
Chem. Ber. **114**, 3965 – 3987 (1981)Kleine Ringe, 38¹⁾**Tetra-*tert*-butyltetrahedran***Günther Maier*^{*a}, *Stephan Pfriem*^a, *Ulrich Schäfer*^a, *Klaus-Dieter Malsch*^a
und *Rudolf Matusch*^bInstitut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1, undInstitut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg^b,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg 1

Eingegangen am 2. April 1981

Es wird über die erste Synthese eines durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisierten Tetrahedrans berichtet. Das Tetra-*tert*-butyl-Derivat **37** entsteht bei der Belichtung von Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (**26**), welches seinerseits aus dem bereits bekannten Cyclopentadienon **5** aufgebaut werden kann. Das Tetrahedran **37** bildet farblose beständige Kristalle und geht bei 135°C in das entsprechende Cyclobutadien **36** über. Diese Valenzisomerisierung ist photochemisch umkehrbar.

Small Rings, 38¹⁾**Tetra-*tert*-butyltetrahedrane**

The first synthesis of a tetrahedrane stabilized by sterically demanding substituents is described. Tetrahedrane **37** originates from irradiation of tetra-*tert*-butylcyclopentadienone (**26**), which can be prepared starting from the already known cyclopentadienone **5**. It forms colourless stable crystals. At 135°C tetrahedrane **37** valenceisomerizes to the corresponding cyclobutadiene **36**. This reaction can be reversed photochemically.

Die voranstehenden Arbeiten in Verbindung mit den entmutigenden Voraussagen der Theoretiker²⁾ vermitteln den Eindruck, es sei das Klügste, die Synthese eines Tetrahedrans nicht weiterzuverfolgen. Sinnvoll erscheinen nur solche Untersuchungen, bei denen – wie geschehen³⁾ – aus dem Markierungsmuster von Acetylenen, die als Spaltprodukte resultieren, Rückschlüsse auf das Auftreten einer Tetrahedran-Zwischenstufe gezogen werden. Die Einführung von Substituenten kann eigentlich auch nicht helfen. Man weiß, daß z. B. *tert*-Butylgruppen die Thermostabilität einer C–C-Bindung stark erniedrigen⁴⁾. Der für das Grundsystem vorausgesagte leichte Bindungsbruch [errechnete²⁾ Spannungsenergie 540–574 kJ/mol (129–137 kcal/mol), d. h. 88–96 kJ/mol (21–23 kcal/mol) pro Gerüstbindung] sollte in substituierten Derivaten noch glatter erfolgen.

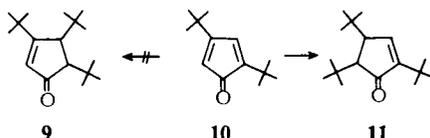
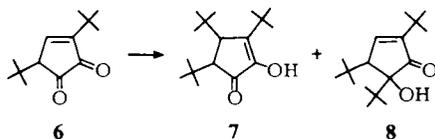
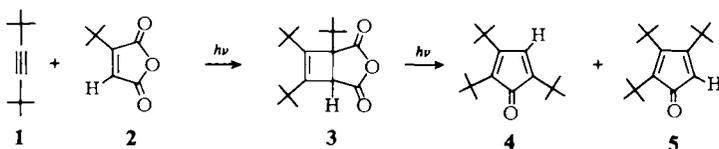
Die Chance, ein Tetrahedran zu fassen, läßt sich nur dadurch verbessern, daß man versucht, die Gerüst-C-Atome in der vorgesehenen räumlichen Anordnung zu fixieren. Ein Weg dazu ist von *Staab*⁵⁾ eingeschlagen worden. Die Befunde sind jedoch nicht be-

Chem. Ber. **114** (1981)

weiskräftig genug, um die Bildung eines Tetrahedrans postulieren zu dürfen. Modellsubstanzen, in denen 4 Kohlenstoffatome durch äußere Henkel so festgehalten werden, daß sie praktisch die Ecken eines Tetraeders besetzen, verlangen einen kaum zu bewältigenden synthetischen Aufwand. Daher erscheint es sinnvoll, nach einem anderen Konzept zu suchen. Unsere Wahl ist auf ein Modell gefallen, das zwar äußerst simpel, aber nichtsdestoweniger – wie nachstehend gezeigt wird – tragfähig ist: Vier voluminöse Gruppen haben optimalen Abstand voneinander, wenn sie die T_d -Symmetrie eines Tetraeders einnehmen. In jeder anderen denkbaren Anordnung sind sie näher zusammengedrängt. Der Bruch einer Tetraedran-Bindung muß gleichermaßen zu einer stärkeren sterischen Spannung⁶⁾ führen. Im Falle des Tetra-*tert*-butyltetrahedrans (**37**) sollte demnach die sphärisch günstigste Orientierung der vier peripheren Gruppen dem Grundgerüst eine tetraedrische Anordnung aufzwingen („Korsetteffekt“), denn die bei der Dehnung einer Ringbindung auseinanderstrebenden *tert*-Butylgruppen werden von den beiden anderen zurückgedrängt⁷⁾.

A. Tri-*tert*-butylierte Fünfring-Derivate

Zwischen dem Modell und der experimentellen Verwirklichung besteht nicht selten eine unüberbrückbare Kluft. Dies galt auch hier, denn es gab unseres Wissens bislang keine Verbindungen, die vier direkt benachbarte *tert*-Butylgruppen tragen. Selbst die Darstellung von Verbindungen mit drei nebeneinanderstehenden *tert*-Butylsubstituenten ist ein Problem. So ist die von uns schon früher beschriebene Synthese von Anhydrid **3** aus Di-*tert*-butylacetylen (**1**) und *tert*-Butylmaleinsäureanhydrid (**2**)⁸⁾ relativ langwierig. Wir haben das Verfahren optimiert, aber trotzdem sind die aus **3** bei Belichtung entstehenden Cyclopentadienone **4** und **5** nach wie vor keine leicht zugänglichen Substanzen.

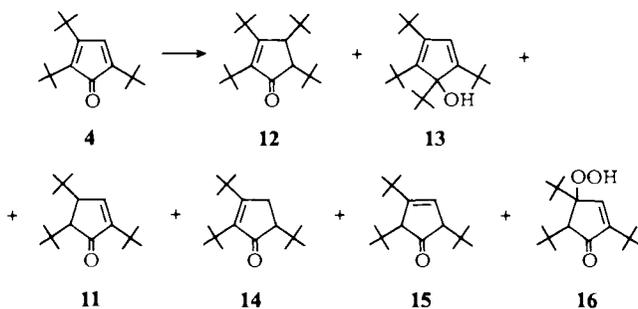


Andere Alternativen gibt es aber nicht. Die direkte basenkatalysierte Kondensation von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptanon⁹⁾ mit 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandion¹⁰⁾ zu Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (**26**) nach Art der Tetracyclon-Synthese¹¹⁾ mißlingt verständlicherweise wegen der großen sterischen Hinderung an beiden Partnermolekülen. Aber auch Alternativwege zu 2,3,4-tri-*tert*-butylsubstituierten Cyclopentenon-Derivaten sind wenig ergiebig. Das durch Oxidation von 4,6-Di-*tert*-butyl-1,2,3-trihydroxybenzol¹²⁾, anschließende Umlagerung und alkalische Spaltung in guten Ausbeuten zugängliche Cyclopentendion **6**¹³⁾ liefert bei Einwirkung von *tert*-Butyllithium ein Gemisch von 3,4,5-Tri-*tert*-butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (**7**) (1,4-Addukt) und 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (**8**) (1,2-Addukt). Eine vierte *tert*-Butylgruppe läßt sich jedoch weder in **7** noch in **8** einführen.

Eine andere bequeme Vorstufe wäre das 2,4-Di-*tert*-butylcyclopentadienon **10**, welches aus der Photodecarbonylierung von käuflichem 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon resultiert¹⁴⁾. Bei der Addition von Lithium-*tert*-butyl(phenylthio)cuprat nimmt **10** den Alkylrest in Position 5 auf. Anstatt des gewünschten Cyclopentenons **9** entsteht nur das Stellungsisomere **11**¹⁵⁾.

B. Tetra-*tert*-butylierte Fünfring-Derivate

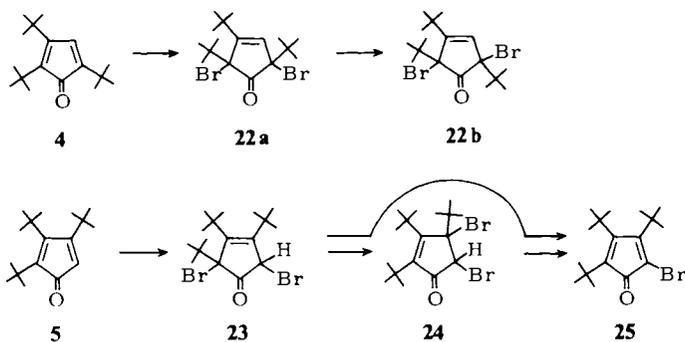
Obige Ergebnisse bekunden, daß die Cyclopentadienone **4** und **5** nach wie vor die besten Ausgangsprodukte für vierfach substituierte Fünfring-Verbindungen sind. Sie besitzen trotz der schon vorhandenen sterischen Hinderung infolge der potentiellen Antiaromatizität eine beträchtliche Reaktivität und sind gleichzeitig planar gebaut, was die Chance eröffnet, einen zusätzlichen sterisch anspruchsvollen Rest einzuführen. Behandlung von Dienon **4** mit Lithium-*tert*-butyl(phenylthio)cuprat zeitigt nur geringen Umsatz. Einziges Produkt ist das Tetra-*tert*-butylcyclopentenon **12**. Arbeitet man mit *tert*-Butyllithium in Benzol bei Raumtemperatur, so erhält man ein komplexes Produktgemisch, das sich in die fünf Komponenten **11** – **15** auftrennen läßt.



Hauptprodukt ist das schon erwähnte Cyclopentenon **12** (Ausbeute 28%). Die Nebenprodukte sind zum Teil nicht stabil. So gibt **13** bei Raumtemperatur langsam das Ausgangsdienon **4** zurück. Das nicht konjugierte Cyclopentenon **15** erstarrt beim Stehenlassen an der Luft. Dabei entsteht unter Autoxidation eine neue Verbindung, wahrscheinlich 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-4-hydroperoxy-2-cyclopenten-1-on (**16**). Aus der Pro-

Hydrid-Ionen angegriffen wird. Behandlung von **20** mit Tosylchlorid in Pyridin führt zum Tetra-*tert*-butylcyclopentadien **21**²²). Versuche, dieses Dien oxidativ in das Cyclopentadienon **26** umzuwandeln, sind bisher fehlgeschlagen.

