

ÜBER DIE DONOR-EIGENSCHAFTEN VON CYCLOBUTADIEN [1]

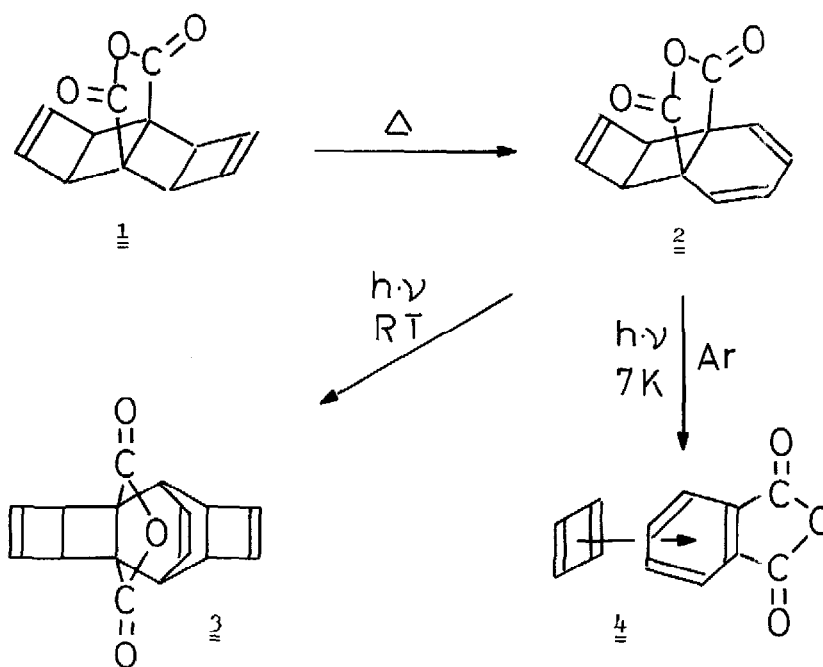
Günther Maier \* und Hans Peter Reisenauer

Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, 3550 Marburg

(Received in Germany 5 August 1976; received in UK for publication 17 August 1976)

Wird bei der photochemischen Erzeugung von Cyclobutadien [2] in einer Argon-Matrix bei 7 K gleichzeitig Kohlendioxid gebildet, so liegt das Cyclobutadien-Molekül nicht frei vor, es bleibt vielmehr mit dem Kohlendioxid assoziiert [3]. Während die hierfür verantwortlichen Bindungskräfte nur schwach sind, ist angesichts der vorzüglichen Donor-Eigenschaften von Tetramethyl-cyclobutadien [4] auch für den unsubstituierten Grundkörper eine starke Tendenz zur Ausbildung von Charge-transfer-Komplexen zu erwarten. Wir zeigen in dieser Mitteilung, daß sich das Paar Cyclobutadien/Phthalsäureanhydrid in der Tat durch eine ausgeprägte Donor-Acceptor-Wechselwirkung auszeichnet.

In der Tetramethyl-Reihe hat sich das dem Anhydrid 2 entsprechende Derivat (Wasserstoffatome am Vierring durch Methylgruppen ersetzt) als Photovorstufe bestens bewährt [4]. In Ergänzung dazu haben wir das nicht substituierte Startmolekül 2 synthetisiert: Verseifung des dem polycyclischen Anhydrid 1 zugrundeliegenden Diesters [5] liefert die Dicarbonsäure, deren Umsetzung mit Äthynyläthyläther ergibt 1 [Fp 149°C (Zers.); IR (KBr): 1845, 1825, 1775, 1755 cm<sup>-1</sup>; NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.60 (m, 4H), 6.44 (m, 4H)]. Erwärmen einer Lösung von 1 in Dioxan auf 95-98°C führt zum gewünschten Anhydrid 2 [farblose Nadeln; Fp nicht bestimmbar, da Polymerisation; IR (KBr): 1855, 1775 cm<sup>-1</sup>; UV (Äther): λ<sub>max</sub> = 276 nm (ε = 2070); NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.65 (m, 2H), 4.10 (m, 4H), 6.25 (m, 2H); MS: m/e = 128 (M - 72), 52 (Cyclobutadien)]. Die NMR-spektroskopische Verfolgung dieser thermischen Ringöffnung zeigt, daß das Produkt 2 praktisch quantitativ entsteht. Schon beim Einengen der Lösung geht 2 jedoch leicht in ein unlösliches Polymeres über.



