

DIMETHYL- UND TETRAMETHYL- CYCLOBUTADIEN (1)

Günther Maier und Ulrich Mende

Institut für Organische Chemie der Universität (Techn.Hochschule) Karlsruhe

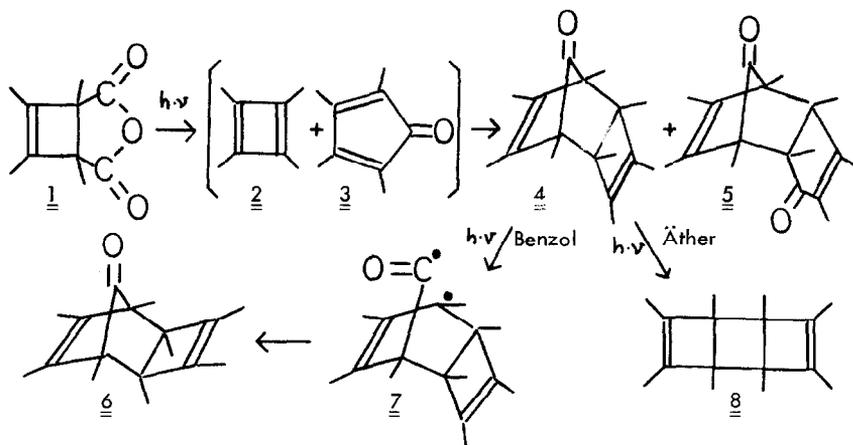
(Received in Germany 19 June 1969; received in UK for publication 6 July 1969)

Nur ein unverbesserlicher Optimist wird sich trotz der zahllosen vergeblichen Versuche und der entmutigenden Voraussagen der Theoretiker (2) aufs neue bemühen, eine Verbindung mit Cyclobutadienstruktur zu synthetisieren. Die Lebensdauer des Cyclobutadiens - eine Ausnahme sind die durch einen "push and pull" - Effekt elektronisch veränderten Cyclobutadiene (3) - ist vermutlich so kurz, daß eine Isolierung in Substanz aussichtslos erscheint. Soll der Versuch nicht von vornherein zum Scheitern verurteilt sein, dann muß man eine Methode besitzen, die es gestattet, Cyclobutadiene bei extrem tiefen Temperaturen zu erzeugen. Ein geeignetes Verfahren hierzu stellt die von uns beschriebene (1) Photolyse von Cyclobuten-dicarbon säure-anhydriden dar. Wir haben diese Möglichkeit geprüft und die Anhydride 1 und 2 in organischen Gläsern bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs belichtet.

A. Tetramethyl-cyclobutadien

Beim Belichten von Anhydrid 1 in einer Matrix (Äthanol/ Isopentan / Äther, drei 100-W-Hg-Niederdrucklampen, Vycor, 4 Stdn.) bei -196°C tritt eine tiefgelbe Farbe auf, die beim Auftauen - und zwar bevor das Glas richtig geschmolzen ist - sofort verschwindet. Als Reaktionsprodukte können außer Ausgangssubstanz nur das Addukt 4 (7%) von Tetramethyl-cyclobutadien 2 an Tetramethyl-cyclopentadienon 3 und das Dimere 5 (22%) des Tetramethyl-cyclopentadienons isoliert werden. Belichtet man 4 und 5 unter gleichen Bedingungen in der Matrix, dann wird das bei der Photolyse in Lösung erhaltene Produktgemisch (1a) gebildet. Damit ist gezeigt, daß bei der Belichtung des Anhydrids vor dem Auftauen der Matrix noch kein Addukt 4 oder Dimeres 5 vorliegen kann und daß Tetramethyl-cyclobutadien

und Tetramethyl-cyclopentadienon in der gelben Matrix als Monomere eingefroren sind. Die gelbe Farbe bleibt – sofern das Glas die ganze Zeit bei -196°C gehalten wird – nach Abschalten der Lampen mehrere Stunden bestehen. Wahrscheinlich ist die Stabilität von 2 und 3 unter diesen Bedingungen weniger durch die niedrige Temperatur als durch die im eingefrorenen Zustand stark verminderte Beweglichkeit der Moleküle bedingt.