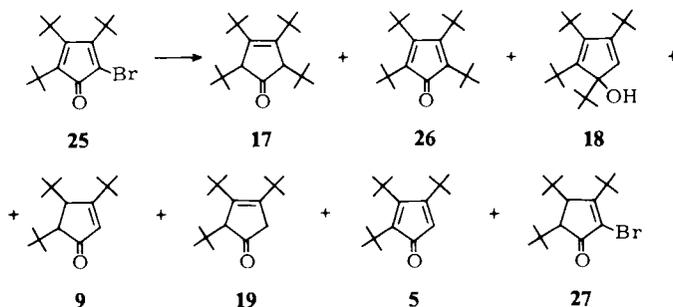
Somit ist nichts anderes übriggeblieben, als wiederum auf die Cyclopentadienone **4** und **5** zurückzugreifen. Entgegen den partiell hydrierten Analoga **12** und **17** nehmen **4** und **5** begierig Brom auf. Unter 1,4-Addition entstehen die Dibromide **22** und **23**. Die Stereochemie der Addukte ist unklar. Sterische Argumente sprechen dafür, daß unter kinetischer Steuerung primär Verbindungen mit *syn*-ständigen Bromatomen gebildet werden. Beide Addukte **22** und **23** sind in Lösung nicht beständig. Die minimalen spektroskopischen Änderungen beim Stehenlassen von **22** lassen sich gut mit einer *cis/trans*-Isomerisierung **22a** → **22b** erklären. Im Falle von **23** scheint dagegen eine Allylverschiebung zum Isomeren **24** einzutreten. Die Unterschiede in der Reaktionsweise sind erneut in den verschiedenen sterischen Gegebenheiten in den beiden Reihen zu suchen.



Während **22** kein allylisches H-Atom besitzt, ist von **23** bzw. **24** bei Einwirkung von Basen eine HBr-Eliminierung zu erwarten. In der Tat genügt wäßrige KOH-Lösung, um aus **23** das Bromdienon **25** herzustellen. Diese Eliminierung verläuft trotz der großen sterischen Spannung in **25** völlig problemlos. Der Grund mag darin liegen, daß das Brom die „antiaromatische“ Destabilisierung des Cyclopentadienon-Ringsystems vermindert.

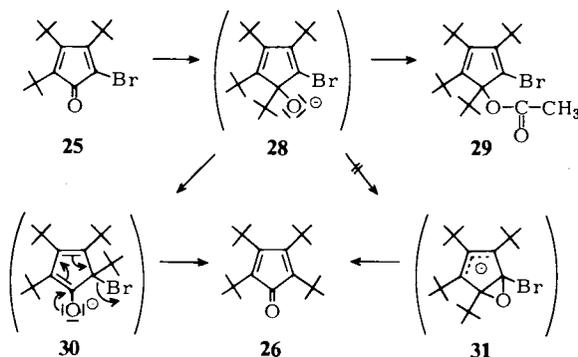
Ist es möglich, das Bromatom in **25** durch einen *tert*-Butylrest zu ersetzen? Mit der Antwort auf diese Frage steht und fällt die experimentelle Verwirklichung des beschriebenen Konzepts. Wir haben deshalb keine Mühe gescheut, dieses Ziel zu erreichen. Das Ergebnis von über 50 Versuchen läßt sich in den wesentlichen Punkten wie folgt zusammenfassen: In Abhängigkeit von der Art des metallorganischen Reagenzes, der Temperatur, des Lösungsmittels und der relativen Konzentrationen erhält man sehr unterschiedliche Mengen der Produkte **5**, **9**, **17**, **18**, **19**, **26** und **27** (siehe Tab. 1 im exp. Teil).

Cuprat-Reagentien addieren nicht an die Carbonylgruppe. Lithium-*tert*-butyl(phenylthio)cuprat²³) in Ether liefert hauptsächlich **9** und **19**, aus Kupfer(I)-iodid hergestelltes Cuprat in Tetrahydrofuran bevorzugt **17** neben einer Spur an gewünschtem Dienon **26**. Geht man schließlich in Hexan vom entsprechenden Kupferiodid-Phosphanaddukt²⁴) aus, so ist das Hauptprodukt **27**. Erfolgreicher ist die direkte Addition von



tert-Butyllithium, vor allem in polaren Lösungsmitteln. So isoliert man nach Zusatz von Methanol bei tiefer Temperatur vorwiegend den Alkohol **18**. In Pyridin als Lösungsmittel wird als weiteres Produkt Cyclopentadienon **5** gefunden. Den entscheidenden Durchbruch hat aber erst die Beobachtung gebracht, daß eine akzeptable Ausbeute an dem gesuchten Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (**26**) nur dann erzielt wird, wenn der Reaktionsansatz ohne Zugabe von Methanol längere Zeit bei Raumtemperatur belassen und erst dann wäßrig aufgearbeitet wird. Bei Anwendung dieser Variante ist es möglich, das Zielmolekül **26** in 22proz. Ausbeute als orangerote Kristalle zu isolieren.

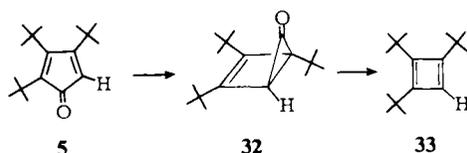
Die ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen für den Schritt **25** → **26** sind darin begründet, daß zwar primär eine Addition zum Alkoholat **28** stattfindet – dieses läßt sich mit Acetanhydrid unter Bildung des Acetats **29** abfangen –, eine Abspaltung des Bromid-Ions aus **28** aber nicht möglich ist. Dazu bedarf es zuvor entweder einer [1,5]-Verschiebung einer *tert*-Butylgruppe im Sinne von **28** → **30**, die durch die Enolateinheit in **30** begünstigt ist, oder einer Wanderung des Sauerstoffs gemäß **28** → **31**. Diese Umlagerungen erfordern aber höhere Temperaturen als sie normalerweise bei Reaktionen mit *tert*-Butyllithium angewandt werden. Sowohl **30** als auch **31** können sich dann leicht unter Br[⊖]-Abspaltung in das Endprodukt **26** umwandeln. Von den beiden alternativen Reaktionswegen **28** → **30** und **28** → **31** erscheint ersterer wahrscheinlicher. Zum einen gibt es Analogiefälle für die Begünstigung von pericyclischen Reaktionen unter Ausbildung von Enolaten²⁵⁾. Zum anderen erklärt dieser Mechanismus besser die für die Reaktion von **25** mit unterschiedlichen lithiumorganischen Reagentien gefundene²⁶⁾ Abhängigkeit der Produktausbeute vom eingeführten Substituenten.



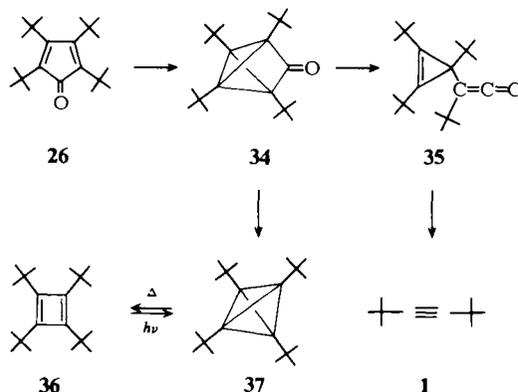
Nicht völlig auszuschließen ist eine dritte Deutung. Es könnte sein, daß die 1,2-Addition **25** \rightarrow **28**, bedingt durch die im Carbonyladdukt bestehende sterische Spannung, reversibel ist²⁷⁾ und die zum Produkt **26** führende 1,6-Addition **25** \rightarrow **30** erst bei höherer Temperatur zum Zuge kommt.

D. Tetra-*tert*-butyltetrahedran

Tri-*tert*-butylcyclopentadienon **5** cyclisiert bei Bestrahlung mit 405-nm-Licht in Argon bei 10 K zum Bicyclopentenon **32**. Wechsel zu energiereicherem Licht (313 nm) führt zur Decarbonylierung, und es entsteht Cyclobutadien **33**²⁸⁾.



Erstaunlicherweise verhält sich Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (**26**) photochemisch völlig anders als die um eine *tert*-Butylgruppe ärmere Verbindung. Licht der Wellenlänge 405 oder 313 nm vermag bei **26** keine Photoreaktion zu induzieren. Wird **26** dagegen in Argon mit 254-nm-Licht angeregt, so beobachtet man IR-spektroskopisch – die Carbonylabsorption von **26** nimmt ab, eine neue Doppelbande bei 1762 und 1743 cm^{-1} erscheint – ausschließlich eine Überkreuzaddition zum Tricyclopentanon **34**. Bei fortdauernder Bestrahlung wird Kohlenmonoxid entwickelt, und es tritt die typische Bande von Keten **35** (2077 cm^{-1}) auf, das ebenfalls photolabil ist und – allerdings sehr langsam – weiteres CO abspaltet (nach drei Wochen ist immer noch wenig **35** vorhanden). Für die Identifizierung der auf diese Weise entstehenden Kohlenwasserstoffe ist die IR-Spektroskopie jedoch zu unspezifisch. In Kombination mit einer GC/MS-Analyse der vom Kühlfinger abgedampften Photolyseprodukte läßt sich nur Di-*tert*-butylacetylen (**1**) ganz sicher nachweisen.



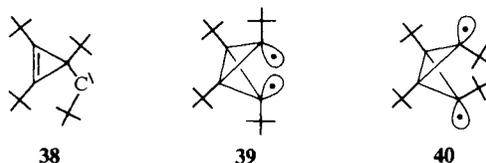
Die in Argon festgestellte Reaktionsfolge kann IR-spektroskopisch auch in Lösung, z. B. in Nujol, beobachtet werden. Um genaue Auskünfte zu erhalten, war es notwen-

dig, eine lange Serie (wiederum rund 50) von Belichtungsversuchen anhand der Tieftemperatur- ^1H - und vor allem ^{13}C -NMR-Spektren zu verfolgen. Diese, für die sukzessive Kontrolle der Bestrahlungsversuche unentbehrlichen Messungen haben nicht nur den Weg zur Optimierung der Reaktionsbedingungen gewiesen, sondern auch als Leitfaden bei der Isolierung der Produkte gedient. Dabei hat sich gezeigt, daß als Endprodukt bei tiefer Temperatur wenig, unter Normalbedingungen fast nur Acetylen **1** entsteht. So zeigen sich bei Bestrahlung von **26** in Lösung bei Raumtemperatur die ^1H -NMR-Signale für **34**, **35** und **1**. Wird die Reaktion jedoch bei -100°C in $[\text{D}_{10}]$ Diethylether durchgeführt, taucht ein zusätzliches Signal bei $\delta = 1.21$ auf. Dieses Singulett gehört zu einer Verbindung, die sich chromatographisch abtrennen läßt und im ^{13}C -NMR-Spektrum in Diethylether drei Signale bei $\delta = 32.26$, 28.33 und 10.20 aufweist, im IR-Spektrum keine charakteristischen funktionellen Gruppen erkennen läßt und im UV-Spektrum lediglich schwache Endabsorption zeigt. Solche Spektren entsprechen genau der Erwartung für Tetra-*tert*-butyltetrahedran (**37**)²⁹. Die isolierte Substanz bildet farblose, an der Luft beständige Kristalle und schmilzt bei 135°C unter Rotfärbung (Isomerisierung, siehe unten). Diese Eigenschaften machten eine Tetrahedran-Struktur unglaublich, sprächen nicht alle anderen Befunde dafür. So gibt das Massenspektrum die richtige Molmasse (Feldionisation M^+ : $m/e = 276.1$) an, Hochauflösung sichert die Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{36}$ (ber. 276.2817 ; gef. 276.2814). Unter den Bedingungen der chemischen Ionisation ist außer einer kleinen Spitze bei $m/e = 139$ praktisch nur ein Signal ebenfalls bei $m/e = 276$ erkennbar³⁰. Die osmometrische Molmassebestimmung und die Elementaranalyse belegen ebenfalls die Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{36}$.

