

Kleine Ringe, 37<sup>1)</sup>

## Weitere Versuche zur Matrixisolierung von Tetramethyltetrahedran

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

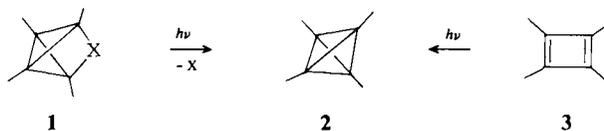
Belichtung von Diketon **4** oder Cyclobutendicarbonsäureanhydrid **6** in einer Argonmatrix führt zu Tetramethylcyclopentadienon (**5**). Im Gegensatz dazu liefert das zu **6** valenzisomere Anhydrid **7** über das bicyclische Lacton **8**, welches auch direkt aus dem  $\alpha$ -Pyrone **10** zugänglich ist, das Cyclobutadien **3**. Tetramethyltetrahedran (**2**) ist nicht nachweisbar.

Small Rings, 37<sup>1)</sup>

### Further Attempts on Matrix Isolation of Tetramethyltetrahedrane

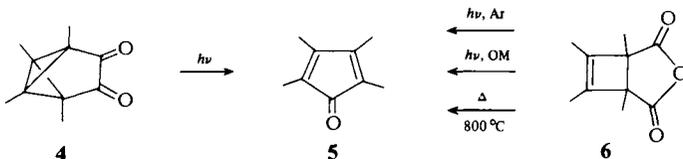
Irradiation of diketone **4** or cyclobutenedicarboxylic anhydride **6** in an argon matrix leads to tetramethylcyclopentadienone (**5**). On the contrary, the valence isomeric anhydride **7** gives cyclobutadiene **3** via lactone **8** which also can be prepared directly from  $\alpha$ -pyrone **10**. Tetramethyltetrahedrane (**2**) cannot be detected.

Die in der voranstehenden Arbeit beschriebene Photospaltung von Cyclobutadien- und Tetrahedran-Vorstufen mit einem Dihydrobenzol-Skelett hat den Nachteil, daß die stets mit entstehenden aromatischen Partnermoleküle durch ihren Bandenreichtum die Charakterisierung des IR-Spektrums von Tetramethylcyclobutadien und/oder -tetrahedran erschweren. Wir haben deshalb nach Photovorstufen **1** gesucht, die bei Bestrahlung in einer Matrix eine möglichst einfache Gruppe X abspalten. Entstände dabei anstatt des Tetrahedrans **2** direkt Cyclobutadien **3**, wäre dies nicht weiter schlimm, weil letzteres im Prinzip photochemisch in das gesuchte Tetramethyltetrahedran übergehen könnte.

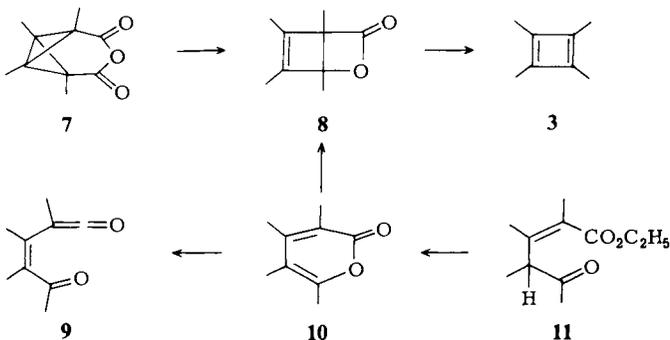


Die von Hogeveen<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindungen **4** und **7** scheinen die genannten Voraussetzungen zu erfüllen. Belichtung von Diketon **4** mit Hg-Niederdrucklampen in Argon bei 10 K führt aber nicht zu der erhofften zweifachen CO-Eliminierung. Unter

