

Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7015; R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1352; T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* 40 (1984) 765.

[23] S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826.

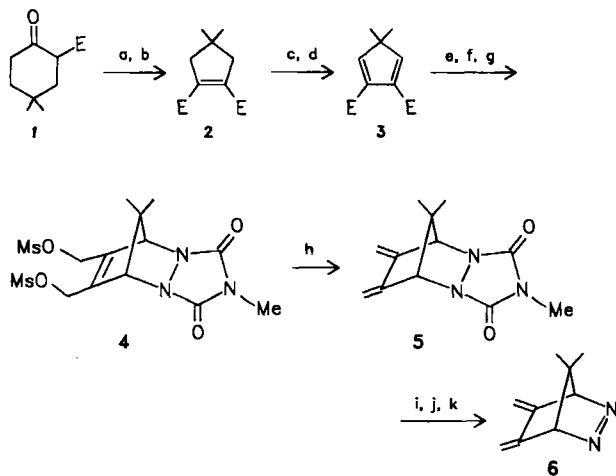
2,2-Dimethyl-4,5-dimethylen-1,3-cyclopentandiyl**

Von Wolfgang R. Roth*, Udo Kowalczyk, Günther Maier, Hans Peter Reisenauer, Reiner Sustmann und Wolfgang Müller

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Theoretische Berechnungen lassen für Tetramethylenethan in seiner planaren sowie energetisch günstigeren nichtplanaren Geometrie einen Singulett-Grundzustand erwarten^[1]. Entgegen dieser Voraussage haben Dowd et al.^[2] kürzlich für den Grundkörper einen Triplett-Grundzustand wahrscheinlich gemacht. Unterstellt man für dieses Molekül die aufgrund der Rechnungen zu erwartende orthogonale Geometrie^[1], dann bleibt die Frage nach der Multiplizität des planaren Systems. Die Prüfung dieser Frage am Diradikal 2,2-Dimethyl-4,5-dimethylen-1,3-cyclopentandiyl 17 ist Gegenstand dieser Arbeit.

Drei Vorläufer von 17 wurden hergestellt: 1. Aus dem Ketoester 1 wurde durch α -Bromierung und Favorskii-Ringverengung das Cyclopenten-Derivat 2 gewonnen, das nach Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und HBr-Abspaltung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) 3 ergab. Reduktion zum Diol, Mesylierung und Umsetzung mit Methyltriazolindion (MTAD) ergab 4, das nach 1,4-Eliminierung mit NaI/Aceton 5 lieferte, das in konventioneller Weise in einer Gesamtausbeute von ca. 15% in



Schema 1. E = COOMe; a) Br₂, Ether, 0°C; b) Na, CH₃OH, Raumtemp.; c) NBS, CCl₄; d) DBU, Benzol, 0°C; e) LiAlH₄, Ether; f) MeSO₂Cl, CH₂Cl₂, Et₃N, 0°C; g) MTAD, CH₂Cl₂, Raumtemp.; h) NaI, Aceton, Raumtemp.; i) KOH, CH₃OH, 60°C; j) CuCl₂; k) NH₃.

[*] Prof. Dr. W. R. Roth, Dr. U. Kowalczyk
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

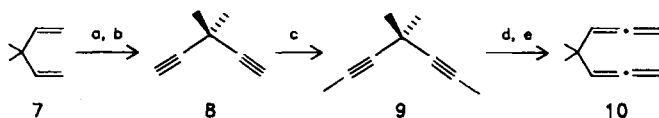
Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Chem. W. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

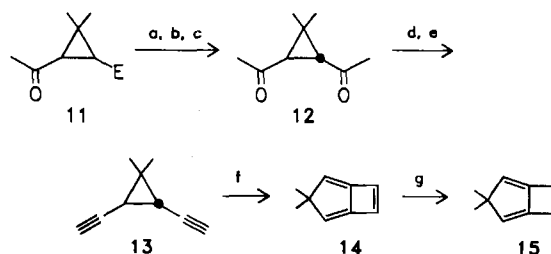
die Diazoverbindung 6^[3] – ein Edukt für 17 – überführt wurde (Schema 1).