Besondere Aussagekraft kommt dem thermischen Verhalten des isolierten Kohlenwasserstoffs zu. Beim Erhitzen in Cyclosilan³¹ auf 130°C tritt quantitative Isomerisierung ein. Die zunächst farblose Lösung wird dabei orangerot, die neue Substanz hat ein Absorptionsmaximum bei 425 nm ($\epsilon = 38$). Gleichzeitig verschwindet im ^1H -NMR-Spektrum das Singulett bei $\delta = 1.49$ (bezogen auf die Methylengruppe des Lösungsmittels) zugunsten eines neuen bei $\delta = 1.50$. Das Isomere ist extrem empfindlich gegen Sauerstoff. Diese Eigenschaft³² und das ^{13}C -NMR-Spektrum mit drei Signalen bei $\delta = 152.72$, 30.12 (q) und 28.77 (p) (in Cyclosilan, wiederum bezogen auf die Methylengruppe des Lösungsmittels) beweisen, daß das Isomere **36** sein muß. Wenn dem so ist – und inzwischen liegt die Bestätigung durch eine Röntgenstruktur-Analyse³³ vor –, dann bleibt für die thermische Vorstufe nur die Tetrahedranstruktur **37** übrig. Das Bild wird abgerundet dadurch, daß die thermische Ringöffnung von **37** photochemisch umkehrbar ist. Bestrahlung ($\lambda > 300\text{ nm}$) von Cyclobutadien **36** bei Raumtemperatur in Lösung oder in Argon bei 10 K führt zum Tetrahedran **37** zurück. Schließlich beweist eine von Heilbronner et al. durchgeführte PE-spektroskopische Studie³⁴ die Richtigkeit der für die beiden Valenzisomeren postulierten Strukturen.

Das angegebene Schema für die Bildung von Tetrahedran **37**, Cyclobutadien **36** und Di-*tert*-butylacetylen (**1**) erscheint aufgrund der gemachten Beobachtungen plausibel, ist aber nicht streng bewiesen. Getrennt eingesetztes Tricyclopentanon **34** oder Keten **35** geben zwar bevorzugt, aber nicht ausschließlich, Tetrahedran **37** bzw. Acetylen **1**. Vielmehr scheinen sich parallel zu den Fragmentierungen immer Photogleichgewichte zwischen **26**, **34** und **35** auszubilden. Auch bezüglich des detaillierten Bildungsmechanis-

mus der Kohlenwasserstoffe besteht keine Sicherheit. Es ist zwar anzunehmen, daß **1** aus **35** über das Cyclopropenylcarben **38** entsteht. Letzteres kann in Konkurrenz zur Spaltung in zwei Acetylene auch eine Ringerweiterung zum Cyclobutadien **36** erfahren³⁵⁾ und dieses dann – wie beschrieben – photochemisch in Tetraedran **37** übergehen. Ebenso ist nicht widerlegt, daß **37** eventuell aus **34** über eine primäre Spaltung der Rückgratbindung³⁶⁾ im Tricyclopentanon **34** via Cyclobutadien **36** entsteht. Die formal einfachste Beschreibung der Reaktion **34** → **37** besteht in der Annahme von Diradikalen des Typs **39** und **40**^{2i,2k)}.



Nachdem sich das eingangs erwähnte simple sterische Modell zur Stabilisierung eines Tetraedranmoleküls offenbar bewährt hat, stellt sich die Frage, ob sich hierfür auch eine auf einem solideren Fundament aufbauende theoretische Begründung geben läßt. In der Tat zeigen von *Mislow*³⁷⁾ durchgeführte empirische Kraftfeldrechnungen, daß die Substitution durch vier *tert*-Butylgruppen das Tetraedran um 43.8 kcal/mol relativ zum entsprechenden Cyclobutadien stabilisiert. Das im Falle der unsubstituierten Grundkörper sehr viel energiereichere Tetraedran wird in der Tetra-*tert*-butyl-Reihe nahezu energiegleich mit dem Cyclobutadien-Valenzisomeren. Dieses Ergebnis wird durch MNDO-Rechnungen³⁸⁾, die praktisch zum gleichen Ergebnis führen, bestätigt. Auch eine kürzlich erschienene Publikation von *Gleiter*^{2k)} illustriert die Wirkung der *tert*-Butylgruppen. Danach ergibt sich bei der Berechnung des Korrelationsdiagramms für die Bildung von Cyclobutadien oder Tetraedran aus dem Bicyclobutandiyl-Diradikal mit Hilfe der „Extended Hückel-Methode“ eine Energiehyperfläche mit zwei Minima. Ursache dafür ist, daß HOMO und LUMO des Bicyclobutandiyl-Diradikals (vgl. **39/40**) ihre Reihenfolge in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie tauschen können. Eine Korrelation zwischen den HOMOs des Diradikals und von Tetraedran ist am besten zu erreichen, wenn der Dachwinkel möglichst klein ist und die an den Radikalzentren stehenden Reste möglichst weit in die *endo*-Position gedrängt sind. Gerade diese Situation wird aber durch die abstoßende Wirkung der *tert*-Butylgruppen bewirkt. In anderen Worten: Theorie und Experiment sind in guter Übereinstimmung. Logischerweise ergibt sich daraus aber auch die Konsequenz, daß das Korsettprinzip nicht mehr trägt, wenn weniger als vier große Substituenten am Tetraedran-Skelett sitzen. Nimmt man auch nur einen Substituenten weg, ist nicht nur die stabilisierende Wirkung verschwunden, der Bindungsbruch wird sogar leichter geschehen als im unsubstituierten Tetraedran, da Alkylsubstituenten die Ausbildung der Radikalzentren im Normalfalle begünstigen. Will man also weniger sterisch anspruchsvolle Tetraedrane als solche vom Typ **37** synthetisieren, so bleibt eigentlich nur eine Konsequenz: sich gleich an den völlig unsubstituierten Grundkörper zu wagen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sagen wir für die Förderung dieser Arbeit unseren herzlichen Dank.

Experimenteller Teil

Synthese von Tetrahedran 37

Der besseren Übersichtlichkeit halber sei eine durchgehende Synthesevorschrift für **37** vorangestellt. Da sich bei der literaturbekannten Darstellung der Ausgangsprodukte [Di-*tert*-butylacetylen (**1**) und *tert*-Butylmaleinsäureanhydrid (**2**)] Schwierigkeiten ergeben haben, wird auch deren Synthese insoweit kommentiert, als es notwendig ist, um reproduzierbare Ausbeuten zu gewährleisten.

2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexin (Di-tert-butylacetylen) (1)

*2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan (Pinakolondichlorid) und 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten*³⁹⁾: Bei der Hydrolyse mit Eis wurde das Gemisch zusätzlich von außen mit Eis/Kochsalzmischung gekühlt und das Rohprodukt nicht gereinigt.

*3,3-Dimethyl-1-butin (tert-Butylacetylen)*⁴⁰⁾: Ausb. 85%, bezogen auf Pinakolon.

*2-Hydroxy-2,5,5-trimethyl-3-hexin*⁴¹⁾: Bei der Zugabe des leicht flüchtigen *tert*-Butylacetylen (Sdp. 37°C) zum Grignard-Reagens entstehen große Mengen Ethan. Um Verluste zu vermeiden, wurde die Apparatur mit einem tiefgekühlten (-20 bis -40°C) Intensivkühler versehen. Ausb. 85–90%.

*2-Chlor-2,5,5-trimethyl-3-hexin*⁴¹⁾: Die Reaktion wurde bei 8–12°C durchgeführt und dadurch die Bildung des Allens (4-Chlor-2,5,5-trimethyl-2,3-hexadien) unterdrückt. Bei niedrigeren Temperaturen stieg der Anteil dieses Nebenprodukts schnell an und betrug bei der in der Literatur empfohlenen Temperatur von 0°C bis zu 50%. Auf eine Destillation des Produkts wurde verzichtet. Ausb. 85%.

1⁴¹⁾: Das Methyl-Grignard-Reagens wurde in dreifachem Überschuß eingesetzt und in hochkonzentrierter Form verwendet, der Ether abdestilliert, bis die Grignard-Lösung eine Temp. von 70°C erreicht hatte. Bei der Aufarbeitung des Produkts ist die hohe Flüchtigkeit von **1** zu beachten, die leicht zu Verlusten führen kann. Ausb. nach Destillation 65–75% (Lit.⁴¹⁾ 55%).

tert-Butylmaleinsäureanhydrid (2)

Maleinsäure-di-tert-butylester^{42,43)}: Bei Verwendung einer guten Schüttelmaschine und einer Reaktionszeit von 15 h ließen sich Ausbeuten von bis zu 80% erzielen (Lit.⁴²⁾ 60%).

*2-Brom-3-tert-butylbernsteinsäure-di-tert-butylester*⁴²⁾: Vor Zugabe von Maleinsäure-di-*tert*-butylester kühlte man auf -40°C und hielt die Temp. während der Reaktion unter -20°C. Ebenso wurde bei der anschließenden Bromierung verfahren.

*tert-Butylmaleinsäure-mono-tert-butylester*⁴²⁾: Keine zusätzlichen Angaben notwendig.

2⁴²⁾: Die letzten beiden Umsetzungen wurden, wie in der Literatur beschrieben, mit den Rohprodukten durchgeführt und das Anhydrid **2** anschließend destillativ gereinigt. Ausb. bezogen auf Maleinsäure-di-*tert*-butylester: 62%.

Tetra-tert-butyltetrahedran (37)

*1,3,4-Tri-tert-butyl-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (3)*⁸⁾: 40 g (0.29 mol) **1** und 30.8 g (0.20 mol) **2** wurden in 900 ml trockenem Aceton gelöst und im Normag-Zwangsumlaufreaktor 48 h mit einer Hg-Mitteldrucklampe belichtet (Hanau TQ 718, Duran-Filter). Beim Abdestillieren des Lösungsmittels ging der größte Teil des überschüssigen **1** mit über und ließ sich nach NMR-spektroskopischer Gehaltsbestimmung wieder einsetzen. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser (7:1) Ausb. etwa 35 g (60%). Aus der Mutterlauge ließen sich durch Destillation weiteres Produkt und nicht umgesetztes Anhydrid **2** erhalten. **3**: Farblose Kristalle (aus Pentan), Schmp.

63.5 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.38 (1, s), 1.25 (18, s), 1.16 (9, s). – IR (CCl₄): Anhydridbanden bei 1860, 1820, 1770 cm⁻¹. – UV(Ether): λ_{max} (ε) = 243 nm (1435).

C₁₈H₂₈O₃ (292.4) Ber. C 73.93 H 9.65 O 16.42 Gef. C 73.60 H 9.50 O 16.80

2,3,4-Tri-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (5)⁸: 24 g (82 mmol) **3** in 2.4 l CH₂Cl₂ p. a. wurden ca. 12 h mit einer Hg-Niederdrucklampe (Vycor-Reaktor der Firma Gräntzel) bestrahlt, das Lösungsmittel wurde abgezogen und das ölige Produkt an 550 g SiO₂ mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Die erste orange gefärbte Fraktion enthielt **4**, die zweite das gewünschte Produkt **5**. Nach Elution des Dienons **4** wurde zu Pentan/Ether (30:1) als Fließmittel übergangen. Man erhielt bis zu 10.5 g **5** (≈ 50%) und etwa halb soviel **4**. **5**: Gelbe Nadeln (aus Pentan), Schmp. 51–52 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.18 (1, s), 1.49 (9, s), 1.40 (9, s), 1.38 (9, s). – IR (CCl₄): 1695 cm⁻¹ (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 408 nm (122). – MS: m/e = 248 (M⁺).