Abspaltung von nur einem Äquivalent CO ( $2138\text{ cm}^{-1}$ ) entsteht die gleiche Verbindung, die auch bei der Photolyse vom matrixisoliertem Cyclobutendicarbonsäureanhydrid **6** erhalten wird<sup>3</sup>). Das Photoprodukt ist als Tetramethylcyclopentadienon (**5**) anzusehen. Dies folgt zum einen aus dem IR-Spektrum (C=O-Bande bei  $1719\text{ cm}^{-1}$ ), zum anderen daraus, daß die Bildung von **5** aus **6** bei Belichtung in organischen Matrices oder bei Raumtemperatur schon früher<sup>4</sup>) von uns auf chemischem Wege bewiesen worden ist. In Argon entsteht **5** aus **6** ausschließlich; bei Bestrahlung von **4** wird daneben eine kleine Menge einer Keten-Spezies ( $2110\text{ cm}^{-1}$ ) gebildet. Eine sekundäre CO-Abspaltung aus **5** gelingt weder durch Belichten mit Quecksilberhochdruck-, noch mit Quecksilber-Niederdrucklampen.

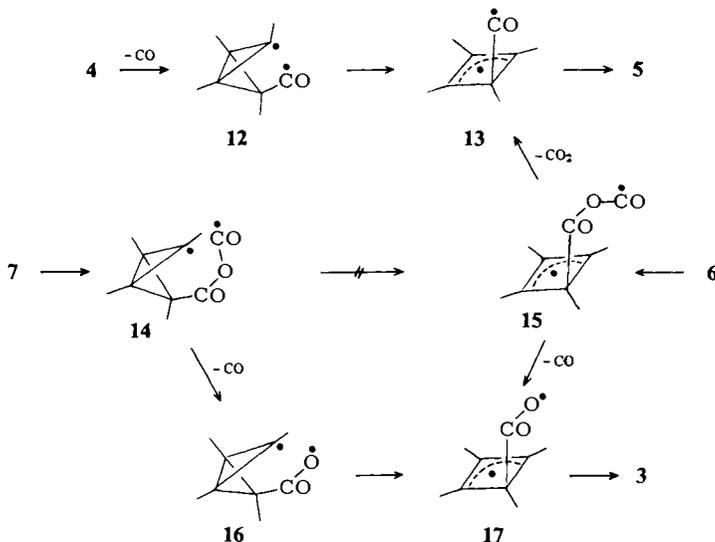


Photoanregung des Bicyclobutandicarbonsäureanhydrids **7** mit 254-nm-Licht in Argon bei 10 K liefert ganz im Gegensatz zum Cyclobutenisomeren **6** kein Cyclopentadienon **5**. Durch fünfständiges Belichten mit Quecksilberniederdrucklampen ist eine fast vollständige Eliminierung von  $\text{CO}_2$  und CO zu erzielen. Im Carbonylbereich verbleibt lediglich eine neu entstandene Bande geringer Intensität bei  $1791\text{ cm}^{-1}$ . Die relativ hohe Lage deutet auf ein gespanntes cyclisches Keton (z. B. Tetramethyltricyclo[2.1.0.0<sup>2-5</sup>]pentanon) hin. Außerdem sind im IR-Spektrum die für das Cyclobutadien **3** charakteristischen Banden bei  $1057$  und  $1048\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Zwischenzeitlich tauchen zwei Absorptionen bei  $1833$  und  $1822\text{ cm}^{-1}$  auf. Um zu prüfen, ob diese von dem bicyclischen Lacton **8** stammen, haben wir diese Verbindung auf unabhängigen Wege erzeugt. Das hierzu notwendige Tetramethyl- $\alpha$ -pyron (**10**) erhält man durch Kondensation von Ethylmethylketon mit dem aus 2-Brompropionsäure-ethylester und Trimethylphosphit entstehenden Phosphonsäureester, anschließende Acetylierung mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Abspaltung von Ethanol aus dem dabei gebildeten Gemisch von *cis/trans*-isomeren  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Estern des Typs **11**<sup>5</sup>), analog einem von *Lohaus* für die Synthese anderer alkylsubstituierter  $\alpha$ -Pyrone beschriebenen Verfahren<sup>6</sup>).



