

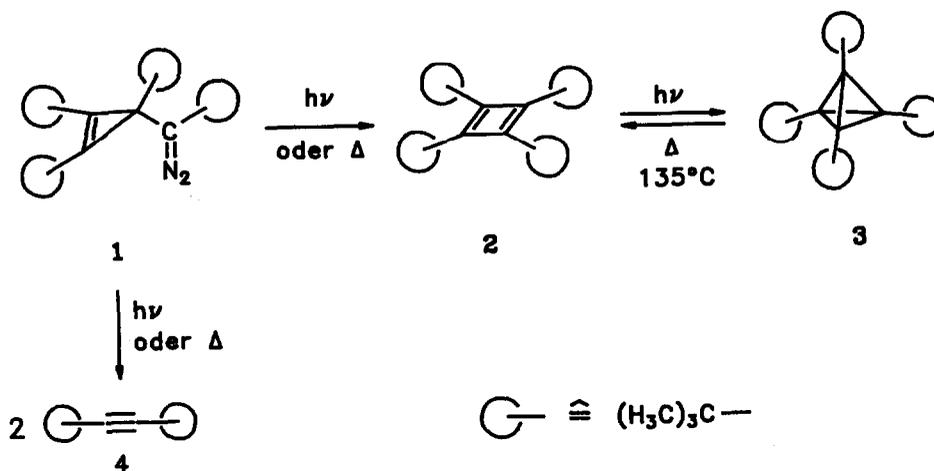
## EIN ALTERNATIVER ZUGANG ZUM TETRA-*TERT*-BUTYLTETRAHEDRAN <sup>1)</sup>

Günther Maier\* und Frank Fleischer

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

**Abstract:** Diazocompound 1 turns out to be the ideal photochemical precursor for tetrahedrane 3. Upon thermolysis Dewarpyridazine 6 is fragmented quantitatively into tri-*tert*-butylazete 8 and pivalonitrile 9.

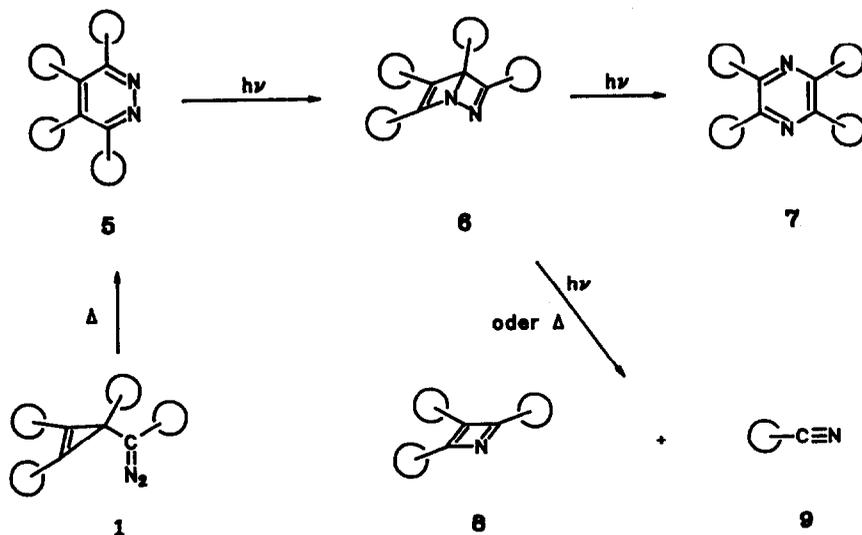
Tetra-*tert*-butyltetrahedran (3) ist von uns erstmals 1978 durch Photolyse von Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon erhalten worden <sup>1)</sup>. Dieser Syntheseweg ist aber sehr langwierig. In Analogie zu den erfolgreichen Cyclobutadien-Synthesen von MASAMUNE <sup>2)</sup> aus Cyclopropenyldiazomethanen



bietet sich Diazoverbindung 1 als aussichtsreiche Tetrahedran-Quelle an. Erstaunlicherweise läßt sich 1 bequem aus Tri-*tert*-butylcyclopropenylium-tetrafluoroborat und lithiiertem *tert*-Butyldiazomethan herstellen <sup>3)</sup>. Bei der Kurzzeit-Pyrolyse oder der Photolyse von 1 in Argon bei 10 K entsteht jedoch lediglich Di-*tert*-butylacetylen 4 <sup>3)</sup>. Wie wir aber inzwischen ge-

funden haben, ist das "Schicksal" von 1 sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß Diazoverbindung 1 sehr wohl als Vorläufer für Tetrahedran 3 geeignet ist.

