

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

Günther Maier<sup>\*</sup>, 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

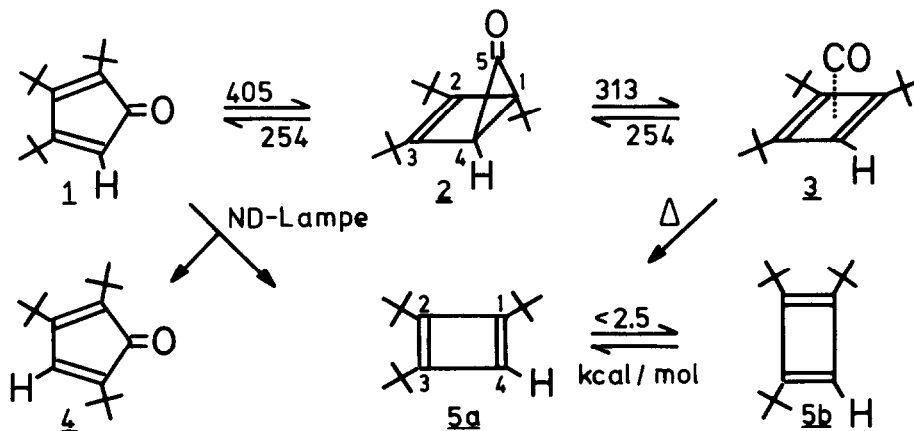
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen  
Hochschule, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich

(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 ( $1706\text{ cm}^{-1}$ ) ab, und es erscheint neben zwei schwachen Absorptionen bei  $1837$  und  $1821\text{ cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  [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<sup>2.5</sup>]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- $\text{D}_{14}$ ;  $-100^\circ\text{C}$ ) :  $\tau = 7.15$  (s, 1H), 8.80 (s, 9H), 8.85 (s, 9H), 8.90 (s, 9H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_3\text{C-O-CD}_3$ ,  $\text{D}_3\text{C-O-CD}_2\text{-CD}_3$ ;  $-125^\circ\text{C}$ ) :  $\delta = 206.97$  (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  $-90^\circ\text{C}$  resultiert bereits in einer merklichen thermischen Rückbildung [ $t_{1/2}$  bei  $-80^\circ\text{C}$  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  $-130^\circ\text{C}$ , 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  $2127$   $\text{cm}^{-1}$  auszeichnet. Diese ist Kohlenmonoxid in einem gemäß Formelbild 3 aufgebauten Assoziat zuzuordnen. Dies folgt daraus, daß beim Auftauen auf 35 K die genannte Bande verschwindet zugunsten derjenigen von "freiem" Kohlenmonoxid bei  $2135$   $\text{cm}^{-1}$ . 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<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup> 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<sub>2</sub>. 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 1 → 2 → 3 → 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-D<sub>1,2</sub>) 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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 5 bis hinunter auf - 190°C zu untersuchen. Zwischen - 190°C und - 60°C ändert sich das Spektrum [δ = 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<sub>4h</sub>-Ringgerüst mit π-Delokalisation oder für einen schnellen Austausch zwischen zwei rechteckigen [14] Kekulé-Strukturen. Stimmt letzteres, muß die Energieschwelle der Valenztautomerie 5a ↔ 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).