

## Synthese und Eigenschaften neuer Silyl-substituierter Cyclobutadiene und Tetrahedrane

Günther Maier<sup>\*a</sup>, Reinhard Wolf<sup>a</sup>, Hans-Otto Kalinowski<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen

Institut für Anorganische Chemie der Universität – GH<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, 45117 Essen

Eingegangen am 26. Juli 1993

**Key Words:** Diazo compounds / Valence isomerization / „Corset effect“, limits of

### Small Rings, 79<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Properties of Novel Silyl-Substituted Cyclobutadienes and Tetrahedranes

The cyclobutadienes **2b, d** as well as the corresponding tetrahedranes **3b, d** have been prepared according to the "Masamune route" by starting from the diazo compounds **1b, d**. Low-temperature <sup>13</sup>C-NMR measurements of the cyclobutadienes **2a, b, d** lead to the first exact values of the barrier heights in the interconversion of the two rectangular forms

of the cyclobutadienes. Fluorodesilylation of **3d** probably proceeds via tri-*tert*-butyltetrahedrane (**3h**) and cyclobutadiene **2h** and finally yields diketone **18**. Reaction of tetrahedrane **3d** with LiAlH<sub>4</sub> in boiling THF leads to tetrahedrane **3e**, which is much less stable than all previously known tetrahedrane derivatives.

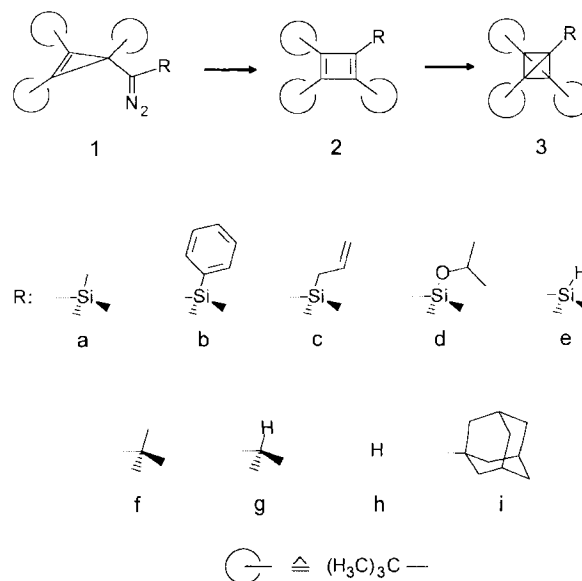
Mit der von der Diazo-Verbindung **1a** ausgehenden und über das Cyclobutadien **2a** verlaufenden Synthese von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahdran (**3a**) war es erstmals gelungen, unter Nutzung der „Masamune-Route“ zu einem Tetrahedran-Derivat zu gelangen<sup>[1,2]</sup>. Der Wunsch nach weiteren Silyl-substituierten Tetrahedranen wurde geweckt, als sich **3a** entgegen den Erwartungen als nicht funktionalisierbar herausstellte. Das Ziel war deshalb, modifizierte Silyl-Substituenten einzuführen, die sich durch eine wesentlich höhere Desilylierungs-Tendenz auszeichnen.

Der Weg über die Diazo-Verbindungen **1** hat sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, sind auf diese Weise zwei neue Tetrahedran-Derivate **3b, d** erhalten worden. Tetrahedran **3d** ist von den genannten die am besten zugängliche Verbindung. Dazu gesellt sich auch noch die vergleichsweise hohe Reaktionsbereitschaft von **3d** gegenüber nucleophilen Reagenzien. Bei der Fluorodesilylierung wird als Hauptprodukt Diketon **18** gefunden, was einen Reaktionsverlauf über Tri-*tert*-butyltetrahedran (**3h**) und Cyclobutadien **2h** nahelegt. Die Umsetzung mit LiAlH<sub>4</sub> führt zur Bildung von Tetrahedran **3e**, das eine außerordentlich instabile Verbindung darstellt. Dies ist wahrscheinlich in erster Linie auf die verringerte Wirksamkeit des Korsett-Effekts zurückzuführen.

Die Vorstufen der Tetrahedrane, die Cyclobutadiene **2**, sind allesamt unsymmetrisch substituiert, so daß die Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchung Aufschluß über die Barrierenhöhe der Automerisierungsreaktion geben kann. Es ist gelungen, erstmals genaue thermodynamische Größen für diesen Prozeß zu bestimmen.

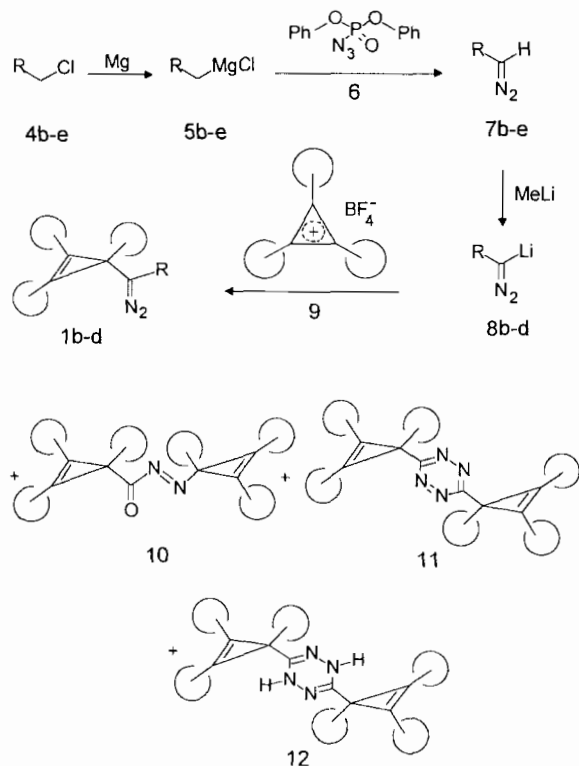
### A) Synthese der Diazo-Verbindungen **1b–d**

Im Vergleich zur ursprünglichen Synthese<sup>[3]</sup> von Tri-*tert*-butyltetrahedran (**3f**) ist der Zugang zum Tetrahedran **3a** über die Reaktionsfolge **1a** → **2a** → **3a** weitaus bequemer. Nach diesem Schema lassen sich innerhalb kurzer Zeit mehrere hundert Milligramm **3a** synthetisieren.



Die Darstellung der Diazo-Verbindungen **1b–d** folgt dieser Strategie. Die Vorläufer der Diazo-Verbindungen **1b–d** sind die Chlormethyl-Verbindungen **4b–d**, die mit Magnesium zu den Grignard-Reagenzien **5b–d** umgesetzt und an-

schließlich, in Anlehnung an eine Vorschrift von Shioiri<sup>[4]</sup>, einer Diazogruppenübertragung mit Diphenylazidophosphat (DPPA) (**6**) zu den Diazo-Verbindungen **7b–d** unterworfen werden.



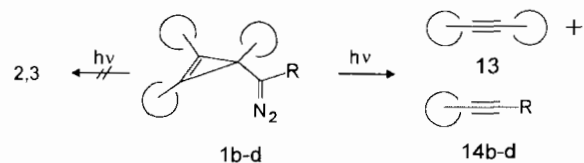
Auf diesem Wege ist es auch gelungen, die Diazo-Verbindung **7e** darzustellen. Dieses Molekül ist aber so zersetzlich, daß es nicht isoliert und den weiteren Reaktionsstufen bis zu **1e** unterworfen werden kann. Die Reaktion der Diazo-Verbindungen **7b–d** mit Methyllithium bei tiefen Temperaturen führt zur Bildung der metallierten Derivate **8b–d**. Deren nachfolgende Umsetzung mit dem Cyclopropenylium-Salz **9**, gefolgt von wäßriger Aufarbeitung und Tieftemperatur-Säulenchromatographie, gestattet es, die Diazo-Verbindungen **1b–d** mit Ausbeuten um 25% zu isolieren. In der Regel entstehen die bereits beschriebenen Nebenprodukte<sup>[5]</sup> **10–12** in nahezu konstanten Mengen. Die säulenchromatographische Reinigung der Diazo-Verbindungen gelingt nur bei **1c** glatt. Die anderen Diazo-Verbindungen **1b, d** weisen nahezu gleiche Retentionsfaktoren wie das Tetrazin **11** auf und sind deshalb nur sehr schwierig rein zu erhalten.

## B) Photochemische und katalytische Stickstoff-Abspaltung in den Diazo-Verbindungen **1b–d**

### Photochemische $\text{N}_2$ -Abspaltung

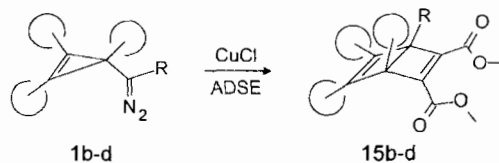
In Analogie zu den früheren Ergebnissen der Photolyse von **1a**<sup>[1,2]</sup> gibt es auch bei den Belichtungen von **1b–d** keine Hinweise auf die Bildung der entsprechenden Cyclobutadiene **2b–d** oder Tetrahedrane **3b–d**. Unabhängig von der verwendeten Wellenlänge, der Temperatur und der Belichtungszeit kann stets nur die Fragmentierung in die Acetylene **13** und **14b–d** festgestellt werden. Der Grund dafür,

daß die Silyl-substituierten Verbindungen **1a–d** im Gegensatz zu den Alkyl-substituierten Derivaten **1f, h, i** bei Belichtung ausschließlich in die Acetylene **13** und **14a–d** fragmentieren, ist unklar. Vielleicht begünstigt der  $\alpha$ -Silyl-Substituent das „inter system crossing“ vom primär entstehenden Singlett- zum Triplett-Carben stärker als ein  $\alpha$ -Alkyl-Substituent.



