

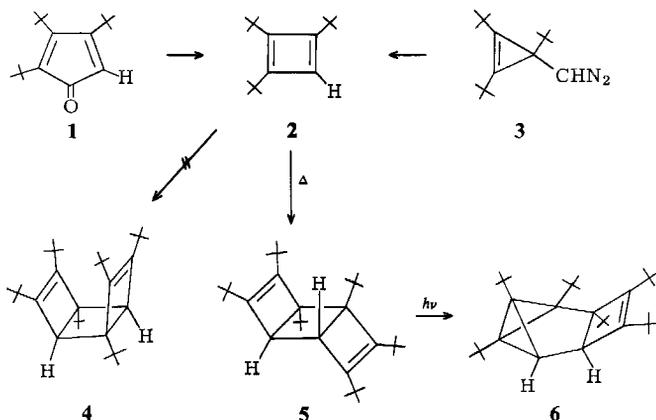
Kleine Ringe, 50¹⁾**Ungewöhnliche Dimerisierung von Tri-*tert*-butylcyclobutadien**Günther Maier*^a, Klaus Euler^a, Hermann Irrgartinger^b
und Matthias Nixdorf^bInstitut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, undOrganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 13. März 1984

Small Rings, 50¹⁾**Unusual Dimerization of Tri-*tert*-butylcyclobutadiene**

The dimerization of tri-*tert*-butylcyclobutadiene (**2**) does not lead to *syn*-dimer **4** but – as shown by a *X*-ray structure determination – via a two-step process to the unexpected *anti*-configured dimer **5**.

Die Chemie der Cyclobutadiene²⁾ ist immer für eine Überraschung gut. Dies gilt selbst für die scheinbar unproblematische Dimerisierung. Sie liefert – sofern von „freien“ Monomeren ausgegangen wird – immer das *syn*-konfigurierte Tricyclooctadien (Ringgerüst analog zu **4**). Dies gilt für den Grundkörper ebenso wie für Tetramethylcyclobutadien und viele andere Derivate²⁾. Die Stereospezifität ist in der Sekundär-Orbital-Wechselwirkung bei der synchronen Cycloaddition vom *Diels-Alder*-Typ³⁾ begründet. Die entsprechenden *anti*-Tricyclen (Ringgerüst analog zu **5**) werden nur dann gefunden, wenn andere Mechanismen wirksam sind. Beispiele sind: Eine Folge von *Wurtz*-Reaktionen bei der Enthaloogenierung von 3,4-Dichlorcyclobuten⁴⁾ oder der Einfluß des Übergangsmetalls bei der Zersetzung des NiCl₂-Komplexes von Tetramethylcyclobutadien⁵⁾. Folgender Befund ist deshalb von besonderer Bedeutung: Tri-*tert*-butylcyclobutadien (**2**), welches von *Masamune* et al.⁶⁾ aus der Diazoverbindung **3** und von uns⁷⁾ aus dem Cyclopentadienon **1**



gleichzeitig und unabhängig voneinander dargestellt worden ist, dimerisiert bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages. In Analogie zu anderen Beispielen, aus den NMR-Daten⁷⁾ und den kinetischen Parametern⁸⁾ der Dimerisierung lag es nahe, dem isolierten Produkt Struktur 4 zuzuordnen. Die Röntgen-Strukturanalyse des Dimeren belegt aber zweifelsfrei, daß dieses die Konstitution 5 besitzt (Abb. 1). Dies ist in doppeltem Sinne erstaunlich: Erstens liegt die nicht erwartete *anti*-Konfiguration vor. Zweitens sind die beiden am zentralen Ring stehenden voluminösen *tert*-Butylgruppen direkt benachbart.

