

TRI-TERT-BUTYL-BICYCLO[2.1.0]PENTENON - PHOTOVORSTUFE FÜR
EINEN KOHLENMONOXID-KOMPLEX VON TRI-TERT-BUTYL-CYCLOBUTADIEN [1]

Günther Maier^{*}, Ulrich Schäfer, Wolfgang Sauer und Hans Hartan

Fachbereich Chemie der Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg

Rudolf Matusch

Institut für Pharmazeutische Chemie, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Jean F.M. Oth

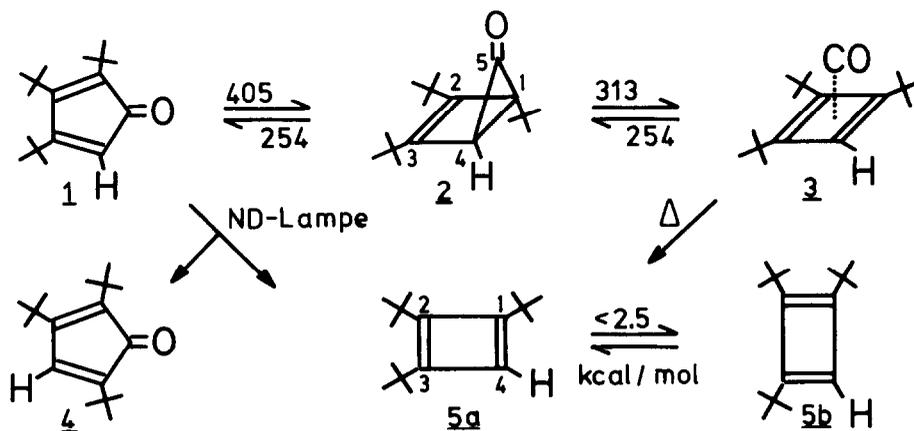
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen
Hochschule, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich

(Received in Germany 13 February 1978; received in UK for publication 13 March 1978)

2,3,5-Tri-tert-butyl-cyclopentadienon (4) ist sowohl bei Raumtemperatur als auch in Matrices bei 77 K photostabil [2]. In Lösung bei 25°C gilt das gleiche auch für das Positionsisomer 1. Bestrahlung des 2,3,4-Tri-tert-butyl-Derivats 1 in einer organischen Matrix bei 77 K mit einer Hg-Niederdrucklampe liefert dagegen in einer glatten Photospaltung Tri-tert-butyl-cyclobutadien (5). Zur Deutung dieser seltsamen Temperaturabhängigkeit haben wir die intermediäre Ausbildung des Bicyclopentenons 2 postuliert [3].

Das Photoverhalten von 1 in einer Argon-Matrix bei 10 K stützt diese Hypothese. Belichtung mit einer Hg-Niederdrucklampe führt nur teilweise zum Cyclobutadien 5, daneben wird das "falsche" Dienon 4 gebildet. Verwendet man das Licht einer Hg-Hochdrucklampe oberhalb von 300 nm, findet jedoch praktisch ausschließlich CO-Eliminierung zu 5 statt. Strahlt man schließlich monochromatisch mit 405 nm-Licht ein, so tritt in der Tat nur Cyclisierung von 1 zu dem vermuteten bicyclischen Isomer 2 ein. Die gelbe Matrix wird farblos. Im IR-Spektrum nimmt gleichzeitig die Carbonylbande von 1 (1706 cm^{-1}) ab, und es erscheint neben zwei schwachen Absorptionen bei 1837 und 1821 cm^{-1} eine Doppel-Carbonylbande bei $1797/1784\text{ cm}^{-1}$. Diese IR-Daten scheinen eher für das entsprechende Tricyclopentanon als für ein Hausenon 2 zu passen, erwartet man für die hoch gespannte Verbindung 2 doch eine noch höhere Frequenz als in Cyclopropanonen