C₁₇H₂₈O (248.4) Ber. C 82.20 H 11.36 Gef. C 82.07 H 11.18

2,3,5-Tri-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (4): Orange Nadeln (aus Pentan), Schmp. 55–55.5 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.58 (1, s), 1.30 (18, s), 1.13 (9, s). – IR (CCl₄): 1690 cm⁻¹ (C=O). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 216 (5900), 415 nm (470). – MS: m/e = 248 (M⁺).

C₁₇H₂₈O (248.4) Ber. C 82.20 H 11.36 Gef. C 82.07 H 11.27

2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (25): Zu 10.5 g (42 mmol) **5** in 375 ml CCl₄ wurde bei Raumtemp. langsam ein Äquivalent einer 1.55 M Lösung von Brom in CCl₄ getropft. Das Ende der Addition war an der Entfärbung der Lösung zu erkennen (bis hellgelb). Nach Zugabe von 150 g KOH in 450 ml Wasser wurde 48 h kräftig gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Pentan umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge ließen sich weitere Fraktionen gewinnen. Gesamtausb. 75–85%.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (26): Zu 10.5 g (32 mmol) **25** in 1850 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan gab man bei –15 °C innerhalb von 20 min 72 ml einer 1.3 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan, hielt noch 15 min bei dieser Temp. und ließ dann 48 h bei Raumtemp. stehen. Nach Hydrolyse mit Eiswasser wurde mit Pentan eine Phasentrennung bewirkt, das Dimethoxyethan mit Wasser vollständig ausgewaschen, die Pentan-Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Produkt an 240 g SiO₂ mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Die erste stark orange gefärbte Fraktion wurde aufgefangen und ergab 2.1–2.2 g **26** (22%).

Tetra-tert-butyltetrahedran (37): 1.7 g (5.58 mmol) **26** wurden in 250 ml 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3, Rigsolve, Merck) als Matrix-Lösungsmittel etwa 100 h bei –196 °C bestrahlt. Als Apparatur diente der Vycor-Photoreaktor der Firma Gräntzel mit Belichtungsrohr (400 ml Inhalt) und passendem Dewar-Gefäß aus Quarzglas, die Kühlung erfolgte über einen 300-l-Vorratstank für Flüssigstickstoff mit elektronisch gesteuerter N₂-Nachfüllanlage. Der Verbrauch an flüssigem Stickstoff lag bei etwa 400 l pro Ansatz. Chromatographie des Photolysats bei –14 °C an 200 g SiO₂ mit Pentan/Ether (50:1) gab 270 mg (0.98 mmol) **37**. Daneben fand man als zweite Fraktion bis zu 270 mg Keten **35** und zuletzt ein Gemisch aus Tricyclus **34** und Ausgangsmaterial **26** (ca. 950 mg). Dieses Gemisch wurde bei weiteren Ansätzen wieder eingesetzt, wodurch sich der Verlust an **26** in erträglichen Grenzen halten ließ. Die Ausb. an **37**, bezogen auf umgesetztes **26**, betrug bei dieser Arbeitsweise etwa 40%.

Die Apparatur zur Langzeit-Matrixbelichtung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Funktionsbeschreibung: Im Stickstoffvorratsgefäß 1 herrscht durch Eigenverdampfung, nach Bedarf unterstützt durch die Heizspirale 7, ein konstanter, durch das Regelventil 2 vorgegebener Überdruck. Mit Hilfe des Stickstofffühlers C steuert die Regeleinheit 6 über das Magnetventil 8

den Fluß durch die Steigleitung 5, so daß im Quarzdewargefäß 3 ein gleichbleibendes Flüssigkeitsniveau erhalten bleibt. Bei Störungen des Stickstoffnachschiebs bewirken die Fühler A und B eine Abschaltung der Heizung 7 sowie der Niederdrucklampen.

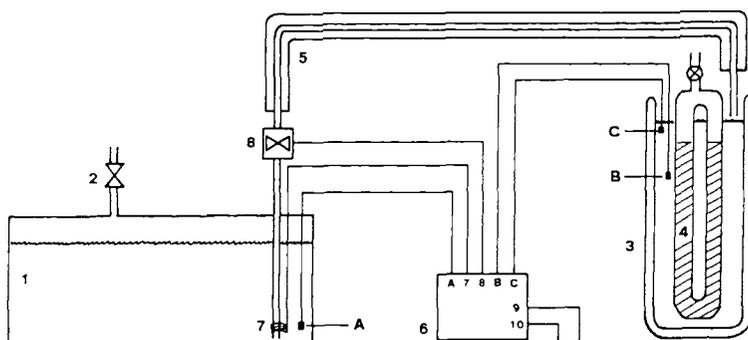


Abb. 1. Apparatur zur kontinuierlichen Bestrahlung unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| 1 Stickstoffvorratsgefäß | 6 Elektronische Regeleinheit |
| 2 Regelbares Überdruckventil | 7 Heizspirale |
| 3 Quarzdewargefäß | 8 Magnetventil |
| 4 Probe (Quarzgefäß) | 9 Lampensteuerung |
| 5 Thermoisolierte Steigleitung | 10 Netzanschluß |
| A, B, C Stickstofffühler | |

A. Tri-*tert*-butylierte Fünfring-Derivate

Die physikalischen und spektroskopischen Daten⁸⁾ von **3**, **4** und **5** wurden schon oben beschrieben.

Reaktion von Cyclopentendion 6 mit *tert*-Butyllithium: 2.0 g (9.68 mmol) **6**¹³⁾ wurden in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlte auf -78°C und setzte langsam 18.5 ml (24 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) zu. Nach 30 min ließ man auf Raumtemp. erwärmen und hydrolysierte mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, extrahierte mit Ether, wusch die organische Phase mit Wasser und trocknete über Na_2SO_4 . Chromatographie des Rohproduktes an 220 g SiO_2 mit Petrolether/Ether (30:1) lieferte in der Reihenfolge der Elution 360 mg **8** (14%) und 945 mg **7** (37%). Durch Sublimation im Ölpumpenvak. erhielt man analysenreine Produkte.

3,4,5-Tri-*tert*-butyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (7): Farblose Kristalle, Schmp. 105°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.33$ (1, s), 2.55 (1, s), 2.15 (1, s), 1.32 (9, s), 0.92 (9, s), 0.90 (9, s). – IR (KBr): 3350 (OH), 1676 (C=O), 1621 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = M^+$ fehlt, 210, 195, 154, 139, 57 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (266.4) Ber. C 76.68 H 11.30 **7**: Gef. C 76.75 H 11.33

8: Gef. C 76.68 H 11.46

2,4,5-Tri-*tert*-butyl-5-hydroxy-2-cyclopenten-1-on (8): Farblose Kristalle, Schmp. $41-42^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.14$ (1, d; $J = 3\text{ Hz}$), 2.62 (1, s), 2.49 (1, d), 1.18 (9, s), 0.97 (9, s), 0.83 (9, s). – IR (KBr): 3520 (OH), 1700 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = M^+$ fehlt, 210, 195, 192, 154, 139, 57 (100%).

2,4,5-Tri-*tert*-butyl-2-cyclopenten-1-on (11): Die in der Literatur¹⁴⁾ angegebene Vorschrift zur Darstellung von 2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (**10**) wurde modifiziert. Zweistündige

Bestrahlung von 2.5 g 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon in 275 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei -78°C mit einer Hanovia-Tauchlampe führte zu einer gelben Lösung von **10**. Der durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse festgestellte Umsatz betrug $\approx 80\%$. Eine Lösung von 26 mmol Lithium-*tert*-butyl(phenylthio)cuprat in 75 ml absol. Tetrahydrofuran, hergestellt aus *tert*-Butyllithium-Lösung und Kupferthiophenolat²³), tropfte man bei -78°C innerhalb von 15 min zu der Dienon-Lösung (ca. 1.7 g, 9.0 mmol) und ließ weitere 70 min bei dieser Temp. reagieren. Stoppen mit 100 ml Methanol, Aufwärmen auf Raumtemp. und Aufarbeiten mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung lieferte ein braunes Produkt, das dünnschichtchromatographisch [SiO_2 , 0.75 mm, Laufmittel Petrolether/Ether (2: 1)] getrennt wurde. Das Hauptprodukt war **11**, das nach Sublimation im Ölpumpenvak. analysenrein vorlag. Farblose Kristalle, Schmp. 57°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (1, d; $J = 3$ Hz), 2.32 (1, d), 1.91 (1, s), 1.18 (9, s), 0.91 (9, s), 0.88 (9, s). – IR (CDCl_3): 1690 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = 250$ (M^+), 194, 179, 138, 123, 57 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$ (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.61 H 12.08

B. Tetra-*tert*-butylierte Fünfring-Derivate

Umsetzung von Cyclopentadienon 4 mit Lithium-tert-butyl(phenylthio)cuprat: Das Cupratreagenz wurde nach Vorschrift²³) aus 4.13 g (24 mmol) Kupferthiophenolat mit 16.5 ml (24 mmol) *tert*-Butyllithium in 200 ml absol. Tetrahydrofuran bei -20°C erzeugt. Hierzu gab man 2.0 g (8.0 mmol) **4** in 20 ml THF bei -78°C und ließ bei dieser Temp. 1.5 h reagieren. Man quenchte mit 20 ml absol. Methanol und taute auf Raumtemp. auf. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschah nach Vorschrift²³) durch Hydrolyse mit Ammoniumsulfat-Lösung, Absaugen des abgeschiedenen Kupferthiophenolats und Ausetern des Filtrats. Nach Trocknen über MgSO_4 dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und trennte die Produkte zunächst säulenchromatographisch [230 g SiO_2 , Laufmittel Petrolether/Ether (10: 1)]. Trennung mit dem gleichen Laufmittel an Dünnschichtplatten (1.5 mm, SiO_2) lieferte schließlich 630 mg (32%) Ausgangsprodukt **4** und 515 mg (21%) **12**. Die Reinigung erfolgte durch Sublimation im Ölpumpenvakuum.

Umsetzung von 4 mit tert-Butyllithium in Pentan: Versetzte man 500 mg (2.0 mmol) **4** in 18 ml absol. Pentan (über Natrium destilliert) bei 0°C mit 1.4 ml (2.0 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (in Hexan), dann erhielt man nach 100 min Reaktionszeit bei derselben Temp. und Aufarbeitung wie oben 190 mg (31%) **12**.