Photolyse (70 min) von 1 in einer RIGISOLVE-Matrix (2,2-Dimethylbutan/n-Pentan, Verhältnis 8:3, MERCK) bei 77 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm führt in einer Ausbeute von 66% zum gewünschten Tetrahedran 3, wobei - wie durch kürzere Belichtungszeiten gezeigt werden kann - Cyclobutadien 2 als Zwischenstufe auftritt. Als Nebenprodukt (34%) wird Di-tert-butylacetylen (4) gebildet.



Auch beim Erhitzen von 1 (100°C, n-Octan) entsteht Cyclobutadien 2 (20%), welches nachträglich photochemisch in Tetrahedran 3 umgewandelt werden kann.

Bei der Thermolyse stehen der Diazoverbindung 1 zwei Reaktionskanäle offen. Einerseits kann es zu einer Stickstoff-Eliminierung kommen, und das entstandene Carben lagert entweder zum Cyclobutadien 2 um, oder dieses fragmentiert in zwei Moleküle Di-tert-butylacetylen (4). Andererseits kann 1 eine Umlagerung eingehen, wobei das sterisch stark belastete Pyridazin 5 resultiert. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen dominiert der letztgenannte Prozeß (60%) <sup>4)</sup>. Photolyse von

Pyridazin 5 (Raumtemperatur, n-Pentan, Licht der Wellenlänge  $> 300$  nm) liefert quantitativ die sterisch weniger gespannte Dewar-Form 6<sup>5)</sup>. Belichtung von 6 mit Licht der Wellenlänge 254 nm bei 77 K in einer RIGI-SOLVE-Matrix führt in einer erneuten Umlagerung des Ringgerüsts zum Pyrazin 7 (18%). Hierbei tritt allerdings hauptsächlich eine Spaltung in Azet 8<sup>6)</sup> und Pivalonitril (9) ein. Bei der Thermolyse von 6 (80°C, [D<sub>1.4</sub>]Methylcyclohexan) wird ausschließlich dieser Reaktionsweg<sup>7)</sup> beobachtet .

Physikalische Daten der Verbindungen 5,6 und 7:

3,4,5,6-Tetra-*tert*-butylpyridazin (5): Gelber Feststoff, Fp. 79°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.57$  (s,18H), 1.40 (s,18H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 160.8, 153.1, 42.9, 40.8, 34.2, 32.8$ ; MS: Ber. 304.2879, Gef. 304.2948.

3,4,5,6-Tetra-*tert*-butyl-1,2-diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (6): Farbloses Öl, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.27$  (s,9H), 1.25 (s,9H), 1.22 (s,9H), 1.07 (s,9H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 191.3, 164.5, 139.4, 92.0, 35.1, 34.0, 33.3, 32.0, 31.2, 29.1, 28.7, 27.4$ ; IR (Film): 1625, 1580 cm<sup>-1</sup>; MS: M<sup>+</sup> 304, M<sup>+</sup> -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN Ber. 221.2143, Gef. 221.2111.

2,3,5,6-Tetra-*tert*-butylpyrazin (7): Farbloser Feststoff, Fp. 101°C, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.37$  (s,36H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 146.3, 37.4, 31.2$ ; IR (KBr): 1545 cm<sup>-1</sup>; MS: Ber. 304.2879, Gef. 304.2892.

#### Danksagung

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Anmerkungen und Literatur

- 1) Kleine Ringe, 70. Mitteilung; 69. Mitteilung: Lit. 1e.
  - a) G. Maier und S. Pfriem, *Angew. Chem.* 90, 551 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 519 (1978); b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, *ibid.* 90, 522 (1978); c) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch und R. Matusch, *Chem. Ber.* 114, 3965 (1981); d) Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* 100, 317 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27, 309 (1988); e) G. Maier, H. Rang, D. Born in G. A. Olah (Hrsg.): *Cage Hydrocarbons*, John Wiley, New York 1990, S. 219.
- 2) a) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8481 (1973); b) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36, 343 (1980); siehe auch : P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3796 und nachfolgende Arbeiten.
- 3) G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz und H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26, 1845 (1985).
- 4) Derartige Umlagerungen von Cyclopropenyldiazomethanen zu Pyridazinen wurden bereits mehrfach beobachtet: a) A. E. Feiring, J. Ciabattoni, *J. Org. Chem.* 37, 3784 (1972); b) A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115, 2965 (1982); c) P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 117, 445 (1984).
- 5) Beispiele für eine derartige Valenzisomerisierung eines Pyridazins : a) R. D. Chambers, J. R. Maslakiewicz, K. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 1130; b) Lit. 4c.
- 6) U. J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98, 835 (1986).
- 7) Beispiele für Umlagerungen und Spaltungen von Dewarpyridazinen: a) Lit. 5a; b) R. D. Chambers, J. R. Maslakiewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 1005.

(Received in Germany 22 October 1990)