### Katalytische $\text{N}_2$ -Abspaltung

Die CuCl-induzierte  $\text{N}_2$ -Abspaltung in **1b–d** führt bei Temperaturen von 0 bis  $-15^\circ\text{C}$  und Reaktionszeiten zwischen 10 und 72 h stets zur vollständigen Umsetzung der Diazo-Verbindungen. Dabei wird in allen Fällen – außer bei **1c** – eine Farbintensivierung der vormals gelben Lösung bis zum tiefen Dunkelrot festgestellt. Die Farbe der Reaktionslösung, sowie die nach Zugabe von Acetylendicarbonsäure-dimethylester isolierten Abfangprodukte **15b–d** belegen eindeutig die Anwesenheit der Cyclobutadiene **2b–d** im Rohprodukt der  $\text{N}_2$ -Eliminierung von **1b–d**.



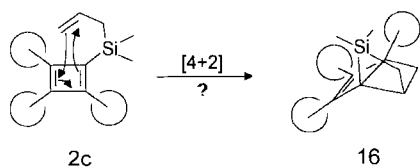
ADSE: Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Anzumerken ist: Die nur schwach rotorange Reaktionslösung der Umsetzung von **1c** mit CuCl verfärbt sich beim Aufwärmen auf Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten über grünliche Farbtöne bis ins Gelbe. Dies deutet auf eine thermisch induzierte Umsetzung des in der Lösung vorhandenen Cyclobutadiens **2c** (z. B. intramolekulare Diels-Alder-Cycloaddition zu **16**, s. u.) hin.

### C) Isolierung der Cyclobutadiene **2b, d**

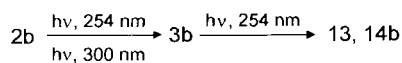
Die Reaktion des Rohprodukts der CuCl-katalysierten  $\text{N}_2$ -Abspaltung von **1a** mit dem Chelatkomplexbildner Bis(diphenylphosphanyl)ethan (DPPE) erlaubte es, nach dem Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Hochvakuumsublimation das freie Cyclobutadien **2a** in Form rotbrauner Kristalle zu isolieren<sup>[1]</sup>. Der Grund für die Fehlschläge bei den entsprechenden Versuchen zur CuCl-katalysierten  $\text{N}_2$ -Abspaltung in Abwesenheit von DPPE kann darin liegen, daß **2a** im Rohprodukt als CuCl-Komplex vorliegt und das CuCl bei höheren Temperaturen das Cyclobutadien durch Oxidation zerstört. So ist häufig die Bildung eines Cu-Spiegels an der Wand des Reaktionsgefäßes zu sehen. CuCl wird durch DPPE chelatisiert und durch Bildung eines  $[\text{CuCl}(\text{DPPE})]_3$ -Niederschlags dem Reaktionsgeschehen entzogen<sup>[6]</sup>. Dadurch wird das Cyclobutadien freigesetzt. Bei den Versuchen zur Isolierung der Analoga **2b–d** sind die Ergebnisse unterschiedlich. Die Cyclobutadiene **2b**,

**d** können nur im Gemisch mit Verunreinigungen als dunkelbraune Öle erhalten werden. Eine Isolierung des Cyclobutadiens **2c** gelingt auf diese Weise nicht. Beim Erwärmen einer Lösung von **2c** tritt vermutlich eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion unter Bildung des Tricyclus **16** ein, aber auch intermolekulare Additionen sind nicht auszuschließen. Jedenfalls gibt es keine spektroskopischen Belege für das zwischenzeitliche Auftreten von Cyclobutadien **2c**. Die Reinigung von **2b**, **d** kann durch vorsichtige Kugelrohrdestillation erfolgen. Dabei bleiben die schwerflüchtigen Cyclobutadiene im geheizten Teil der Apparatur zurück, während die leichter flüchtigen Verunreinigungen in der kühleren Zone kondensiert werden. Nach diesem zusätzlichen Reinigungsschritt werden **2b** und **2d** in Form dunkelroter Kristalle erhalten.



#### D) Photoisomerisierung der Cyclobutadiene **2b**, **d** zu den Tetrahedranen **3b**, **d**

Der Verlauf der Belichtungen ist bei den Cyclobutadienen **2b**, **d** sehr unterschiedlich. Die Belichtung von **2b** mit Wellenlängen  $\lambda > 300$  nm führt in außergewöhnlich langsamer Reaktion zur Bildung des valenzisomeren Tetrahedrans **3b**. Nach 700 h Belichtungszeit mit einer Xe-Hochdrucklampe (780 W), Chromatographie des Rohprodukts und Sublimation können ca. 20% Tetrahedran **3b** in Form farbloser Nadeln erhalten werden. Bei Einstrahlung mit kurzwelligem Licht ( $\lambda = 254$  nm) wird zwar intermediär ebenfalls **3b** gebildet, die Bildungsgeschwindigkeit für **3b** ist aber offenbar langsamer als die photochemische Fragmentierung in die Acetylene **13** und **14b**, so daß nach Verbrauch des gesamten Cyclobutadiens **2b** überhaupt kein Tetrahedran **3b** gefunden werden kann.



Bestrahlt man dagegen eine Lösung von **2d** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300$  nm, so findet keine Photoreaktion statt, während mit der kürzerwelligen Strahlung ( $\lambda = 254$  nm) bereits nach ca. 10 h quantitativer Umsatz erreicht ist. Das gebildete Tetrahedran **3d** kann nach chromatographischer Reinigung und Sublimation als wachsartige Masse gewonnen werden. Die Ausbeute bei diesem Schritt beträgt bis zu 40%. Damit ist **3d** das bis heute wohlfeilste aller Tetrahedrane.

#### E) Molekülstruktur des Tetrahedrans **3b**

Die spektroskopischen Daten der vorgenannten Tetrahedrane lassen keinen Zweifel an deren postulierten Strukturen. Zusätzlich wurde vom Tetrahedran **3b** eine Kristall-

strukturanalyse angefertigt<sup>[7]</sup>. Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt.

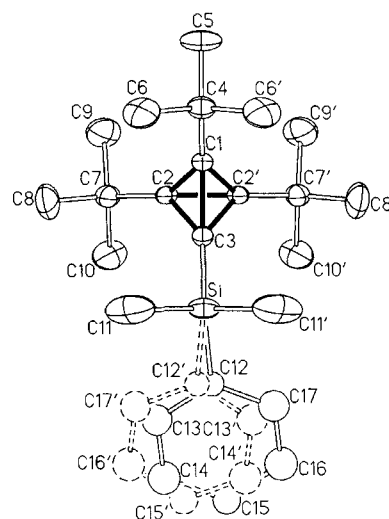


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** (Ellipsoide für die nicht fehlgeordneten Atome mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2' 1.470(6), C1–C3 1.522(7), C2–C2' 1.469(7), C2–C3 bzw. C2'–C3 1.506(5), C1–C4 1.483(8), C2–C7 bzw. C2'–C7' 1.485(5), C3–Si 1.805(5); C1–C2–C3 61.5(3), C1–C3–C2 58.1(3), C2–C3–C2' 58.4(3), C2–C2'–C1 60.0(2), C2–C2'–C3 60.8(2), C2–C1–C4 146.6(2), C3–C1–C4 140.2(4), C3–C2–C7 140.9(3), C1–C2–C7 146.5(3), C2'–C2–C7 145.2(2), C1–C3–Si 143.0(4), C2–C3–Si 147.2(2)

Das Tetrahedran **3b** besitzt bei 200 K in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle  $C_2$ -Symmetrie, wobei die Phenyl-Gruppe eine Orientierungsfehlordnung um die kristallographische Spiegelebene aufweist. Beim Abkühlen eines Einkristalls tritt bei ca. 175 K eine reversible (disorder-order) Phasenumwandlung auf, verbunden mit einer Änderung der Kristallsymmetrie zur triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  [ $a = 9.287(12)$ ,  $b = 13.670(13)$ ,  $c = 9.286(6)$  Å,  $\alpha = 91.26(6)$ ,  $\beta = 95.82(8)$ ,  $\gamma = 90.76(9)^\circ$ ,  $V = 1172.4$  Å<sup>3</sup>] mit  $Z = 2$  Molekülen in der Elementarzelle und geordneten Phenyl-Gruppen. Die Kristallqualität und das Streuvermögen waren trotz langsamen Abkühlens (1°C/h) durch den Phasenübergang derart vermindert, daß sich die Struktur lediglich isotrop auf  $R = 0.161$  verfeinern ließ. Deshalb werden hier nur die Daten der Messung bei 200 K aufgeführt.

