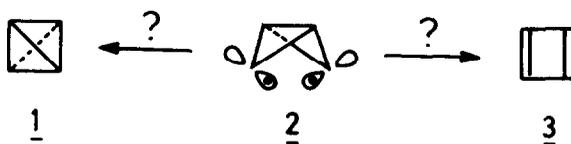


PHOTOSPALTUNG VON ÜBERBRÜCKTEN BICYCLOBUTAN-DERIVATEN - EIN WEG  
ZU TETRAHEDRANEN? [1]

Günther Maier, Hans Peter Reisenauer und Hans-Albrecht Freitag  
Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg

(Received in Germany 7 November 1977; received in UK for publication 18 November 1977)

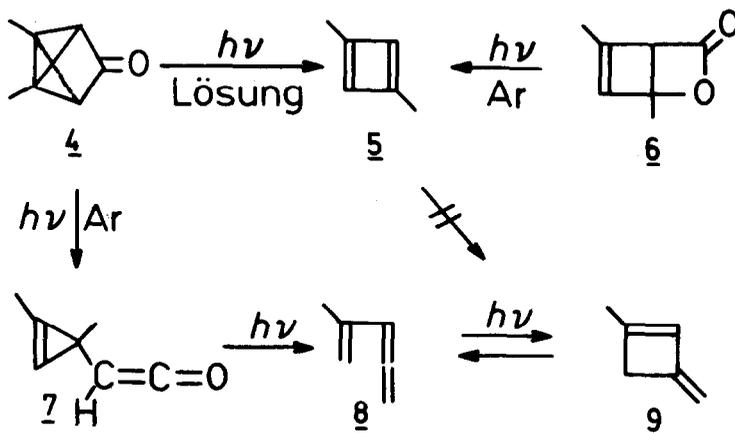
Der erste Nachweis der Existenz eines Tetrahedran-Moleküls [2] steht nach wie vor aus. Die theoretischen Voraussagen [3] über den Energieinhalt der (CH)<sub>4</sub>-Spezies 1, 2 und 3 schließen nicht aus, daß es mit Hilfe der Matrix-isolations-Spektroskopie möglich sein könnte, Tetrahedrane zu erfassen. Die in dieser Mitteilung geschilderten Versuche sollen Auskunft darüber geben, ob Bicyclobutandiyl-Diradikale 2 zu Verbindungen mit dem Tetrahedran-Ringgerüst 1



schließen oder bevorzugt unter Bruch der Brückenkopf-Bindung in Cyclobutadiene 3 übergehen.

Das photochemische Verhalten des "DOERING-Ketons" 4 [4] ist in überraschender Weise temperatur- bzw. matrixabhängig. Belichtung in Ether bei Raumtemperatur oder -140°C führt zu aus der Dimerisierung von 1,3-Dimethyl-cyclobutadien 5 [5] herrührendem 1,3,5,7- und 1,2,4,7-Tetramethyl-tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octa-3,7-dien sowie 1,3,5,7- und 1,2,4,7-Tetramethyl-cyclooctatetraen [6]. Bei photochemischer Anregung (254 nm) von 4 in einer Argon-Matrix wird dagegen das in einem Photogleichgewicht mit dem Methylencyclobutan 2 stehende Vinylallen 8 gebildet [7]. Unter diesen Bedingungen tritt als Zwischenprodukt das Keten 7