Das NMR-Spektrum von Tetramethyl- $\alpha$ -pyron **10** zeigt eng beieinanderliegende Singulets für jeweils eine Methylgruppe bei  $\delta = 2.15, 2.00, 1.90$  und  $1.87$ . Im IR-Spektrum erscheint eine Carbonylbande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Das UV-Maximum liegt bei  $300\text{ nm}$  ( $3600$ ). Die Erwartung, das Tetramethylderivat **10** ginge ebenso glatt in das bicyclische Lacton **8** über, wie es beim dimethylierten<sup>7)</sup> und unsubstituierten<sup>8-10)</sup>  $\alpha$ -Pyron geschieht, hat sich jedoch nur zum Teil erfüllt. Wird das in einer Argonmatrix isolierte **10** längerwellig als  $320\text{ nm}$  bestrahlt und der Verlauf der Reaktion IR-spektrometrisch verfolgt, so zeigt sich, daß außer dem Ringschluß zu dem bicyclischen Lacton ( $1833$  und  $1822\text{ cm}^{-1}$ ) die unerwünschte Ringöffnung zum Ketoketen **9** ( $2115\text{ cm}^{-1}$ ) in einem weit größeren Ausmaß abläuft als beim unsubstituierten Grundkörper oder dessen Dimethylderivat. Jedenfalls läßt sich anhand der IR-Spektren zeigen, daß das aus **7** entstehende Zwischenprodukt tatsächlich Struktur **8** besitzt. Dessen Bestrahlung mit  $254\text{-nm}$ -Licht führt zu einer schnellen Abspaltung von  $\text{CO}_2$  unter Entstehung von Cyclobutadien **3**. Parallel dazu wird aus dem Ketoketen **9**  $\text{CO}$  abgespalten, ohne daß definierte Stabilisierungsprodukte des dabei gebildeten Ketocarbens registriert werden könnten.

Die Bicyclobutan-Derivate **4** und **7** sind für die Erzeugung von Tetramethyltetrahydran (**2**) also nicht geeignet. Ihr Photoverhalten wirft jedoch ein bezeichnendes Licht auf die Komplexität des Mechanismus der hier zur Diskussion stehenden Fragmentierungen. Diketon **4** gibt unter  $\alpha$ -Spaltung und Eliminierung von einem  $\text{CO}$ -Molekül das Diradikal **12**. Dieses isomerisiert zum Cyclobutenyl-Radikal **13**, das seltensamerweise kein weiteres  $\text{CO}$  verliert, sondern entweder direkt oder über ein Bicyclo[2.1.0]pentanon in Tetramethylcyclopentadienon übergeht. Anhydrid **7** dürfte im ersten Schritt zum Diradikal **14** öffnen. Die daraus resultierenden Produkte sind aber völlig andere als diejenigen, die von dem aus **6** entstehenden valenzisomeren Diradikal **15** gebildet werden. Ersteres verliert  $\text{CO}$ , und über **16** und **17** wird letztlich Tetramethylcyclobutadien (**3**) gebildet. Im Gegensatz dazu spaltet **15** in einer Argonmatrix ausschließlich  $\text{CO}_2$  ab, und das Endprodukt ist Tetramethylcyclopentadienon (**5**). Doch damit nicht genug, die Sa-



che ist noch komplizierter: Die Spaltungsrichtung von Diradikalen des Typs **15** ist temperaturabhängig. Während – wie erwähnt – Anhydrid **6** in einer Argonmatrix nur Cyclopentadienon liefert (**15** → **13**), entsteht in einer organischen Matrix bei  $-196^{\circ}\text{C}$  oder bei Raumtemperatur auch Cyclobutadien (**15** → **17**). Desgleichen ist die Fragmentierungsrichtung substituentenabhängig. Im Gegensatz zum Tetramethylderivat **6** entsteht bei Bestrahlung des unsubstituierten Cyclobutendicarbonsäureanhydrids überhaupt kein Cyclopentadienon, sondern fast ausschließlich Cyclobutadien<sup>10</sup>. Das dimethylierte Anhydrid (an den Brückenköpfen stehende Methylgruppen in **6** durch H ersetzt) liegt in der Mitte. Dieses gibt unter analogen Bedingungen zu etwa gleichen Anteilen das entsprechende Cyclobutadien bzw. Cyclopentadienon. So wichtig unsere Kenntnis über die Zusammenhänge dieser Art für die Synthesepaltung ist, so schwer ist es z. Zt., darin allgemeine Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

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

## Experimenteller Teil

*Geräte:* Siehe Lit. <sup>7)</sup>

*Matrixisolations-Technik:* Theorie und Praxis dieser Technik sind in mehreren Monographien ausführlich abgehandelt<sup>11</sup>.

