

Kleine Ringe, 34¹⁾

Versuche zur Darstellung von Dimethyltetrahedran

Günther Maier* und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 2. April 1981

Bestrahlung von Dimethyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentanon (**2**) und 4,6-Dimethyl- α -pyron (**6**) in Lösung führt zu Produkten, die sich von 1,3-Dimethylcyclobutadien (**1**) ableiten. In einer Argon-Matrix dagegen entsteht aus **2** bei photochemischer Anregung das mit dem Methylencyclobuten **12** in einem Photogleichgewicht stehende Vinylallen **11**. Unter analogen Bedingungen liefert Pyron **6** über die bicyclische Form **9** photostabiles Cyclobutadien **1**. Es ist möglich, daß bei der Decarbonylierung von **2** in **11** \rightleftharpoons **12** Dimethyltetrahedran (**14**) als Zwischenprodukt auftritt.

Small Rings, 34¹⁾

Attempts to Synthesize Dimethyltetrahedrane

Irradiation of dimethyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentanone (**2**) and 4,6-dimethyl- α -pyrone (**6**) in solution leads to products which are derivatives of 1,3-dimethylcyclobutadiene (**1**). However, in an argon matrix photochemical excitation of **2** results in the formation of methylenecyclobutene **12** which is in a photoequilibrium with vinylallene **11**. Under analogous conditions pyrone **6** yields photostable 1,3-dimethylcyclobutadiene (**1**) via the bicyclic form **9**. It is possible that dimethyltetrahedrane (**14**) is an intermediate in the decarbonylation of **2** into **11** \rightleftharpoons **12**.

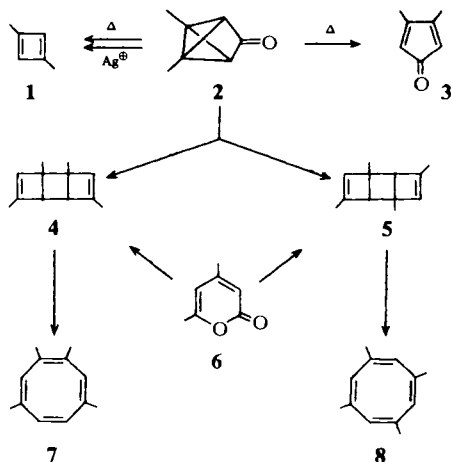
Phenylsubstituierte Verbindungen sind für Photofragmentierungen wenig geeignet. Sie haben zwar im UV-Gebiet ausgeprägte Maxima, die Photospaltung verläuft aber mit nur geringer Quantenausbeute, da sich die aufgenommene Energie über zu viele Freiheitsgrade verteilen kann. Dieses Phänomen ist nicht nur bei 1,5-Diphenyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on¹⁾, sondern auch bei phenylsubstituierten Cyclobutendicarbonsäureanhydriden²⁾ zu beobachten. Insofern erscheint das von *v. E. Doering* und *Pomerantz*³⁾ beschriebene dimethylierte Tricyclopentanon **2** als eine besonders geeignete Vorstufe für das entsprechende Tetrahedran.

Das thermische Verhalten von **2** ist gut untersucht. Erhitzen in Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester auf 198 °C^{3,4)} liefert 4,5- und 3,5-Dimethylphthalsäureester. Der Anteil des 4,5-Isomeren nimmt mit sinkender Temperatur ab. Bei 100 °C isoliert man mit Acetylendicarbonsäureester⁴⁾ und Maleinsäureanhydrid⁵⁾ nur Addukte vom 3,5-Typ. Woher diese seltsame Temperaturabhängigkeit rührt, ist noch unklar. Jedenfalls lassen sich die bei 100 °C und darunter erhaltenen Produkte so deuten, als ob 1,3-Dimethylcyclobutadien (**1**) als Zwischenstufe aufträte. Andererseits kann man die 4,5-Addukte als Hinweis auf eine zwischenzeitliche Ausbildung von 3,4-Dimethyl-2,4-cyclopentadien-1-on (**3**) werten. Ergänzend ist anzumerken, daß Ag[⊕]-Ionen die Decarbonylierung **2** \rightarrow **1** stark beschleunigen⁶⁾.

