

TRIMETHYLSILYLIERTE BICYCLOBUTAN-2,4-DICARBONSAUREANHYDRIDE [1]

Hans Werner Lage, Hans Peter Reisenauer und Gunther Maier \*

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract

Irradiation of trimethylsilylated cyclobutene dicarboxylic anhydrides leads to the corresponding bicyclobutane derivatives. Desilylation yields bicyclobutane dicarboxylic anhydride (9), which on photoexcitation in an argon matrix at 10 K does not give tetrahedrane but cyclobutadiene instead

Das Ziel, über trimethylsilylierte Vorstufen zum unsubstituierten Tetrahedran zu kommen, ist über die entsprechenden Cyclopentadienone nicht erreichbar [2]. Sind Bicyclobutan-2,4-dicarbonbonsaureanhydride hierfür besser geeignet?

Belichtung von 1,3,4-Tris(trimethylsilyl)-3-cyclobuten-1,2-dicarbonbonsaureanhydrid (1) in Methylenchlorid mit einer Hg-Niederdrucklampe (Vycor-Photoreaktor) führt zu zwei stellungs-isomeren Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienonen [2]. Dabei entsteht als Nebenprodukt das zu 1 valenzisomere Anhydrid 4. Wird als Lösungsmittel für die Belichtung Pentan verwendet, so nimmt die Ausbeute an 4 stark zu. Diese in unpolarem Medium bevorzugt erfolgende Bildung von stabilen Bicyclobutan-Derivaten ist charakteristisch für trimethylsilylierte Cyclobutendicarbonbonsaureanhydride. So gibt auch Bestrahlung von Bis(trimethylsilyl)cyclobutendicarbonbonsaureanhydrid 2 [3] das Valenzisomere 5, Photoanregung von 3, das seinerseits durch Bestrahlung von Trimethylsilylacetylen [4] und Trimethylsilylmaleinsäureanhydrid [2] mit einer Quecksilberhochdrucklampe in Aceton zugänglich ist, liefert in analoger Weise Produkt 6.

Die entscheidende Frage war, ob sich die trimethylsilylsubstituierten Bicyclobutan-Derivate 4, 5 und 6 durch Desilylierung in Anhydrid 9 überführen lassen. Bei der Umsetzung von 4 mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in Chloroform werden in der Tat die beiden Trimethylsilyl-



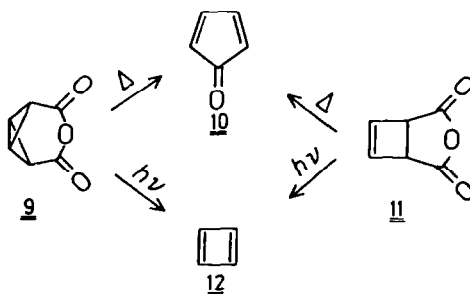
Tabelle 1 Angaben über die Verbindungen (3)-(7) und (9) Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften. IR [ $\text{cm}^{-1}$ ], NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ -Werte rel TMS, UV (Cyclohexan) [nm] ( $\epsilon$ ). Alle Substanzen gaben korrekte Elementaranalysen.

---

(3)	23 %, farblose Kristalle, Fp = $50^\circ\text{C}$ . IR (Film) 3040 (C-H), 1840, 1765 (C=O), 1550 (C=C), $^1\text{H-NMR}$ 6.68 (s,1H), 3.63 (s,1H), 0.23 (s,9H), 0.16 (s,9H), $^{13}\text{C-NMR}$ 170.0, 169.0, 157.5, 151.2, 53.7, 50.2, -2.5, -3.9, UV Schulter, 220 (3100).
(4)	55 %, farblose Kristalle, Fp = $65^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CCl}_4$ ) 1790, 1738 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ 2.43 (s,1H), 0.25 (s,27H), $^{13}\text{C-NMR}$ 170.7, 169.8, 38.7, 37.7, 27.7, 0.1, -0.4, UV Schulter, 237 (210).
(5)	29 %, farblose Kristalle, Fp = $72-73^\circ\text{C}$ . IR (Film) 3105 (C-H), 1790, 1740 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ 3.27 (d,1H), 2.64 (d,1H), 0.27 (s,9H), 0.22 (s,9H), $^{13}\text{C-NMR}$ 169.9, 169.2, 38.2, 37.4, 25.2, 17.7, 0.2, -1.9, UV Schulter, 225 (220).
(6)	28 %, farblose Kristalle, Fp = $123^\circ\text{C}$ . IR (KI) 1800, 1745 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ 2.40 (s,2H), 0.24 (s,18H), $^{13}\text{C-NMR}$ 168.4, 35.3, 20.7, -1.9, UV 234 (270).
(7)	75 %, farblose Kristalle, Fp = $108-109^\circ\text{C}$ . IR (KI) 3130 (C-H), 1795, 1750 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ 3.25 (t,1H), 3.15 (d,2H), 0.28 (s,9H), $^{13}\text{C-NMR}$ 167.8, 167.8, 38.1, 36.7, 15.2, -3.0, UV 237 (120).
(9)	34 %, farblose Kristalle, Fp = $102-103^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CDCl}_3$ ) 3130 (C-H), 1810, 1760 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ ) 3.10 (t,2H), 2.86 (t,2H), $^{13}\text{C-NMR}$ 166.1, 34.7, 12.2, UV 237 (120).

---

$625\text{ cm}^{-1}$ ) Daneben sind in geringer Intensität die Banden von Cyclobutendicarbonsäureanhydrid (11) zu erkennen. Ob dieses als Zwischenprodukt bei der Decarboxylierung von 9 zu 10 anzusehen ist, darüber geben die Versuche keine Auskunft.



Bestrahlung von Anhydrid 9 in einer Argonmatrix bei 10 K führt nicht - wie erhofft - zum

unsubstituierten Tetrahedran, sondern zum Cyclobutadien (12) (IR-Absorptionsbanden 1241 und  $573\text{ cm}^{-1}$ ). Dafür spricht auch das UV-Spektrum (schwaches Maximum bei 300 nm). Das heißt, Anhydrid 9 verhält sich bei photochemischer Anregung genauso wie das Valenzisomere 11 [5]. Für intermediäres Auftreten von Tetrahedran gibt es keine Hinweise.

#### Literatur

- [1] Kleine Ringe, 46 Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 45 Mitteilung G. Maier, H.-O. Kallinowski und K. Euler, Angew. Chem., im Druck.
- [2] G. Maier, H. W. Lage und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. 93, 1010 (1981), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 976 (1981).
- [3] K. Birkofer und D. Eichstädt, J. Organomet. Chem. 145, 29 (1978).
- [4] L. Brandsma und H.-D. Verkruijsse, Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, Studies in Organic Chemistry, Vol. 8, S. 55, Elsevier, Amsterdam 1981.
- [5] G. Maier, H.-G. Hartan und T. Sayrac, Angew. Chem. 88, 252 (1976), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 226 (1976).

(Received in Germany 25 June 1982)