

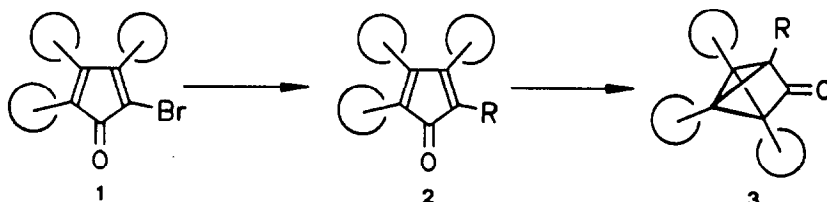
HOCHSUBSTITUIERTE TRICYCLOPENTANONE UND CYCLOPROPENYLDIAZOMETHANE -
 VORSTUFEN FÜR TETRAHEDRANE? [1]

Günther Maier*, Karl Arnold Reuter, Lothar Franz
 und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Abstract: Reaction of tri-*tert*-butylcyclopropenylium tetrafluoroborate 7 with the Li-salt of *tert*-butyldiazomethane leads to the astonishingly stable diazo compound 6. The trimethylsilyl derivative 8 can be prepared via the same route. On photolysis or pyrolysis both cyclopropenyldiazomethanes are fragmented into the corresponding acetylenes.

Der Weg zu 4 [2], dem einzigen bisher isolierten und zweifelsfrei identifizierten Tetrahedran, geht aus von dem Bromcyclopentadienon 1. Zwischenstufe hierbei ist Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon (2, R=*tert*-Butyl). Dessen Bestrahlung liefert Tetra-*tert*-butyltricyclopentanon (3, R=*tert*-Butyl) und schließlich Tetrahedran 4. Wir haben uns bemüht, auf analoge Weise weitere Verbindungen mit dem Tetrahedrangerüst in die Hand zu bekommen. Der nächste Verwandte wäre das Trimethylsilyl-Derivat 5. Zwar läßt sich aus 1 mit Trimethylsilyllithium [3] in 25 %



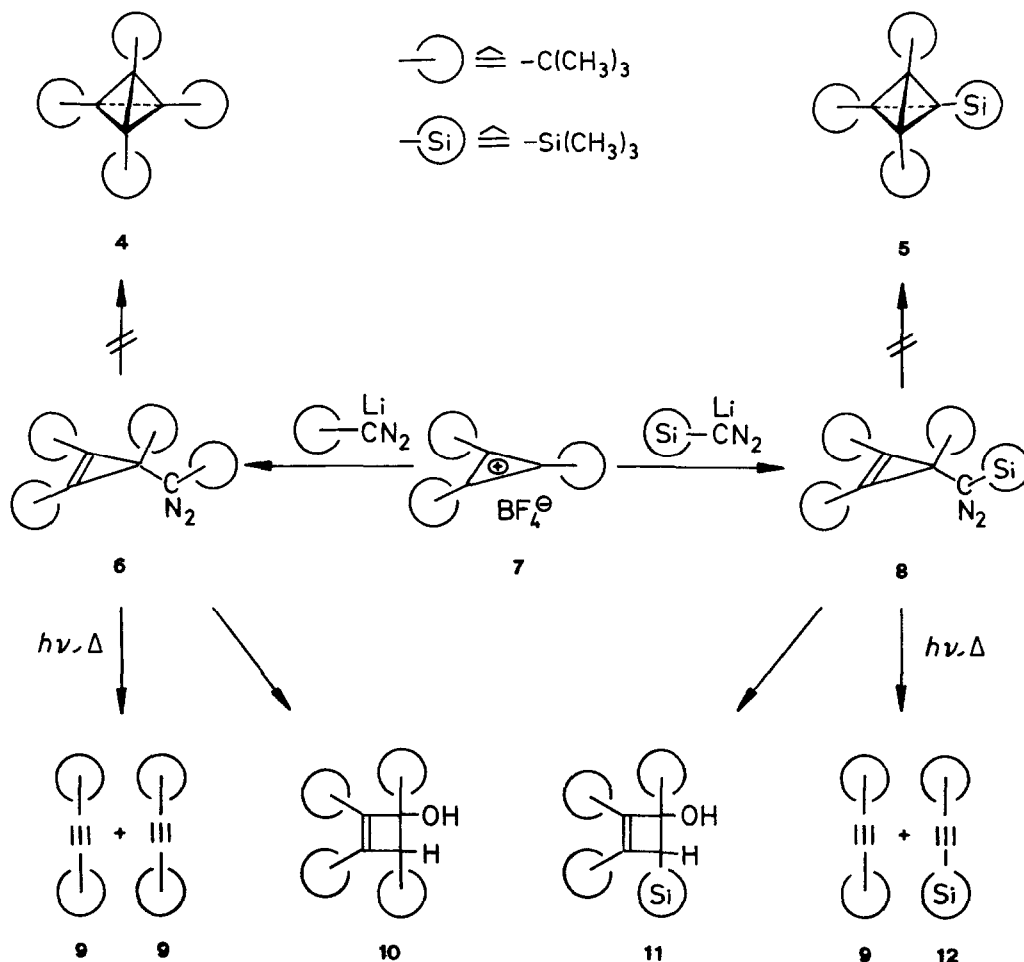
Ausbeute Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclopentadienon 2a herstellen. Diese Substanz ist aber praktisch photostabil. Dreitägiges Belichten in einer Argonmatrix bei 254 nm führt nur zu geringem Umsatz. Dabei entsteht 3a in Spuren. Die Bildung von 5 läßt sich nicht nachweisen. Dasselbe gilt für die hochsubstituierten Cyclopentadienone 2b - 2d, die aus 1 und Magnesiumbromid, Isopropyllithium oder 1-Adamantyllithium [4] gewonnen werden können. Auch sie gehen

