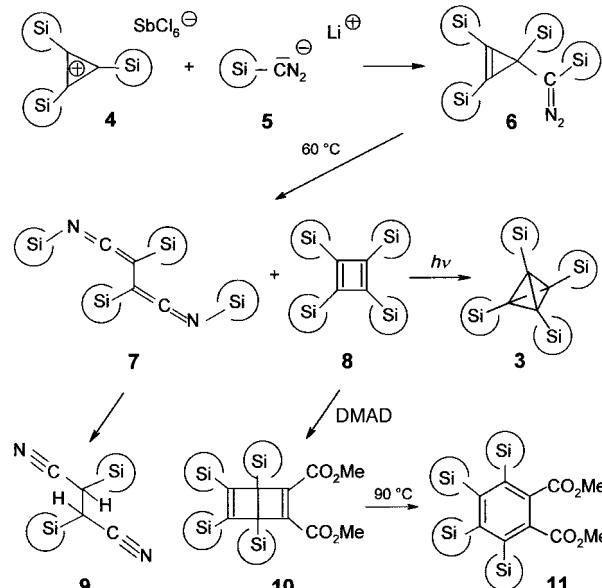


- Chela-Flores, F. Raulin), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1996**, S. 287–296.
- [13] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7263–7285.
- [14] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2329–2341.
- [15] S. F. Mason, G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1091–1111.
- [16] P. Lazzaretti, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 349–354.
- [17] A. Bakasov, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 547–557.
- [18] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 4439–4453.
- [19] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3148–3158.
- [20] M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3807–3810.
- [21] M. Quack, J. Stohner, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 675–703.
- [22] J. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811–3814.
- [23] A. Beil, D. Luckhaus, R. Marquardt, M. Quack, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.* **1994**, *99*, 49–76.
- [24] H. Hollenstein, D. Luckhaus, J. Pochert, M. Quack, G. Seyfang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 136–138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 140–143.
- [25] H. Gross, G. Grassi, M. Quack, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 441–448.
- [26] H. Sengstschmid, A. Bander, D. Luckhans, M. Quack, unveröffentlicht.
- [27] M. Quack, *Nova Acta Leopoldina* **1999**, *81*, 137–173.
- [28] M. Quack, J. Stohner, *Chirality* **2001**, im Druck.
- [29] B. Char, K. Geddes, G. Gonnet, B. Leong, M. Monagan, S. Watt, *Maple V*, Waterloo Maple Software, Waterloo, ON, **1990**.

Substituenten,^[1] wegen der längeren C-Si-Bindungen geringer sein als beim Tetra-*tert*-butyl-Derivat **1**,^[1] dem ersten stabilen Tetrahedran.^[2] Andererseits sollten die vier σ-Donorsubstituenten in **3** das Tetrahedran-Ringgerüst besonders begünstigen, eine Erfahrung, die wir bereits beim Tri-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)tetrahedran **2** gemacht haben.^[3] Für das Tetrahedran **3** ist als Summe dieser Einflüsse eine hohe Barriere für die thermische Isomerisierung zum entsprechenden Cyclobutadien **8** zu erwarten. Ein anderer Aspekt ist noch verlockender: Bedingt durch den hohen s-Charakter der vom Ringgerüst wegweisenden Bindungen^[1c, 4] sollten sich die Trimethylsilyl-Gruppen in **3** leicht abspalten lassen. Damit zeichnet sich ein Weg zum Tetralithiotetrahedran^[5] – und vielleicht sogar zum Tetrahedran selbst – ab.

Für die Synthese des Tetrahedrals **3** bietet sich die Photoisomerisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **8** an. Analog zu Tetra-*tert*-butyl-^[6] und Tri-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)cyclobutadien,^[3] den Ausgangssubstanzen für die Tetrahedrane **1** und **2**, ist auch **8** durch die „Cyclopropenyldiazomethan-Route“ zugänglich. Die Mitteilung von Sekiguchi et al.^[7] über eine alternative Synthese von **8**, nämlich durch milde Oxidation des zugehörigen Cyclobutadien-Dianions, ist für uns in Absprache mit der japanischen Arbeitsgruppe Anlass, über unsere eigenen Bemühungen zur Herstellung von **8** und **3** zu berichten (Schema 1).



