol, -1-propanol, -1-pentanol bzw. 2-Phenyl-2-propanol mit Benzaldehyd die Benzhydrole (5a), (5b), (5c) (Diastereomerengemische) bzw. (5d).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur heftig gerührten Mischung aus 10 mmol Benzylalkohol, 20 ml Petrolether ($K_p = 30\text{--}40^\circ\text{C}$) und 20 mmol Tetramethyl-ethylenediamin (TMEDA) gibt man bei Raumtemperatur unter Schutzgas 20 mmol *n*-Butyllithiumlösung (ca. 1.5 M in Hexan), die erste Hälfte in 10 min, die zweite in einem Schuß. Nach 11 h Erhitzen unter Rückfluß wird auf -78°C abgekühlt, und es werden 7 mmol Elektrophil zugesetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, gießt in verdünnte Schwefelsäure und arbeitet wie üblich mit Ether auf.

Eingegangen am 12. April 1978 [Z 986]

[1] *H. Gilman, A. L. Jacoby, J. Org. Chem.* 3, 108 (1938); *H. Gilman, G. E. Brown, F. J. Webb, S. M. Spatz, J. Am. Chem. Soc.* 62, 977 (1940); *G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 71, 1903 (1938); *G. Wittig, Angew. Chem.* 53, 241 (1940).

Photochemische reduktive *trans*-Eliminierung bei *trans*-Diazidotetracyanoplatinat(IV)^[**]

Von Arnd Vogler, Alfred Kern und Jürgen Hüttermann^[*]

Oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen sind wichtige Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen und von besonderer Bedeutung in der Chemie metallorganischer Verbindungen. Reduktive *cis*-Eliminierungen wurden auch als lichtinduzierte Prozesse beobachtet^[1]. So führt die Bestrahlung von $[\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in einem einzigen Schritt zur *cis*-Eliminierung von H_2 unter Bildung von $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$; die H_2 -Abspaltung verläuft dabei nicht über H-Atome^[1b]. Photochemische reduktive *trans*-Eliminierungen waren bisher unbekannt. Wir konnten am Beispiel von $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$, das durch Belichtung vollständig in $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ umgewandelt wird, nun erstmals eine solche Reaktion nachweisen.

Besonders interessierte uns, ob diese Zweielektronenreduktion von Pt^{IV} über eine Pt^{III}-Zwischenstufe abläuft, da allgemein angenommen wird, daß sowohl thermische^[2a] als auch photochemische^[2b] Umwandlungen von Pt^{IV}- zu Pt^{II}-Komplexen aus zwei aufeinanderfolgenden Einelektronenreduktionen be-

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dipl.-Chem. A. Kern
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. J. Hüttemann
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität Regensburg

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