Das Molekül weist die erwarteten Verzerrungen gegenüber dem idealen tetraedrischen Grundkörper auf. So sind die Abstände C1–C2, C1–C2' und C2–C2' mit 1.470 Å gleich und gegenüber denen in Tetra-*tert*-butyltetrahedran (**3f**) (1.485 Å)<sup>[8]</sup> deutlich verkürzt, die Abstände C3–C2, C3–C2' und C3–C1 mit 1.514 Å (Mittelwert) sind deutlich durch die SiMe<sub>2</sub>Ph-Substitution verlängert. Entsprechend finden sich die Ringinnenwinkel an C3 um 2° kleiner als in dem Dreieck C1–C2–C2'. Die *tert*-Butyl-Gruppen sind um 4–6° in Richtung der Silyl-Gruppe aus einer idealen Geometrie verschoben, was auf den geringeren Raumbedarf der Silyl-Gruppe in dem überfrachteten Molekül zurückzuführen ist.

### F) $^{13}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von **3a**, **d** und Raman-Spektren von **3a**, **b**, **d**

#### NMR-Spektren

Die außergewöhnlichen Bindungseigenschaften in Tetraeder-Derivaten dokumentieren sich in den NMR-spektroskopisch zugänglichen  $^1J_{^{13}\text{C},^{13}\text{C}}$ -Kopplungskonstanten. Nach der Frei-Bernstein-Beziehung [Gl. (1)]<sup>[9]</sup> ist der s-Charakter der Hybridorbitale einer C–C-Bindung der NMR-Kopplungskonstanten proportional. Aus dem Hybridisierungsgrad können mit der Orthogonalitätsbeziehung [Gl. (2)] die Innerorbitalwinkel  $\Theta$  am betroffenen Zentrum ermittelt werden<sup>[10]</sup>. Vergleicht man den Innerorbitalwinkel mit dem des zugrundeliegenden geometrischen Körpers, hier also dem Tetraeder, so erhält man die Auslenkung der Hybridorbitale von der Kernverbindungsachse – den bent-bond-Charakter (bbc) [Gl. (3)]. Die Gegenüberstellung der für **3a**, **d** ermittelten Werte mit den bereits früher<sup>[11]</sup> erhaltenen von **3f** beweist die nahe Verwandtschaft aller drei Tetraeder-Derivate. Es werden jedoch auch gewisse, vom Silyl-Substituenten hervorgerufene Unterschiede in der Geometrie des Grundgerüsts gefunden, die mit der Kristallstrukturanalyse von **3b** und den theoretischen Berechnungen hervorragend übereinstimmen<sup>[1]</sup>.

$$^1J = 658 \cdot s_1 \cdot s_2 - 7.9 \quad (1)$$

angepaßte Frei-Bernstein-Gleichung, gültig für  $C_r$ ,  $C_r$  (s. Abb. 2)

$$\lambda_{\text{CC}}^2 \cdot \cos\Theta_0 = 1 \quad \text{mit} \quad s = \frac{1}{1 + \lambda_{\text{CC}}^2} \quad (2)$$

$$\text{bbc} = (\Theta_0 - 60)/2 \quad (3)$$

$$s = 8.04 \cdot 10^{-3} \cdot ^1J_{\text{CC}} - 2.76 \cdot 10^{-2} \quad (4)$$

abgeleitet aus Muller-Pritchard-Gleichung, gültig für  $C_r$ ,  $C_q$  (s. Abb. 2)

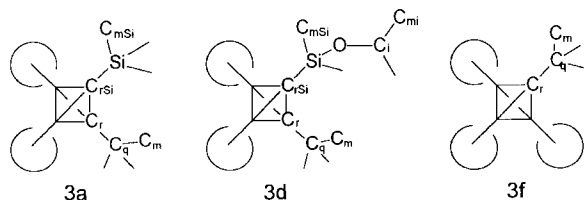


Abb. 2. Indizierung der C-Atome in **3a**, **d**, **f**

Die Bestimmung der s-Charaktere und aller weiteren daraus abgeleiteten Größen erfolgte bei **3a**, **d** auf zwei unterschiedlichen Wegen. Die Auswertung der Kopplungskonstanten  $^1J_{C_r, C_{rSi}}$  geschah nach Gl. (1), während die Bestimmung der Parameter für die  $C_r$ – $C_r$ -Bindung nach einer modifizierten Muller-Pritchard-Gleichung [Gl. (4)] im Verbund mit Gl. (1) und (2) durchgeführt wurde. Der Grund für die Auswertung nach verschiedenen Methoden liegt in der meßtechnisch nur schwer zugänglichen Kopplungskonstanten  $^1J_{C_r, C_r}$ . Die drei die „Basis“ des Tetraeders bildenden C-Atome sind magnetisch äquivalent und zeigen somit keine Kopplungen. Die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz wäre erst bei einem dreifachen  $^{13}\text{C}$ -Isotopomer [ $^{13}\text{C}_3$ ]**3** gegeben. Dieses Isotopomer ist nur zu ca.  $10^{-4}\%$  (1 ppm) in der Substanz enthalten. Um die Kopplung zu registrieren,

müßte entweder die Meßzeit um den Faktor 100 verlängert oder  $^{13}\text{C}$ -angereicherte Substanz synthetisiert werden (s. Abb. 3). Bei den durchgeführten  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR- bzw. 2D-INADEQUATE-Messungen betrug die Acquisitionszeit zwischen 24 und 35 h, so daß die erste Methode nicht praktikabel erscheint. Die enormen Kosten einer Isotopenmarkierung lassen es gleichfalls nicht sinnvoll erscheinen, solcherart veränderte Tetraedrane **3a**, **d** zu synthetisieren. Durch die Kombination zweier Auswertungsmethoden hat man hier trotzdem die Möglichkeit, zumindest näherungsweise die der spektralen Beobachtung entgangene Kopplung  $^1J_{C_r, C_r}$  zu ermitteln. In den Tab. 1–3 sind die für **3a**, **d** ermittelten Daten denen von **3f** gegenübergestellt.

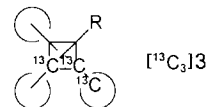


Abb. 3. Zur Messung von  $^1J_{C_r, C_r}$  geeignetes Isotopomer [ $^{13}\text{C}_3$ ]**3**

Tab. 1. Kopplungskonstanten  $^1J_{^{13}\text{C},^{13}\text{C}}$  und  $^1J_{^{13}\text{C},^{29}\text{Si}}$  [Hz] von **3a**, **d**, **f**

Bindung	<b>3f</b>	<b>3a</b>	<b>3d</b>
$C_r$ – $C_r$	9.2	(ca. 14.9)	(ca. 14.4)
$C_{rSi}$ – $C_r$	–	6.5	7.0
$C_r$ – $C_q$	64.0	63.2	63.3
$C_q$ – $C_m$	35.8	35.5	35.7
$C_{rSi}$ – $Si$	–	97.2	115.3
$Si$ – $C_{mSi}$	–	54.3	ca. 60
$C_i$ – $C_{mi}$	–	–	39.8

Tab. 2. s-Charaktere und Hybridisierungen in **3a**, **d**, **f**

Bindung	<b>3f</b>	<b>3a</b>	<b>3d</b>
$C_{rSi}$ – $C_r$	–	0.148/ $sp^{5.8}$	0.150/ $sp^{5.6}$
$C_r$ – $C_q$	0.487/ $sp^{1.05}$	0.480/ $sp^{1.08}$	0.481/ $sp^{1.08}$
$C_{rSi}$ – $Si$	–	(0.556/ $sp^{0.80}$ )	(0.550/ $sp^{0.82}$ )

Tab. 3. Innerorbitalwinkel  $\Theta_0$  [°] und Auslenkung  $\text{bbc}$  [°] der Bindungorbitale

Bindung	$\Theta_0$ ( <b>3f</b> )	$\text{bbc}$ ( <b>3f</b> )	$\Theta_0$ ( <b>3a</b> )	$\text{bbc}$ ( <b>3a</b> )	$\Theta_0$ ( <b>3d</b> )	$\text{bbc}$ ( <b>3d</b> )
$C_r$ – $C_r$	101.9	21.0	103.2	21.6	103.0	21.5
$C_{rSi}$ – $C_r$	–	–	100.0	20.0	100.2	20.1

Die Hybridisierungsgrade und Innerorbitalwinkel sind bei allen drei Verbindungen sehr ähnlich. Aus den für die Silyl-substituierten Tetraedrane **3a**, **d** ermittelten Werten läßt sich abschätzen, daß das Grundgerüst eher die Form einer verzerrten ( $C_{3v}$ ) Pyramide besitzt. In dieser sind die Bindungen  $C_r$ – $C_r$  kürzer als  $C_r$ – $C_{rSi}$ . Diese Annahme wird durch die Kristallstrukturanalyse von **3b** als auch durch die aus theoretischen Berechnungen stammende Vorhersage, daß in Silyl-substituierten Dreiringverbindungen die dem Silyl-Substituenten gegenüberliegende Bindung verkürzt wird, bestätigt.

## Raman-Spektren

Die Schwingung der Gerüst-C-Atome im Tetraederan **3f** ist IR-inaktiv und kann nur im Raman-Experiment registriert werden. Eine breite Bande bei  $\tilde{\nu} = 1683 \text{ cm}^{-1}$  wurde der Gerüstpulsationsschwingung zugeordnet<sup>[12]</sup>. Die ungewöhnlich breite Form der Bande rührt vermutlich von einer Abweichung von der  $T_d$ -Symmetrie<sup>[8]</sup> her. Zweifel an der Richtigkeit dieser Zuordnung wurden durch die Aufnahme von Raman-Spektren der Tetraederane **3a**, **b**, **d** vollends ausgeräumt. Nahezu lage- und formkonstant findet sich bei allen untersuchten Tetraederanen eine polarisierte Schwingung bei  $\tilde{\nu} \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 4).

