

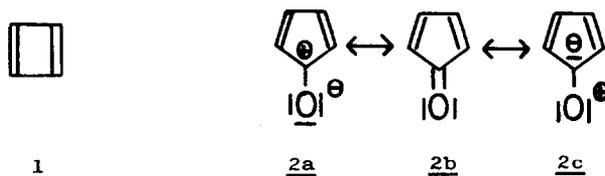
TERT.-BUTYL-SUBSTITUIERTE CYCLOBUTADIENE UND CYCLOPENTADIENONE [1]

Günther Maier und Friedrich Boßlet

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

(Received in Germany 27 January 1972; received in UK for publication 7 February 1972)

Die cyclisch konjugierte Anordnung von zwei Doppelbindungen im Cyclobutadien 1 führt zu einer Destabilisierung dieses Moleküls. Cyclobutadien ist in gleichem Maße "antiaromatisch" wie Benzol "aromatisch" [2]. Sofern im Cyclopentadienon die Grenzstruktur 2a von Gewicht ist, muß derselbe



destabilisierende Effekt auch hier wirksam sein. Die Antiaromatizität von 1 und 2 läßt eine hohe Reaktivität erwarten, insbesondere bezüglich der Diels-Alder-Reaktion. Damit ist im Einklang, daß ein direkter Nachweis des unsubstituierten Cyclobutadiens noch aussteht und das Cyclopentadienon erst in jüngster Zeit IR-spektroskopisch bei -196° C erfaßt werden konnte [3].

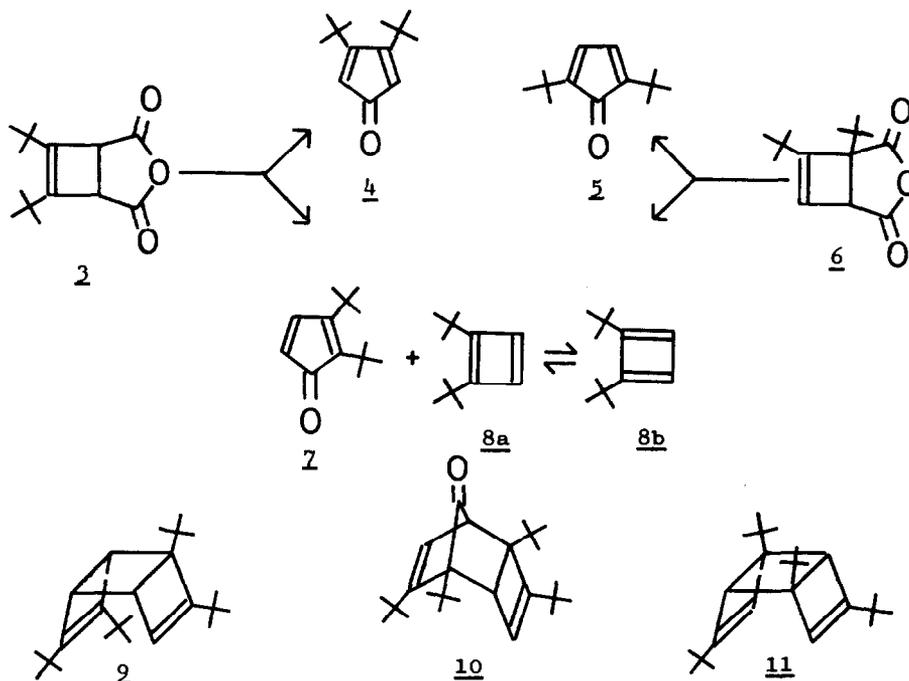
Für Cyclobutadien [2] und Cyclopentadienon [4] sind nach theoretischen Berechnungen Singulett-Grundzustände anzunehmen. Diese Voraussage ist zumindest bei alkylsubstituierten Cyclobutadienen [5] und Cyclopentadienonen [4] experimentell bestätigt.

Für die Darstellung einfach substituierter Cyclobutadiene und Cyclopentadienone bietet sich die Photolyse der entsprechenden Cyclobutendicarbonsäureanhydride an. Wir haben uns bemüht, die Photofragmentierung auf tert.-butyl-substituierte Anhydride zu übertragen, in der Hoffnung,

auf diesem Wege nicht nur zu stabilen Cyclopentadienonen, sondern evtl. auch zu isolierbaren Cyclobutadienen zu kommen.