Umsetzung von 4 mit tert-Butyllithium in Benzol: 1.5 g (6.0 mmol) **4** wurden in 75 ml absol. Benzol bei Raumtemp. mit 9.3 ml (12 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) innerhalb von 15 min versetzt. Man rührte 2 h und hydrolysierte dann mit Ammoniumchlorid-Lösung. Die Benzolphase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das so erhaltene Rohprodukt an 250 g SiO_2 säulenchromatographisch getrennt [Laufmittel Petrolether/ CH_2Cl_2 (2: 1)]. Man eluierte nacheinander 196 mg (11%) **13**, 224 mg (15%) **4**, 119 mg (8%) **15**, 15 mg (1%) **11**, 505 mg (28%) **12** und 50 mg (3%) **14**.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-2-cyclopenten-1-on (12): Farblose Kristalle, Schmp. $60-62^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.75$ (1, s), 1.86 (1, s), 1.35 (9, s), 1.28 (9, s), 0.84 (9, s), 0.79 (9, s). – IR (KBr): 1680 (C=O), 1535 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = \text{M}^+$ fehlt, 250, 235, 194, 179, 138, 57 (100%). – UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 257$ (8050), 337 (80).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}$ (306.5) Ber. C 82.28 H 12.48 Gef. C 82.31 H 12.80

1,2,3,5-Tetra-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-ol (13): Öl, das sich bei Raumtemp. langsam setzt. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.92$ (1, s), 4.44 (1, s), 1.46 (9, s), 1.26 (9, s), 1.18 (18, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 153.39$, 144.51, 135.76 (C-4), 128.72, 68.52 (C-1), 38.48, 33.35, 32.43

(CH₃). 32.11 (CH₃), 32.05 (CH₃), 31.88, 29.51 (CH₃). – IR (KBr): 3630 (OH), 1549 cm⁻¹ (C=C). – MS: *m/e* = 306 (M⁺), 250, 193, 178, 136, 57 (100%).

C₂₁H₃₈O Ber. 306.2923 Gef. 306.2914 (MS)

2,3,5-Tri-tert-butyl-2-cyclopenten-1-on (14): Farbloses Wachs. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.43 (1, d; *J* = 7 Hz), 2.29 (1, d; *J* = 3 Hz), 1.75 (1, q), 1.32 (9, s), 1.31 (9, s), 0.89 (9, s). – IR (CHCl₃): 1680 (C=O), 1550 cm⁻¹ (C=C).

2,3,5-Tri-tert-butyl-3-cyclopenten-1-on (15): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.02 (1, q), 2.63 (1, d; *J* = 1.5 Hz), 2.45 (1, d; *J* = 3 Hz), 1.23 (9, s), 1.12 (9, s), 0.97 (9, s). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 220.23 (C-1), 153.06, 127.49 (C-4), 63.36 (CH), 62.87 (CH), 34.78, 34.59, 34.58, 31.12 (CH₃), 30.98 (CH₃), 28.99 (CH₃). – IR (CCl₄): 1730 (C=O), 1605 cm⁻¹ (C=C). – MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 194, 179, 138, 123, 57 (100%).

2,4,5-Tri-tert-butyl-4-hydroperoxy-2-cyclopenten-1-on (16): Beim Stehenlassen an der Luft erstarrte das ölige Cyclopentenon **15** zu einem festen, farblosen Wachs, das bei tiefer Temp. aus Pentan umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle, Schmp. 138 °C. – ¹H-NMR (CHCl₃): δ = 7.85 (1, s), 7.43 (1, s), 2.30 (1, s), 1.20 (9, s), 1.05 (9, s), 0.93 (9, s). – IR (CHCl₃): 3540, 3320 (OH), 1698 cm⁻¹ (C=O).

C₁₇H₃₀O₃ (282.4) Ber. C 72.30 H 10.71 Gef. C 72.55 H 10.62

Umsetzung von Cyclopentadienon 5 mit tert-Butyllithium: 750 mg (3.0 mmol) **5** wurden in 40 ml absol. Benzol bei Raumtemp. tropfenweise mit 4.5 ml (6.0 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) versetzt. Nach 1 h wurde mit NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, die Benzolphase mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Rohprodukt an 150 g SiO₂ [Laufmittel Petrolether/CH₂Cl₂ (1:1)] säulenchromatographisch getrennt. Man eluierte nacheinander 170 mg (18.5%) **17**, 400 mg (43.5%) **18** und 165 mg (22%) **19**.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-3-cyclopenten-1-on (17): Farblose Kristalle, Schmp. 123–124 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.81 (2, s), 1.40 (18, s), 1.00 (18, s). – IR (KBr): 1725 cm⁻¹ (C=O). – MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 250, 235, 194, 179, 138, 122, 57 (100%).

C₂₁H₃₈O (306.5) Ber. C 82.28 H 12.48 Gef. C 82.47 H 12.49

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-ol (18): Farbloses Öl, bei Raumtemp. wenig stabil. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.78 (1, s), 2.05 (1, s), 1.40 (18, s), 1.28 (9, s), 1.00 (9, s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 157.76, 154.83, 150.72, 135.57 (C-5), 93.00 (C-1), 38.88, 35.70, 35.50, 35.30, 34.62 (CH₃), 34.03 (CH₃), 33.68 (CH₃), 28.42 (CH₃). – IR (CDCl₃): 3600 cm⁻¹ (OH).

C₂₁H₃₈O Ber. 306.2923 Gef. 306.2928 (MS)

2,3,4-Tri-tert-butyl-3-cyclopenten-1-on (19): Farblose Kristalle, Schmp. 53–55 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.95 (1, d; *J* = 21 Hz), 2.78 (1, s), 2.65 (1, d), 1.28 (9, s), 1.25 (9, s), 1.00 (9, s). – IR (KBr): 1749 (C=O), 1540 cm⁻¹ (C=C). – MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 194, 179 (100%), 138, 123, 57.

C₁₇H₃₀O (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.54 H 12.18

C. Tetra-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (26)

Reduktion von 12 mit LiAlH₄: Zu 200 mg LiAlH₄ in 30 ml absol. Ether wurde bei Raumtemp. eine Lösung aus 580 mg **12** (1.9 mmol) in 20 ml absol. Ether getropft. Nach 18 h Rühren der Suspension erfolgte die Hydrolyse durch 0.4 ml Wasser, 0.4 ml 15proz. Natronlauge und erneut 2 ml Wasser. Der entstandene Aluminiumhydroxid-Niederschlag wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen ergaben nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels ein farbloses Öl. Durch säulenchromatographische Trennung an 80 g Kieselgel [Laufmittel Pentan/Ether (1:1)] konnten 304 mg **20** (52%) und 100 mg 1,2,3,4-Tetra-tert-butylcyclopenten (25%) isoliert werden.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-2-cyclopenten-1-ol (**20**): Farblose Kristalle, Schmp. 63–66°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.23 (1, q), 2.78 (1, s), 1.95 (1, d; *J* = 8 Hz), 1.37 (18, s), 1.32 (1, d; *J* = 8 Hz), 1.05 (9, s), 0.89 (9, s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.25, 146.50, 85.08 (C-1), 59.17 (CH), 53.48 (CH), 36.44, 35.26, 34.21 (CH₃), 33.83, 32.81 (CH₃), 30.98 (CH₃), 29.78 (CH₃). – MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 250, 235, 195, 139, 57 (100%).

C₂₁H₄₀O (308.6) Ber. C 81.75 H 13.07 Gef. C 81.96 H 13.05

1,2,3,4-Tetra-tert-butylcyclopenten: Farblose Kristalle, Schmp. 43–45°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.81–1.96 (m), 1.60 (m), 1.31 (9, s), 1.23 (9, s), 0.92 (9, s), 0.78 (9, s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.88, 142.94, 60.34 (CH), 46.63 (CH), 39.92 (CH₂), 36.50, 35.22, 34.32 (CH₃), 33.58, 33.43, 31.86 (CH₃), 29.32 (CH₃), 27.93 (CH₃). – IR (KBr): 1389, 1361, 1220, 1210, 1197 cm⁻¹. – MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 235, 179, 165, 123, 109, 57 (100%).

C₂₁H₄₀ (292.6) Ber. C 86.22 H 13.78 Gef. C 86.43 H 13.65

1,2,4,5-Tetra-tert-butyl-1,3-cyclopentadien (**21**): Eine Lösung von 40 mg **20** (0.13 mmol), 0.2 ml Pyridin und 25 mg *p*-Toluolsulfonylchlorid (0.13 mmol) in 0.25 ml CDCl₃ wurde in einem NMR-Rohr auf 70°C erwärmt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Umsetzung war nach 40 h vollständig. Nach Abziehen des Lösungsmittels und dünnschichtchromatographischer Trennung (Kieselgel, CH₂Cl₂ als Laufmittel) konnten 21 mg einer farblosen Flüssigkeit isoliert werden. „Sublimation“ bei Raumtemp./10⁻² Torr ergab 17 mg **21** (45%). Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.02 (1, s), 3.20 (1, s), 1.30 (9, s), 1.26 (9, s), 1.19 (9, s), 1.08 (9, s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 154.19 (C-3), 133.37, 64.14 (C-5), 35.56, 34.30 (CH₃), 33.91, 32.41 (CH₃), 32.07 (CH₃), 31.82 (CH₃). – MS: *m/e* = 290 (M⁺), 249, 234, 219, 178, 163, 57 (100%).

C₂₁H₃₈ Ber. 290.30286 Gef. 290.29843 (MS)

2,5-Dibrom-2,3,5-tri-tert-butyl-3-cyclopenten-1-on (**22a**): 557 mg (2.25 mmol) **4** in 6 ml CCl₄ wurden tropfenweise mit 1.57 ml (2.43 mmol) einer Bromlösung in CCl₄ versetzt, und das überschüssige Brom wurde mit einigen Tropfen Natriumsulfit-Lösung entfernt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Petrolether bei –20°C verblieben 385 mg gelbliche Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren unter gleichen Bedingungen analysenrein waren. Farblose Kristalle, Schmp. 60–70°C. – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 6.55 (1, s), 1.44 (9, s), 1.36 (9, s), 1.23 (9, s). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 204.62 (C-1), 156.19, 134.40 (C-4), 79.01 (CBr), 72.22 (CBr), 39.24, 38.67, 36.49, 32.89 (CH₃), 28.84 (CH₃), 26.53 (CH₃). – IR (CCl₄): 1753 (C=O), 1580 cm⁻¹ (C=C). – MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 354/352/350, 298/296/294, 273/271, 248, 192, 171, 57 (100%).

C₁₇H₂₈Br₂O (408.2) Ber. C 50.04 H 6.86 Br 39.17 Gef. C 50.37 H 7.15 Br 40.42

2,5-Dibrom-2,3,5-tri-tert-butyl-3-cyclopenten-1-on (**22b**): Die *cis/trans*-Isomerisierung **22a** → **22b** war ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch nicht zu erkennen, tat sich aber beim Stehenlassen von **22a** in CDCl₃ in den ¹³C-Signalen der Ring-C-Atome kund. – ¹³C-NMR (CDCl₃): **22a**: δ = 204.6, 155.4, 134.5, 74.4, 71.3. – **22b**: 204.6, 156.4, 134.5, 78.9, 72.0.

4,5-Dibrom-2,4,5-tri-tert-butyl-2-cyclopenten-1-on: Eine Umlagerung analog zu **23** → **24** ging auch **22a** ein, sofern AlCl₃ zugegen war²²: Nachdem eine Lösung von 200 mg **22a** (0.050 mmol) in 0.4 ml CCl₄ in einem NMR-Rohr mit einer Spatelspitze frisch sublimiertem AlCl₃ versetzt worden war, wurde die Probe auf 60°C erhitzt. Das Ende der Reaktion (2.5 h) war NMR-spektroskopisch erkennbar. Nach Hydrolyse, Abtrennen, Waschen und Trocknen der organischen Phase mit Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt an Kieselgelplatten [Pentan/Ether (30:1)] gereinigt. Farbloses Öl (18%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.85 (1, s), 1.15 (18, s), 1.00 (9, s). – IR (CCl₄): 1704 (C=O), 1622 cm⁻¹ (C=C).