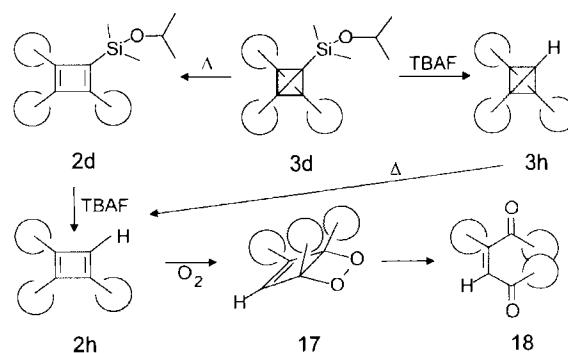
Tab. 4. Gerüstschwingungen  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] in **3a**, **b**, **d**, **f**

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3d</b>	<b>3f</b>
$\tilde{\nu}$	1675	1685	1680	1683

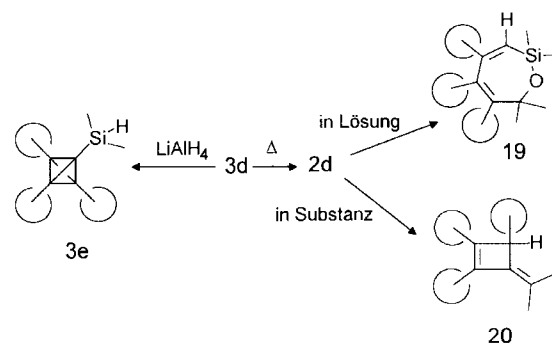
G) Reaktionen von Tetraederanen **3d**

Die Einführung der Isopropoxy-Gruppe in den Silyl-Substituenten sollte in zweierlei Hinsicht Vorteile für die geplante Funktionalisierung bieten. Einerseits ist das Isopropylat eine bessere Abgangsgruppe in nucleophilen Substitutionsreaktionen, andererseits ist die sterische Abschirmung des Silicium-Atoms etwas verringert, so daß verglichen mit **3a** mit einer höheren Reaktionsfähigkeit zu rechnen ist. Die Umsetzungen mit Desilylierungs-Reagenzien verliefen wie schon bei **3a** unter „normalen“ Bedingungen enttäuschend. Bei der Reaktion mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) in polaren Solventien brachte die Steigerung der Reaktionstemperatur den Durchbruch. Nach 24stdg. Erhitzen in Dimethylsulfoxid/Tetrahydrofuran (2:1) konnte kein Tetraederan **3d** mehr nachgewiesen werden. Es hatte sich laut NMR-Analyse nur ein Produkt gebildet. Dabei handelte es sich um das Diketone **18**. Die Bildung dieses Produktes kann im Prinzip auf zwei alternativen Wegen erfolgen. Entweder findet zuerst die thermische Isomerisierung von **3d** zu **2d** statt, **2d** wird desilyliert, und **2h** reagiert mit gelöstem  $\text{O}_2$  zum Dioxetan **17**, das schließlich ins Diketone **18** übergeht. Der alternative Weg besteht in der Desilylierung von **3d** zum Tetraederan **3h**, das seinerseits über das Cyclobutadien **2h** zum Diketone **18** abreagiert<sup>[13]</sup>. Die Route über das Cyclobutadien **2d** ist aufgrund einer Blindprobe sicher auszuschließen. Beim Erhitzen von **3d** unter den genannten Bedingungen in Abwesenheit von TBAF findet man nach 24 h ausschließlich unumgesetztes Edukt, d.h. die thermische Isomerisierung findet bei diesen Temperaturen nicht statt. Es ist also von der intermediären Bildung des Tetraederans **3h** auszugehen, das dann sofort zum Cyclobutadien **2h** valenzisomerisiert.

Bei der Umsetzung von Alkoxysilanen mit Reduktionsmitteln wie  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{NaBH}_4$  wird stets das H-substituierte Silan gebildet<sup>[14]</sup>. Nach 24stdg. Erhitzen von **3d** in



Tetrahydrofuran mit einem Überschuß  $\text{LiAlH}_4$  findet man neben unumgesetztem Edukt nur eine einzige weitere Substanz. Die geringere Polarität sowie die spontane Reduktion von Molybdato-phosphorsäure (Bildung von Molybdänblau) waren deutliche Anzeichen für das Vorliegen von Tetraederan **3e**. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnten wenige Milligramm einer farblosen Festsubstanz isoliert werden, deren NMR-Spektren die Struktur des Tetraederans **3e** bewiesen. Verglichen mit **3a**, **b**, **d**, **f** und **i**<sup>[15]</sup> stellte sich das Tetraederan **3e** als äußerst instabil heraus. Bei Raumtemperatur und unter der Einwirkung von Luft hatte sich **3e** bereits nach wenigen Stunden vollständig zersetzt. Unbegrenzt haltbar ist eine Lösung von **3e** erst bei Temperaturen unter  $-20^\circ\text{C}$  und in trockenen, entgasten Lösungsmitteln. Die Synthese des Tetraederan-Derivates **3e** führt klar die Grenzen des Korsetteffekts vor Augen. Bereits durch das Ersetzen eines peripheren Substituenten durch ein H-Atom, also z.B. beim Übergang von **3d** zu **3e** oder von **3f** zu **3g**<sup>[15]</sup> wird die Stabilität des Systems drastisch verringert. Die höchstsubstituierten Derivate **3a**, **b**, **d**, **f**, **i** sind teilweise bis zu Temperaturen von  $160^\circ\text{C}$  thermisch belastbar, während **3e** und **3g** erst bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur haltbar sind.

Thermolyse des Tetraederans **3d**

Die thermische Umwandlung des Tetraederans **3d** wurde zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Valenzisomerisierung  $3d \rightarrow 2d$  mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht<sup>[16]</sup>. Im Gegensatz zu den Tetraederan-Derivaten **3a**, **b**, **f** entsteht aber beim Erhitzen von **3d** in Lösung oder in Substanz nicht das Cyclobutadien **2d**, sondern je nach den Bedingungen das Oxasilepin **19** oder

das Methylencyclobuten **20**. Heizt man **3d** in Substanz auf 160°C auf, so ist nach ca. 60 h die Umsetzung quantitativ. Einziges nachweisbares Produkt ist dann das Methylencyclobuten **20**. Die thermische Zersetzung von **3d** in Lösung führt dagegen nach 8 h bei 150°C zur quantitativen Bildung des Oxasilepins **19**. Die Isomerisierung zum Oxasilepin **19** verläuft wahrscheinlich über das Cyclobutadien **2d**. Auch bei der Thermolyse von **2d** in Lösung kann als einziges Produkt das Oxasilepin **19** gefunden werden. Allerdings verläuft die Reaktion des Cyclobutadiens wesentlich schneller und ist bereits nach 30 min bei 140°C abgeschlossen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionsabfolge ist demnach die Valenzisomerisierung von **3d** zu **2d**.

Aus DSC-Messungen wurden die thermochemischen Größen der Gesamtreaktion **3d** → **19** bestimmt. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  beträgt 190 kJ/mol. Bei der Valenzisomerisierung **3f** → **2f** ist die Aktivierungsenergie  $E_A = 110 \pm 10$  kJ/mol<sup>[17]</sup>. Aus diesen beiden Werten läßt sich ableiten, daß Silyl-substituierte Tetrahedrane im Einklang mit den theoretischen Erwartungen<sup>[18]</sup> stabiler als die rein Alkyl-substituierten Derivate sind. Die elektronische Stabilisierung des C<sub>4</sub>-Tetraeders durch das Si-Atom überkompensiert dabei den abgeschwächten Korsetteffekt deutlich. Eine ähnliche Tendenz zeigt der Vergleich der Stabilitäten von **3e** und **3g**. **3g** zersetzt sich bei Raumtemperatur oder unter dem Einfluß von Luft nahezu spontan, während derselbe Prozeß bei **3e** mehrere Stunden benötigt.

