

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 4 · SEITE 1111–1444

Dieses Heft wurde am 4. April 1986 ausgegeben.



Kleine Ringe, 59¹⁾

Ungewöhnliche Darstellung sowie Kristall- und Molekularstruktur von 3,4,5-Tri-*tert*-butylprisman-1,2,6-tricarbonsäure-trimethylester

*Günther Maier**^a, *Ines Bauer*^a, *Ursula Huber-Patz*^b, *Reiner Jahn*^b,
Dietmar Kallfaß^b, *Hans Rodewald*^b und *Hermann Irngartinger*^b

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 26. August 1985

Belichtung von Dewarbenzol-Derivat **3** führt zu Prisman **4** mit einem unerwarteten Substitutionsmuster. Die Röntgenstrukturanalyse von **4** zeigt eine lange [1.555(3) Å] und eine kurze [1.521(3) Å] Bindung im *tert*-Butyl- bzw. Methoxycarbonyl-substituierten Dreiring. Der Abstand für die die Dreiringe verknüpfenden Bindungen beträgt 1.560(3) Å.

Small Rings, 59¹⁾

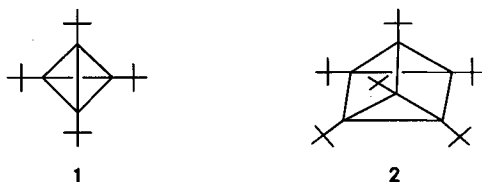
Unusual Preparation as well as Crystal and Molecular Structure of Trimethyl 3,4,5-Tri-*tert*-butylprismane-1,2,6-tricarboxylate

Irradiation of Dewar benzene derivative **3** leads to prismane **4** with an unexpected substitution pattern. The X-ray structure analysis of **4** shows a long [1.555(3) Å] bond in the *tert*-butylated and a short [1.521(3) Å] bond in the methoxycarbonyl-substituted three-membered ring. The bond distance for the connecting bonds is 1.560(3) Å.

Chem. Ber. **119**, 1111–1116 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986
0009–2940/86/0404–1111 \$ 02.50/0

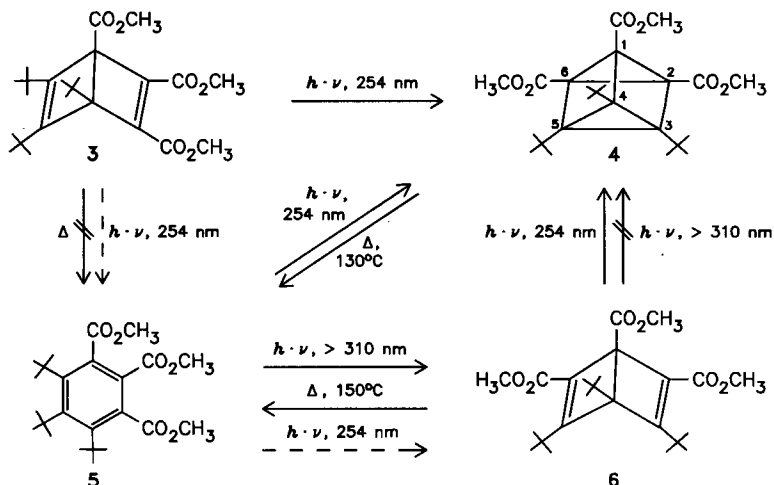
Wenn es stimmt, daß im Paar Tetra-*tert*-butyltetrahedran (1)/Tetra-*tert*-butylcyclobutadien der Energieunterschied zwischen den beiden Valenzisomeren infolge eines Korsett-Effekts²⁾ wesentlich geringer ist als bei den unsubstituierten Grundkörpern, dann lassen sich auch für die per-*tert*-butylierte (C₆H₆)-Reihe interessante Effekte voraussehen.



Vielleicht ist Hexa-*tert*-butylprisman (2) in dieser Serie das stabilste Valenzisomere. Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir nach geeigneten Vorläufern für 2 Ausschau gehalten.