Es ist wenig bekannt darüber, wie sich **2** bei photochemischer Induktion verhält. *Masamune et al.*⁵⁾ haben bei der Raumtemperatur-Gasphasen-Belichtung minimale Mengen von Acetylen, Propin und Butin bei -196°C in einer Kühlfalle aufgefangen. Wir haben die Photochemie von **2** bei verschiedenen Temperaturen in Lösung wie auch in organischen und Argon-Matrizes untersucht. Über die Ergebnisse gibt diese Mitteilung⁷⁾ Auskunft.

A. Belichtung von **2** in Lösung

Auch das Dimethyl-Derivat **2**⁸⁾ ist bemerkenswert photostabil, was nicht verwunderlich ist, da die Verbindung entgegen den Angaben in der Originalarbeit³⁾ kein ausgeprägtes UV-Maximum besitzt. Bestrahlung mit einer Hg-Niederdrucklampe in Methylenchlorid führt zwar zu einer schnellen Abnahme von **2**, diese ist aber in einer säurekatalysierten Umlagerung zu einem Dimethylcyclopentadienion begründet. In Ether oder Tetrahydrofuran läßt sich erst nach sehr langen Belichtungszeiten (10–12 h) eine CO-Eliminierung erzielen. Unabhängig von der Temperatur ($+25$ bis -150°C) erhält man Produktgemische, die vorwiegend aus den Dimeren **4** und **5** des Cyclobutadiens **1** und den Cyclooctatetraenen **7** und **8** bestehen. Zusätzlich sind geringe Mengen an methylsubstituierten Benzolen festzustellen, die ihrerseits als Ergebnis einer Sekundärspaltung der Kohlenwasserstoffe **4**, **5**, **7** und **8** aufgefaßt werden können. Eine bei -140°C in deuteriertem Ether und Tetrahydrofuran belichtete und bei -120°C NMR-spektroskopisch untersuchte Probe⁹⁾ hat dasselbe Fragmentierungsmuster ergeben. Die Identifizierung der Tricyclen **4** und **5** erfolgte durch Vergleich ihrer Spektren mit den auf unabhängigem Wege synthetisierten Verbindungen (s. unten). Thermolyse führt sie in die bekannten Cyclooctatetraene **7**¹⁰⁾ und **8**¹¹⁾ über.

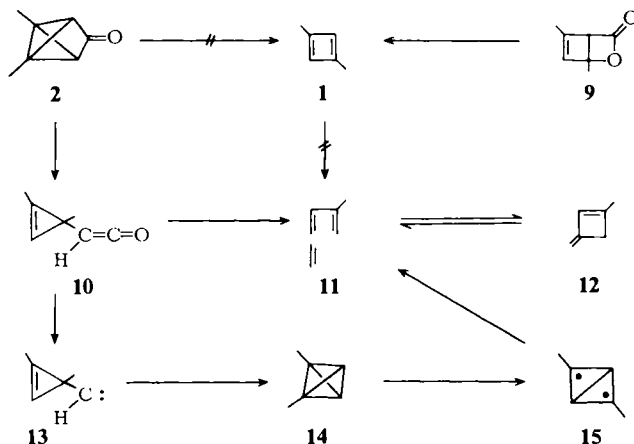


Um größere Mengen an **4** und **5** in die Hand zu bekommen, haben wir 4,6-Dimethyl- α -pyron (**6**) als Ausgangssubstanz gewählt. Belichtung von **6**¹²⁾ bei Raumtemperatur mit Hg-Niederdrucklampen führt zu keiner Umsetzung, wahrscheinlich deshalb, weil bei dieser Temperatur die thermische Rückreaktion des Photoisomeren **9** zu **6** zu