Bei Bestrahlung in einer Argon-Matrix bei 7 K mit einer Hg-Niederdrucklampe wird 2 rasch (Belichtungsdauer 10 min) und ohne Bildung von Nebenprodukten in Phthalsäureanhydrid und Cyclobutadien gespalten. Anhydrid 2 ist eine ideale Cyclobutadien-Quelle und bereichert die Palette der bisher für die photochemische Darstellung von Cyclobutadien eingesetzten Vorstufen [6].

Das bei der Photofragmentierung von 2 registrierte IR-Spektrum deutet an, daß die beiden Bruchstücke nicht unabhängig voneinander vorliegen. Das Cyclobutadien-Molekül zeigt zwar die beiden erwarteten [3,7] IR-Banden bei 1240 und 570  $\text{cm}^{-1}$ , im Vergleich zu den bei der Spaltung anderer Cyclobutadien-Vorläufer beobachteten IR-Spektren [3] ist die Absorptionsbande bei 570  $\text{cm}^{-1}$  aber sehr breit und strukturiert. Offenbar sind die "out-of-plane"-C-H-Deformationsschwingungen der vier CH-Einheiten durch Komplexierung mit dem Phthalsäureanhydrid ungleich geworden. Auch die Bande bei 1240 zeigt eine Schulter bei 1238  $\text{cm}^{-1}$ . Dieser Effekt spiegelt sich ebenso in den Banden des als Acceptor dienenden Phthalsäureanhydrids wider. Zumindest weisen die

Intensitäten der Valenzschwingungs-Banden der Anhydridgruppe deutliche Unterschiede gegenüber denen von getrennt in Argon bei 7 K eingebettetem Phthalsäureanhydrid auf [8].

Noch stärkere Aussagekraft kommt den UV-Spektren zu. Bei der Belichtung von 2, entweder in Argon bei 7 K oder in einer Methyltetrahydrofuran-Matrix bei 77 K, nimmt das Maximum (276 nm) der Ausgangssubstanz ab, und es erscheint eine neue Absorptionsbande bei 375 nm ( $\epsilon \approx 500$ ), die sich bei genügend großer Schichtdicke in einer gelben Farbe der Matrix dokumentiert. Sie ist zu vergleichen mit dem UV-Maximum des analogen Komplexes zwischen Phthalsäureanhydrid und Tetramethyl-cyclobutadien bei 495 nm [4]. Offenbar zeigen nur Komplexe vom Typ 4 eine UV-Absorption im langwelligen Bereich. Freies Cyclobutadien weist in Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen [9] für ein rechteckiges Singulett-Cyclobutadien kein Absorptionsmaximum oberhalb von 300 nm auf [10]. Auftauen auf 37 K führt bereits zum Verschwinden der Bande bei 375 nm.

Beim Aufwärmen der Matrix entsteht aus 4 das syn-Dimere von Cyclobutadien [11], und zwar langsamer als in den anderen bisher untersuchten Fällen [3] - ein weiterer Beweis für die Stabilisierung des Cyclobutadiens durch Komplexbildung.

Wird Anhydrid 2 in Lösung bei Raumtemperatur belichtet oder auf 120°C erhitzt, tritt auch Spaltung in Phthalsäureanhydrid und Cyclobutadien ein, letzteres gibt aber mit noch vorhandener Ausgangssubstanz sofort Addukt 3.