2. Ausgehend von 3,3-Dimethyl-1,4-pentadien 7 wurde über das Diin 8, dessen Kettenverlängerung zu 9 und anschließende Wasserstoffverschiebung in einer Gesamtausbeute von ca. 27% der 17-Vorläufer 10^[4] erhalten (Schema 2).



Schema 2. a) Br₂, CCl₄; b) KOH, 180°C; c) BuLi, Hexan, CH₃I; d) *t*BuLi, Ether, *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMDA), Me₃SiCl [5]; e) CF₃COOH, CH₂Cl₂ [6].

3. Aus dem Ketoester 11 wurde über das Diketon 12 das Diethinylcyclopropan-Derivat 13 gewonnen. Dessen Thermolyse bei 500°C führte zu dem extrem labilen Trien 14, das durch selektive Hydrierung 15^[7] – die dritte Quelle für 17 – in einer Gesamtausbeute von ca. 10% lieferte (Schema 3).



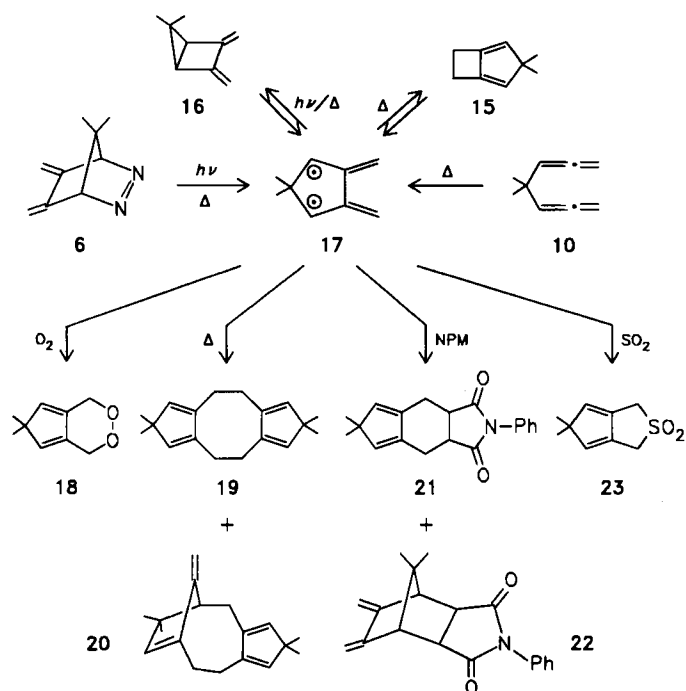
Schema 3. E = COOMe; a) KOH; b) SOCl₂; c) Collmans Reagents [8], THF, CH₃I, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT); d) Lithiumdiisopropylamid (LDA), ClPO(OEt)₂ [9], THF; e) LDA, THF; f) 500°C; g) Ph₃RhCl, Benzol, H₂.

Aus allen drei Vorstufen, 6, 10 und 15 kann das Diradikal 17 thermisch und aus 6 auch photochemisch erzeugt werden, wobei als Produkte nur die Dimere 19 und 20 gebildet werden. Während die Diazoverbindung 6 bereits bei 40°C zerfällt, erfordert das Bisallen 10 ca. 150°C ($E_a = 26.3 \pm 0.1$ kcal mol⁻¹; $A = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{11}$ s⁻¹) und der Bicyclus 15 ca. 220°C ($E_a = 40.1 \pm 0.8$ kcal mol⁻¹; $A = (1.2 \pm 0.9) \times 10^{14}$ s⁻¹). Werden diese Reaktionen in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dann wird neben 19 und 20 auch das Peroxid 18 gebildet. Wird 17 in Lösung in Gegenwart von *N*-Phenylmaleimid (NMP) oder von SO₂ generiert, so entstehen die Abfangprodukte 21 und 22 bzw. 23.