schnell ist, so daß sich keine genügend hohe Stationärkonzentration an Bicyclus aufbauen kann. Setzt man jedoch eine Hg-Hochdrucklampe bei -50°C ein, ist eine vollständige CO_2 -Abspaltung möglich. Dabei entstehen dieselben Produkte wie bei der Photolyse von **2**. Durch präparative Gaschromatographie lassen sich die Tricyclen **4** und **5** rein abtrennen, wenn auch nur unter großen Verlusten, da bei der notwendigen Temperatur (100°C) bereits die Ringöffnung zu **7** bzw. **8** einsetzt.

B. Belichtung von **2** in Matrices

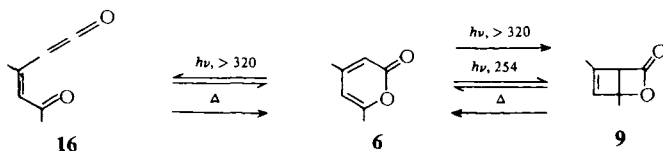
Da sich das Tricyclopentanon **2** bei Bestrahlung in organischen Matrices bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs als photostabil erwiesen hat, haben wir die Substanz in eine Edelgas-Matrix eingebettet und bei 10 K mit Hg-Niederdrucklampen bis zum völligen Verschwinden der IR-Banden der Ausgangsverbindung (20–40 h) bestrahlt. Zu Beginn tritt eine schwache neue Bande bei 2105 cm^{-1} auf. Diese ist dem Keten **10** zuzuordnen. Im weiteren Verlauf nimmt die anfangs nur sehr schwache CO-Ab-



sorption bei 2138 cm^{-1} zu. Die Intensität der Keten-Bande bleibt über längere Zeit konstant und verschwindet erst gegen Ende der Belichtung. Parallel dazu treten neue Signale bei 1940 , 881 , 851 und 846 cm^{-1} auf. Diese gehören nicht zu 1,3-Dimethylcyclobutadien (**1**), wie sich durch die nachstehend beschriebene unabhängige Darstellung dieser Verbindung aus dem Lacton **9** zeigen läßt. Die genannten Banden sind vielmehr einem Gemisch von Vinylallen **11** und Methylenecyclobuten **12** zuzuordnen. Zum Beweis haben wir **11**^{13,14}) und **12**¹⁵) unabhängig synthetisiert, in Argon aufgedampft und die IR-Spektren aufgenommen. Dabei hat sich zudem gezeigt, daß **11** und **12**, matrixisoliert in Argon, unter den angewandten Belichtungsbedingungen ineinander übergeführt werden. Das Spektrum der im Photogleichgewicht stehenden Substanzen ist deckungsgleich mit dem Endspektrum der Photolyse von **2**.

Um zu prüfen, ob **11** und **12** als Produkte einer Photoisomerisierung von intermediär ausgebildetem 1,3-Dimethylcyclobutadien (**1**) aufzufassen sind, haben wir **1** ausgehend von Lacton **9** auf analoge Weise erzeugt.

Belichtet man in einer Argon-Matrix isoliertes α -Pyrone **6** monochromatisch mit Licht der Wellenlänge 313 nm oder mit einer Hg-Hochdrucklampe längerwellig als 320 nm, nimmt die Carbonylbande der Ausgangsverbindung schnell zugunsten einer neuen bei 1834 cm^{-1} ab, die von dem bicyclischen Lacton **9**¹⁶⁾ herrührt. Nach 2 Stunden ist kein Ausgangsprodukt mehr zu erkennen. Auch die Bildung von Ketoketen **16** (2120 cm^{-1}) ist überraschend gering. Strahlt man anschließend mit Hg-Niederdrucklampen (254 nm) ein, so nehmen zu Beginn die Banden der Ausgangsverbindung **6** wieder zu, im weiteren Verlauf dann aber zugunsten der Absorption von CO_2 und Cyclobutadien **1** ab. Der Zusammenhang zwischen den Valenzisomeren **6**, **9** und **16** ist aus dem Formelschema ersichtlich. Nach 3 Stunden sind die Banden von **6** und **9** vollständig ver-