#### H) Kinetik der Automerisierung hochsubstituierter Cyclobutadiene

Eine der wenigen unbeantworteten Fragen der Cyclobutadien-Problematik ist die nach der Höhe der Barriere zwischen den beiden im valenztautomeren Gleichgewicht befindlichen rechteckigen Formen. Obwohl in den letzten 20 Jahren große Mühen darauf verwendet wurden, die Aktivierungsenergie dieses Prozesses experimentell zu bestimmen, konnten nie eindeutige Ergebnisse erhalten werden<sup>[19]</sup>. Einer der Meilensteine in dieser Periode ist die kinetische Studie von Carpenter an 1,2-dideuteriertem Cyclobutadien. Er konnte immerhin den Wert für  $\Delta H^\ddagger$  in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen auf einen Bereich zwischen 1.6 und 10 kcal/mol eingrenzen<sup>[20]</sup>. Die mit quantenmechanischen Methoden ermittelten Werte liegen zwischen 6.2 und 14 kcal/mol<sup>[21]</sup>. Der untere Grenzwert von  $\Delta H^\ddagger = 6.2$  kcal/mol wurde kürzlich von Janoschek<sup>[22]</sup> mit dem CAS(4,4)CEPA-Rechenverfahren ermittelt und stellt gewissermaßen das „state-of-the-art“-Ergebnis dar. Anlaß zu heftigen Diskussionen gab der von Carpenter ermittelte stark negative  $\Delta S^\ddagger$ -Wert von  $-17$  bis  $-32$  cal/mol · K. Ein Schweratom-Tunneleffekt der CH-Einheiten soll nach Carpenter der Grund für diesen negativen  $\Delta S^\ddagger$ -Wert sein<sup>[20]</sup>. Nach neuesten theoretischen Berechnungen<sup>[23]</sup> soll die Tunnelrate größer als  $10^8$  s<sup>-1</sup> sein, was bedeutete, daß der Prozeß der Automerisierung beim unsubstituierten Cyclobutadien bis 0°C vom Tunneln bestimmt würde. Alle Versuche, diesen Schweratom-Tunneleffekt experimentell zweifelsfrei nachzuweisen, sind bis heute gescheitert<sup>[24]</sup>.

Die Cyclobutadiene **2a**, **b**, **d** eignen sich aufgrund ihrer unsymmetrischen Substitution zur NMR-spektroskopischen Verfolgung der Automerisierung (s. Abb. 4).

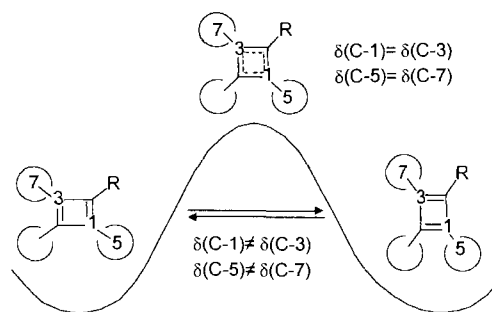


Abb. 4. Temperaturabhängige Phänomene im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Cyclobutadiene **2**

Dabei ist der Anteil eines eventuellen Schweratom-Tunneleffekts bei diesen hochsubstituierten Verbindungen aufgrund der großen Massen der bei der Reaktion bewegten Substituenten zu vernachlässigen. Die Aufnahme von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren im Temperaturbereich von 213–105 K führte im Falle von **2b** und **2d** zur Detektion des erwarteten Koaleszenzphänomens. Im Bereich des schnellen Austauschs ist für die olefinischen C-Atome C-1 und C-3 nur ein gemitteltetes Signal zu sehen. Dieses Signal verbreitert sich mit abnehmender Temperatur und spaltet schließlich in zwei neue Signale auf. Bei **2d** beträgt die Koaleszenztemperatur  $150 \pm 5$  K. Die Verschiebungsdifferenz  $\Delta\nu$  der beiden neuen Signale ist 2100 Hz, was zu einem Wert für  $\Delta G^\ddagger$  von  $6.0 \pm 0.2$  kcal/mol führt. Auch für das Paar C-5/C-7 läßt sich bei **2d** die Koaleszenz vollständig verfolgen. Mit einer Frequenzdifferenz von  $\Delta\nu = 134$  Hz und  $T_c = 128 \pm 3$  K erhält man  $\Delta G^\ddagger = 5.8 \pm 0.2$  kcal/mol. Die Überprüfung dieser Werte an einem 600-MHz-NMR-Gerät<sup>[25]</sup> ergab die in Tab. 5 aufgeführten Werte. Die Linienformanalyse im Bereich des mittleren Austauschs lieferte die in Tab. 6 angegebenen Parameter.

Tab. 5. Aus 600-MHz-NMR-Messungen ermittelte Parameter der Automerisierung von **2d**

Atome	$T_c$ [K]	$\Delta\nu$ [Hz]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]
C-1/C-3	$145 \pm 5$	3154	$5.7 \pm 0.2$
C-5/C-7	$130 \pm 3$	196	$5.8 \pm 0.2$

Tab. 6. Aus der Linienformanalyse erhaltene kinetische Daten der Automerisierungsreaktion von Cyclobutadien **2d**

$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal/molK]	$E_A$ [kcal/mol]
$5.9 \pm 0.3$	$5.3 \pm 0.3$	$-4.8 \pm 0.1$	$6.6 \pm 0.3$

Bei **2b** konnte die Koaleszenz nur für C-1/C-3 erfaßt werden. Dabei wurden eine Aufspaltung von  $\Delta\nu = 2580$  Hz (Meßfrequenz 150.9 MHz) und eine Koaleszenztemperatur von  $115 \pm 5$  K ermittelt. Daraus resultiert eine freie Akti-

vierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  von  $4.5 \pm 0.2$  kcal/mol. Für **2a** kann aus den vorliegenden Daten ein Maximalwert für  $\Delta G^\ddagger$  abgeschätzt werden. Es gelang nicht, die Koaleszenz über den gesamten Bereich zu verfolgen. Man findet  $\Delta G^\ddagger \approx 3$  kcal/mol. Elektronische und sterische Einflüsse sind sicherlich die Hauptgründe für diese unerwartet niedrigen  $\Delta G^\ddagger$ -Werte. Bei den Silyl-substituierten Verbindungen **2a**, **b**, **d** steigt die freie Aktivierungsenthalpie mit zunehmender Elektronegativität der peripheren Substituenten. Vermutlich wird der  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Effekt des Silicium-Atoms durch elektronegative Substituenten noch verstärkt, was zu einer effektiven Stabilisierung der entsprechenden Cyclobutadiene **2b**, **d** führt. Die Absenkung des Cyclobutadien-Grundzustands gegenüber dem quadratischen Übergangszustand führt zu einem Anstieg von  $\Delta G^\ddagger$ . Ein entgegen gerichteter Effekt wird durch die hohe sterische Belastung aller untersuchten Cyclobutadiene erwartet. Dabei kommt es entweder zu einer Verringerung der Bindungsalternanz, die eine Absenkung von  $\Delta G^\ddagger$  zur Folge hat, oder zu einer vergleichsweise stärkeren Anhebung des Grundzustands gegenüber dem Übergangszustand mit gleichem Resultat<sup>[26]</sup>. Gestützt werden diese Vermutungen durch die Untersuchungen an **2g–i**, bei denen ebenfalls  $\Delta G^\ddagger$ -Werte im Bereich von 3 kcal/mol abgeschätzt wurden<sup>[15,19]</sup>.

Mit dieser erstmaligen Bestimmung der Barrierenhöhe bei der Automerisierung eines Cyclobutadien-Derivats ist eine weitere Terra incognita auf der Cyclobutadien-Landkarte erforscht worden, und es bleiben nur noch sehr wenige weiße Flecken. Nicht beantwortet werden kann z.B. die Frage nach dem Schweratom-Tunneleffekt beim unsubstituierten Cyclobutadien. Jedenfalls sind die hier ermittelten kinetischen Parameter in guter Übereinstimmung mit der neuesten, für den Grundkörper berechneten Barriere.

## Experimenteller Teil

**Kristallstrukturanalyse von 3b**<sup>[7]</sup>:  $C_{24}H_{38}Si$ ; Kristalldimensionen:  $0.11 \cdot 0.09 \cdot 0.08$  mm; Diffraktometer: Siemens R3/mV; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung; Graphit-Monochromator;  $T = 200$  K; Bestimmung der Zelldimensionen aus 40 zentrierten Reflexen:  $a = 9.319(3)$ ,  $b = 13.793(8)$ ,  $c = 9.327(4)$  Å,  $\beta = 95.15(3)^\circ$ ,  $V = 1194.0(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $(2\theta)_{\max} = 45^\circ$ ; 1602 unabhängige Intensitäten, davon 1025 beobachtet [ $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ]; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/m$ ,  $\mu = 0.10$  mm<sup>-1</sup>;  $\phi_{\text{ber.}} = 0.988$  gcm<sup>-3</sup>. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS) und die Strukturverfeinerung nach  $F$  in der vollen Matrix (SHELXTL-Plus) mit 113 Parametern mit anisotropen Versetzungsfaktoren für alle Atome außer den fehlgeordneten Kohlenstoff-Atomen des Phenyl-Rings (C12–C17), der als starre Gruppe behandelt wurde, und den Wasserstoff-Atomen, die als „reitende Gruppen“ mit jeweils gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren verfeinert wurden.  $R = 0.061$ ;  $R_w = 0.057$ ,  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.0002 \cdot F_o^2]$ ; maximale Restelektrodenichte:  $0.27$  eÅ<sup>-3</sup>.

**Synthese der Diazo-Verbindungen 7b–d**: Die Darstellung der Diazo-Verbindungen erfolgte gemäß der Vorschrift von Shioiri et al.<sup>[4]</sup> aus 60 mmol der entsprechenden Silane durch Übertragung von Diazo-Gruppen. Die neuen Derivate **7c** und **7d** sind durch nachstehende Daten charakterisiert.