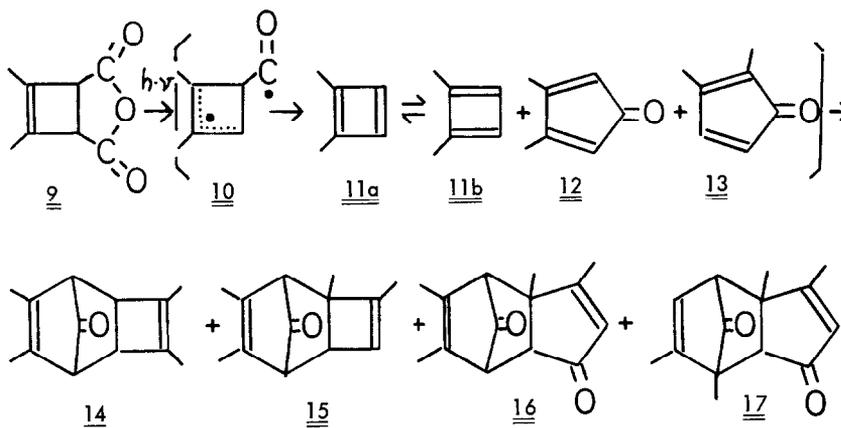


Die endo-Konfiguration des Dimeren 5 und des Addukts 4 folgt aus deren Verhalten beim Belichten. Hierbei gibt 5 das entsprechende Käfig-Diketon (1a). Aus 4 wird kein Homocubanon gebildet. In Äther entstehen vielmehr Octamethyl-cyclooctatetraen und stereoselektiv im Verhältnis 1:4 syn- und anti-Octamethyl-tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3,7) 8. In Benzol dagegen wird in 55 % Ausbeute ein neues Keton gebildet, dem auf Grund der spektralen Daten analog zu 5 die Struktur eines Octamethyl-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadien-(3,7)-on-(9) zuzuordnen ist. Wir nehmen an, daß bei der sensibilisierten Belichtung in Benzol aus 5 ein Diradikal des Typs 7 und daraus unter Sprengung und Neuknüpfung der Vierringbindung das thermodynamisch stabilere exo-Isomere entsteht.

Die Tatsache, daß 4 und 5 endo-Konfiguration besitzen, spricht dafür, daß beide Verbindungen nach Art einer Diels-Alder-Reaktion gebildet werden und sowohl Tetramethyl-cyclobutadien als auch das isoelektronische Tetramethyl-cyclopentadienon Singulett-Charakter besitzen. Bemerkenswert ist, daß bei der Reaktion von 2 mit 3 das Cyclobutadien ausschließlich als Dienophil und das Cyclopentadienon nur als Dien fungiert.

B. Dimethyl-cyclobutadien

Einen Einblick in den Mechanismus der Eliminierung des Anhydridrings gibt die Belichtung des Dimethyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrids 9. Auch hier tritt bei der Photolyse in einer Matrix bei -196°C eine gelbe Farbe auf, die nach Löschen der Lampen bestehen bleibt. Nach dem Schmelzen des Glases werden wiederum nur Addukte von Dimethyl-cyclobutadien an Dimethyl-cyclopentadienon und Dimere des Dimethyl-cyclopentadienons, aber keine sekundären Photoprodukte dieser Verbindungen (1b) gefunden. Das Gemisch der Addukte besteht hauptsächlich aus 14 und 15.

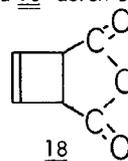


Aus der Dimeren-Fraktion lassen sich 16 und 17, Schmp. 153°C , isolieren. Letzteres ist das Additionsprodukt des Dienons 12 an das "falsche" Dimethyl-cyclopentadienon 13. Bei der Belichtung des Anhydrids 9 wird demnach nicht nur das zu erwartende Dimethyl-cyclopentadienon 12, sondern auch das Stellungsisomere 13 gebildet. Dieser Befund ist verständlich unter der Annahme, daß zuerst CO_2 unter Ausbildung des Diradikals 10 eliminiert wird, welches nach zwei verschiedenen Richtungen zu isomeren Dimethyl-bicyclo[2.1.0]pentenonen cyclisieren und damit die beiden stellungsisomeren Dimethyl-cyclopentadienone geben kann.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß methylsubstituierte Cyclobutadiene und Cyclopentadienone ^{+) in einer Matrix bei -196°C gefaßt werden können und unter diesen Bedingungen als Monomere stabil sind.}

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

†) Unter der Voraussetzung, daß bei der Photolyse ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie beim Elektronenbeschuß (4) anzunehmen ist, sollte auch das Anhydrid 18 durch Bestrauchen in das unsubstituierte Cyclobutadien überzuführen sein. Die Anhydride 1, 9 und 18 zeigen im Massenspektrum das gleiche Fragmentierungsschema. Die M-72-Spitze (Cyclobutadien) ist bei weitem am höchsten. Außerdem treten Spitzen bei M-44 (Cyclopentadienon), bei der halben Massenzahl des entsprechenden Cyclobutadiens (Zerfall des Cyclobutadiens in zwei Acetylene) sowie bei $m/e = 44$ (CO_2) und 28 (CO) auf.



Die Photolyse des Anhydrids 18 in einer 2-Methyl-tetrahydrofuran-Matrix gab jedoch bisher keine eindeutigen Resultate, wahrscheinlich deshalb, weil dieses Anhydrid wesentlich kürzerwellig absorbiert als 1 und auch 9. Versuche, die hier angegebene Methode auf die Synthese anderer- vor allem sterisch gehinderter - Cyclobutadiene zu übertragen, sind im Gange.

LITERATUR

- (1) Kleine Ringe, 7. Mitteilung, -6. Mitteilung: (1a) G. Maier und U. Mende, *Angew. Chem.* 80, 532 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 537 (1968); 5. Mitteilung: (1b) G. Maier und U. Mende, *Angew. Chem.* 81, 114 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 132 (1969).
- (2) M. P. Cava und M. J. Mitchell: "Cyclobutadiene and Related Compounds", Academic Press, New York 1967. Neueste Literatur: E. Hesaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo und P. Schissel, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1875 (1969); P. H. Li und H. A. McGee, *Chem. Comm.* 1969, 592; P. R. Story, W. H. Morrison und J. M. Butler, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 2398 (1969).
- (3) R. Gompper und G. Seybold, *Angew. Chem.* 80, 804 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 824 (1968); M. Neuenschwander und A. Niederhauser, *Chimia* 22, 491 (1968).
- (4) H. Prinzbach, R. Kitzing, E. Druckrey und H. Achenbach, *Tetrahedron Letters* (London) 1966, 4265.