schwunden, das verbleibende Spektrum kommt 1,3-Dimethylcyclobutadien (**1**) zu ($3000 - 2800, 1621, 1437, 1429, 1367, 1194, 1071, 693, 637, 547\text{ cm}^{-1}$). Im Gegensatz zum unsubstituierten Cyclobutadien¹⁷⁾ ist das 1,3-Dimethyl-Derivat **1** völlig photostabil. Die Ursache hierfür mag erneut darin liegen, daß die aufgenommene Energie durch die beiden Methylgruppen soweit verteilt wird, daß sie für den Bruch einer Bindung nicht mehr ausreicht. Dieser Befund zeigt überdies, daß Cyclobutadien **1** kein Zwischenprodukt auf dem Wege von Tricyclopentanon **2** zu den Kohlenwasserstoffen **11** und **12** sein kann. Eine cheletrope Eliminierung von **CO** unter gleichzeitigem Bruch der Rückgratbindung¹⁸⁾ im Sinne von **2** \rightarrow **1** scheidet ebenfalls aus. Da andererseits das Keten **10** als primäres Spaltprodukt von **2** anzusehen ist, in diesem die beiden Methylgruppen aber noch direkt benachbart sind, und bei der Decarbonylierung von **10** das Cyclopropenylcarben **13** entstehen sollte, bietet sich die Bildung von Dimethyltetraederan (**14**) als Zwischenprodukt an. Von den 6 Ringbindungen in **14** sollte die am höchsten substituierte bevorzugt brechen. Das daraus resultierende Diradikal **15** hätte die beiden Methylgruppen in der geforderten 1,3-Stellung und könnte auf überschaubare Weise in die Endprodukte **11** \rightleftharpoons **12** übergehen. Da es aber nicht gelang, **14** direkt spektroskopisch zu erfassen, ist dieser Reaktionsmechanismus rein spekulativ.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 521. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer-Gaschromatograph F 21. – Hg-Niederdruckbrenner: Spirallampen (254 nm, 150 W, Vycor) oder photochemischer Reaktor (254 nm, 400 W, Vycor) der Firma A. Gräntzel, Karlsruhe. – Hg-Hochdruckbrenner: Tauchlampe Hanovia (450 W). – Hg-Höchstdruckbrenner: Osram HBO (200 W/2 oder 500 W/2). – Monochromator: Schoeffel LHA 165 (M). – Kryostat: Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products (Vertrieb: H. Erben, Düsseldorf).

A. Belichtung von **2** bzw. **6** in Lösung

Belichtung von 2 in CH₂Cl₂: 20 mg (0.185 mmol) **2** wurden in 0.5 ml CH₂Cl₂ gelöst und in einem Quarz-NMR-Rohr mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen bestrahlt. Nach einer Photolyse-dauer von 4.5 h war kein Ausgangsprodukt mehr vorhanden. Durch präparative DC konnten 11 mg (55%) eines farblosen Festproduktes isoliert werden, das noch Ketogruppen enthielt. – IR (CCl₄): 1720, 1702, 1624 cm⁻¹.

Belichtung von 2 in Ether oder Tetrahydrofuran: Nach Bestrahlung einer Lösung von 300 mg (2.78 mmol) **2** in 170 ml Ether in einer Quarzlinse bei Raumtemp. mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen (11 h) enthielt das entstandene Produkt laut NMR-spektroskopischer Analyse die Tricyclen **4** und **5**, die Cyclooctatetraene **7** und **8** und verschiedene methylsubstituierte Benzole (Signale im Bereich der arom. Protonen und Methylgruppen). Durch Chromatographie (SiO₂, Petrolether) konnten **4** und **5** von **7** und **8** getrennt und anhand der NMR- und IR-Spektren identifiziert werden. Erhitzen einer Lösung von **4** und **5** in Hexachlorbutadien im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 125 °C ergab quantitativ die Cyclooctatetraene **7** und **8**.