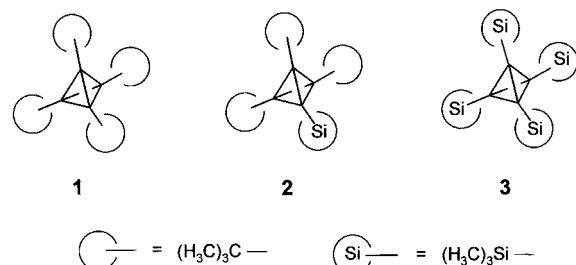
Schema 1. Synthese von **7**, **3** und **8** sowie Nachweisreaktionen.

Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien und Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran**

Günther Maier,* Jörg Neudert und Oliver Wolf

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **3** ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. So sollte bei **3** der „Korsett-Effekt“, d. h. die Stabilisierung durch die Anhäufung von vier voluminösen



[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. J. Neudert, Dr. O. Wolf
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-99-34309
E-mail: guenther.maier@org.chemie.uni-giessen.de

[**] Kleine Ringe, 94. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. 93. Mitteilung: G. Maier, A. Kratt, A. Schick, H. P. Reisenauer, F. Barbosa, G. Gescheidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1107–1112.

Durch Kupplung von Tris(trimethylsilyl)cyclopropeniumhexachloroantimonat^[8] **4** mit lithiertem (Trimethylsilyl)di-azomethan **5** lässt sich das Trimethylsilyl[1,2,3-tris(trimethylsilyl)-2-cyclopropen-1-yl]diazomethan **6** in 11 % Ausbeute als gelbes Öl gewinnen. Daneben entstehen sechs weitere Produkte, die alle aufgeklärt werden konnten.

Es hat vieler Versuche bedurft, die optimalen Bedingungen für eine Umwandlung von **6** in das Cyclobutadien **8** herauszufinden. Weder die photochemische^[6] noch die CuCl-katalysierte thermische^[3] Stickstoff-Abspaltung führte zum Ziel. **8** entsteht jedoch (nach NMR-spektroskopischer Analyse in

45 % Ausbeute) beim Erwärmen von **6** in inertem Medium (Benzol, Cyclohexan, Methylcyclohexan) auf 60 °C. Zweites Produkt ist überraschenderweise das Bis(ketenimin) **7**. Das heißt, bei thermischer Anregung spaltet die Diazoverbindung **6** zum Teil Stickstoff ab, und das gebildete Carben erfährt eine Ringerweiterung zum Cyclobutadien **8**. Parallel dazu findet eine Isomerisierung von Cyclopropenyliazomethan **6** zu Tetrakis(trimethylsilyl)pyridazin statt, welches unter den Reaktionsbedingungen sofort unter Wanderung von zwei Trimethylsilyl-Gruppen eine Ringöffnung unter Bildung von 2,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1,4-dion-bis(trimethylsilyl)imin **7** eingeht. Diese Reaktion erinnert an die von Sakurai und Sekiguchi et al. beobachtete Isomerisierung von Hexakis(trimethylsilyl)benzol in das thermodynamisch stabilere 1,1,3,4,6,6-Hexakis(trimethylsilyl)-1,2,4,5-hexatetraen.^[9]

Beide Thermolyseprodukte, **7** und **8**, sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Diese Tatsache macht die Trennung in die reinen Komponenten schwierig. Das Vorliegen des Cyclobutadiens **8** lässt sich außer anhand der NMR-Spektren (siehe Tabelle 1) durch folgenden Versuch nachweisen: Wird nach der Thermolyse der Diazoverbindung **6** zum Reaktions-

Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **6–11**.^[a]

6: gelbes Öl; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.26$ (18 H), 0.15 (9 H), –0.03 (9 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 141.1$ (C=C), 38.6 (C=N ₂), 16.4 (Ring-C), –0.1 (2 SiMe ₃), –0.35 (SiMe ₃), –0.4 (SiMe ₃)
7: farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.35$ (18 H), 0.20 (18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_{12}): $\delta = 177.1$ (C=C=N), 26.3 (C=C=N), 0.5 (SiMe ₃), 0.4 (SiMe ₃)
8: rotbraune Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_{14}): $\delta = 0.09$ (36 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_7D_{14}): $\delta = 171.59$ (Ring-C), 0.08 (SiMe ₃)
9: farbloser Feststoff (Schmp. = 139 °C); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.46$ (2 H), 0.06 (18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_{12}): $\delta = 119.3$ (C≡N), 16.4 (C–H), –3.2 (SiMe ₃)
10: farbloser Feststoff (Schmp. = 95 °C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.56$ (6 H), 0.21 (18 H), 0.20 (18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.9$ (C=O), 163.0 (C=C), 148.0 (C=C), 65.3 (Ring-C), 51.3 (OMe), 1.5 (SiMe ₃), 1.3 (SiMe ₃)
11: farbloser Feststoff, (Schmp. = 165 °C); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.79$ (6 H), 0.32 (18 H), 0.28 (18 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.3$ (C=O), 166.9 (C=C), 144.9 (C=C), 135.7 (C=C), 52.2 (OMe), 4.6 (SiMe ₃), 3.4 (SiMe ₃)