(*Allyldimethylsilyl*) diazomethan (**7c**): Ausb. 5.24 g (69%, bezogen auf **6**). – Gelbes Öl. – Sdp. ca. 20°C/1 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

$\delta = 5.75\text{--}5.65$  (m, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.9–4.8 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 1 H, CHN<sub>2</sub>), 1.55 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 0.08 [s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 133.7$  (d, 1 C, C=CH), 113.9 (t, 1 C, C=CH<sub>2</sub>), 23.9 (t, 1 C, SiCH<sub>2</sub>), 18.8 (d, 1 C, CHN<sub>2</sub>), –3.3 (q, 2 C, SiCH<sub>3</sub>). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2060$  cm<sup>-1</sup> (C=N<sub>2</sub>), 1670, 1630 (C=C), 1260, 850 (Si–C). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 290$  nm, 400. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 140 [M<sup>+</sup>], 112 [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 99 (100) [M<sup>+</sup> – CHN<sub>2</sub>]. – C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Si: ber. 125.0535, gef. 125.0482 (MS). – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Si: ber. 112.0708; gef. 112.0705 (MS).

*Diazo(isopropoxydimethylsilyl)methan (7d)*: Ausb. 5.47 g (64%). – Gelbes Öl, spaltet schnell N<sub>2</sub> ab. – Sdp. ca. 30°C/0.1 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.05$  [sept, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 6 H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.75 (s, 1 H, CHN<sub>2</sub>), 1.15 [d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 6 H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.20 [s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 65.4$  [d, 1 C, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 25.6 [q, 2 C, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 20.8 (d, 1 C, CHN<sub>2</sub>), –1.4 [q, 2 C, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2075$  cm<sup>-1</sup> (C=N<sub>2</sub>), 1265 (Si–C), 1030 (Si–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = kein M<sup>+</sup>-Peak, 130 [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 115 [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>]. – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Si: ber. 130.0814; gef. 130.0823 (MS).

**Synthese der Diazo-Verbindung 1b–d**: 50.0 mmol Diazo-Verbindung **7b–d** wurden in 500 ml absol. THF gelöst und auf –78°C abgekühlt. Dann wurden 55.0 mmol (ca. 37.0 ml) 1.5 M Methyllithium-Lösung so zugetropft, daß die Innentemperatur unter –65°C blieb. Die Lösung des metallierten Derivats **8a–d** wurde 1 h bei –78°C gerührt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb 10–20 min 50.0 mmol (14.7 g) Cyclopropenyl-Lithium-Salz **9** in fester Form zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2–3 h bei –78°C belassen und anschließend auf ca. –20°C aufgewärmt. Das Rohprodukt wurde in ein Gemisch aus 300 ml Diethylether und 600 ml einer ges. NaCl-Lösung gegossen. Nach Abtrennung der etherischen Phase wurde diese durch Waschen mit einer geeignet konzentrierten NaCl-Lösung vom größten Teil des THF befreit. Die organische Phase wurde anschließend mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und bis zum Erstarren des Rückstands im Wasserstrahlpumpenvakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde in der doppelten Menge Pentan aufgenommen und säulenchromatographisch bei tiefen Temperaturen (–20°C bis –35°C) aufgetrennt [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% H<sub>2</sub>O)]; **1b**, **1c**: Pentan; **1d**: Pentan/2% Diethylether].

*Diazo(dimethylphenylsilyl)(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)methan (1b)*: 4.59 g (24%) gelbe Kristalle. – Schmp. 40°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.55\text{--}7.25$  (m, 5 H, arom. H), 1.05 (s, 18 H, *t*Bu), 0.95 (s, 9 H, *t*Bu), 0.45 [s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 138.7$  (s, C-*i*), 134.1 (d, C-*o*), 129.1 (d, C-*p*), 128.1 (s, C=C), 127.7 (d, C-*m*), 42.4 (s, C=N<sub>2</sub>), 40.1 (s, Ring-C-1), 36.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.9 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.4 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], –0.9 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2020$  cm<sup>-1</sup> (C=N<sub>2</sub>), 1825 (C=C). – MS (70 eV):  $m/z$  = 354 [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 207 [Kation von **9**], 201 [14b<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>]. – C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si: ber. 382.2804; gef. 382.2782 (MS). – C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si (382.7): ber. C 75.33, H 10.01, N 7.32; gef. C 75.57, H 9.88, N 7.18.

(*Allyldimethylsilyl*) diazo(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)methan (**1c**): 4.33 g (25%) gelbes Öl. – Sdp. ca. 80°C/2 · 10<sup>-3</sup> Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.8\text{--}5.65$  (m, 1 H, CH=CH<sub>2</sub>), 4.95–4.80 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 2 H, SiCH<sub>2</sub>), 1.20 (s, 18 H, *t*Bu), 0.90 (s, 9 H, *t*Bu), 0.20 [s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 134.3$  (d, CH=CH<sub>2</sub>), 128.0 (s, C=C), 113.8 (t, CH=CH<sub>2</sub>), 42.5 (s, C=N<sub>2</sub>), 39.6 (s, Ring-C-1), 36.6 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.2 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.3 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 23.9 (t, SiCH<sub>2</sub>), –1.9 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2020$  cm<sup>-1</sup> (C=N<sub>2</sub>), 1820 (C=C, Cyclopropen), 1635 (C=C, Allyl), 1475, 1460, 1385, 1360 (*t*Bu), 1255, 890 (Si–C). – MS (70 eV):  $m/z$  = 346 [M<sup>+</sup>], 331 [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 305 [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>], 289 [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]. – C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si:

ber. 346.2804; gef. 346.2790 (MS). –  $C_{21}H_{38}N_2Si$  (346.6): ber. C 72.77, H 11.05, N 8.08; gef. C 72.60, H 11.72, N 7.90.

*Diazo(isopropoxydimethylsilyl)(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)methan (1d)*: 4.56 g (25%) orange Kristalle. – Schmp. ca. 45°C. – Sdp. ca. 100°C/10<sup>-3</sup> Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.00 [sept, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.23 (s, 18H, tBu), 1.12 [d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.92 (s, 9H, tBu), 0.28 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 128.0 (s, C=C), 65.5 [d, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 42.3 (s, C=N<sub>2</sub>), 39.9 (s, Ring-C-1), 36.2 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.6 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.4 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.4 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.7 [q, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.0 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2025 cm<sup>-1</sup> (C=N<sub>2</sub>), 1820 (C=C), 1480, 1465, 1390, 1365 (tBu), 1255 (Si-C). – MS (70 eV): *m/z* = 364 [M<sup>+</sup>], 336 [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>], 321 [M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>], 207 [Kation von 9], 117 [C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>OSi<sup>+</sup>]. –  $C_{21}H_{40}OSi$ : ber. 336.2848; gef. 336.2865 (MS). –  $C_{21}H_{40}N_2OSi$  (364.6): ber. C 69.17, H 11.06, N 7.68; gef. C 69.29, H 11.37, N 7.21.

*Photolyse der Diazo-Verbindungen 1b–d*: Lösungen von 0.2–0.5 mmol Diazo-Verbindung **1b–d** wurden in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts in Quarz- oder Borosilicat-NMR-Rohre bzw. -Küvetten gefüllt. Bei Tieftemperaturbelichtungen wurde Rigsolve [Pentan/2,2-Dimethylbutan (3:8); Merck] als Lösungsmittel verwendet, bei Raumtemperaturbelichtungen in der Regel [D<sub>12</sub>]Cyclohexan. Die Belichtungsdauer betrug 0.5–5 h. Bei kurzweiliger Einstrahlung ( $\lambda$  = 254 nm) verlief die Photospaltung stets schneller als bei langweiliger Belichtung ( $\lambda$  > 300 nm). In allen Fällen wurde <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nur die Fragmentierung der Diazo-Verbindung **1b–d** in die Acetylene **13** und **14b–d** festgestellt.

*Umsetzung der Diazo-Verbindungen 1b–d mit CuCl*: Jeweils 1.00 mmol der Diazo-Verbindungen **1b–d** wurden in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet und mehrfach entgast. Die Lösung der Diazo-Verbindung wurde zu ca. 5.00 mmol (ca. 500 mg) CuCl bei 0 bis –10°C gespritzt.

Nach der in Tab. 7 angegebenen Reaktionszeit wurde die überstehende rote Lösung vom restlichen CuCl abgetrennt und 1–2 h mit einer Lösung von 1.00 mmol (400 mg) DPPE in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rückfluß erhitzt. In der Regel war die Bildung eines farblosen Niederschlags von [CuCl(DPPE)]<sub>3</sub> zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde im Argon-Strom abgeblasen. Durch Erhitzen im Luftbad konnte aus dem Feststoffgemisch im Hochvakuum das Cyclobutadien abgetrennt werden. Dies gilt jedoch nicht für die Umsetzung von **1c**. In diesem Fall erhielt man statt **2c** ein nicht definiertes Reaktionsgemisch. Die Hochreinigung der Cyclobutadiene **2b** und **2d** gelang durch anschließende Kugelrohrdestillation. – Neben den angegebenen analytischen und spektroskopischen Daten der Cyclobutadiene **2b, d** konnten wegen der extremen Reaktivität der Substanzen keine weiteren Informationen erhalten werden.

