

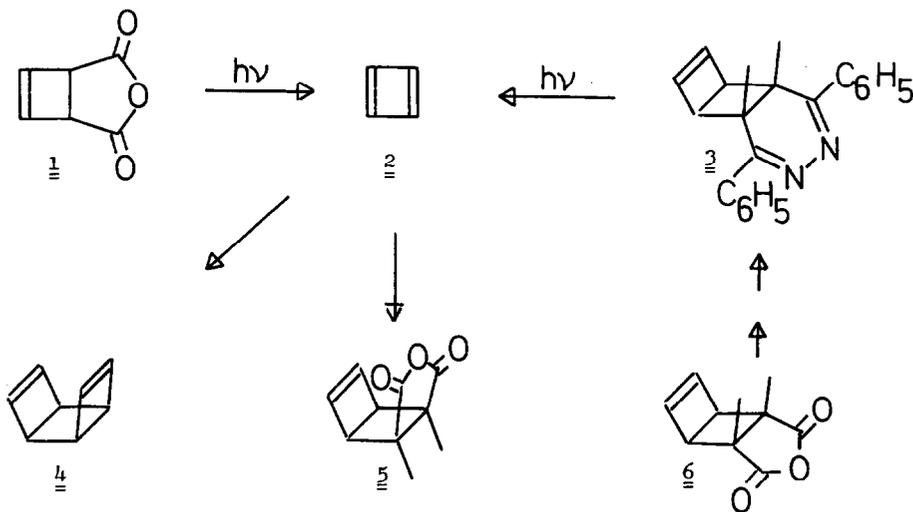
CYCLOBUTADIEN [1]

Günther Maier und Bernd Hoppe

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

(Received in Germany 5 January 1973; received in UK for publication 3 February 1973)

Bestrahlung des Anhydrids 1 oder des Heterocyclus 3 in einer Matrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sollte - in Analogie zur Erzeugung von Tetramethyl-cyclobutadien durch Photospaltung entsprechender Ausgangsverbindungen [2,3] - einen direkten spektroskopischen Nachweis des unsubstituierten Grundkörpers 2 gestatten. Wir haben das photochemische Verhalten von



1 und 2 untersucht. Auf Grund von in diesen Tagen erschienenen Veröffentlichungen von Chapman [4], Krantz [5] und Masamune [6] mit gleicher Thematik sehen wir uns veranlaßt, die bislang erzielten Ergebnisse hier mitzuteilen.

Trotz der relativ kurzwelligen UV-Absorption von 1 bei 228 nm ( $\epsilon = 670$ ) erfolgt bei der Belichtung mit einer Hg-Niederdrucklampe in einer Matrix

(Äther/Tetrahydrofuran/Isopentan) bei  $-196^{\circ}\text{C}$  eine Spaltung in der gewünschten Richtung, wenn auch nur zu einem geringen Anteil. Die während der Bestrahlung aufgenommenen IR-Spektren zeigen die Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  an. Nach einer Belichtungszeit von 8 Stunden läßt sich nach dem Auftauen in 9 % Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt der syn-Tricyclus 4 nachweisen.

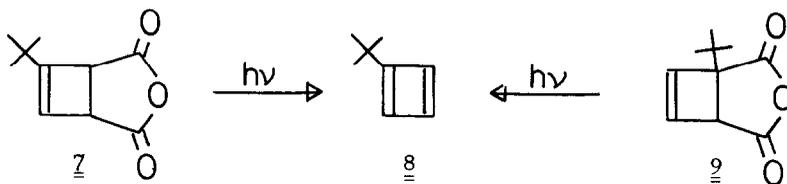
Wird der anti-konfigurierte Heterocyclus 3 [gelbe Kristalle, Fp.  $188^{\circ}\text{C}$ ; NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 8,79$  (s, 6 H);  $6,08$  (m, 2 H);  $3,44$  (m, 2 H);  $2,15-2,90$  (m, 10 H); UV(Äther):  $306\text{ nm}$  ( $\epsilon = 15500$ ); in einer vierstufigen Synthese aus dem Anhydrid 6 [7] zugänglich] unter den gleichen Bedingungen wie 1 bestrahlt, dann tritt - wie erhofft - eine Fragmentierung in Cyclobutadien 2 und 3,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-pyridazin [8] ein. Wiederum entsteht ausschließlich der syn-Tricyclus 4, der Umsatz ist jedoch noch niedriger als im Falle von 1.