A. Darstellung von Prisman 4

Das Diels-Alder-Addukt von Acetylendicarbonsäureester an Tetra-*tert*-butylcyclobutadien³⁾ wäre ein solcher Kandidat. Leichter zugänglich ist aber das Dewarbenzol-Derivat 3⁴⁾, das bei der entsprechenden Umsetzung aus dem „Masamune-Ester“ (Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-methylester) entsteht. Wir haben die Photochemie von Addukt 3 untersucht⁵⁾ und dabei festgestellt, daß Bestrahlung von Dewarbenzol 3 mit 254-nm-Licht glatt zu Prisman 4 führt^{5a)}. Überraschend dabei ist: Das Photoprodukt zeigt nicht das vom Edukt her zu erwartende Substitutionsmuster. Auf dem Wege 3 → 4 muß eine Folge von Umlagerungen eingetreten sein. Wie diese aussehen, läßt sich daraus ablesen, daß Prisman 4 beim Erhitzen in Benzol 5 übergeht (was für Addukt 3 nicht zutrifft⁴⁾), dieses



bei langwelliger ($\lambda > 310$ nm) Belichtung das zu **3** positionisomere Dewarbenzol-Derivat **6** liefert und letzteres bei erneuter photochemischer Anregung mit 254-nm-Licht wieder Prisman **4** gibt.

Danach ist die kurzwellig induzierte Photoisomerisierung **3** \rightarrow **4** das Resultat einer photochemischen Ringöffnung von **3** zum Aromaten **5**, gefolgt von einem neuen Ringschluß zu dem im Vergleich zu **3** sterisch weniger gespannten Dewarbenzol-Isomeren **5** und **6** (**5** und **6** sind unter diesen Bedingungen nicht direkt registrierbar) mit abschließender [2 + 2]-Cycloaddition zum Prisman **4**. Anzumerken bleibt, daß das Dewarbenzol **6** im Gegensatz zum Startmolekül **3** bei 150°C in den Aromaten **5** übergeht.

B. Kristall- und Molekularstruktur von Prisman **4**

Da noch keine Röntgenstrukturanalysen von Prismen bekannt sind, haben wir die Struktur der Titelverbindung **4** bestimmt. Die Verbindung **4** liegt auf einer kristallographischen dreizähligen Drehachse, die durch die Schwerpunkte der beiden Dreiringe verläuft. Die Estergruppen sind teilweise fehlgeordnet (siehe Experimenteller Teil). Wegen der kleinen Dreiring- [60.0(2)°; Tab. 1] und Vierringwinkel [89.3(2)° bis 90.7(2)°; Tab. 1] sind die Winkel zu den Substituenten entsprechend größer. Die räumlich anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen führen zu einer starken Abstoßung auf der Dreiringseite (Tab. 2). Daher sind die Winkel C5–C2–C2' mit 136.6(2)° und C5–C2–C2'' mit 137.2(2)° aufgeweitet gegenüber dem Winkel C1–C2–C5 von 123.3(2)°. Dagegen ist die räumliche Wech-

Tab. 1. Bindungs- und Torsionswinkel (in Grad mit ihren Standardabweichungen) vom Prisman **4**. Die Fehlordnungslagen werden mit A gekennzeichnet