(1810 - 1850 cm^{-1} [4]). Nach dem Vergleich der IR-Spektren ist das Photoisomer jedoch nicht mit dem von MASAMUNE u. Mitarbb. [5] synthetisierten 1.2.5-Tri-tert-butyl-tricyclo[2.1.0.0^{2.5}]pentan-3-on identisch, und die Tieftemperatur-NMR-Spektren lassen keine andere als Struktur 2 zu: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_3\text{C-O-CD}_3$, Methylcyclo-



hexan- D_{14} ; -100°C) : $\tau = 7.15$ (s, 1H), 8.80 (s, 9H), 8.85 (s, 9H), 8.90 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_3\text{C-O-CD}_3$, $\text{D}_3\text{C-O-CD}_2\text{-CD}_3$; -125°C) : $\delta = 206.97$ (C 5, $^2\text{J} = 2.0$ Hz), 147.64 (C 2), 146.28 (C 3), 54.24 (C 1), 33.36 (C 4, $^1\text{J} = 183.7$ Hz); 35.24, 34.39, 31.15 (tert-Butyl, quart.); 30.58, 30.09, 27.45 (tert-Butyl, prim.). Erwärmen des Bicyclus 2 auf -90°C resultiert bereits in einer merklichen thermischen Rückbildung [$t_{1/2}$ bei -80°C etwa 40 min ($^1\text{H-NMR}$)] von 1.

Damit ist zum ersten Mal die Existenz einer Verbindung mit einem Bicyclo[2.1.0]pentenon-Ringgerüst nachgewiesen. Noch bedeutsamer ist, daß sich 2 bei Tieftemperatur-Belichtung mit 313 nm-Licht sehr leicht decarboxylieren läßt. Erfolgt die Spaltung in Lösung bei -130°C , ist die Bildung des Cyclobutadiens 5 aus 1 ($\lambda_{\text{max}} = 420$ nm) über 2 (kein langwelliges Absorptionsmaximum) schon mit bloßem Auge an dem erneuten Auftreten einer gelben Farbe (zwei Maxima von 5 bei 405 und 425 nm) zu erkennen. Noch aussagekräftiger ist die IR-spektroskopische Verfolgung der Photolyse in Argon bei 10 K. Dabei ist eine neue Spezies festzustellen, die sich durch eine scharfe Bande bei 2127 cm^{-1} auszeichnet. Diese ist Kohlenmonoxid in einem gemäß Formelbild 2 aufgebauten Assoziat zuzuordnen. Dies folgt daraus, daß beim Auftauen auf 35 K die genannte Bande verschwindet zugunsten derjenigen von "freiem" Kohlenmonoxid bei 2135 cm^{-1} . Die restlichen, dem

Cyclobutadien-Basismolekül zugehörigen Absorptionen bleiben davon unberührt.

Nach den von uns schon früher beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Cyclobutadienen und Acceptormolekülen [6, 7] und der Matrix-Fixierung von CO_2 an den unsubstituierten Grundkörper [8, 9] ist damit auch der erste Vertreter eines von den Theoretikern schon lange diskutierten [10] CO-Komplexes gefunden. Die Stabilität von 3 ist in Übereinstimmung mit MNDO [11]- und MINDO/3 [11, 12]-Rechnungen äußerst gering. Dies geht auch aus der sehr kleinen Verschiebung der CO-Bande um nur 8 cm^{-1} hervor. Sobald die Argon-Matrix weich wird, beginnt der Zerfall in CO und Cyclobutadien 5. Das Kohlenmonoxid scheint genauso schwach mit Cyclobutadien assoziiert zu sein wie CO_2 . Vielleicht ist es lediglich ein Matrix-Effekt, der die beiden Partner zusammenhält. Immerhin läßt sich das in Formel 3 ausgedrückte Nachbarschaftsverhältnis auch chemisch beweisen. Bestrahlung des Komplexes mit 254 nm -Licht gibt unter Einfangen des Kohlenmonoxids das Dienon 1 zurück. Diese Reaktion tritt nicht mehr ein, sobald das CO vom Cyclobutadien wegdiffundiert ist.