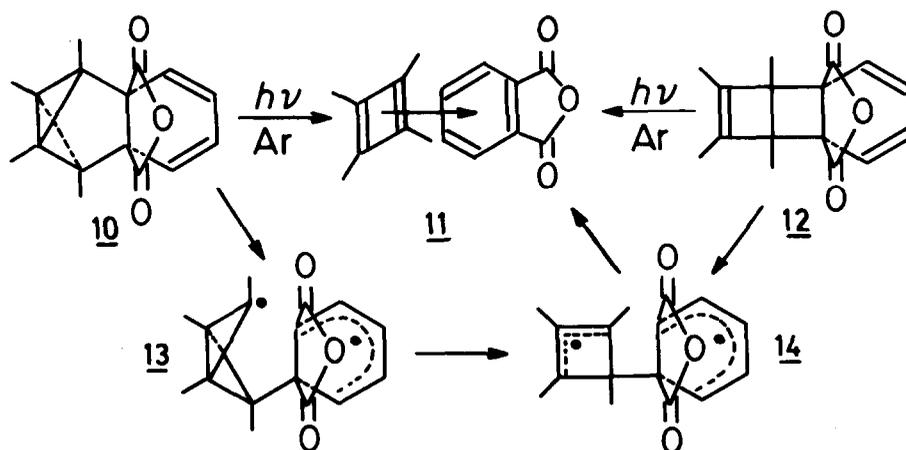
( $2105\text{ cm}^{-1}$ ) auf [8]. 1,3-Dimethyl-cyclobutadien kann keine Vorstufe der End-



produkte 8  $\neq$  9 sein, denn 5 läßt sich ausgehend von 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron über das bicyclische Lacton 6 [9] ( $> 320\text{ nm}$ ) und anschließende Photospaltung ( $254\text{ nm}$ ) in Argon isolieren (assoziiert mit  $\text{CO}_2$  [10]; IR-Banden:  $3000\text{-}2800$ ,  $1621$ ,  $1437$ ,  $1429$ ,  $1367$ ,  $1194$ ,  $1071$ ,  $693$ ,  $637$ ,  $547\text{ cm}^{-1}$ ) und ist im Gegensatz zum unsubstituierten Cyclobutadien - dieses wird bei photochemischer Anregung in zwei Moleküle Acetylen gespalten - völlig photostabil [11].

Da das Tricyclopentanon 4 nur in Lösung, nicht aber unter Matrix-Bedingungen eine photochemisch induzierte Abspaltung von CO eingeht, haben wir das Bicyclobutan-Derivat 10 synthetisiert und dessen Photochemie studiert. Der Darstellung von 10 liegt eine ungewöhnliche Reaktion zugrunde: Läßt man den dem Cyclobuten-Derivat 12 zugehörigen Dimethylester auf  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufziehen, erfolgt eine oberflächenkatalysierte Cyclobuten/Bicyclobutan-Valenzisomerisierung. Nach genügend langer Verweilzeit, die von der Aktivität des Säulenmaterials abhängt, läßt sich der dem Bicyclobutan-Anhydrid entsprechende Diester (Fp =  $75\text{-}76^\circ\text{C}$ ) in hoher Ausbeute (70 %) eluieren. Dessen Umwandlung (HMPT,  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SLi}$ ) in das Dilithium-Salz der Dicarbonsäure und anschließende Anhydridisierung mit Tosylchlorid in Pyridin liefert 10 [Zers. oberhalb  $100^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.16$  (3 H),  $1.23$  (6 H),  $1.36$  (3 H),  $5.97$  (4 H); IR (KBr):  $1859$ ,  $1813$ ,  $1768\text{ cm}^{-1}$ ; korr. Elementaranalyse]. Belichtung von 10 (Ar, 10 K,  $254\text{ nm}$ ) führt wie im Falle von 12 zu dem roten Donor-Acceptor-

Komplex 11 [12] mit einem Absorptionsmaximum bei 525 nm. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß das Bicyclobutan-Isomer langsamer gespalten wird



und die gemessene Extinktion der Charge-transfer-Bande geringer ist. Letzteres ist verständlich, denn 10 erfährt parallel zur Spaltung in 11 eine Eliminierung der Anhydridbrücke unter Ausbildung von 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin.