[a] $^1\text{H-NMR}$: 400.1 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100.6 MHz; chemische Verschiebungen bezogen auf TMS. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen oder hochauflöste Massenspektren.

gemisch Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) zugesetzt, lässt sich das Addukt **10** isolieren, welches bei 90 °C quantitativ in den Tetrakis(trimethylsilyl)phthalsäuredimethylester **11** übergeht. Wird aus der Lösung von **7** und **8** das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, kann man im Hochvakuum das leichter flüchtige Bis(ketenimin) **7** bevorzugt umkondensieren. Dies ermöglichte die Aufnahme eines IR-Spektrums von **7** in einer Argonmatrix bei 10 K; das Spektrum zeigt eine für Ketenimine typische Bande bei 2112 cm^{–1}. Auf der Grundlage der NMR-Daten und der Tatsache, dass bei der Hydrolyse 2,3-Bis(trimethylsilyl)-bersteinsäuredinitril **9** entsteht, ist die Struktur von **7** als gesichert anzusehen.

Die vielen Versuche zur Photoisomerisierung von **8** zum Tetrahedran **3** unter Variation von Wellenlänge, Temperatur und Lösungsmittel haben große Hartnäckigkeit erfordert. In praktisch allen Varianten wurde nur eine Spaltung in zwei

Moleküle Bis(trimethylsilyl)acetylen gefunden – mit einer Ausnahme: Nach der Langzeit-Bestrahlung des Gemisches von **7** und **8** in deuteriertem Methylcyclohexan bei –130 °C in einem Photoreaktor (254 nm) waren in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren Signale zu erkennen, die, laut Vergleich mit den für **2** gemessenen Daten,^[3] dem Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrahedran **3** zukommen konnten. Der endgültige Beweis für die erfolgreiche photochemisch induzierte Umwandlung von **8** in **3** gelang uns mit einer von Sekiguchi^[7, 10] überlassenen Probe von reinem Cyclobutadien **8**. Nach 70-stündiger Bestrahlung unter den oben genannten Bedingungen waren die NMR-Signale von **8** nahezu verschwunden. Die in vergleichbarer Intensität neu entstandenen NMR-Signale sind Bis(trimethylsilyl)acetylen [^1H : $\delta = 0.12$; ^{13}C : $\delta = 0.01$ (SiMe₃), 113.48 (Acetylen-C)] und Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **3** [^1H : $\delta = 0.10$; ^{13}C : $\delta = –0.03$ (SiMe₃), –20.46 (Gerüst-C)] zuzuordnen. Die starke Hochfeld-Verschiebung der Ring-C-Atome ist typisch für Tetrahedrane.^[1, 3]

Eingegangen am 20. November 2000 [Z16133]

- [1] G. Maier, H. W. Lage, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1010–1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 976–977, zit. Lit.
- [2] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552–553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520–521; b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3965–3987; c) Übersicht: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.
- [3] a) G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050–1052; b) G. Maier, D. Born, I. Bauer, R. Wolf, R. Boese, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 173–198.
- [4] T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 878–879.
- [5] a) G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 276; b) Zitat [19] in Lit. [1c].
- [6] G. Maier, F. Fleischer, *Liebigs Ann.* **1995**, 169–172.
- [7] A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1721–1723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1675–1677, nachstehende Zuschrift.
- [8] G. Maier, D. Volz, J. Neudert, *Synthesis* **1992**, 561–564.
- [9] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1799–1803.
- [10] Für die Probe von **8** sind wir Herrn Prof. Sekiguchi zu großem Dank verpflichtet.