*Allgemeine Hinweise* <sup>12)</sup> *zur Herstellung der Argon-Matrizes:* Als Kühlaggregate verwendeten wir die Displex Closed Cycle Refrigeration Systeme CSA 202 und CSA 208 L der Firma Air Products. Die in einem an den Vakuummantel des Kryostaten angeflanschten Ofen vorgelegte Substanz (ca. 100 mg) wurde im Argonstrom langsam auf den 10 K kalten Matrixträger (KBr) aufgedampft. Das Argon/Substanz-Verhältnis wurde über die Aufdampftemperatur und den Argonstrom geregelt.

*Belichtung der matrixisolierten Edukte 4, 6, 7 und 10*

*Belichtung von 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-3,4-dion (4):* Aufdampfbedingungen: 8 h, ca.  $50^{\circ}\text{C}$

Zeit [h]	Lampe/Filter	IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Verbindung
0	–	1808 s, 1764 sst, 1040 m, 1028 m	<b>4</b>
3.5	Hg-ND-Lampe Vycor	1719 sst, 1447 m, 1437 m 1381 m, 1292 s, 1090 s, 990 s, 801 s, 753 s 2140 st	<b>5</b>  CO

*Belichtung von 1,2,3,4-Tetramethyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (6):* Aufdampfbedingungen: 30 min.,  $10^{\circ}\text{C}$

0	–	1882 s, 1837 m, 1786 sst, 1778 sst, 964 st, 908 st	<b>6</b>
2	Hg-ND-Lampe Vycor	1719 sst, 1447 m, 1441 m, 1381 m, 1292 m, 1091 s, 990 s, 803 s, 755 s 2338 sst, 663 m, 653 m	<b>5</b>  CO <sub>2</sub>

Tetramethylcyclopentadienon (**5**) entsteht auch bei der Kurzzeitpyrolyse von Anhydrid **6** bei 800°C und anschließender Matrixisolation der Pyrolyseprodukte bei 10 K in Argon. Die so erhaltenen IR-Spektren stimmen mit denen von photochemisch erzeugtem **5** überein.

*Belichtung von Tetramethylbicyclobutan-2,4-dicarbonensäureanhydrid (7):* Aufdampfbedingungen: 6.5 h, Raumtemperatur

Zeit [h]	Lampe/Filter	IR-Banden [cm <sup>-1</sup> ]	Verbindung
0	–	1803 st, 1764 sst, 1037 sst	<b>7</b>
0.5	Hg-ND-Lampe Vycor	1833 s, 1822 m 2340 st, 660 aufgesp. 2138	<b>8</b> CO <sub>2</sub> CO
6.5	s.o.	1442 m, 1425 s, 1057 s, 1048 s 2340 sst, 655 m, 650 m 2140 st	<b>3</b> CO <sub>2</sub> CO
<i>Belichtung von Tetramethyl-<math>\alpha</math>-pyron (10):</i> Aufdampfbedingungen: 3 h, Raumtemperatur			
0	–	1727 sst, 1715 sst, 1656 m 1575 st	<b>10</b>
21	HBO 500 W/2 WG 305	2115 st (breit) 1833 st, 1822 st	<b>9</b> <b>8</b>
4	Hg-ND-Lampe Vycor	1445 m, 1437 m, 1427 m 1057 s, 1048 s 2340 sst, 659 m, 645 m 2138 st	<b>3</b> CO <sub>2</sub> CO

*Synthese von 3,4,5,6-Tetramethyl-2H-pyran-2-on (Tetramethyl- $\alpha$ -pyron) (10)*

*2-(Dimethylphosphono)propionsäure-ethylester:* 90 g (0.50 mol) 2-Brompropionsäure-ethylester und 87 g (0.7 mol) Trimethylphosphit wurden etwa 2 h auf 110–120°C erhitzt. Das entstehende Methylbromid wurde über eine Brücke in einer Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) aufgefangen. Anschließend wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Der Phosphonsäureester ging bei 100–110°C/0.1 Torr über. Ausb. 30 g (30%).