	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>	<u>2g</u>	<u>2h</u>	<u>2i</u>
R	Si(CH ₃) ₃	Ethyl	Iso-propyl	1-Adamantyl	Phenyl	Benzyl	1-Phenylethyl	<i>o</i> -Tolyl	Pentafluorphenyl
Ausb. [%]	25	42	27	17	80	45	27	10	69
Schmp. [°C]	104	60-61	78	135	126	85	103-104	115-116	106

Tab. 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Cyclopentadienone 2a - 2i

bei Bestrahlung in einer Argonmatrix prinzipiell eine Photoreaktion ein. Diese verläuft aber so langsam, daß etwaige tetraedrische Produkte sich durch Folgereaktionen der Identifizierung entziehen. Die arylierten Cyclopentadienone 2e - 2i, die durch Reaktion von 1 mit Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesium, 1-Phenylethyllithium, *o*-Tolylmagnesium und Pentafluorphenylmagnesiumbromid zugänglich sind, zeigen bei Bestrahlung überhaupt keine Veränderung.

Diese Fehlschläge haben uns veranlaßt, nach alternativen Routen zur Darstellung von 4 und 5 Ausschau zu halten. Eine Möglichkeit ist die, ausgehend von dem wohlfeilen Cyclopropenyl-Lithium-Salz 7 [5] analog zur Darstellung des "Masamune-Esters" [6] die Cyclopropenyldiazoverbindungen 6 bzw. 8 herzustellen. Als Reagenzien bieten sich die Lithiumsalze von *tert*-Butyl- und Trimethylsilyldiazomethan an. Während letzteres beschrieben ist [7], sind uns Reaktionen von Anionen alkylsubstituierter Diazomethane nicht bekannt [8].



Um so erstaunlicher ist folgender Befund: *tert*-Butyldiazomethan [9] gibt nach Metallierung mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -95°C , anschließender Zugabe von $7/\text{LiCl}$, Auftauen auf Raumtemperatur und Chromatographie des Rohprodukts an neutralem Aluminiumoxid bei -30°C in 14 % Ausbeute ein orangefarbenes kristallines Produkt, dem nach den spektroskopischen Daten Struktur **6** zukommen muß. Diese Diazoverbindung ist erstaunlich stabil, d. h. sie schmilzt bei $120\text{--}121^\circ\text{C}$ und ist bei Raumtemperatur über Stunden unverändert haltbar.