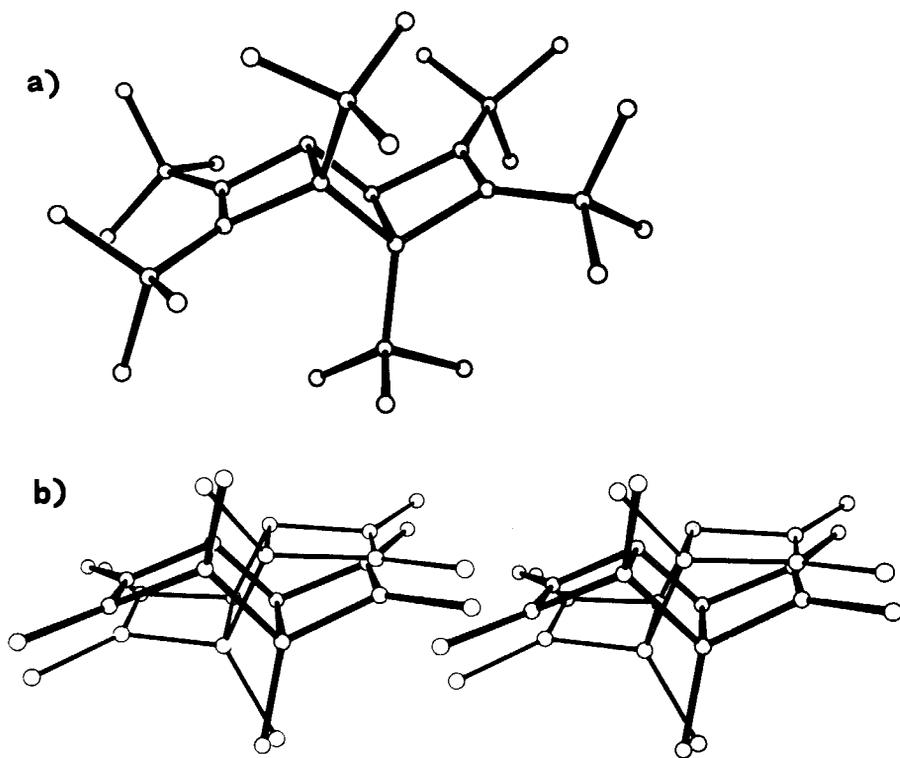
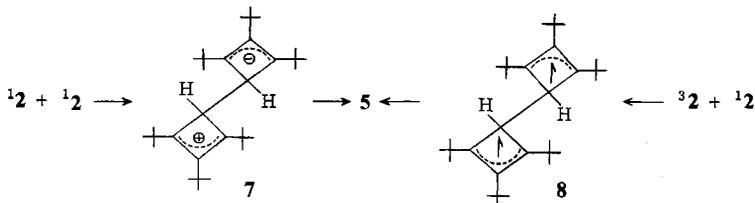


Abb. 1. a) Konfiguration des Dimeren 5; b) Stereoskopische Ansicht der fehlgeordneten Enantiomeren von 5 ohne die Methylgruppen

Das Dimere 5 ist thermisch bis über 200°C stabil. Belichtung in einer organischen Matrix bei -196°C mit 254-nm-Licht führt dagegen überraschend glatt zu einem Isomeren⁹⁾, dem nach den spektroskopischen Eigenschaften Struktur 6 zukommt.

Warum entsteht aus 2 das ungewöhnliche Dimere 5? Offenbar verhindert die große sterische Behinderung durch drei *tert*-Butylreste den gängigen *Diels-Alder*-Weg zum *syn*-Tricyclus. Auch wenn eine Synchronaddition zu einem *anti*-Tricyclooctadien stattfände, sollten die H-Atome in 1,3-Stellung stehen. Es muß demnach eine Zweistufenreaktion angenommen werden. Hierbei mag der erste Schritt in einer nucleophilen Addition von 2 an ein zweites Molekül 2 unter Entstehung des Zwitterions 7 bestehen. Es ist bekannt, daß Tri-*tert*-butylcyclobutadien sowohl als Nucleophil⁸⁾ als auch als Elektrophil¹⁰⁾ fungieren kann.



Eine attraktive Alternative ist folgende: Da **2** auch Diradikal-artiges Verhalten zeigt¹¹⁾ und Triplett-**2** wahrscheinlich energetisch nicht viel höher liegt als Singulett-**2**¹²⁾, kann man sich vorstellen, daß im Falle von **2** der angeregte Triplettzustand in geringem Maße thermisch populiert wird und aus Triplett-**2** durch Reaktion mit einem Molekül im Grundzustand via Diradikal **8** das Dimer **5** entsteht. In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu wissen, daß Tri- und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien¹³⁾, wie übrigens auch¹⁴⁾ der *Masamune*-Ester (Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-methylester)⁶⁾, im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen bei anderen Cyclobutadienen²⁾ breite, aber leider nur schlecht aufgelöste ESR-Signale in dem für Monoradikale zu erwartenden Bereich geben. Die Natur der paramagnetischen Spezies ist noch unbekannt. In Frage kommen u. a. aus Triplett-Excimeren ³(**2**, **2**) durch Elektronenübertragung entstandene Radikalionenpaare (**2**^{•+} + **2**^{•-}). Leider ist es sehr schwer, eine derartige „Disproportionierung“, die als Resultat des durch die Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung verursachten kleinen HOMO-LUMO-Abstands in **2** anzusehen wäre, experimentell zu belegen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