C3	- O2	- C4	114.8(3)	C2''	- C2	- C2'	60.0(2)	
C2	- O2A	- C4A	116.4(7)	O1	- C3	- O2	126.3(3)	
C3	- C1	- C3	136.2(2)	O1	- C3	- C1	122.2(3)	
C2	- C1	- C1'	90.7(2)	O1A	- C3	- O2A	120.3(4)	
O2	- C1	- C1''	90.5(2)	O1A	- C3	- C1	122.5(4)	
C3	- C1	- C1'	127.1(2)	O2	- C3	- C1	111.4(2)	
C2	- C1	- C1''	125.3(2)	O2A	- C3	- C1	115.8(3)	
C1'	- C1	- C1''	60.0(1)	C2	- C5	- C6	108.2(2)	
C1	- C2	- C5	123.3(2)	C2	- C5	- C7	114.2(3)	
C1	- C2	- C2'	89.3(2)	C2	- C5	- C8	109.5(2)	
C5	- C2	- C2''	89.5(2)	C6	- C5	- C7	105.6(3)	
C5	- C2	- C2'	136.6(2)	C6	- C5	- C8	109.9(3)	
C5	- C2	- C2''	137.2(2)	C7	- C5	- C8	109.3(3)	
O1	- C3	- O2	- C4	C3	- C1	- C2	- C2'	-152.0(3)
O1	- C3	- C1	- C2	C3	- C1	- C2	- C2''	148.0(3)
O1	- C3	- C1	- C1'	C3	- C1	- C1'	- C2''	-113.6(3)
O1	- C3	- C1	- C1''	C3	- C1	- C1''	- C1'	116.5(3)
O1A	- C3	- O2A	- C4A	C3	- C1	- C1'	- C3''	155.9(2)
O1A	- C3	- C1	- C2	C3	- C1	- C1''	- C3''	-153.3(2)
O1A	- C3	- C1	- C1'	C5	- C2	- C1	- C2''	149.7(2)
O1A	- C3	- C1	- C1''	C5	- C2	- C1	- C2''	-150.3(2)
O2	- C3	- C1	- C2	C5	- C2	- C3'	- C2''	-142.1(3)
O2	- C3	- C1	- C1'	C5	- C2	- C3''	- C2''	142.5(3)
O2	- C3	- C1	- C1''	C5	- C2	- C3''	- C3''	128.4(3)
O2A	- C3	- C1	- C2	C5	- C2	- C3''	- C3''	-127.7(3)
O2A	- C3	- C1	- C1'	C6	- C5	- C2	- C3''	78.7(4)
O2A	- C3	- C1	- C1''	C6	- C5	- C3	- C3''	172.7(3)
C1	- C3	- O2	- C4	C7	- C5	- C2	- C3''	-38.6(5)
C1	- C2	- O2A	- C4A	C7	- C5	- C3	- C3''	55.4(4)
C1	- C2	- C5	- C6	C8	- C5	- C2	- C3''	-161.5(3)
C1	- C2	- C5	- C7	C8	- C5	- C3	- C3''	-67.5(4)
C1	- C2	- C5	- C8	C3	- C1	- C2'	- C3''	2.8(4)
C3	- C1	- C2	- C5	C5	- C2	- C2'	- C5'	0.7(5)

selwirkung auf der Seite der Methoxycarbonylgruppen geringer (Tab. 2). Deshalb ist die Größenordnung der entsprechenden Bindungswinkel im Vergleich zu den *tert*-Butylgruppen gerade umgekehrt: C3–C1–C1' 127.1(2)° bzw. C3–C1–C1' 125.3(2)° und C2–C1–C3 136.2(2)°.

Tab. 2. Intramolekulare Abstände
(in Å mit ihren Standardabweichungen) in 4

C2...C6	2.461(4)	C1...C3'	2.669(3)
C2...C7	2.572(5)	C1...C3 ⁿ	2.691(3)
C2...C8	2.482(5)	C3...C3'	3.276(4)
C7...C7'	3.439(7)	C1...C6	3.113(4)
C2...C7'	3.504(6)	C3...C6	3.432(4)
C2...C8'	3.473(5)	C1...C8	3.238(5)
C2...C6 ⁿ	3.520(4)	C3...C8	3.636(5)
C2...C7 ⁿ	3.403(6)	C2...C3	2.824(4)
O2...O2'	2.926(4)	O2...C3'	2.815(4)
		C1...C8	3.251(5)

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} von 4 ($U_{eq} = 1/3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$). Fehlordnungslagen werden mit A gekennzeichnet