2,5-Dibrom-2,3,4-tri-tert-butyl-3-cyclopenten-1-on (23): 750 mg (3.02 mmol) **5** wurden in 15 ml CCl_4 gelöst. Man tropfte 1 Moläquivalent Brom in CCl_4 (1.55 M) zu. Nach Abziehen des Lösungsmittels isolierte man 1.25 g öliges Produkt, das im Kühlschrank kristallisierte. Man wusch zweimal durch Übersichten mit Pentan bei -20°C und kristallisierte anschließend aus Pentan bei tiefer Temp. um. Farblose, bei Raumtemp. wenig stabile Kristalle, Schmp. $93-96^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.88$ (1, s), 1.58 (9, s), 1.51 (9, s), 1.38 (9, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Ring-C-Atome: $\delta = 200.40$ (C-1), 159.22, 144.04, 84.34 (C-2), 52.19 (C-5). – IR (KBr): 1750 cm^{-1} (C=O). – MS: $m/e = \text{M}^+$ fehlt, 329/327, 298/296/294, 248, 191, 57 (100%). – Felddesorption: $m/e = 410/408/406$.

4,5-Dibrom-2,3,4-tri-tert-butyl-2-cyclopenten-1-on (24): Die Umlagerung von **23** zu **24** wurde während der $^{13}\text{C-NMR}$ -Messung in benzolischer Lösung (40°C) beobachtet. Eine gezielte Umlagerung konnte durch dreistündiges Erwärmen einer Lösung von **23** in Chloroform auf 40°C und anschließendes Stehenlassen bei Raumtemperatur (15 h) bewirkt werden. Das nicht aufgetrennte Produktgemisch wies im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Dibromid **24** als Hauptprodukt auf. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.68$ (1, s), 1.60 (9, s), 1.47 (9, s), 1.18 (9, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Ring-C-Atome: $\delta = 197.80$ (C-1), 171.21, 149.10, 82.70 (C-2), 61.90 (C-5). – IR (CDCl_3): 1710 cm^{-1} (C=O).

2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (25): Die Darstellung ist bei der Synthese von **37** (siehe oben) beschrieben. Rotorange Kristalle, Schmp. $108-109^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = 1.41$ (9, s), 1.37 (9, s), 1.27 (9, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2:1)]: $\delta = 191.01$ (C-1), 178.26, 173.29, 147.71, 111.90 (C-2), 36.50, 34.42, 31.92 (CH_3), 30.34 (CH_3), 29.55 (CH_3). – IR (KBr): 1701 (C=O), 1561 cm^{-1} (C=C). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 200 (19200) (Endabsorption), 434 nm (275). – MS: $m/e = 328/326$ (M^+), 271/269, 247, 219, 191, 57 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BrO}$ (327.3) Ber. C 62.38 H 8.31 Br 24.41 Gef. C 62.29 H 8.29 Br 24.41

Umsetzung von Bromdienon 25 mit tert-Butylcupraten und tert-Butyllithium: Zu Bromdienon **25** gab man bei tiefen Temperaturen verschiedene Cuprate oder tert-Butyllithium, stoppte die Reaktion mit Methanol und arbeitete wie üblich auf. In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger repräsentativer Versuche zusammengestellt.

3,4,5-Tri-tert-butyl-2-cyclopenten-1-on (9): Farblose Kristalle, Schmp. $55-57^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.05$ (1, s), 2.69 (1, s), 2.09 (1, s), 1.30 (9, s), 0.97 (9, s), 0.88 (9, s). – IR (CHCl_3): 1680 (C=O), 1585 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = 250$ (M^+), 194, 179, 138, 123, 57 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}$ (250.4) Ber. C 81.54 H 12.07 Gef. C 81.11 H 12.34

2-Brom-3,4,5-tri-tert-butyl-2-cyclopenten-1-on (27): Farblose Kristalle, Schmp. $105-107^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.78$ (1, s), 2.40 (1, s), 1.33 (9, s), 0.83 (9, s), 0.80 (9, s). – IR (CDCl_3): 1696 (C=O), 1555 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = \text{M}^+$ fehlt, 274/272, 259/257, 218/216, 203/201, 137, 57 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BrO}$ (329.3) Ber. C 62.00 H 8.88 Gef. C 62.27 H 8.76

Die besten Ausbeuten wurden erzielt (siehe letztes Beispiel in Tab. 1), wenn die Reaktion vor dem Stoppen mit Methanol noch einige Zeit bei Raumtemp. weiterlief.

2,3,4,5-Tetra-tert-butyl-2,4-cyclopentadien-1-on (26): Orangerote Nadeln, Schmp. $112-115^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.38$ (18, s), 1.28 (18, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_{12}): $\delta = 197.17$ (C-1), 175.76, 143.10, 36.81, 34.71, 33.80 (CH_3), 31.50 (CH_3). – IR (KBr): 1679 cm^{-1} (C=O). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 219 (20800), 420 nm (186). – MS: $m/e = 304$ (M^+), 247, 184 (100%), 165, 106, 57.

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ (304.5) Ber. C 82.83 H 11.92 Gef. C 83.00 H 12.02

Tab. 1. Reaktionen von **25** mit *tert*-Butylcupraten und *tert*-Butyllithium

Reagenz	Temp. [°C]	Lösungsmittel	Reaktionsdauer [min]	Produkte (%)
Lithium- <i>tert</i> -butyl(phenylthio)cuprat	-78	Diethylether	70	9 (21), 19 + 27 (zus. ≈ 20)
Lithium-di- <i>tert</i> -butylcuprat	-78	Tetrahydrofuran	240	17 (22), 26 (2.5)
Lithium-di- <i>tert</i> -butylcuprat (aus Phosphanaddukt)	-78	Pentan	120	27 (80)
<i>tert</i> -Butyllithium	-78	Tetrahydrofuran	60	18 (≈ 30), 19 + 27 (zus. ≈ 10), 26 (4)
<i>tert</i> -Butyllithium	-78	Pentan	15	9 (6), 26 (1), 27 (52)
<i>tert</i> -Butyllithium	-50	Pyridin	60	5 (11), 25 (28), 27 (3)
<i>tert</i> -Butyllithium	-60	1,2-Dimethoxyethan	30	9 (4), 12 (4), 18 (≈ 40), 26 (≈ 5), 27 (3)
<i>tert</i> -Butyllithium	-100 bis -80	1,2-Dimethoxyethan/ Hexan (1:2)	90	9 (27), 17 (3), 26 (4), 27 (21)
<i>tert</i> -Butyllithium	-60	1,2-Dimethoxyethan	60	5 (4), 17 (3), 18 (≈ 30),
anschl. +25	+25		60	26 (16), 27 (3)

Derivatisierung von Primäraddukt 28: Versuche, das Alkoholat **28** des Bromcyclopentadienols mit Dimethylsulfat oder Methyljodid zu methylieren, scheiterten an der Aufarbeitung der Reaktionsansätze. Dagegen konnte ein Acetat erhalten werden: Zu 327 mg (1.0 mmol) **25** wurden in 40 ml absol. Dimethoxyethan bei -40°C rasch 1.4 ml (2.0 mmol) *tert*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) getropft. Unmittelbar danach (2 min) wurden 306 mg (3.0 mmol) Acetanhydrid in 3 ml Dimethoxyethan zugesetzt. Man rührte zunächst 15 min bei -40°C und dann weitere 10 min bei Raumtemp. Hydrolyse, Entsäuern mit NaHCO₃ und Extrahieren mit Petrolether lieferte 396 mg Rohprodukt. Der Essigsäureester wurde säulenchromatographisch [80 g SiO₂, Laufmittel Petrolether/Diethylether (60:1)] von **26** und **25** abgetrennt.

(2-Brom-1,3,4,5-tetra-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadien-1-yl)acetat (**29**): Farbloses Öl. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (3, s), 1.52 (9, s), 1.48 (9, s), 1.38 (9, s), 1.15 (9, s). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.00 (C=O), 157.18, 156.44, 153.62, 125.67 (C-2), 97.01 (C-1), 40.05, 36.96, 36.43, 35.96 (CH₃), 34.99, 34.66 (CH₃), 32.04 (CH₃), 29.28 (CH₃), 22.51 (CH₃). - IR (CCl₄): 1742 cm⁻¹ (C=O). - MS: *m/e* = M⁺ fehlt, 330/328, 274/272, 247, 191, 57 (100%), 43, 41.

D. Tetra-*tert*-butyltetraederan (37)

Belichtung von Tetra-tert-butylcyclopentadienon 26

Apparative Details siehe Lit. ⁴⁴).

Belichtung von 26 in einer Ar-Matrix (IR-Versuch): 7.0 mg (23 mmol) **26** wurden aus einem beheizten Ofen (≈ 60°C) mit Ar innerhalb von 4 h auf das Probenfenster eines Displex Closed Cycle-Kühlsystems bei 10 K kondensiert und anschließend belichtet (Verlauf: Tab. 2). In einem zweiten Versuch wurden 11 mg **26**, wie oben beschrieben, aufgedampft und 504 h (21 Tage) mit Hg-ND-Lampen belichtet. Das IR-Spektrum zeigte noch immer eine intensive Keten-Bande (2077/2070 cm⁻¹). Das gesamte Photolysat wurde, während die Probe auf Raumtemp. aufwärmte, in einem mit gasförmigem, kaltem N₂ auf -140°C gekühlten und mit Molekularsieb A 5 gefüllten Röhrchen aufgefangen. Das Röhrchen war 150 mm lang (Ø 6 mm), mit einem Kühlmantel

und einer Widerstandsheizung ausgerüstet und konnte an beiden Enden mit Hochvak.-Ventilen verschlossen werden. Nach Auftauen des Röhrchens wurde die Apparatur zwischen Injektorblock und Säule eines Gaschromatographen geschaltet und das Photolysat bei gleichzeitigem Erwärmen des Röhrchens auf ca. 100 °C mit Helium auf die Säule gespült. Nach insgesamt 40 min Elutionszeit wurde die Säulentemperatur langsam (6 °/min) von 20 auf 150 °C erhöht. Das Gaschromatogramm (MS/GC-Kopplung) zeigte mindestens 23 mehr oder weniger gut getrennte Peaks in dichter Folge. Lediglich beim ersten, dem intensivsten Peak [m/e (%) = 138 (11), 123 (21), 95 (6), 81 (26), 69 (15), 57 (11), 56 (33), 53 (8)] war eine Identifizierung als Di-*tert*-butylacetylen (**1**) möglich.