Der hier aufgezeigte Fragmentierungsmechanismus $\underline{1} \rightarrow \underline{2} \rightarrow \underline{3} \rightarrow \underline{5}$ wirft die Frage auf, warum Belichtung von 1 mit einer Hg-Niederdrucklampe überhaupt 5 gibt. Die Antwort liegt darin, daß die von uns verwendeten Lampen [13] außer der Linie von 254 nm auch solche beträchtlicher Intensität bei 313 , 366 und 405 nm aufweisen, also gerade diejenigen, die man für die beschriebene Reaktion braucht.

Unter Berücksichtigung dieser von der eingestrahlten Wellenlänge determinierten Differenzierung gelingt es mühelos, 1 auch in präparativem Maßstab glatt in 5 überzuführen. Zum Beispiel ist es so möglich, durch Belichtung einer verdünnten Lösung von 1 in flüssigem Propan (10 Vol.-% TMS- $\text{D}_{1,2}$) aus dem Dienon 1 quantitativ das Cyclobutadien 5 zu erzeugen. Dieses Experiment, durchgeführt in einem abgeschmolzenen 10 mm -NMR-Rohr, hat es uns erlaubt, das ^{13}C -NMR-Spektrum von 5 bis hinunter auf -190°C zu untersuchen. Zwischen -190°C und -60°C ändert sich das Spektrum [$\delta = 151.4$ (C 1 und C 3), 144.7 (C 2), 126.2 (C 4)] nicht. Auch bei -185°C ist das Signal für die beiden diagonalen Positionen 1 und 3 absolut scharf. Diese Beobachtung spricht entweder für ein D_4h -Ringgerüst mit π -Delokalisation oder für einen schnellen Austausch zwischen zwei rechteckigen [14] Kekulé-Strukturen. Stimmt letzteres, muß die Energieschwelle der Valenztautomerie 5a \rightleftharpoons 5b sehr klein sein. Angenommen, die chemischen Verschiebungen

der C-Atome 1 und 3 in der eingefrorenen Kekulé-Struktur sind nicht zufällig gleich, sondern unterscheiden sich wenigstens um 1 ppm, dann ergibt sich für die Aktivierungsbarriere ein Wert von $\Delta G^\ddagger < 2.5$ kcal/mol.

LITERATUR

- [1] Kleine Ringe, 23. Mitteilung. - 22. Mitteilung: G. Maier, H.P. Reisenauer u. H.A. Freitag, Tetrahedron Lett. 1978, 121. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.
- [2] G. Maier u. A. Alzérreca, Angew.Chem. 85, 1056 (1973); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 12, 1015 (1973).
- [3] G. Maier, Angew.Chem. 86, 491 (1974); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 425 (1974).
- [4] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, Teil 3, S. 592, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971.
- [5] Privatmitteilung; Herrn Prof. Masamune sind wir für die spektralen Daten und eine Vergleichsprobe seiner Substanz zu großem Dank verpflichtet.
- [6] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke u. R. Askani, Angew.Chem. 85, 1057 (1973); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 12, 1016 (1973).
- [7] G. Maier u. H.P. Reisenauer, Tetrahedron Lett. 1976, 3591.
- [8] G. Maier, H.-G. Hartan u. T. Sayraç, Angew.Chem. 88, 252 (1976); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 15, 226 (1976).
- [9] Bestätigung durch Isotopenmarkierung: R.G.S. Pong, B.-S. Huang, J. Laurenzi u. A. Krantz, J.Am.Chem.Soc. 99, 4153 (1977). Theoretische Berechnung: K.B. Lipkowitz u. R. Larter, Tetrahedron Lett. 1978, 33.
- [10] W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 94, 1661 (1972).
- [11] A. Schweig u. W. Thiel, Tetrahedron Lett., nachstehend.
- [12] P.v.R. Schleyer, Privatmitteilung.
- [13] Hg-Niederdruck-Flächenstrahler der Firma A. Gräntzel, Karlsruhe.
- [14] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier u. A. Alzérreca, Angew.Chem. 87, 194 (1975); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 14, 172 (1975).