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U_{eq} \cdot 10^3$
O1	0.9445(2)	0.1353(2)	0.2719(2)	33(1)
O1A	0.9013(5)	0.0938(5)	0.1791(5)	27(3)
O2	0.8732(2)	0.2116(2)	0.1389(2)	29(1)
O2A	0.9235(5)	0.2576(5)	0.2209(5)	24(3)
C1	0.7706(2)	0.1771(2)	0.2737(2)	16(1)
C2	0.7040(2)	0.1084(2)	0.3418(2)	16(1)
C3	0.8720(2)	0.1705(2)	0.2271(2)	21(1)
C4	0.9728(3)	0.2241(5)	0.0956(4)	42(2)
C4A	1.0106(7)	0.2577(9)	0.1557(8)	37(5)
C5	0.7356(2)	0.0027(2)	0.3751(2)	25(1)
C6	0.7626(3)	-0.0571(2)	0.2823(3)	46(2)
C7	0.6521(4)	-0.0574(3)	0.4276(4)	92(3)
C8	0.8256(3)	0.0099(3)	0.4441(3)	68(2)

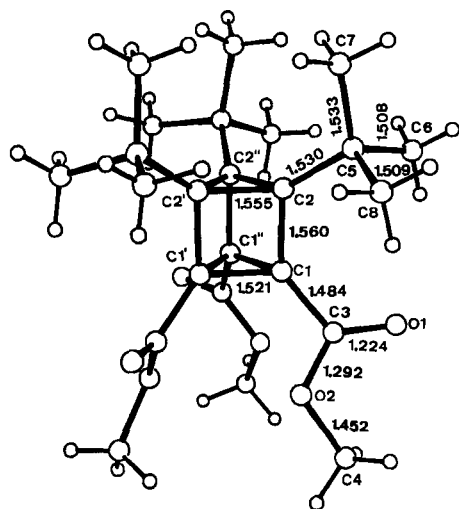


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung⁷⁾ von 4 mit Atombezeichnungen und Bindungslängen (in Å, Standardabweichungen 0.003 bis 0.006 Å)

Entlang der Dreiring- und Vierringbindungen sind die Substituenten ekliptisch angeordnet (Torsionswinkel, Tab. 1). Die Bindungslängen im Dreiring [1.555(3) Å, Abb. 1] mit den *tert*-Butylgruppen sind deutlich länger als im gegenüberliegenden Dreiring mit den Estergruppen als Substituenten [1.521(3) Å] und auch länger als im Hexamethylprisman [1.540(9) Å; aus einer Elektronenbeugungsuntersuchung⁶⁾]. Die Dehnung der Bindung ist durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen bedingt [C7 ... C7' 3.439(7) Å; weitere Abstände in Tab. 2; van der Waals-Abstand zwischen Methylgruppen 4.0 Å⁸⁾]. Die abstoßenden Effekte zwischen den Estergruppen sind geringer [O2 ... O2' 2.926(4) Å; Tab. 2; van der Waals-Abstand 2.8 Å⁸⁾]. Die Dreiringbindungen auf der Esterseite sind kürzer als im Hexamethylprisman⁶⁾, offensichtlich wegen der unterschiedlichen elektronischen und sterischen Verhältnisse der Ester- und der Methylsubstituenten. Eine Verkürzung der Dreiringbindungen durch eine π -Akzeptorwirkung der Carbonylgruppen – ähnlich wie in Cyclopropanderivaten⁹⁾ – ist wegen des ungünstigen Torsionswinkels X1 ... C1–C3–O1 von 136.0(3)° kaum zu erwarten (X1 ist die Mitte der distalen Bindung). Dies gilt auch für die

Fehlordnungslage: X1 ... C1–C3–O1A –135.4(4)°. [Aus den Torsionswinkeln der beiden fehlgeordneten Lagen ist zu entnehmen, daß es sich um enantiomere Fehlordnung handelt. Die Estergruppen sind im Kristall aus der molekularen Spiegelebene (X1,C1,C2; X1 ... C1–C3–O1 180°) um etwa 44° nach rechts bzw. links chiral herausgedreht.]

Die Vierringbindung C1–C2 von 1.560(3) Å ist gegenüber der entsprechenden Bindung im Hexamethylprisman⁶ von 1.551(5) Å nicht signifikant verlängert.