Das Diradikal 17 steht oberhalb von 160°C mit 15 im Gleichgewicht. Die Gasphasen-Thermolyse von 10 führt bei 160°C zu den Dimeren 19 und 20 und zu dem Bicyclus 15, der seinerseits bei Temperaturen >200°C zu 19 und 20 weiterreagiert. Wird 6 (direkt oder sensibilisiert) unterhalb von -20°C photolysiert, so erhält man neben 19 und 20 den Bicyclus 16^[10], der oberhalb von -20°C wieder in das Diradikal 17 übergeht.

Bestrahlen von 6^[11] in einer Argon-Matrix ($\lambda = 350$ nm, $T = 10$ K) läßt UV- und IR-spektroskopisch die Bildung des Diradikals 17 erkennen. Im UV-Spektrum taucht eine Absorptionsbande bei 463 nm ($\epsilon \approx 400$) mit Schultern bei 497 und 520 nm auf, deren Lage der des 2,3-Dimethylen-

1,4-cyclohexandiyls ($\lambda_{\text{max}}=427 \text{ nm}$ ($\epsilon=2400$), 480 (sh))^[15] ähnelt. In Einklang mit der Struktur von 17 ist auch das IR-Spektrum mit einer intensiven „out-of-plane“-CH-Schwingung bei 767 cm^{-1} ^[12]. Die Banden von 17



verschwinden bei längerem Bestrahlen der Matrix (langsam bei 350 nm, schnell bei 450 nm), wobei eine neue Substanz gebildet wird, die im UV-Spektrum oberhalb von 300 nm keine Absorption zeigt. Im IR-Spektrum dieser neuen Substanz deuten zwei intensive Banden bei 868 und 886 cm^{-1} auf das Vorliegen von *exo*-Methylengruppen, womit eine Cyclisierung von 17 zu 16 nahegelegt wird.

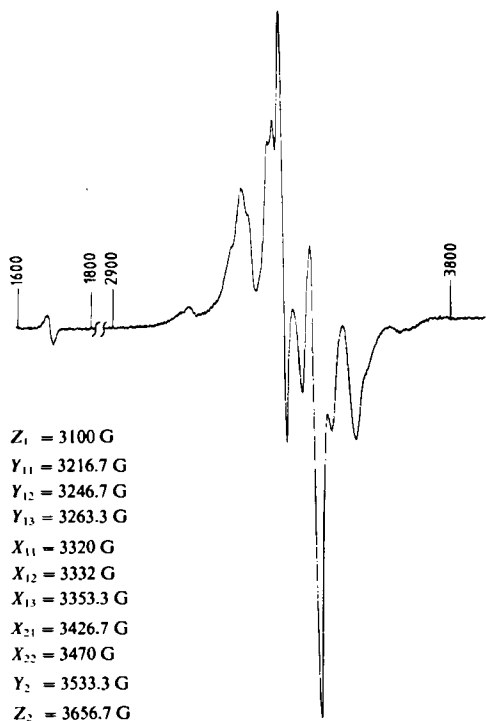


Abb. 1. ESR-Spektrum von 17 in einer Argon-Matrix bei 22 K.

Aufschlußreich für die Multiplizität des Diradikals 17 ist sein ESR-Spektrum. Bestrahlen^[13] von 6 in einer Argon-Matrix ($\lambda=330 \text{ nm}$, $T=22 \text{ K}$) liefert ein Triplett-Spektrum (Abb. 1, $\Delta m=1$ um 3387 G, $\Delta m=2$ um 1690 G), aus dem sich die Nullfeld-Parameter zu $|D|/(hc)=0.0259$ und $|E|/(hc)<0.001 \text{ cm}^{-1}$ ergeben. Für die Signalintensität wird zwischen 15 und 115 K ($[D_{16}]$ Adamantan-Matrix) eine lineare Abhängigkeit ($r=0.988$) von $1/T$ beobachtet. Entgegen den theoretischen Erwartungen sind also Singulett- und Triplett-Zustand entweder praktisch entartet, oder, was wahrscheinlicher sein dürfte, das Diradikal hat einen Triplett-Grundzustand.