Tab. 7. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der katalytischen Stickstoff-Abspaltung in den Diazo-Verbindungen **1b–d**

	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute (%) an <b>2</b>
<b>1b</b>	–5	48	ca. 40 (enthält <b>14b</b> )
<b>1c</b>	0 bis –12	12–57	0
<b>1d</b>	0	15	50

*1,2,3-Tri-tert-butyl-4-(dimethylphenylsilyl)cyclobutadien (2b)*: 140 mg dunkelrote Kristalle. – Schmp. ca. 55°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.8–7.2 (m, 5H, arom. H), 1.30 (s, 9H, tBu), 1.19 (s, 18H, tBu), 0.48 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 168.4 (s, C-1, -3), 149.1 (s, C-2), 142.2 (s, C-*i*), 140.4 (s, C-4), 134.4 (d,

C-*o*), 128.9 (d, C-*p*), 128.1 (d, C-*m*), 34.0 [s, 1-, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.5 [s, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.0 [q, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.1 [q, 1-, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.6 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

*1,2,3-Tri-tert-butyl-4-(isopropoxydimethylsilyl)cyclobutadien (2d)*: 170 mg dunkelrote Kristalle. – Schmp. 45°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.9 [sept, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.36 (s, 18H, tBu), 1.29 (s, 9H, tBu), 1.19 [d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.42 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 167.6 (s, C-1, -3), 148.1 (s, C-2), 141.3 (s, C-4), 64.9 [d, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 34.3 [s, 1-, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.2 [s, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.5 [q, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.1 [q, 1-, 3-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 25.9 [q, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.6 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – UV (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 444 nm.

*Photoisomerisierung der Cyclobutadiene 2b, d zu den Tetrahedranen 3b, d*: 0.5–1.0 mmol Cyclobutadien **2b** oder **2d** wurden in einem unpolaren, inerten Medium (z.B. Pentan) aufgenommen und mit Licht der Wellenlängen  $\lambda$  = 254 nm (Quarz-Gefäß) oder  $\lambda$  > 300 nm (Borosilicat-Gefäß) bestrahlt. Nähere Daten sind Tab. 8 zu entnehmen.

Tab. 8. Bedingungen bei der Photoisomerisierung der Cyclobutadiene **2** zu den Tetrahedranen **3**

Reaktion	$\lambda$ [nm]	Lichtleistung [W]	Belichtungszeit [h]	Ausbeute (%) an <b>3</b>
<b>2b</b> → <b>3b</b>	>300	780	710	ca. 20
<b>2d</b> → <b>3d</b>	>300	780	220	0
<b>2b</b> → <b>3b</b>	254	400	160	0 <sup>[a]</sup>
<b>2d</b> → <b>3d</b>	254	400	12	40

[a] Die intermediäre Bildung des Tetrahedrans **3b** ist anzunehmen.

*Tri-tert-butyl(dimethylphenylsilyl)tricyclo[1.1.0.0<sup>2,4</sup>]butan (3b)*: 72 mg farblose Kristalle. – Schmp. 58°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.8–7.75 und 7.37–7.28 (m, 5H, arom. H), 1.22 (s, 27H, tBu), 0.61 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 140.6 (s, C-*i*), 134.1 (d, C-*o*), 129.0 (d, C-*p*), 127.8 (d, C-*m*), 31.3 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 13.8 (s, Ring-C), 0.3 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], –22.0 (s, Ring-C an Si). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3080 cm<sup>-1</sup>, 3060 (arom. C–H), 1485, 1465, 1390, 1355 (tBu), 1250, 820 (Si–C). – MS (70 eV): *m/z* = 354 [M<sup>+</sup>], 339 [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 220 [M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>Si + H], 201 [14b<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>]. –  $C_{23}H_{35}Si$ : ber. 339.2508; gef. 339.2524 (MS). –  $C_8H_{11}Si$ : ber. 153.0630; gef. 135.0637 (MS). –  $C_{24}H_{38}Si$  (339.6): ber. C 81.28, H 10.80; gef. C 81.10, H 11.00.

*Tri-tert-butyl(isopropoxydimethylsilyl)tricyclo[1.1.0.0<sup>2,4</sup>]butan (3d)*: 110 mg farbloser, wachsartiger Feststoff. – Schmp. 77°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.05 [sept, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.19 (s, 27H, tBu), 1.16 [d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.36 [s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 64.7 [d, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 31.2 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.2 [q, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 14.0 (s, Ring-C), 2.1 [q, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], –22.4 (s, Ring-C an Si). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1485 cm<sup>-1</sup>, 1465, 1390, 1370 (tBu), 1260, 835 (Si–C), 1040 (Si–O). – MS (70 eV): *m/z* = 336 [M<sup>+</sup>], 321 [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 117 [C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>OSi<sup>+</sup>]. –  $C_{21}H_{40}OSi$ : ber. 336.2848; gef. 336.2868 (MS). –  $C_{21}H_{40}OSi$  (336.6): ber. C 74.93, H 11.98; gef. C 74.82, H 12.58.

*Stickstoff-Abspaltung in den Diazo-Verbindungen 1b–d in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester*. Führt man die katalytische Stickstoff-Abspaltung bei **1b–d** in Gegenwart eines Überschusses von Acetylendicarbonsäure-dimethylester durch, so konnten die Abfangprodukte **15b–d** mit Ausbeuten von 20–50% erhalten werden. **15b** konnte in nur sehr geringen Mengen rein erhalten werden, so daß nur die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten ermittelt wurden.



4,5,6-Tri-tert-butyl-1-(dimethylphenylsilyl)bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**15b**): 10 mg (2%) farbloses Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.8\text{--}7.2$  (m, 5H, arom. H), 3.85/3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.33 (s, 18H, *t*Bu), 1.85 (s, 9H, *t*Bu), 0.70/0.65 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ; diastereotop).

1-(Allyldimethylsilyl)-4,5,6-tri-tert-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**15c**): 92 mg (20%) farblosere Feststoff. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.74\text{--}5.62$  (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.85–4.75 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.70/3.68 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.82 (d, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.22 (s, 9H, *t*Bu), 1.20 (s, 9H, *t*Bu), 1.15 (s, 9H, *t*Bu), 0.30/0.28 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.5/163.4$  (s, C=O), 156.1/154.4/153.5/147.9 (s, C=C), 134.5 (d,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 112.7 (t,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 74.6/62.8 (s, Brückenkopf-C), 50.6 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 33.4/33.0/32.6 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.6/30.6/29.8 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.5 (t,  $\text{SiCH}_2$ ), 1.7/1.3 [q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ].

4,5,6-Tri-tert-butyl-1-(isopropoxydimethylsilyl)bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**15d**): 70 mg (50%) farbloses Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.01$  [sept,  $^3J = 6$  Hz, 1H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 3.71/3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.24 (s, 18H, *t*Bu), 1.19 (s, 9H, *t*Bu), 1.10 [d,  $^3J = 6$  Hz, 6H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 0.43/0.34 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.6/164.1$  (s, C=O), 157.3/155.1/154.7/148.3 (s, C=C), 75.1 (s, Brückenkopf-C), 65.1 [d,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 57.7 (s, Brückenkopf-C), 51.4/51.3 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 34.5/34.1/33.9 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.5/31.6/30.6 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 25.5/25.4 [q,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ], 4.1/3.6 [q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ].

#### Physikalische Eigenschaften der Tetrahedrane **3a**, **b**, **d**

Raman-Spektren: Jeweils ca. 5 mg der Tetrahedrane **3a**, **b**, **d** wurden in ein Kapillarröhrchen eingebracht, das unter Schutzgas zugeschmolzen wurde. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an einem Coderg-LRDM-800-Spektrometer. Als Lichtquelle diente ein Spectra-Physics-Ar-Laser ( $\lambda = 514.5$  nm, 200 mW).

$^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von **3a**, **d**: 299 mg (1.02 mmol) **3a** bzw. 275 mg (0.82 mmol) **3d** wurden in 1 ml  $[\text{D}_6]$ Benzol gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Zur Auswertung gelangten bei **3a** ein  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit 83500 Scans (Laufzeit 24 h). Bei **3d** wurden die Kopplungskonstanten teilweise aus 2D-INADEQUATE (1024 · 64 Pulse, ca. 31 h Meßzeit), sowie aus einem  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (124000 Scans, ca. 35 h Meßzeit) erhalten.

#### Chemische Reaktionen des Tetrahedrans **3d**

Desilylierung des Tetrahedrans **3d**: 28.0 mg (0.08 mmol) Tetrahedran **3d** wurden in 2 ml DMSO und 1 ml THF gelöst. Die Lösung wurde mit 130 mg (0.42 mmol) TBAF versetzt und 24 h auf 80°C erhitzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die vollständige Umsetzung von **3d** an. Zur Aufarbeitung wurde mit 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, 3mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, die etherische Phase zweimal mit je 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Pentan/Diethylether (15:1)] chromatographisch aufgetrennt. Als einziges Produkt wurden 10.0 mg (47%) Diketon **18** erhalten.

Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid: 46.0 mg (0.14 mmol) **3d** wurden in 8 ml abs. THF gelöst. Dazu wurde ca. 1.00 g (ca. 26.0 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  gegeben. Nach 20stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  mittels einer Argon-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Es wurden 28.0 mg Rohprodukt (61% bezogen auf **3d**) erhalten. Die chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemischs an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Pentan) bei –25°C führte zur Isolierung von 19.0 mg (40%) Tetrahedran **3d**, sowie 9.00 mg (23%) Tetrahedran **3e** in Form farblosere Kristalle.