Tab. 2. Belichtung von **26** in einer Argonmatrix

Belichtungszeit [h]	Lampe/Filter	Charakteristische IR-Banden		Verbindungen
		Lage [cm^{-1}]	Int. a)	
0	—	1691	sst	26
30	HBO 500 W/2 Monochromator 405 nm	keine Veränderung		
23	HBO 500/W2 WG 280	keine Veränderung		
4	Hg-ND-Lampe Vycor	1691 1762/1743 2069	sst st s	26 34 35
18	Hg-ND-Lampe Vycor	1691 1762/1743 2077/2070 2146/2135	m m m s	26 34 35 CO · H ₂ O, CO
58	Hg-ND-Lampe Vycor	1691 1762/1743 2077/2070 2146/2135	s s st st	26 34 35 CO · H ₂ O, CO
127	Hg-ND-Lampe Vycor	2077 2135	st sst	35 CO

a) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach

Raumtemperaturbelichtung von 26 in Nujol (IR-Versuch): Eine kleine Menge **26** wurde in Nujol unter leichtem Erwärmen gelöst und möglichst blasenfrei in eine Flüssigkeits-IR-Zelle (0.2 mm, KBr-Fenster) gefüllt. Zur Kompensation der Nujolbanden wurde eine zweite Zelle mit dem reinen Lösungsmittel eingesetzt. Beide Zellen wurden mit 2 Spirallampen bei Raumtemp. bestrahlt. Die IR-Messung erfolgte zu Beginn in kürzeren Abständen (5 h), danach alle 18 h. Nach 112 h war die Belichtung beendet. Di-*tert*-butyl-acetylen (**1**) ließ sich als Endprodukt durch ein Vergleichsspektrum in Nujol identifizieren.

Raumtemperaturbelichtung von 26 in [D₁₂]Cyclohexan (NMR-Versuche): Eine Lösung von 50 mg (0.16 mmol) **26** in 0.4 ml [D₁₂]Cyclohexan wurde bei 10 °C in einer Spezialapparatur mit thermostatisierbarer Quarzküvette in einem Gränzel-Hg-ND-Photoreaktor 92 h bestrahlt. Nach Überführung der Lösung in ein 5-mm-NMR-Rohr und Abschmelzen wurden die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Hauptprodukt war Di-*tert*-butylacetylen (**1**).

Zur kontinuierlichen Verfolgung der Reaktion wurde eine Lösung von 110 mg (0.36 mmol) **26** in 2 ml [D₁₂]Cyclohexan in einem 5-mm-Quarz-NMR-Rohr mit angeschmolzenem 12-mm-Duran-

glasrohr (flacher Boden) unter Wasserkühlung (10 °C) mit dem Photoreaktor belichtet. Die Messungen erfolgten nach 2.5 h, 18 h und 118 h Belichtungszeit. Nach 18 h konnte man folgende Verbindungen identifizieren (¹H-Signale/¹³C-Ringgerüstsignale): Dienon **26**, Tricyclopentanon **34**, Keten **35**, Cyclobutadien **36**, Tetrahedran **37** und Acetylen **1**. Endprodukt nach 118 h war wiederum **1**.

Tieftemperaturbelichtung von 26 in Lösung (NMR-Versuche): Eine Lösung von 11 mg (0.036 mmol) **26** in 1.2 ml [D₁₄]Methylcyclohexan/[D₈]THF (2 : 3) wurde in einem Quarzrohr insgesamt 55 h bei –110 bis –80 °C mit einem Hg-ND-Photoreaktor belichtet. Die Bestrahlung erfolgte in einem mit einem Vakuummantel versehenen, von kaltem, gasförmigem Stickstoff durchspülten Quarzrohr, das direkt auf ein 200-l-Vorratsgefäß für flüssigen Stickstoff aufgesetzt war. Eine darin befindliche Heizung, die über einen Platin-Sensor gesteuert wurde, erzeugte die für die erforderliche Temperatur notwendige Verdampfungsrate des Stickstoffs. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur. Auf diese Weise konnte der Konzentrationsverlauf bequem studiert werden (Abb. 2).

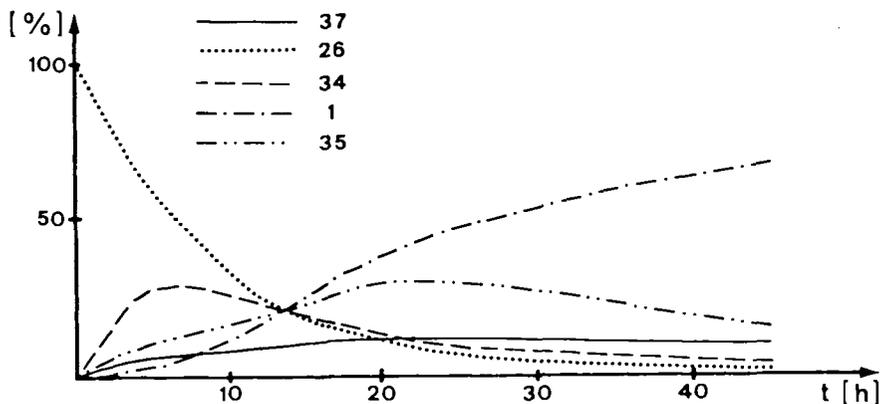


Abb. 2. Verlauf der Photolyse von **26**

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden ebenfalls bei tiefer Temperatur bzw. zur Untersuchung der Thermostabilität der einzelnen Verbindungen bei höheren Temperaturen aufgenommen. Als Reaktionsgefäß diente wiederum ein Quarz-Rohr (5-mm-Rohr), an das ein Meßrohr (12 mm Duran) angeschmolzen war. Die Tieftemperaturbelichtungen (–120 bis –50 °C) erfolgten wie oben angegeben.

Belichtung von 26 in einer organischen Matrix (NMR-Versuche): Als Reaktionsgefäß diente bei ¹³C-Messungen ein 10-mm-Quarzrohr, dessen Innendurchmesser durch ein Massivquarzrohr (6 mm) verengt war, um eine für die Belichtung günstige Schichtdicke zu erreichen. Die Meßzelle bestand aus einem angeschmolzenen 12-mm-Duran-NMR-Rohr. Für die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung [25 mg (0.082 mmol) **26** in 1 ml (C₂D₃)₂O/C₇D₁₄ (1 : 2)] wurde ein 5-mm-Quarzrohr eingesetzt. Die Thermostatisierung der Proben geschah durch flüssigen Stickstoff, der über eine automatische Nachfüleinrichtung in der Bestrahlungsapparatur (Abb. 1) auf konstantem Niveau gehalten wurde. Die NMR-Messungen erfolgten bei –90 °C bzw. bei Raumtemperatur.

Präparative Belichtung von 26

Bei tiefen Temperaturen in Lösung: 3 Ansätze (132, 140 und 130 mg) **26** wurden in jeweils 2.5 ml Pentan/Diethylether (1 : 1) 30 h bei -75°C mit dem Photoreaktor belichtet (Quarzrohr als Reaktionsgefäß). Die Thermostatisierung erfolgte durch verdampften Stickstoff (siehe NMR-Versuch). Man vereinigte die belichteten Lösungen, zog die leichtflüchtigen Bestandteile ab und chromatographierte das verbleibende Rohprodukt (400 mg) bei -15°C [55 g SiO_2 (70×1 cm), Laufmittel Pentan/Diethylether (50 : 1)]. Nacheinander wurden 24 mg (6.5%) **37**, 88 mg (22.5%) **35** und 208 mg (53.5%) einer Mischfraktion aus **26** und **34** isoliert. Durch eine weitere Säulenchromatographie der Mischfraktion bei -25°C [40 g SiO_2 , 65×1 cm, Laufmittel Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 1)] erhielt man 80 mg (20%) **26** und 50 mg (12%) **34**.

In einer Rigsolve-Matrix: Die optimierten Darstellungsbedingungen sind oben bei der Synthese von **37** angegeben.

1,2,4,5-Tetra-tert-butyltricyclo[2.1.0. $0^{2,5}$]pentan-3-on (34): Farblose Kristalle, Schmp. $90-91^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (18, s), 1.27 (18, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ [$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$, -20°C]: $\delta = 188.81$ (C=O), 59.89, 34.31, 32.90 (CH_3), 30.73 (CH_3), 30.08, 29.15. – IR (KBr): 1755 cm^{-1} (C=O). – UV (Pentan): λ_{max} (ϵ) = 280 nm (60). – MS: $m/e = 304$ (M^+), 247 (100%), 191, 57.

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ Ber. 304.2766 Gef. 304.2756 (MS)

tert-Butyl(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)keten (35): Farblose Kristalle, Schmp. $161-162^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (18, s), 1.15 (9, s), 0.94 (9, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ [$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$]: $\delta = 206.15$ (C=O), 129.16, 44.92, 40.77, 39.32, 32.72, 32.03 (CH_3), 31.72 (CH_3), 31.11 (CH_3), 30.60. – IR (KBr): 2077 (Keten), 1818 cm^{-1} (C=C). – MS: $m/e = 304$ (M^+), 247 (100%), 207, 191, 57. – UV (Pentan): λ_{max} (ϵ) = 230 nm (2400).

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ Ber. 304.2766 Gef. 304.2760 (MS)

1,2,3,4-Tetra-tert-butyltricyclo[1.1.0. $0^{2,4}$]butan (37): Farblose Kristalle, Schmp. 135°C (Umwandlung in **36**). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (36, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ [$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$]: $\delta = 32.26$ (CH_3), 28.33, 10.20. – IR (Nujol): 425, 465, 659, 838, 923, 1027, 1170, 1213, 1312, 1348, 1360, 1415 cm^{-1} . – Raman (CH_2Cl_2): 368, 460, 575 (p), 655, 828 (p), 920, 1025, 1209, 1348, 1441, 1459, 1683 (p), 2708 (p), 2774 (p), 2875 (p), 2918 (p), 2936 (p), 2974 cm^{-1} . – MS: $m/e = 276$ (M^+), 123, 81, 57 (100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}$ (276.5) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 87.07 H 13.17

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}$ Ber. 276.2817 Gef. 276.2814 (MS)

Thermolyse von Tetrahedran 37: Die Lösung von 25 mg **37** in einem 5-mm-NMR-Rohr in der gerade ausreichenden Menge [D_{18}]Cyclosilan³¹⁾ (Merck) wurde sorgfältig entgast. Die abgeschmolzene Probe wurde 45 min bei 135°C sowie weitere 15 min bei 140°C thermolysiert. Aus den im Abstand von ca. 5 min aufgenommenen Spektren ergab sich, daß der Gehalt an Tetrahedran rapide abnahm. Das Singulett von **37** bei $\delta = 1.49$ (bezogen auf die Methylengruppe von Cyclosilan) verschwand, und direkt daneben baute sich ein neues Singulett bei $\delta = 1.50$ auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurden die Signale von **37** bei $\delta = 29.30$, 24.50 und 6.60 ersetzt durch solche bei $\delta = 152.72$, 30.12 und 28.77. Die neuen Banden sind jeweils dem Cyclobutadien **36** zuzuordnen.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-1,3-cyclobutadien (36): Orange Kristalle, Schmp. $130-132^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (Cyclosilan³¹⁾, bezogen auf TMS): $\delta = 1.17$ (36, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (Cyclosilan³¹⁾, TMS): $\delta = 155.24$, 32.64, 31.29 (CH_3). – UV (Nujol): λ_{max} (ϵ) = 425 nm (38).

