

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

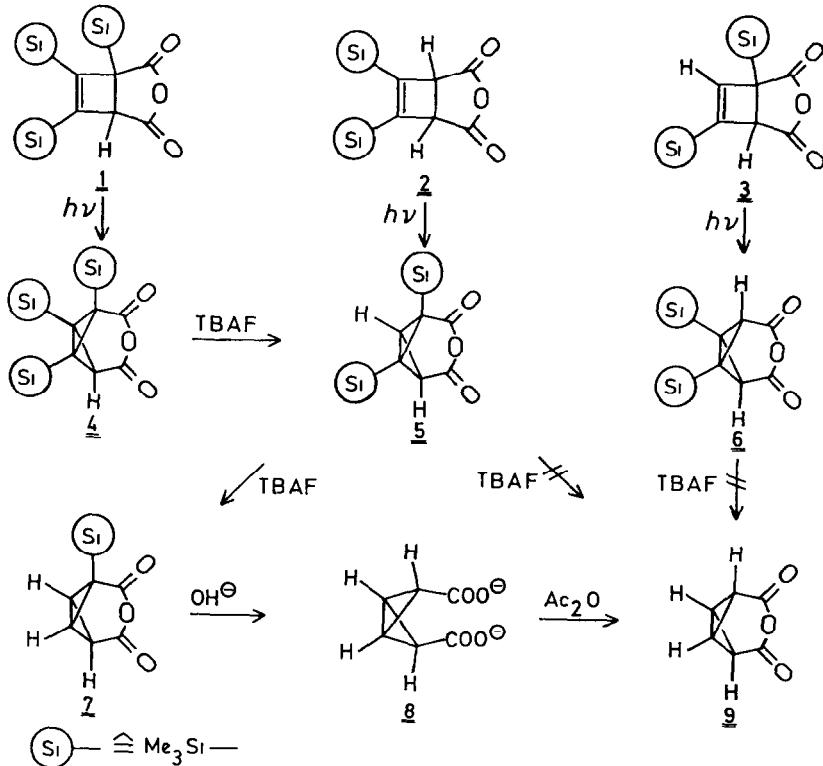
Irradiation of trimethylsilylated cyclobutene dicarboxylic anhydrides leads to the corresponding bicyclobutane derivatives. Desilylation yields bicyclobutane dicarboxylic anhydride (2), which on photoexcitation in an argon matrix at 10 K does not give tetrahedrane but cyclobutadiene instead

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

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

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

Reste am Bruckenkopf leicht abgespalten und es entsteht über die disilylierte Verbindung 5 das Monotrimethylsilyl-Derivat 7.



Eine weitere Entsilierung mit TBAF ist nicht möglich. Auch die Reaktion von 6 mit diesem Reagenz unter denselben Bedingungen zeitigt - entgegen der Erwartung (vergl. 4 → 7) - nicht Anhydrid 9.

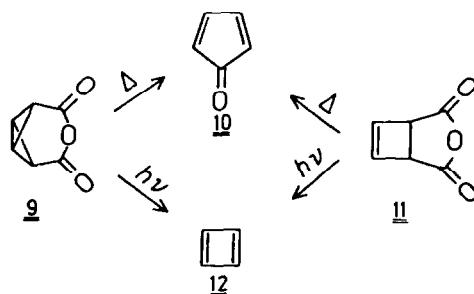
Die erwünschte Bildung von 9 aus 7 ist schließlich auf verbluffend einfache Weise gelungen. Behandelt man das monosilylierte Derivat 7 mit verdünnter Natronlauge (7 Tage bei Raumtemperatur), dann findet eine Spaltung zum Dicarboxylat-Dianion 8 statt. Daraus lässt sich durch Cyclisierung mit essigsäurefreiem Acetanhydrid das lange gesuchte Zielmolekül 9 gewinnen.

Bei der Kurzzeitpyrolyse (in Kombination mit Matrix-Isolation) von Bicyclobutandicarbon-saureanhydrid (9) registriert man - wie auch bei der Thermolyse von dem valenzisomeren Anhydrid 11 [2] - die IR-Banden von Cyclopentadienon (C_5O) (1729, 1728, 1330, 1133, 817 und

Tabelle 1 Angaben über die Verbindungen (3)–(7) und (9) Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften. IR [cm^{-1}], NMR (CDCl_3) δ -Werte rel TMS, UV (Cyclohexan) [nm] (ε). Alle Substanzen gaben korrekte Elementaranalysen.

- (3) 23 %, farblose Kristalle, $F_p = 50^\circ\text{C}$. 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, $F_p = 65^\circ\text{C}$. IR (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, $F_p = 72\text{--}73^\circ\text{C}$. 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, $F_p = 123^\circ\text{C}$. 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, $F_p = 108\text{--}109^\circ\text{C}$. 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, $F_p = 102\text{--}103^\circ\text{C}$. IR (CDCl_3) 3130 (C-H), 1810, 1760 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) 3.10 (t, 2H), 2.86 (t, 2H), $^{13}\text{C-NMR}$ 166.1, 34.7, 12.2, UV 237 (120).

625 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 cm^{-1}). Dafur 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. Kalinowski 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. Birkof er und D. Eichstadt, J. Organomet. Chem. 145, 29 (1978).
- [4] L. Brandsma und H.-D. Verkruyssse, *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)