Bei einer Tieftemperaturbelichtung (–100 °C, [D₈]THF, abgeschmolzenes Quarz-NMR-Rohr, Photoreaktor, 10 h) wurden NMR-spektroskopisch (bei Raumtemp. gemessen) die gleichen Photolyseprodukte festgestellt.

Belichtete man eine entgaste Lösung von **2** in [D₈]THF/[D₆]Dimethylether (1:1) bei –140 °C im abgeschmolzenen NMR-Rohr 7 h in einem Photoreaktor, zeigte auch ein bei –120 °C aufgenommenes NMR-Spektrum⁹⁾ dieselben Photofragmente.

*Belichtung von 4,6-Dimethyl- α -pyron (**6**)*: 4.00 g (3.22 mmol) **6**¹²⁾ in 1 l Ether wurden bei –50 °C unter Stickstoff durch Quarz mit einer Hg-Hochdrucklampe 17 h belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte eine gaschromatographische (SE 30, 100 °C) Abtrennung der Tricyclen **4** und **5**, die jedoch sehr verlustreich war, weil bei dieser Temp. bereits die Isomerisierung zu den Cyclooctatetraenen **7** und **8** erfolgte.

*1,2,4,7-Tetramethyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (**4**)*: Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1620, 820, 780 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.67 (2H, m), 2.46 (2H, s), 1.55 (6H, d), 1.10 (6H, s). – MS: m/e = 160 (M⁺), 145 (M⁺ – CH₃), 130 (M⁺ – 2 CH₃).

C₁₂H₁₆ Ber. 160.1252 Gef. 160.1256

*1,3,5,7-Tetramethyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (**5**)*: Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 1620, 820 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.57 (2H, m), 2.07 (2H, s), 1.60 (6H, d), 1.20 (6H, s). – MS: m/e = 160 (M⁺), 145 (M⁺ – CH₃, 100%), 130 (M⁺ – 2 CH₃).

C₁₂H₁₆ Ber. 160.1252 Gef. 160.1258

Erhitzte man Lösungen von **4** oder **5** in CCl₄ im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 125 °C, hatten sich nach 2 h quantitativ die Cyclooctatetraene **7** bzw. **8** gebildet.

B. Belichtungen in Matrices

Belichtung von 2: Für eine vollständige CO-Eliminierung mußte das in Argon eingebettete Keton **2** 20–40 h bei 10 K mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen belichtet werden. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt (s. Text).

Bei einer präparativen Matrix-Belichtung von **2** ([D₁₄]Methylcyclohexan/[D₁₀]Ether, Quarz-NMR-Rohr, Photoreaktor, 77 K, 8 h) war keine Umsetzung festzustellen.

*Belichtung von Vinylallen **11** und Methylencyclobuten **12***: Die Darstellung von **11** erfolgte durch Bestrahlung von gaschromatographisch gereinigtem (Apiezon M, 50 °C) **12** in Pentan im Hg-Niederdruckreaktor bei Raumtemperatur. Nach 40 h war das Photogleichgewicht erreicht.

Das offenkettige Isomere **11** konnte durch präparative Gaschromatographie (SE 30, Raumtemp.) rein gewonnen werden.

Die leichtflüchtigen Verbindungen **11** oder **12** wurden zusammen mit Argon (Verhältnis Substanz/Argon etwa 1 : 500) über ein regelbares Nadelventil auf den Kühlfinger gedampft und bei 10 K mit zwei Spirallampen belichtet. Nach den IR-Spektren bildete sich in beiden Fällen das Gleichgewicht **11** \rightleftharpoons **12** aus. Ein Spektrenvergleich bewies die Identität mit dem aus **2** erhaltenen Photolysat.