In Einklang mit dieser Interpretation ist die Beobachtung polarisierter ^1H -NMR-Spektren bei der Thermolyse von 6 (bei 40°C) und 16 (bei 0°C), wobei die polarisierten Signale ausschließlich in Emission erscheinen. Die Polarisationsrichtung zusammen mit der starken Feldabhängigkeit der Intensität (keine Polarisation bei Feldstärken über 80 MHz), läßt auf $T_{\pm} \rightarrow S$ -Übergänge schließen^[14], was thermisch erreichbare Triplett-Zustände voraussetzt.

Der Triplett-Grundzustand von 17 wird auch durch die Ergebnisse der Abfangversuche nahegelegt. In Konkurrenz zur Dimerisierung des Triplett-Diradikals^[15] sind nur sehr reaktive Dienophile erfolgreich. Thermische sowie photochemische Zersetzung von 6 in 1,2-Dichlorethylen, Styrol oder Fumarsäureester (als Lösungsmittel) führt ausschließlich zu den Dimeren 19 und 20, und auch mit *N*-Phenylmaleimid kann die Dimerisierung nur bei Überschuß des Reagens unterdrückt werden. Da auch bei sensibilisierter Photolyse von 6 das Verhältnis von Abfangprodukten zu Dimeren nicht verändert wird, dürften die Abfangprodukte aus der mit der Triplett-Spezies im Gleichgewicht vorliegenden Singulett-Spezies entstanden sein. Unterstellt man, daß Dimerisierung und Abfangreaktion diffusionskontrolliert erfolgen, dann müßte der Singulett-Zustand mindestens 4–5 kcal mol^{-1} über dem Triplett-Zustand liegen, sollte die Abfangreaktion langsamer sein, wäre die Energiedifferenz noch größer.

Eingegangen am 7. August 1987 [Z 2393]

- [1] P. Du, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 930.
- [2] P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7416.
- [3] IR (CCl_4): $\nu(\text{CH}_2)=898 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=5.40$ (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 5.15 (s, 2H), 0.95 (s, 3H), 0.85 (s, 3H); UV/VIS (Pentantan): $\lambda_{\text{max}}=224 \text{ nm}$ ($\epsilon=3500$), 354 (80).
- [4] IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{C})=1960 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta=5.3$ –5.1 (dd, 2H), 4.8 (s, 2H), 4.7 (s, 2H), 1.2 (s, 6H).
- [5] G. Zweifel, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3364.
- [6] T. Flood, P. E. Peterson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5006.
- [7] IR (CCl_4): $\nu=3030, 2980, 2920, 1610, 1500, 1460, 1340, 1285, 1090, 780 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta=5.6$ (s, 2H), 2.8 (s, 4H), 1.3 (s, 6H).
- [8] J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4766.
- [9] E. Negishi, A. O. King, W. L. Klima, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2526.
- [10] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta=4.86$ (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 2.45 (s, 2H), 1.10 (s, 3H), 0.98 (s, 3H).
- [11] Strahlenquelle: Hg-Höchstdruckbrenner Osram HBO (200 W) mit Monochromator (Halbwertsbreite 10 nm) der Firma Bausch und Lomb; Kühlaggregat: „Displex Closed Cycle Refrigeration“-System 202 der Firma Air Products.
- [12] IR: „out-of-plane“-CH-Schwingung des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexandiyls: 770 cm^{-1} [15].
- [13] 1000W-Hg/Xe-Hochdrucklampe (Hanovia: 977B-1); Uranglas-Filter (Schott: UG5); Monochromator (Yvon Jobin: H10-UV).
- [14] G. L. Closs, *Adv. Magn. Reson.* 7 (1974) 157.
- [15] W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelic, W. Gerhart, H. Görner, *Chem. Ber.* 113 (1980) 586.