Die Unterschiede in den spektralen Eigenschaften von komplexiertem und freiem, effektiv quadratischem Cyclobutadien [3] sind augenfällig. Sie beruhen entweder auf der Erniedrigung der Symmetrie des Cyclobutadien-Liganden im Komplex 4 (statischer Effekt) oder der Beeinträchtigung der mit der Schwingungsanregung gekoppelten gegenseitigen Umwandlung verschiedener verzerrter Cyclobutadien-Formen (dynamischer Effekt). Stimmt das letztgenannte Argument, bedeutete dies, daß Cyclobutadien durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt zu beschreiben wäre [12]. Die Barriere der geometrischen Änderungen zwischen Spezies niedrigerer Symmetrie als  $D_{4h}$  - z.B. zwischen zwei rechteckigen Valenzisomeren - müßte dann in der Größenordnung der Nullpunktsenergie der die Verzerrung verursachenden Schwingung [13] liegen.

## LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 19.Mitteilung. - 18.Mitteilung: [3]. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG unterstützt. Fr. U.Stanior haben wir für experimentelle Hilfe zu danken.
- [2] Zusammenfassungen: G.Maier, Angew.Chem. 86,491 (1974); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 13,425 (1974); S.Masamune, Pure Appl.Chem. 44,861 (1975).
- [3] G.Maier, H.-G.Hartan u. T.Sayrac, Angew.Chem. 88,252 (1976); Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 15,226 (1976).
- [4] G.Maier, W.Mayer, C.Haacke u. R.Askani, Angew.Chem. 85,1057 (1973); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 12,1016 (1973).
- [5] H.-D.Martin u. M.Hekman, Synthesis 1973,667; Chimia 28,12 (1974); J.Meinwald u. J.Mioduski, Tetrahedron Lett. 1974,3839. Herrn Prof. Martin schulden wir Dank für hilfreiche Anregungen.
- [6] a) R.D.Miller u. E.Hedaya, J.Am.Chem.Soc. 91,5401 (1969); b) S.Masamune, M.Suda, H.Ona u. L.M.Leichter, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972, 1268; c) G.Maier u. B.Hoppe, Tetrahedron Lett. 1973,861; d) C.Y.Lin u. A.Krantz, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972,1111; e) O.L.Chapman, C.L.McIntosh u. J.Pacansky, J.Am.Chem.Soc. 95,614 (1973).
- [7] Die von uns berichteten [3] Befunde über das IR-Spektrum von Cyclobutadien sind durch unabhängige Untersuchungen von S.Masamune, Y.Sugihara, K.Morio u. J.E.Bertie (Can.J.Chem., im Druck) bestätigt worden. Wir danken Herrn Prof. Masamune für diese Information.
- [8] Bei Bestrahlung von Phthalsäureanhydrid (Argon, 7K, 254 nm) entstehen laut IR-spektroskopischer Analyse CO<sub>2</sub>, CO und Dehydrobenzol [460, 735, 845 cm<sup>-1</sup>; vgl.: O.L.Chapman, K.Mattes, C.L.McIntosh, J.Pacansky, G.V.Calder u. G.Orr, J.Am.Chem.Soc. 95,6134 (1973)].
- [9] N.L.Allinger, C.Gilardeau u. L.W.Chow, Tetrahedron 24,2401 (1968).
- [10] Zitat [3], Fußnote [8].
- [11] Parallel dazu wird das UV-Spektrum von Phthalsäureanhydrid (253, 278, 288, 298 nm) deutlich erkennbar. Vor dem Aufwärmen ist diese Aufspaltung in vier Teilbanden noch nicht zu beobachten.
- [12] L.Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Kap.8, W.A.Benjamin, Reading 1966. Herrn Prof. R.Sustmann sind wir für anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet.
- [13] Wäre die infrarotaktive Schwingung bei 1240 cm<sup>-1</sup> [3] (Verzerrung zu drachenähnlichen Formen) verantwortlich, dürfte die Barriere nicht wesentlich höher als 1.8 kcal/mol sein.