Belichtung von α -Pyron 6: In Ar isoliertes **6** wurde zunächst monochromatisch mit 313-nm-Licht (HBO 500/2, Monochromator) oder längerwellig als 320 nm (HBO 200, Schott-Kantenfilter WG 320) bis zur vollständigen Isomerisierung zum bicyclischen Lacton **9** (2 h), anschließend mit zwei Hg-Niederdruck-Spirallampen bis zur völligen CO₂-Abspaltung (3 h) belichtet. Das so gebildete 1,3-Dimethylcyclobutadien (**1**) blieb sowohl bei langwelliger (420 nm, HBO 500/2, Monochromator, 12 h; zusätzlich 280–420 nm, HBO 500/2, Corning-Filter 7–54, Schott-Kantenfilter WG 280, 2 h) als auch kurzweiliger Bestrahlung (2 Hg-Niederdruck-Spirallampen, 24 h) unverändert. Beim Auftauen der Matrix von 35 K verschwanden die Banden des Cyclobutadiens zugunsten einer neuen bei 820 cm⁻¹.

-
- ¹⁾ 33. Mittel.: *E. H. White, R. E. K. Winter, R. Graeve, U. Zirngibl, E. W. Friend, H. Maskill, U. Mende, G. Kreiling, H. P. Reisenauer und G. Maier*, Chem. Ber. **114**, 3906 (1981), vorstehend.
- ²⁾ *G. Maier*, Angew. Chem. **86**, 491 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974), dort speziell Kap. 7.
- ³⁾ *W. v. E. Doering und M. Pomerantz*, Tetrahedron Lett. **1964**, 961.
- ⁴⁾ *M. Pomerantz und R. N. Wilke*, Tetrahedron Lett. **1969**, 463.
- ⁵⁾ *H. Ona, H. Yamaguchi und S. Masamune*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7495 (1970).
- ⁶⁾ *H. Ona, M. Sakai, M. Suda und S. Masamune*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 45.
- ⁷⁾ Vorläufige Mittel.: *G. Maier, H. P. Reisenauer und H.-A. Freitag*, Tetrahedron Lett. **1978**, 121.
- ⁸⁾ Die Darstellung von **2** hat *B. Weiler* im Rahmen seiner Zulassungsarbeit zum Staatsexamen, Univ. (TH) Karlsruhe 1969, optimiert.
- ⁹⁾ Für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Messungen danken wir Herrn Prof. *J. M. F. Oth*, ETH Zürich.
- ¹⁰⁾ *R. Criegee, W. Eberius und H.-A. Brune*, Chem. Ber. **101**, 94 (1968).
- ¹¹⁾ *P. de Mayo und R. W. Yip*, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 84.
- ¹²⁾ *G. Lohaus, W. Friedrich und J. P. Jeschke*, Chem. Ber. **100**, 658 (1967); Herrn Dr. *Lohaus* danken wir für eine Probe von **6**.
- ¹³⁾ *E. Gil-Av und J. Herling*, Tetrahedron Lett. **1967**, 1.
- ¹⁴⁾ *A. Ghenculescu und M. Hanack*, Tetrahedron Lett. **1970**, 2827; Herrn Prof. *Hanack* sind wir für ein IR-Vergleichsspektrum zu Dank verpflichtet.
- ¹⁵⁾ *F. Caserio, S. H. Parker, R. Piccolini und J. D. Roberts*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5508 (1958).
- ¹⁶⁾ *O. L. Chapman, C. L. McIntosh und J. Pacansky*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 244 (1973); siehe auch *P. de Mayo*, Adv. Org. Chem. **2**, 394 (1960); *J. P. Guthrie, C. L. McIntosh und P. de Mayo*, Can. J. Chem. **48**, 237 (1970); *C. L. McIntosh und O. L. Chapman*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 247 (1973).
- ¹⁷⁾ *G. Maier, H. G. Hartan und T. Sayrac*, Angew. Chem. **88**, 252 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976).
- ¹⁸⁾ *W. D. Stohrer und R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1661 (1972).