Wenn es schon gelingt, 6 herzustellen, so ist es nicht überraschend, daß sich durch Metallierung von Trimethylsilyldiazomethan [10] und Reaktion mit 7 auch die trimethylsilylierte Diazoverbindung 8 in 15 % Ausbeute erhalten läßt. Diese Verbindung stellt ein gelbes Öl dar und ist infolge der Stabilisierung durch den am Diazokohlenstoff stehenden Siliciumrest unter Normalbedingungen auch über Tage beständig.

	$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{RT})$	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, -50^\circ\text{C})$	MS
<u>6</u>	0.98(tBu), 1.18(tBu), 1.32(2tBu)	29.3(CH ₃ , tBu), 30.0, 30.6(CH ₃ , tBu), 31.3(CH ₃ , 2tBu), 32.0, 38.8, 41.1, 58.3, 127.5	276(6%, M ⁺ N ₂ ; C ₂₀ H ₃₆ '), ber. 276.2817, gef. 276.2815)
<u>8</u>	0.25(SiMe ₃), 0.98(tBu), 1.29(2tBu)	0.6(CH ₃ , SiMe ₃), 30.7(CH ₃ , tBu), 31.5(CH ₃ , 2tBu) 31.7, 37.5, 39.7, 42.5, 128.0	277(47%, M ⁺ N ₂ -CH ₃ , C ₁₈ H ₃₃ Si), ber. 277.2352, gef. 277.2355)

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Diazoverbindungen 6 und 8

Beim Versuch, die Cyclopropenyldiazomethane 6 und 8 durch Chromatographie an Kieselgel zu reinigen, erfahren diese eine Umwandlung zu den Cyclobutenolen 10 [11] und 11 [farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 0.11(\text{SiMe}_3), 1.00(\text{tBu}), 1.15(\text{tBu}), 1.22(\text{tBu}), 1.65(\text{IH}), 2.20(\text{OH})$; $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3): 0.4(\text{CH}_3, \text{SiMe}_3), 27.4(\text{CH}_3, \text{tBu}), 30.2(\text{CH}_3, \text{tBu}), 31.0(\text{CH}_3, \text{tBu}), 33.0, 33.2, 38.1, 43.6, 84.7, 144.7, 152.1$], worin gleichzeitig ein Strukturbeweis für 6 und 8 zu sehen ist.

Was passiert bei der Pyrolyse bzw. Photolyse von 6 und 8? Sowohl für die Diazoverbindungen als auch die zugehörigen Carbene sind mehrere Optionen gegeben. Die Startmoleküle 6 und 8 können entweder den Stickstoff eliminieren oder in die isomeren Pyridazine [12,13] umlagern. Wird der Stickstoff tatsächlich abgespalten, kann sich entweder eine Fragmentierung in zwei Acetyleneinheiten anschließen [14,15,16], oder das Carben erfährt eine Ringerweiterung, und es entsteht - wie erhofft - ein Cyclobutadien [6,16,17], welches dann durch eine anschließende Photoisomerisierung eventuell in das entsprechende Tetrahedran umgewandelt werden könnte [2]. Ein ganz neuer Reaktionstyp wäre eine direkte Addition des Carbenzentrums an die Cyclopropen-Doppelbindung unter Ausbildung eines Tetrahedrans.

Das Experiment ist ernüchternd. Wir haben sowohl 6 als auch 8 auf einen 10 K kalten Finger aufgedampft und anschließend in einer Argonmatrix belichtet. Verwendet man Licht der Wellenlänge > 310 nm, dann ist 6 photostabil, während 8 laut IR-spektroskopischer Analyse in 9 und 12 gespalten wird. Diese Fragmentierung tritt in beiden Fällen innerhalb weniger Minuten ein, wenn Licht der Wellenlänge 254 nm verwendet wird. Bei der Pyrolyse ist das Bild kaum anders. Unterwirft man 6 und 8 einer Blitzpyrolyse und kondensiert die Produkte zusammen mit Argon auf ein nachgeschaltetes 10 K kaltes IR-Fenster, so sind im Falle von 6 ausschließlich die Banden von 9 zu registrieren. Geht man von 8 aus, findet man außer den Banden für 9 und 12 zusätzliche Absorptionen, die aber sicher keinem Cyclobutadien oder Tetrahedran zuzuordnen sind, sondern vermutlich von einem substituierten Vinylacetylen herrühren.