Di-tert.-butyl-Reihe

Über die Belichtung des Anhydrids 3 bei -196°C in einer Methyltetrahydrofuran-Matrix haben wir bereits berichtet [5]. Sie liefert

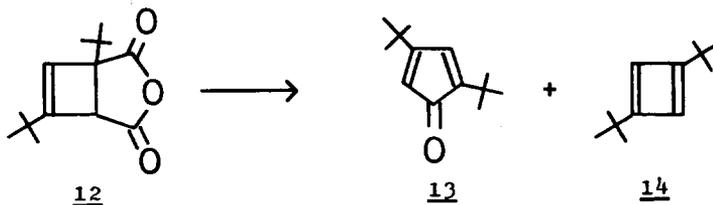


o-Di-tert.-butyl-cyclobutadien 8, welches wahrscheinlich hauptsächlich als 1,4-Isomeres 8b vorliegt und sehr leicht zu dem Kohlenwasserstoff 9 dimerisiert. Außerdem findet man 2,3-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon 7, welches beim Schmelzen der Matrix sofort das Addukt 10 zwischen dem reaktiveren Dienon 7 und 8b gibt, und das monomer faßbare 3,4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon 4.

Wird das stellungsisomere Anhydrid 6 unter analogen Bedingungen bestrahlt, dann erhält man nach dem Auftauen ebenfalls 9 und 10. Dieser Befund ist ein zusätzlicher Beweis für das von uns früher [6] aufgestellte Fragmentierungsschema. Anstatt 4 läßt sich bei der Belichtung von 6 mono-

meres 2.5-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon 5 [7] isolieren. Da auch hier offenbar mehr Cyclobutadien 8 als Cyclopentadienon 7 gebildet wird, kann bei der Photolyse von 6 wiederum kein 2.3-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon 7 gefaßt werden.

1.3-Di-tert.-butyl-cyclobutadien 14 sollte aus sterischen Gründen weniger leicht eine Diels-Alder-Reaktion eingehen als das 1.2-Isomere 8.



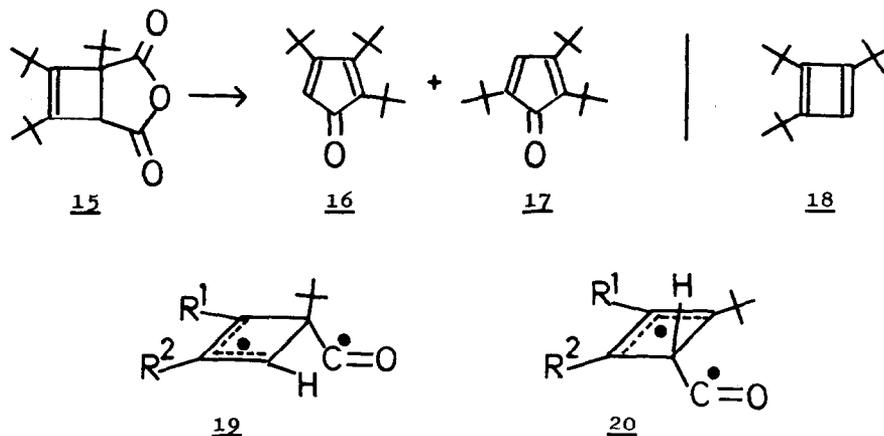
Deshalb ist auch die Photofragmentierung von 12 - dieses entsteht neben 6 bei der Photoaddition von Tert.-butyl-acetylen an Tert.-butyl-maleinsäureanhydrid - untersucht worden. Sie liefert nur zwei Produkte, nämlich das 2.4-Di-tert.-butyl-cyclopentadienon 13 [4] und ein Dimeres (Fp. 89° C) des 1.3-Di-tert.-butyl-cyclobutadiens 14, dem wir auf Grund der spektralen Daten [NMR (CCl₄): $\tau = 4,5$ (2,d,J = 3 Hz), 7,25 (2,d), 9,00 (18), 9,10 (18)] Struktur 11 zuordnen. Das in der Matrix gebildete Cyclobutadien 14 [8] geht keine Diels-Alder-Reaktion mehr mit dem Dienon 13 ein, ist aber noch reaktiv genug, um mit sich selbst zu 11 abzureagieren.

Tri-tert.-butyl-Reihe

Die Darstellung des Anhydrids 15 gelingt durch Photoaddition von Di-tert.-butyl-acetylen an Tert.-butyl-maleinsäureanhydrid. Die Photospaltung von 15 bei -196° C führt ausschließlich zum 2.3.5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon 17 [9]. Belichtung bei Raumtemperatur gibt außer 17 noch das 2.3.4-Isomere 16. Es wird keine Spur des Cyclobutadiens 18 oder dessen Dimeren gefunden.

Unsere Erklärung für diesen überraschenden Verlauf der Photospaltung ist, daß bei den Anhydriden 6, 12 und 15 von den beiden theoretisch möglichen diradikalischen Zwischenstufen 19 und 20 erstere bevorzugt gebildet

wird, da in dieser die sperrige Tert.-butyl-Gruppe in gestaffelter Anordnung verbleibt und der Effekt der größeren Stabilität eines tertiären



gegenüber einem sekundären Radikalzentrum überkompensiert wird. Die Bildung des Cyclobutadiens 18 ist jedoch am ehesten aus 20 zu erwarten, während 19 leicht zu den gefundenen Dienonen 16 und 17 führen kann. Aus den gleichen Gründen gibt 6 nur die Dienone 5 und 7, aber kein 4. Temperaturerniedrigung sollte eine größere Selektivität des Diradikals 19 bedingen. Es ist deshalb verständlich, daß bei -196° dieses nur noch in der substituierten Nachbarstellung rekombiniert und daher aus 15 17 als einziges Produkt entsteht.