Diese Versuche zeigen, daß überbrückte Bicyclobutan-Derivate keinen experimentellen Zugang zu Tetrahedranen eröffnen. Hierfür können zwei Gründe verantwortlich sein: Entweder gehen Bicyclobutyl-Diradikale 2 leichter einen Bruch der Rückgrat-Bindung als einen Ringschluß zu Tetrahedranen ein, oder - und diese Erklärung erscheint uns überzeugender - die Eliminierung in überbrückten Bicyclobutanen verläuft stufenweise [z.B. im Sinne 10 → 13 → 14 → 11] unter Umgehung energiereicher Diradikale vom Typ 2.

#### LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 22. Mitteilung. - 21. Mitteilung: G. Maier u. U. Schäfer Tetrahedron Lett. 1977, 1053. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- [2] Literatur: G. Maier, Angew.Chem. 86, 491 (1974); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 425 (1974).

- [3] J.M. Schulman u. Th.J. Venanzi, *J.Am.Chem.Soc.* 96, 4739 (1974) und dort zit. Lit.; W.J. Hehre u. J.A. Pople, *J.Am.Chem.Soc.* 97, 6941 (1975); M.J.S. Dewar, *Pure Appl.Chem.* 44, 767 (1975); H. Kollmar, Privatmitteilung.
- [4] W.v.E. Doering u. M. Pomerantz, *Tetrahedron Lett.* 1964, 961; M. Pomerantz u. R.N. Wilke, *ibid.* 1969, 463.
- [5] Nach Untersuchungen von S. Masamune und Mitarbb. entsteht 1,3-Dimethylcyclobutadien auch bei der thermischen Spaltung von 4. Bei der Gasphasenphotolyse haben diese Autoren Acetylen, Propin und 2-Butin gefunden: H. Ona, H. Yamaguchi u. S. Masamune, *J.Am.Chem.Soc.* 92, 7495 (1970); vgl. auch H. Ona, M. Sakai, M. Suda u. S. Masamune, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.* 1973, 45.
- [6] Die Identität dieser vier  $C_{12}H_{16}$ -Kohlenwasserstoffe fußt auf dem Vergleich mit in präparativem Maßstab durch Belichtung von 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron bei  $-50^{\circ}C$  hergestellten und anhand der spektralen Daten strukturell gesicherten Proben.
- [7] Zum Vergleich haben wir 8 und 9 [F.F. Caserio, S.H. Parker, R. Piccolini u. J.D. Roberts, *J.Am.Chem.Soc.* 80, 5508 (1958)] getrennt in Ar aufgedampft und durch Belichtung bei 10 K ineinander umgewandelt.
- [8] Das "Masamune-Keton" [Methylgruppen in 4 durch Phenylgruppen ersetzt; S.M. Masamune, *J.Am.Chem.Soc.* 86, 735 (1964)] zeigt ein ähnliches Verhalten wie 4. Während Bestrahlung (254 nm) in Lösung Dimere von 1,3-Diphenyl-cyclobutadien [1,3,5,7- (10,6 %) und 1,2,4,7-Tetraphenyl-cyclooctatetraen (4,2 %)] liefert (Versuche von G. Kreiling), findet bei photochemischer Anregung in Argon bei 10 K keine Decarbonylierung, sondern nur eine Ringspaltung in Diphenyl-cyclopentadienon und wenig Keten-Derivat statt.
- [9] Frühere Untersuchungen über die Photochemie von 4,6-Dimethyl- $\alpha$ -pyron: O.L. Chapman, C.L. Mc Intosh u. J. Pacansky, *J.Am.Chem.Soc.* 95, 244 (1973); C.L. Mc Intosh u. O.L. Chapman, *ibid.* 95, 248 (1973) u. dort zit. Lit.
- [10] G. Maier, H.-G. Hartan u. T. Sayrac, *Angew.Chem.* 88, 252, 1976; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 15, 226 (1976).
- [11] Diese Stabilität rührt wahrscheinlich daher, daß infolge der größeren Zahl an Freiheitsgraden in 5 die aufgenommene Energie besser über das Molekül verteilt wird.
- [12] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, *Angew.Chem.* 85, 1057 (1973); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 12, 1016 (1973).