Fazit: Die Hoffnung, ausgehend von 6 und 8 die zugehörigen Cyclobutadiene und daraus durch eine zweite Photostufe die Tetrahedrane 4 und 5 erhalten zu können, hat sich nicht erfüllt. Die beschriebene Tetrahedransynthese [2] bleibt nach wie vor ein "Glücksfall". Weder kann man diesen Zugang durch Variation der Substituenten allgemein nutzen, noch stellt der Umweg über Diazoverbindungen des Typs 6 bzw. 8 eine Alternative dar.

Literatur:

- [1] Kleine Ringe, 57. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 56. Mitteilung: G. Maier, R. Emrich und H.-O. Kalinowski, Angew. Chem., im Druck.
- [2] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch und R. Matusch, Chem. Ber. 114, 3965 (1981). - G. Maier und S. Pfriem, Angew. Chem. 90, 551 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 519 (1978). - G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, Angew. Chem. 90, 522 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [3] Dieses Reagenz wurde nach einer Vorschrift von H. Nöth und W. Biffar durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit Lithiumpulver hergestellt. Wir danken Prof. Nöth herzlich für die detaillierte Versuchsbeschreibung.
- [4] Hergestellt in Anlehnung an die Vorschrift von G. Molde, J. E. Dubois und P. Bauer, Synth. Commun. 8, 39 (1978), Tetrahedron Lett. 1978, 3177, unter Verwendung einer Lithium-Suspension in Paraffin (Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main).
- [5] J. Ciabattoni und E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. 90, 4495 (1968). - J. Ciabattoni, E. C. Nathan, A. E. Feiring und P. J. Kocienski, Org. Synth. 54, 97 (1974).
- [6] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. 95, 8481 (1973).
- [7] U. Schöllkopf und H.-U. Scholz, Synthesis 1976, 271.
- [8] Zusammenfassungen: [8a] O. A. Kruglaya und N. S. Vyazankin, Russ. Chem. Rev. 49, 357 (1980). - [8b] M. Regitz, Diazoalkane, S. 254 ff. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- [9] G. M. Kaufmann, J. A. Smith, G. G. Vander Stow und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 87, 935 (1965).
- [10] Dargestellt nach: S. Mori, I. Sakai, T. Aoyama und T. Shioiri, Chem. Pharm. Bull. 30, 3380 (1982).
- [11] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider und G. Maier, Angew. Chem. 92, 214 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 211 (1980). - G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf und H. Irngartinger, Chem. Ber., im Druck.
- [12] A. E. Feiring und J. Ciabattoni, J. Org. Chem. 37, 3784 (1972).
- [13] A. Heydt, H. Heydt, B. Weber und M. Regitz, Chem. Ber. 115, 2965 (1982).
- [14] [14a] E. H. White, R. E. K. Winter, R. Graeve, U. Zirngibl, E. W. Friend, H. Maskill, U. Mende, G. Kreiling, H. P. Reisenauer und G. Maier, Chem. Ber. 114, 3906 (1981); dort zit. Lit.. - [14b] G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer und C. Krüger, Angew. Chem. 94, 445 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 437 (1982); Angew. Chem. Suppl. 1982, 1061. - [14c] G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz und H. P. Reisenauer, Tetrahedron Lett. 25, 5645 (1984).
- [15] S. Masamune und M. Kato, J. Am. Chem. Soc. 87, 4190 (1965); 88, 610 (1966).
- [16] P. Eisenbarth und M. Regitz, Chem. Ber. 115, 3796 (1982); Angew. Chem. 94, 935 (1982); Angew. Chem. 94, 935 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 913 (1982).
- [17] G. L. Closs und V. N. M. Rao, J. Am. Chem. Soc. 88, 4116 (1966).

(Received in Germany 1 February 1985)