Bei der Raumtemperaturbelichtung von 3 in Gegenwart von Dimethylmaleinsäureanhydrid läßt sich eine kleine Menge des zu 6 stellungsisomeren Addukts 5 nachweisen, ganz im Einklang mit der Annahme von intermediär gebildetem Cyclobutadien. Ergänzend sei angemerkt, daß sich das Dihydro-Derivat von 3 mit gesättigtem Vierring photochemisch glatt in Cyclobuten und dasselbe Pyridazin spalten läßt.

Die UV-spektroskopische Verfolgung der Photofragmentierung von 1 und 3 in der Matrix bei  $-196^{\circ}\text{C}$  zeigt, daß die bei der Belichtung von 1 zu beobachtenden Spektren deutlich verschieden sind von denen, die wir früher [2] bei der Photolyse mehrfach alkylsubstituierter Cyclobutendicarbonsäureanhydride gefunden haben. Anstatt einer sehr langwelligen Absorption bei  $350-430\text{ nm}$  mißt man bei der Bestrahlung von 1 eine Bande mit einem Maximum bei  $301\text{ nm}$ . Wir haben diese Absorption schon vor drei Jahren [9] festgestellt. Es schien uns jedoch nicht mit letzter Sicherheit bewiesen zu sein, daß diese Bande dem Cyclobutadien 2 zugeordnet werden darf, insbesondere deshalb, weil während des Aufwärmens mehrere neue Maxima registriert werden können. Erst bei Raumtemperatur sind alle diese Absorptionen verschwunden.

Bei der Tieftemperatur-Spaltung des Heterocyclus 3 ist eine ausgeprägte Bande bei 300-305 nm nicht sichtbar, wahrscheinlich bedingt dadurch, daß die geringe Extinktion der zu erwartenden Absorptionskurve keine saubere Abgrenzung von dem stark absorbierenden Pyridazin zuläßt.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß sich bei der Matrix-Belichtung der Anhydride 7 und 9 ebenfalls eine Absorption zwischen 300 und 305 nm ausbildet, die vermutlich dem Tert.-butyl-cyclobutadien 8 zugeschrieben werden darf. Wird 7 eingesetzt, dann ist zudem eine von einem Tert.-butyl-cyclopentadienon herrührende Bande bei 380 nm zu sehen. Durch IR-spektroskopische Analysen ist sichergestellt, daß bei der Photospaltung von 7 nur wenig, aus dem Stellungsisomeren 9 überhaupt kein Cyclopentadienon gebildet wird.



Noch überzeugender ist, daß Masamune [6] unter gleichen Bedingungen wie wir Cyclobutadien aus einer von 1 verschiedenen Ausgangsverbindung photochemisch erzeugt und desgleichen ein UV-Maximum bei 300-305 nm gemessen hat.

Damit ist bewiesen, daß sich das unsubstituierte Cyclobutadien 2 analog dem Tetramethyl-cyclobutadien eingefroren in einer Matrix monomeren fassen läßt. Zudem deuten die aufgenommenen UV-Spektren darauf hin, daß sich das Cyclobutadien durch eine Bande bei 300-305 nm auszeichnet.

Wir hoffen, in naher Zukunft den Verlauf der Photolyse von 1 auch in Argon-Matrizes verfolgen zu können und anhand der UV-, IR-, Raman- und ESR-Spektren zusätzliche, für die endgültige Lösung des Cyclobutadien-Problems noch notwendige Informationen zu erhalten.

## LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 14. Mitteilung. - 13. Mitteilung: G. Maier und M. Schneider, *Angew.Chem.* 1973, im Druck.  
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.
- [2] G. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, *Angew.Chem.* 82, 551 (1970); *Angew.Chem.internat.Edit.* 2, 529 (1970).
- [3] G. Maier und M. Schneider, *Angew.Chem.* 83, 885 (1971); *Angew.Chem.internat.Edit.* 10, 809 (1971).
- [4] O.L. Chapman; Bericht über die Tagung in Reading, zit. in *Nachr. Chem.Techn.* 20, 333 (1972).
- [5] C.Y. Lin und A. Krantz, *Chem.Comm.* 1972, 1111.
- [6] S. Masamune, M. Suda, H. Ona und L.M. Leichter, *Chem.Comm.* 1972, 1268.
- [7] Die Anhydride 5, Fp. 124°C, und 6, Fp. 129°C, sind durch Belichtung von 1.2-Dimethyl-cyclohexadiendicarbonsäureanhydrid erhalten worden.
- [8] G. Maier, U. Heep, M. Wießler und M. Straßer, *Chem.Ber.* 102, 1928 (1968).
- [9] Diplomarbeit B. Hoppe, Universität (TH) Karlsruhe, Januar 1970; der eine von uns (G.M.) hat darüber in Vorträgen an mehreren Universitäten berichtet, zum ersten Mal am 20.4.1970 in Heidelberg.