Diskussion

Im Zusammenhang mit dem Versuch des direkten elektronen-spektroskopischen Nachweises des 1.2-Di-tert.-butyl-cyclobutadiens 8 [5] war es für uns wichtig, nicht nur das Elektronen-Spektrum des Dienons 4, sondern auch dasjenige des nicht isolierten 2.3-Isomeren 7 zu kennen. Da 4 sein Maximum bei 365 nm besitzt, war es naheliegend, für 7 eine ähnliche Lage des Absorptionsmaximums anzunehmen. Unter dieser Voraussetzung wäre das Cyclobutadien 8 für das bei der Belichtung von 7 gemessene Maximum bei 410 nm verantwortlich zu machen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, daß die Lage der Maxima der verschiedenen Cyclopentadienone sehr stark von der Stellung der Tert.-butyl-Substituenten abhängt.

Ausgangs- anhydrid	Fp [°C]	Cyclopenta- dienon	Fp [°C]	NMR (τ , CCl ₄) [ppm]	IR (CCl ₄) [cm ⁻¹]	UV/VIS (Äther) [nm] (ϵ)
<u>3</u> [11]	125	<u>4</u>	47.5- 48.5	4.65 (2) 8.64 (18)	1708	365 (80)
<u>6</u>	58	<u>5</u>	58 50-60 [7]	3.67 (2) 8.87 (18)	1710	412 (450)
<u>12</u> [12]	52	<u>13</u> [13]	30-31	3.50 (d,1) 5.07 (d,1) 8.82 (9) 8.83 (9)	1708	395 (C ₂ H ₅ OH) (230)
<u>15</u>	63,5	<u>16</u>	51-52	4.82 (1) 8.51 (9) 8.60 (9) 8.62 (9)	1695	415 (125)
		<u>17</u> [9]	55-55.5	3.42 (1) 8.70 (18) 8.87 (9)	1690	420 (450)

Danach ist die Absorption bei 410 nm wahrscheinlich dem Dienon 7 zuzuschreiben. Hierfür spricht auch, daß wir Hinweise dafür haben, daß 5-Methyl-2,3-di-tert.-butyl-cyclopentadienon ein Maximum bei 412 nm aufweist. Die bei der Tieftemperaturbelichtung des Anhydrids 3 beobachtete Kurve [5] läßt also keinen sicheren Schluß auf die Lage der Absorption des Cyclobutadiens 8 zu. Sie ist aber in Analogie zur Absorption des Tetramethylcyclobutadiens [10] ebenfalls in der langwelligen Bande zwischen 360 und 420 nm zu suchen.

Die Positionen der olefinischen Protonen in den NMR-Spektren korrespondieren mit den Befunden von Garbisch [4]. Die relativ hohen τ -Werte sprechen für einen "paramagnetischen Ringstrom", wie er für antiaromatische Verbindungen zu erwarten ist.

LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: Zitat [10].
- [2] M.J.S. Dewar, M.C. Kohn und N. Trinajstić, J.Amer.chem.Soc. 93, 3437 (1971).
- [3] O.L. Chapman und C.L. McIntosh, Chem.Comm. 1971, 770.
- [4] E.W. Garbisch und R.F. Sprecher, J.Amer.chem.Soc. 88, 3433, 3434 (1966); 91, 6785 (1969).
- [5] G. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, Angew.Chem. 82, 551 (1970); Angew.Chem.internat.Edit. 2, 529 (1970).
- [6] G. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, Tetrahedron Letters 1971, 1463.
- [7] U. Krüerke und W. Hübel, Chem.Ber. 94, 2829 (1961).
- [8] Dasselbe Cyclobutadien wird von Pettit als Zwischenprodukt bei der Zersetzung des entsprechenden Eisentricarbonyl-Komplexes angenommen: P. Reeves, J. Henery und R. Pettit, J.Amer.chem.Soc. 91, 5888 (1969).
- [9] C. Hoogzand und W. Hübel, Tetrahedron Letters 1961, 637.
- [10] G. Maier und M. Schneider, Angew.Chem. 83, 885 (1971); Angew.Chem.internat.Edit. 10, 809 (1971).
- [11] Die Vorschrift zur Darstellung dieses Anhydrids verdanken wir Herrn Dr. R.E.K. Winter, St. Louis, Missouri/USA.
- [12] Das gleiche Anhydrid ist von Herrn Dr. M. Wießler, Heidelberg, auf anderem Wege dargestellt worden. Wir danken ihm für die Überlassung einer Probe von 12.
- [13] Unsere Daten decken sich völlig mit den von Garbisch [4] angegebenen.