*2,3-Dimethyl-2-pentensäure-ethylester:* Zu einer Suspension von 2.3 g (0.10 mol) NaH in trockenem Dimethoxyethan wurden 21 g (0.10 mol) des Phosphonsäureesters unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre getropft, und die Lösung wurde bei Raumtemp. gerührt, bis alles NaH gelöst war (ca. 3 h). Anschließend wurden 7.2 g (0.10 mol) Ethylmethylketon langsam bei Raumtemp. zuge tropft, dann wurde 2 h auf 60°C erhitzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig auf Eis gegossen und mit Petrolether extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel im Rotavapor abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Der Ester, der nach dem NMR-Spektrum als *cis/trans*-Gemisch anfiel, siedete bei 90–100°C (20 Torr) und wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet. Ausb. 7.8 g (50%).

**10:** Zu einer Suspension von 7.2 g (56 mmol) wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> in 12 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 0°C eine Mischung aus 4.0 g (28 mmol) des obigen Esters und 2.5 g (32 mmol) Acetylchlorid getropft und anschließend 4 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine homogene Lösung entstand. Die Reaktionsmischung wurde vorsichtig auf Eis gegossen und nochmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die Methylenchlorid-Phasen wurden mit Wasser und NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt bestand laut NMR-spektroskopischer Analyse aus *cis/trans*-isomeren  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Estern vom Typ **11**. Es war durch einfache Destillation nicht zu trennen und wurde direkt weiterverarbeitet.

Das Rohprodukt wurde in 50 ml Methanol aufgenommen und nach Zugabe einer Spatelspitze Kalium-*tert*-butylat über Nacht bei Raumtemp. belassen. Nach Abdestillieren des Methanols wurde Ether zugegeben und vom Unlöslichen abfiltriert. Der nach Abdestillieren des Ethers im Rotavapor erhaltene ölige Rückstand kristallisierte nach Verreiben mit etwas Petrolether im Kühlschrank aus. Es wurde nochmals aus Petrolether umkristallisiert und sublimiert. Ausb. 1.36 g (28%), farblose Nadeln, Schmp. 51 °C. – IR (KBr): 1690 (C=O), 1640, 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 4s (je 3 H, br) bei  $\delta = 1.87, 1.90, 2.00, 2.15$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 300$  nm,  $\epsilon = 3600$ . MS:  $m/e = 152$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.00 H 7.96

- 1) 36. Mitteil.: G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer und R. Askani, Chem. Ber. **114**, 3935 (1981), vorstehend.
- 2) R. F. Heldeweg und H. Hogeveen, Tetrahedron Lett. **1975**, 1517. Die Bildung von **5** aus **4** ist auch von O. L. Chapman beobachtet worden: Privatmitteil. von Prof. Hogeveen.
- 3) Versuche von H.-G. Hartan, Marburg 1974.
- 4) G. Maier und U. Mende, Angew. Chem. **80**, 532 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 537 (1968).
- 5) D. E. McGreer und N. W. K. Chiu, Can. J. Chem. **46**, 2225 (1968); J. Boutagy und R. Thomas, Chem. Rev. **74**, 87 (1974).
- 6) G. Lohaus, W. Friedrich und J. P. Jeschke, Chem. Ber. **100**, 658 (1967).
- 7) G. Maier und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **114**, 3916 (1981).
- 8) C. Y. Lin und A. Krantz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1111.
- 9) O. L. Chapman, C. L. McIntosh und J. Pacansky, J. Am. Chem. Soc. **95**, 614 (1973).
- 10) G. Maier, H.-G. Hartan und T. Sayrac, Angew. Chem. **88**, 252 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976).
- 11) H. E. Hallam (ed.), Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, J. Wiley, New York 1973; B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, Elsevier, New York 1971; M. Moskovits und G. A. Ozin (ed.), Cryochemistry, J. Wiley, New York 1976; S. Cradock und A. J. Hinchcliffe, Matrix Isolation, Cambridge University Press, 1975.
- 12) Siehe auch G. Maier und U. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 798.

[128/81]