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

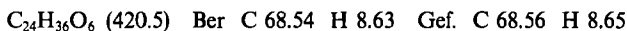
Experimenteller Teil

3,4,5-Tri-tert-butyltetracyclo[2.2.0.0^{2.6}.0^{3.5}]hexan-1,2,6-tricarbonsäure-trimethylester (4): 350 mg Dewar-Ester **3** in 8 ml Benzol wurden bei Raumtemp. in einem Quarzrohr 4 h in einem Hg-Niederdruck-Photoreaktor (Firma Gräntzel, Karlsruhe, 400 W) bestrahlt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Produkts aus Ether verblieben 161 mg (45%) farblose Kristalle, Schmp. 179.5°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.47 (s, 9H, OCH₃), 1.17 (s, 27H, *t*Bu). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165.5 (C=O), 58.4 (Gerüst-C), 50.9 (OCH₃), 48.7 (Gerüst-C), 30.5 (quart., *t*Bu), 28.5 (CH₃, *t*Bu). – MS: *m/z* = 389 (M⁺ – OCH₃), 361 (M⁺ – CO₂CH₃), 332 (389 – *t*Bu).



Unter analogen Bedingungen (Bestrahlung im NMR-Rohr) könnte man ¹H-NMR-spektroskopisch auch ausgehend von Benzol-Derivat **5** oder dem isomeren Dewar-Ester **6** den Ringschluß zum Prisman **4** als alleinige Photoreaktion feststellen.

4,5,6-Tri-tert-butylbenzol-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester (5): Beim Erwärmen von 100 mg Prisman-Derivat **4** in C₂D₂Cl₄ auf 130°C im NMR-Rohr waren nach 48 h die ¹H-NMR-Signale des Edukts verschwunden und diejenigen von Benzoltriesther **5** als einzige Absorptionen neu zu beobachten. Chromatographie des Thermolyseprodukts [SiO₂, Pentan/Ether (2:1)] lieferte 72 mg (72%) farblose Kristalle, Schmp. 102°C (aus Pentan). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.81 (s, 6H, OCH₃), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 1.46 (s, 18H, *t*Bu), 1.36 (s, 9H, *t*Bu). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 170.0 (C=O), 167.4 (C=O), 161.8 (aromat.), 151.5 (aromat.), 129.6 (aromat.), 123.9 (aromat.), 52.3 (OCH₃, erscheinen gemeinsam), 47.8 (quart., *t*Bu), 42.1 (quart., *t*Bu), 35.8 (CH₃, *t*Bu), 33.8 (CH₃, *t*Bu). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 253 (7000), 302 nm (2700).



Die ausschließliche Bildung von Benzol-Derivat **5** ließ sich auch beobachten, wenn Dewar-Ester **6** in Cyclosilan [Merck; 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan] 1 h auf 150°C erwärmt wurde. Dagegen blieb der „Masamune-Ester“ **3** auch bei 170°C in Diphenylether unverändert. Oberhalb von 180°C setzte unspezifische Zersetzung ein.

3,4,5-Tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-1,2,6-tricarbonsäure-trimethylester (6): Bei Bestrahlung von 20 mg Benzoltricarbonsäureester **5** mit Licht der Wellenlänge > 310 nm [Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO 200), Wärmeschutzfilter KG 1 (Fa. Schott)] in 0.5 ml Benzol bei Raumtemp. war nach 1.5 h lt. NMR-Analyse nur Dewar-Ester **6** entstanden. [Nach längerer Belichtung mit Duranfilter (λ > 290 nm) war auch die Bildung von Prisman **4** zu erkennen.] Verdampfen des Benzols und Umkristallisation aus Pentan ergab 17 mg farblose Kristalle, Schmp. 124°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.73 (s, 6H, OCH₃), 3.67 (s,

3H, OCH₃), 1.36 (s, 18H, tBu), 1.22 (s, leicht verbreitert, 9H, tBu). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 174.9 (C=O), 171.2 (C=O), 163.7 (olef.), 135.9 (olef.), 79.8 (Brückenkopf), 57.6 (Brückenkopf), 52.0 (OCH₃), 51.3 (OCH₃), 35.0 (quart., tBu), 34.5 (quart., tBu), 29.9 (CH₃, tBu), 29.6/29.4 (CH₃, tBu; aufgespalten infolge behinderter Rotation). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 212 (14000), 240 nm (Schulter, 5500).