Tri-tert-butyl(dimethylsilyl)tetrahedran (**3e**): Schmp. ca. 65°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.83$  (sept,  $^3J = 3.6$  Hz, 1H, SiH), 1.14 (s, 27H, *t*Bu), 0.30 [d,  $^3J = 3.6$  Hz, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.1$  [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 27.0 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 14.3 (s, Ring-C), –0.8 [q,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ], –24.7 (s, Ring-C an Si). – Die Kurzlebigkeit der Substanz, sowie die geringen zur Verfügung stehenden Mengen erlaubten es nicht, weitere spektroskopische Daten zu ermitteln. Eine Lösung von **3e** in  $[\text{D}_6]$ Benzol zeigte nach 24 h bei Raumtemperatur keine Signale des Tetrahedrans mehr. Friert man die Lösung von **3e** ein, so ist das Tetrahedran aber unbegrenzt haltbar. Tetrahedran **3e** zersetzt sich, wenn es nicht unter Ausschluß von Luft oder Luftfeuchtigkeit gehandhabt wird, in Substanz innerhalb weniger Stunden unspezifisch.

Thermische Isomerisierung in Substanz: 50.0 mg (0.15 mmol) **3d** wurden in einer unter Vakuum zugeschmolzenen Glasampulle 64 h auf 150–160°C erhitzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Bildung einer einzigen neuen Substanz an. Nach chromatographischer Aufarbeitung an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Pentan als Laufmittel wurden 30.0 mg (80%) Methylencyclobuten **20** erhalten.

1,2,4-Tri-tert-butyl-3-isopropylidencyclobuten (**20**): Farblose Kristalle. – Schmp. 45°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.03$  (s, 1H, allyl. H), 1.77 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (s, 9H, *t*Bu), 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 0.93 (s, 9H, *t*Bu). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.0$  (s, C-3), 153.4 (s, C-1), 136.2 (s, C-2), 104.6 (s, C-5), 61.0 (d, C-4), 34.8/32.6/32.3 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.9/30.8/30.7 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 23.7/23.3 (q,  $\text{CH}_3$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1630$   $\text{cm}^{-1}$  (C=C), 1475, 1460, 1385, 1360 (*t*Bu).

Thermische Isomerisierung in Lösung: Eine Lösung von 30.0 mg (0.09 mmol) **3d** in 1 ml  $[\text{D}_{18}]$ Cyclosilan wurde in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr 8 h auf 150°C erhitzt.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte die ausschließliche Bildung des Oxasilepins **19** festgestellt werden. Nach Chromatographie an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Pentan/Diethylether (10:1)] wurden 22.0 mg (73%) **19** erhalten.

4,5,6-Tri-tert-butyl-1,1,3,3-tetramethyl-1-sila-2-oxa-4,6-cycloheptadien (**19**): Farblosere Feststoff. – Schmp. 120°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.24$  (s, 1H, olef. H), 1.50/1.45 (s, 3H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.10/1.05/0.97 (s, 9H, *t*Bu), 0.44/0.35 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.2/147.3/141.0$  (s, C=C), 137.7 (d, C=CH), 87.1 (s, O–C), 37.9/35.6/34.1 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.5/33.4/30.1 [q,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.1/29.8 (q,  $\text{OCCH}_3$ ), 4.7/4.1 (q,  $\text{SiCH}_3$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1620$   $\text{cm}^{-1}$ , 1595 (C=C), 1250, 850 (Si–C), 1480, 1460, 1395, 1310 (*t*Bu). – MS (70 eV):  $m/z = 336$  [ $\text{M}^+$ ], 321 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 279 [ $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ], 221 [ $\text{M}^+ - 2 \text{tBu}$ ]. –  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{OSi}$ : ber. 336.2848; gef. 336.2851 (MS). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{OSi}$  (336.6): ber. C 74.93, H 11.98; gef. C 73.95, H 11.83.

Tiefemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **2a**, **b**, **d**: Jeweils ca. 20.0–30.0 mg (0.06–0.10 mmol) Cyclobutadien **2a**, **b**, **d** wurden in ein zusehmelzbares NMR-Rohr gebracht und in 0.1–0.2 ml  $[\text{D}_{10}]$ Diethylether gelöst. Dazu wurde ca. 1 ml Propan kondensiert. Nach Einfrieren der Lösung wurde das NMR-Rohr zugeschmolzen und bei –25°C in einer Plastikummhüllung gelagert.

Tab. 9. Spektrometertyp und Temperaturbereich bei den durchgeführten NMR-Messungen

Spektrometer	Meßfrequenz [MHz]	Temperaturbereich [K]	Cyclobutadien
Bruker AM 400 WB	100.6	213–105	<b>2a</b> , <b>b</b> , <b>d</b>
Bruker AMX 500	125.7	213–133	<b>2a</b>
Bruker AMX 600 <sup>[25]</sup>	150.9	213–105	<b>2a</b> , <b>b</b> , <b>d</b>

Aus Sicherheitsgründen wurden die Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen bei einer Höchsttemperatur von  $-60^{\circ}\text{C}$  (213 K) begonnen (s. Tab. 9).

- [1] 78. Mitteilung: G. Maier, D. Born, I. Bauer, R. Wolf, R. Boese, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 173–189, voranstehend.
- [2] [2a] G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050. – [2b] D. Born, Dissertation, Universität Gießen, **1989**.
- [3] [3a] S. Pfriem, Dissertation, Universität Marburg, **1978**. – [3b] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 551–552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 519. – [3c] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3965–3987.
- [4] S. Mori, I. Sakai, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 3380–3382. – T. Shioiri, T. Aoyama, S. Mori, *Org. Synth.* **1993**, coll. vol. VIII, 612–615.
- [5] [5a] K. A. Reuter, Dissertation, Universität Gießen, **1985**. – [5b] I. Bauer, Dissertation, Universität Gießen, **1986**. – [5c] G. Maier, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1132–1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1093–1096. – [5d] G. Maier, A. Schick, I. Bauer, R. Boese, M. Nussbaumer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2111–2117.
- [6] F. Cariati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, *95*, 3–15.
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400442, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] [8a] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 967–968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *26*, 356. – [8b] H. Irngartinger, R. Jahn, G. Maier, R. Emrich, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 356–357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 356–357.
- [9] [9a] W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 944–956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 899. – [9b] J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1977**, *11*, 1–78.
- [10] T. Loerzer, Dissertation, Universität Göttingen, **1983**.
- [11] [11a] T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 879. – [11b] L. H. Franz, Dissertation, Universität Gießen, **1982**.
- [12] G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3988–3996.
- [13] [13a] G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425. – [13b] A. Alzérreca, Dissertation, Universität Marburg, **1977**.
- [14] [14a] E. A. Chernyshev, N. G. Komalenkova, S. A. Bashkurova, V. V. Sokolov, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, *48*, 830–838. – [14b] E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617–630.
- [15] F. Fleischer, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [16] A. Steer, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **1992**. Wir danken Herrn Steer für die Durchführung und Interpretation der DSC-Messungen.
- [17] K.-D. Malsch, Dissertation, Universität Gießen, **1982**; zitiert in Lit.<sup>[12]</sup>
- [18] [18a] H. Alt, H. Bock, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 4825–4834. – [18b] H. Bock, H. Alt, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1784–1791. – [18c] K. J. Shea, R. Gobeille, J. Bramblett, E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1611–1613. – [18d] J. D. Dill, A. Greenberg, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6814–6826. – [18e] T. Clark, C. W. Spitznagel, R. Klose, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412–4419. – [18f] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3811–3819.
- [19] [19a] G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *21*, 1837–1840. – [19b] G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 706–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 693.
- [20] [20a] D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4272–4274. – [20b] D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6473–6474.
- [21] [21a] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3255–3256. – [21b] N. L. Allinger, C. Gilardeau, L. W. Chow, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2401–2406. – [21c] N. L. Allinger, J. C. Tai, *Theor. Chim. Acta* **1968**, *12*, 29–33. – [21d] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 373–354. – [21e] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, **1969**. – [21f] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 789–795. – [21g] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 305–310. – [21h] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3437–3440. – [21i] A. Krantz, C. Y. Lin, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2744–2746. – [21j] H. Kollmar, V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4304–4305. – [21k] L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., C. S. Ewig, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2281–2283. – [21l] B. A. Hess, Jr., P. Cársky, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 695–701. – [21m] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Cársky, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 253–260. – [21n] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Cársky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 709–730. – [21o] H. Ågren, N. Correia, A. Flores-Riveros, H. J. A. Jensen, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1986**, *19*, 237–246.
- [22] [22a] R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 59–66. – [22b] R. Janoschek, J. Kalcher, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1990**, *38*, 653–664.
- [23] [23a] M. J. Huang, M. Wolfsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4039–4040. – [23b] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4040–4041. – [23c] P. Cársky, R. J. Bartlett, G. Fitzgerald, J. Noga, V. Špirko, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3008–3015. – [23d] R. Lefebvre, N. Moisejev, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5052–5054.
- [24] [24a] A. M. Orendt, R. J. Bartlett, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K.-D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648–2650. – [24b] B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, A. Campion, S. S. Perry, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 692–694.
- [25] Unser Dank für die Messungen am 600-MHz-Gerät geht an die Fa. Bruker, Karlsruhe.
- [26] [26a] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7958–7960. – [26b] W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 69–76.

[243/93]