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

Experimenteller Teil

Röntgen-Strukturanalyse von 1,2,3,4,7,8,-Hexa-*tert*-butyltricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien (5**):** Die farblosen Kristalle wurden aus Aceton kristallisiert. Kristallisationsversuche aus Chloroform, Ethanol und durch Sublimation führten zu den gleichen Ergebnissen. Die kristallographischen Daten haben folgende Werte: $a = 10.391(2)$, $b = 31.025(4)$, $c = 9.422(1)\text{Å}$; $\beta = 104.83(1)^\circ$; $P2_1/c$; $Z = 4$; $D_c = 1.0\text{ g/cm}^3$. Auf einem automatischen CAD 4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) wurden 2913 unabhängige Reflexe vermessen (beobachtet: 1446 Reflexe, $I > 2.5\sigma(I)$; $\sin \Theta/\lambda < 0.48\text{ Å}^{-1}$; Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, 2Θ - ω -Abtastung). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die isotrope Verfeinerung blieb bei einem R -Wert von 0.15 stehen, weil die Lage des Moleküls durch 12% des jeweils anderen Enantiomeren fehlgeordnet war (Abb. 1b). Alle Rechnungen wurden mit dem SDP-Programmsystem¹⁵⁾ von Enraf-Nonius auf einem PDP 11/44-Computer durchgeführt¹⁶⁾.

1,2,3,4,7,8-Hexa-*tert*-butyltetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-7-en (6**):** 300 mg (0.68 mmol) Tricyclus **5** wurden in einer Matrix aus 90 ml 2-Methylbutan/Rigisolve (2:1) in Quarzrohren 2 h bei -196°C mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm, *Vycor*-Filter) bestrahlt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden farblosen Kristalle wurden bei $145^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Man erhielt 235 mg (0.53 mmol, 78%) Bicyclobutan-Derivat **6**. Schmp. 270°C (Zers.). – IR (CHCl_3): 1478, 1465, 1390, 1360 cm^{-1} . – Raman (Pulver): 1580 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.20$ (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 1.61 (1H, d, $J = 1.5$ Hz), 1.38 (9H, s), 1.31 (9H, s), 1.28 (9H, s), 1.23 (18H, s), 1.17 (9H, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Gerüstatoome bei $\delta = 154.7, 152.6, 72.9, 67.0, 50.0$ (off res.: d), 47.8, 38.6 (off res.: d), 38.1; die Signale für die *tert*-Butylgruppen waren nicht getrennt zu registrieren. – UV (2-Methylbutan): Endabsorption ab 250 nm. – MS: $m/e = 440$ (M^+), 383 ($\text{M}^+ - \text{tert-Butyl}$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}$ (440.8) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.27 H 12.72

- 1) 49. Mittel.: G. Maier, M. Hoppe und H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **95**, 1009 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 990 (1983).
- 2) Zusammenfassungen: ^{2a)} G. Maier, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974). – ^{2b)} T. Bally und S. Masamune, *Tetrahedron* **36**, 343 (1980).
- 3) J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- 4) M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam und C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **97**, 382 (1964).
- 5) R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H.-G. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 1553 (1960).
- 6) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8481 (1973).
- 7) G. Maier und A. Alzérrec, *Angew. Chem.* **85**, 1056 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1015 (1973).
- 8) G. Maier und W. Sauer, *Angew. Chem.* **87**, 675 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 648 (1975).
- 9) Dissertation W. Sauer, Univ. Marburg 1977.
- 10) G. Maier und F. Köhler, *Angew. Chem.* **91**, 327 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 308 (1979).
- 11) G. Maier und W. Sauer, *Angew. Chem.* **89**, 49 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 51 (1977).
- 12) Vgl.: J. Wirz, A. Krebs, H. Schmalstieg und H. Angliker, *Angew. Chem.* **93**, 192 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 192 (1981).
- 13) H.-O. Kalinowski, L. H. Franz und G. Maier, *Organic Magn. Res.* **17**, 6 (1981).
- 14) Versuche von H. P. Reisenauer, unveröffentlicht.
- 15) Das SDP-Programmsystem wird beschrieben von B. A. Frenz in „Computing in Crystallography“, ed. H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi, S. 64, Delft University Press, Delft, Holland, 1978.
- 16) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50812, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[88/84]

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim 1985 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grönwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the U.S.A.: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee Lists« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.