C₂₄H₃₆O₆ (420.5) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.32 H 8.55

Strukturanalyse¹⁰⁾

Verbindung **4** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *P*2₁3 mit *Z* = 4 Molekülen in der Elementarzelle und der Gitterkonstanten von 13.275(3) Å; *D*_{ber.} = 1.194 g/cm³.

Eine erste Messung der Intensitäten wurde bei Raumtemp. durchgeführt. Aufgrund von Fehlordnungseffekten oder starken thermischen Schwingungen konnte die Struktur, deren Lösung nach Direkten Methoden mit dem Programm MULTAN¹¹⁾ erfolgte, nicht unter einen *R*-Wert von 0.13 verfeinert werden. Außerdem traten während der Messung Zersetzungserscheinungen auf. Wir haben daher eine Tieftemperaturmessung bei -174°C durchgeführt. Da sich aus Testmessungen ergab, daß sich der Kristall auch in diesem Fall im Röntgenstrahl zersetzte, mußten wir die Messung möglichst schnell abschließen. Wir haben deshalb aus der Raumtemperaturstruktur die zu erwartenden starken Reflexe berechnet ($|S_c(hkl)| > 3$) und nur diese vermessen. Bis zu einem oberen Bereich von $\sin \Theta/\lambda \leq 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ wurden die Intensitäten von 1232 Reflexen erfaßt, von denen 1035 beobachtet waren ($I > 3\sigma(I)$). Die Datenerfassung wurde mit einem Kristall der Größe [0.4 × 0.4 × 0.4] mm³ auf einem Diffraktometer vorgenommen (CAD4 Enraf-Nonius, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Θ-2Θ-Abtastung). Aus einer Differenz-Fourier-Analyse ergab sich eine Fehlordnung an der Estergruppe. Die beiden Fehlordnungslagen sind im Verhältnis 7:3 besetzt. Die beiden Ebenen der fehlgeordneten Estergruppe bilden einen Winkel von 80°. Die angegebenen geometrischen Daten beziehen sich auf die stärker belegte Orientierung. Bei der Verfeinerung der 118 Variablen nach *F*² im Vollmatrixverfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome (einschließlich der Fehlordnungslagen) wurden alle Wasserstoffatomlagen berechnet und nicht mitverfeinert, was einen *R*-Wert von 0.063 ergab. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **4** sind Tab. 3 zu entnehmen.

¹⁾ 58. Mitteil.: G. Maier und B. Wolf, *Synthesis* **1985**, 871.

²⁾ G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **114**, 3965 (1981).

³⁾ G. Maier und K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* **92**, 1056 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1022 (1980).

⁴⁾ S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8481 (1973). — Dissertation M. Suda, Edmonton (Canada) 1975. — Siehe auch: T. Bally und S. Masamune, *Tetrahedron* **36**, 343 (1980).

⁵⁾ Im Einvernehmen mit Prof. Masamune, dem wir für sein Entgegenkommen danken. — ^{5a)} Die hier beschriebene Prismansynthese wurde unabhängig von H. Wingert und M. Regitz publiziert [*Chem. Ber.* **119**, 244 (1986)].

⁶⁾ R. R. Karl, Y. C. Wang und S. H. Bauer, *J. Mol. Structure* **25**, 17 (1975).

⁷⁾ C. K. Johnson, ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-5138, Oak Ridge (Tennessee) 1976.

⁸⁾ L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

⁹⁾ F. H. Allen, *Acta Cryst.* **B36**, 81 (1980).

¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51553, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹¹⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN 11/82, University of York, York (England) 1982.