Photochemische Rückisomerisierung von Cyclobutadien 36 zum Tetrahedran 37

Belichtung in einer Ar-Matrix (IR-Versuch): 10 mg **37** wurden i. Vak. in ein Schmelzpunktröhrchen eingeschmolzen und bei 138°C 30 min thermolysiert. Das Röhrchen wurde in die Auf-

dampf-Apparatur einer Closed-Cycle-Anlage gegeben, die Apparatur evakuiert, das Röhrchen zerbrochen und das orangefarbene Cyclobutadien unter gelinder Erwärmung (Fön) mit Ar aufgedampft. Belichtung in der Matrix führte bei Verwendung von langwelliger Strahlung ($\lambda \geq 280$ nm) zur Isomerisierung des Cyclobutadiens, ohne daß die Signale des Di-*tert*-butylacetylens zu beobachten gewesen wären. Statt dessen wuchsen zu Lasten der Cyclobutadien-Banden die Absorptionen des Tetrahedrans (1461, 1351, 1216 cm^{-1}). Bestrahlte man dagegen das Cyclobutadien direkt mit der Hg-Niederdrucklampe ($\lambda \geq 254$ nm), so waren die Tetrahedran-Banden viel schwächer; dafür traten jetzt die Banden von Acetylen **1** auf.

Belichtung in Nujol (UV-Versuch): Eine Lösung von 3.7 mg (1.35×10^{-5} mol) **37** in 0.566 ml Nujol (23.7 mmol/l **37**) wurde in eine Quarz-Küvette mit verschließbarem Rohransatz (1 mm Schichtdicke) unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit gefüllt und abwechselnd thermolysiert und photolysiert (Tab. 3).

Tab. 3. Photolyse und Thermolyse im System **36** \rightleftharpoons **37**

Zeit [min]	Lampe/Filter	Temp. (°C)	UV-Banden [nm (E)]	Verbindung
0	–	20	Endabsorption 250 (1.00)	37
45	–	130	425 (0.09), Endabsorption 279 (1.00)	36
660	HBO 500 W/2, CS 7–54, WG 280	20	Endabsorption 261 (1.00)	37
120	–	130	425 (0.06), Endabsorption 276 (1.00)	36
360	Hg-ND-Lampe, Vycor	20	Endabsorption 263 (1.00)	37

Belichtung in Cyclosilan³¹⁾ (NMR-Versuch): Besonders eindrucksvoll ließ sich der Isomerisierungs-Cyclus durch das NMR-Experiment belegen: Die farblose, für ^{13}C -NMR-Messungen genügend konzentrierte Lösung des Tetrahedrans in Cyclosilan farbte sich bei der Thermolyse orange. Bei Raumtemp. kristallisierte ein Teil des Cyclobutadiens aus. Im ^{13}C -Spektrum waren die Signale des Tetrahedrans zugunsten der Cyclobutadien-Absorptionen verschwunden. Bestrahlung ($\lambda \geq 300$ nm) führte nach 3 d wieder zu einer klaren, farblosen Lösung, das NMR-Spektrum zeigte, daß wieder Tetrahedran entstanden war.

*Belichtung der isolierten Photoprodukte **34** und **35***

*Belichtung von **34**:* 40 mg (0.13 mmol) **34** wurden bei -90°C in 0.6 ml $[\text{D}_{10}]$ Diethylether in einem abgeschmolzenen 5-mm-Quarzrohr 16 h belichtet (Apparatur wie oben). Das Reaktionsgemisch wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Sicher konnten **37**, **35** und **1** als Hauptprodukte nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum war anhand eines Signals bei $\delta = 1.21$ auch die Entstehung von Cyclobutadien **36** festzustellen. Ein ähnliches Bild gab die Bestrahlung von **34** in einer Ar-Matrix.

*Belichtung von Keten **35**:* 30 mg (0.10 mmol) **35** wurden in 0.75 ml $[\text{D}_{10}]$ Diethylether in einem abgeschmolzenen 5-mm-Quarz-NMR-Rohr 27 h auf gleiche Weise bei -60°C belichtet. Nach ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse waren etwa 50% Keten umgesetzt, wobei hauptsächlich Di-*tert*-

butylacetylen (**1**) ($\delta = 1.15$) entstanden war. Kleine Signale bei $\delta = 1.43$ und 1.31 bzw. 1.37 und 1.27 stammten von **26** bzw. **34**. Diese Zuordnung wurde durch das IR-Spektrum ($C=O$ bei 1752 und 1690 cm^{-1} in CCl_4) und durch eine analytische Hochdrucksäulenchromatographie [25 cm , SiO_2 , Laufmittel Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1)] bestätigt. Bei der Bestrahlung von **35** in der Ar-Matrix war lediglich die Bildung von Acetylen **1** nachzuweisen.

- 1) 37. Mitteil.: G. Maier und H. P. Reisenauer, Chem. Ber. **114**, 3959 (1981), vorstehend. Vorläufige Kurzmitteilungen: G. Maier und S. Pfriem, Angew. Chem. **90**, 551 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 519 (1978); G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, Angew. Chem. **90**, 552 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 520 (1978).
- 2) 2a) N. C. Baird und M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3966 (1967); J. Chem. Phys. **50**, 1262 (1969). – 2b) R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4342 (1969). – 2c) I. J. Miller, Tetrahedron **25**, 1349 (1969). – 2d) N. C. Baird, Tetrahedron **26**, 2185 (1970). – 2e) I. J. Miller, Aust. J. Chem. **24**, 2013 (1971). – 2f) J. M. Schulman und T. J. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4739 (1974). – 2g) W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6941 (1975). – 2h) M. J. S. Dewar, Pure Appl. Chem. **44**, 767 (1975). – 2i) H. Kollmar, Vortrag GDCh-Hauptversammlung, München 1977; J. Am. Chem. Soc. **102**, 2617 (1980). – 2k) M. C. Böhm und R. Gleiter, Tetrahedron Lett. **1978**, 1179. – 2l) Zusammenfassung: N. S. Zefirov, A. S. Koz'min und A. V. Abramenkov, Russ. Chem. Rev. **47**, 163 (1978).
- 3) 3a) R. F. Petersen, R. T. K. Baker und R. L. Wolfgang, Tetrahedron Lett. **1969**, 4749. – 3b) P. B. Shevlin und A. P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. **92**, 406, 5291 (1970). – 3c) L. B. Rodewald und H.-K. Lee, J. Am. Chem. Soc. **95**, 623, 3084 (1973).
- 4) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und Ch. Rückardt, Chem. Ber. **111**, 72 (1978).
- 5) H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. **105**, 2290 (1972).
- 6) J. F. Liebman und A. Greenberg, Chem. Rev. **76**, 311 (1976).
- 7) Ähnliche Effekte haben bei der ersten erfolgreichen Valenzisomerisierung von Benzolen zu Dewarbenzolen Pate gestanden: E. E. van Tamelen und S. P. Pappas, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3789 (1962).
- 8) G. Maier und F. Boßlet, Tetrahedron Lett. **1972**, 1025; F. Boßlet, Dissertation, Univ. Marburg 1972.
- 9) J. Ciabattini und E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4766 (1969).
- 10) M. S. Newman und A. Arkell, J. Org. Chem. **24**, 385 (1959).
- 11) L. F. Fieser, Org. Synth. **46**, 45 (1966).
- 12) H. Schulze und W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. **575**, 231 (1952).
- 13) 13a) A. Critchlow, E. Haslam, R. D. Haworth, P. B. Trinker und N. M. Waldron, Tetrahedron **23**, 2829 (1967). – 13b) J. C. Salfeld und E. Baume, Chem. Ber. **93**, 745 (1960).
- 14) R. C. de Selms und W. R. Schleigh, Synthesis **1973**, 614.
- 15) A. Nishinaga, T. Itahara und T. Matsuura, Synthesis **1976**, 604.
- 16) D. O. Cowan und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **27**, 1 (1962).
- 17) M. T. Reetz und W. Stephan, Angew. Chem. **89**, 46 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 44 (1977).
- 18) 18a) M. Gorodetsky und Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6540 (1968). – 18b) E. S. Huyser, J. Am. Chem. Soc. **82**, 391 (1960).
- 19) E. M. Kosower, W. J. Cole, G. S. Wu, D. E. Cardy und G. Meisters, J. Org. Chem. **28**, 630 (1963).
- 20) K. E. Wilson, R. T. Seidner und S. Masamune, J. Chem. Soc. D **1970**, 213.
- 21) H. C. Brown und H. M. Hess, J. Org. Chem. **34**, 2206 (1969).
- 22) Versuche von K.-A. Schneider, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1979.
- 23) G. H. Posner, D. J. Brunelle und L. Sinoway, Synthesis **1974**, 662.
- 24) G. B. Kauffman und L. A. Teter, Inorg. Synth. **7**, 9 (1963); W. H. Mandeville und G. M. Whitesides, J. Org. Chem. **39**, 400 (1974).
- 25) 25a) D. A. Evans und A. M. Golob, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4765 (1975). – 25b) T. Miyashi, A. Hazato und T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1008 (1978). – 25c) D. A. Evans, D. J. Baillargeon und J. V. Nelson, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2242 (1978). – 25d) M. E. Jung und J. P. Hudspeth, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4309 (1978).

- 26) Versuche von *L. H. Franz*, geplante Dissertation, Univ. Gießen.
- 27) *T. Holm*, Acta Chem. Scand., Ser. B **30**, 985 (1976); *R. A. Benkeser* und *M. P. Siklosi*, J. Org. Chem. **41**, 3212 (1976).
- 28) *G. Maier*, *U. Schäfer*, *W. Sauer*, *H. Hartan*, *R. Matusch* und *J. F. M. Oth*, Tetrahedron Lett. **1978**, 1837.
- 29) *G. Maier*, *S. Pfriem*, *K.-D. Malsch*, *H.-O. Kalinowski* und *K. Dehnicke*, Chem. Ber. **114**, 3988 (1981), nachstehend.
- 30) Für diese Aufnahmen sind wir Herrn Prof. Dr. *H. Schwarz*, Berlin, zu Dank verpflichtet.
- 31) Cyclosilan (Merck): 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan.
- 32) *G. Maier*, Angew. Chem. **86**, 491 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974).
- 33) *H. Irngartinger*, *M. Riegler*, *K.-D. Malsch*, *K.-A. Schneider* und *G. Maier*, Angew. Chem. **92**, 214 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 211 (1980).
- 34) *E. Heilbronner*, *T. B. Jones*, *A. Krebs*, *G. Maier*, *K.-D. Malsch*, *J. Rocklington* und *A. Schmelzer*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 564 (1980).
- 35) *S. Masamune*, *N. Nakamura*, *M. Suda* und *H. Ona*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8481 (1973).
- 36) *W. D. Stohrer* und *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1661 (1972).
- 37) *K. Mislow* und *W. D. Hounshell*, Privatmitteilung; siehe auch *W. D. Hounshell* und *K. Mislow*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1205.
- 38) *A. Schweig* und *W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4742 (1979).
- 39) *P. D. Bartlett* und *L. J. Rosen*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 543 (1942).
- 40) *L. F. Hatch*, *H. D. Weiss* und *T. P. Li*, J. Org. Chem. **26**, 61 (1961).
- 41) *G. F. Hennion* und *T. F. Banigan Sr.*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1202 (1946).
- 42) *S. R. Jensen* und *J. Munch-Petersen*, Acta Chem. Scand. **21**, 1963 (1967).
- 43) *A. L. McCloskey*, *G. S. Fonken*, *R. W. Klüber* und *W. S. Johnson*, Org. Synth., Coll. Vol. **IV**, 261 (1963).
- 44) *G. Maier* und *U. Schäfer*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 798.

[129/81]