

Kleine Ringe, 78^[1]

Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien und Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran

Günther Maier^{*a}, Dieter Born^{a[2]}, Ines Bauer^a, Reinhard Wolf^a, Roland Boese^b und Dieter Cremer^c

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen

Institut für Anorganische Chemie der Universität – GH^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen

Department of Theoretical Chemistry, University of Göteborg^c,
Kemigården 3, S-41296 Göteborg

Eingegangen am 26. Juli 1993

Key Words: Diazo compounds / Transition-metal complexes / Photoisomerization / Homocyclopropenylium ions

Small Rings, 78^[1]. – Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadiene and Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedrane

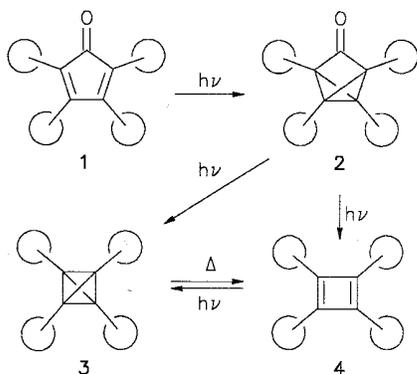
The chemistry of diazo(1,2,3-tri-*tert*-butylcyclopropenyl)(trimethylsilyl)methane (**6**) is unexpectedly diverse. Upon irradiation it fragments exclusively into the acetylenes **7** and **8**. Flash thermolysis, on the other hand, gives – aside from the two acetylenes – tri-*tert*-butylazete (**10**) and trimethylsilyl cyanide (**11**). Upon heating **6** presumably isomerizes via betaine **17** to Dewar-diazabenzene **13** – which is split into **10** and **11** – and diazabenzvalene **18**. This reaction course is supported by the isolation of the carbonyliron complexes **15** and **16**. – The CuCl-catalyzed thermal decomposition again

follows a different route. Under these conditions tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadiene (**5**) is formed, probably as a weak CuCl complex. Only after addition of ethylenebis(diphenylphosphane) free cyclobutadiene **5** can be isolated. Upon irradiation of **5** a quantitative isomerization to tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedrane (**29**) occurs. This second, spectroscopically unequivocally confirmed tetrahedrane melts at 179°C. In solution the isomerization to cyclobutadiene **5** starts at about 160°C. That means, it is thermally even more stable than tetra-*tert*-butyltetrahedrane.

Die vor nunmehr fünfzehn Jahren durchgeführte Synthese von Tetra-*tert*-butyltetrahedran (**3**)^[3] stachelte unseren Ehrgeiz an, weitere Verbindungen mit tetraedrischem Kohlenstoff-Atomgerüst in die Hand zu bekommen. Die damalige Strategie ging vom Cyclopentadienon **1**^[4] aus. Bestrahlung führte zum Tricyclopentanon **2** und schließlich – wahrscheinlich über das Cyclobutadien **4** – zum Tetrahedran **3**. Doch die Hoffnung, durch Ersatz auch nur einer *tert*-Butyl-Gruppe im Cyclopentadienon **1** zu weiteren Tetrahedranen gelangen zu können, hat sich nicht erfüllt^[5].

Bleibt die Route über sterisch hochsubstituierte Cyclopentadienone verschlossen, so bietet sich noch ein zweiter

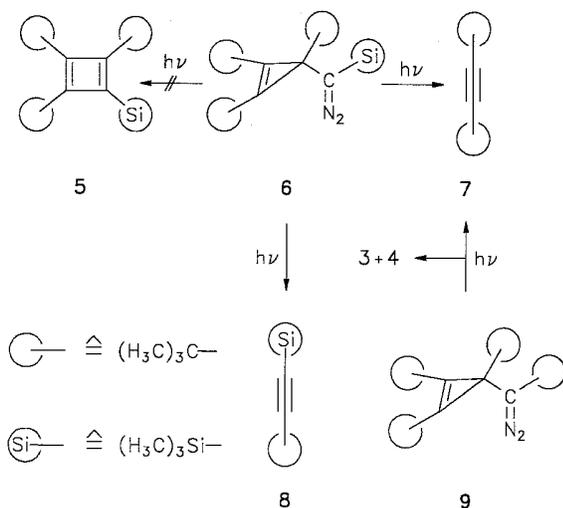
Weg zu neuen Derivaten von **3** an. Man braucht lediglich einen unabhängigen Zugang zu den valenzisomeren Cyclobutadienen. Diese sollten aus den zugehörigen Cyclopropenyldiazomethanen dargestellt werden können^[6]. In unserem Bemühen, das neue Konzept zu überprüfen, haben wir die Trimethylsilyl-substituierte Diazo-Verbindung **6**^[7] synthetisiert und deren Chemie hinsichtlich der photolytischen, thermischen und katalytischen Stickstoff-Abspaltung untersucht. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß es gelingt, unter geeigneten Bedingungen aus **6** das Cyclobutadien **5** zu erhalten und dieses in **29**, das zweite zweifelsfrei identifizierte Tetrahedran-Derivat umzuwandeln^[8].



A) Photolyse der Diazo-Verbindung **6**

3-(Diazomethyl)cyclopropene gehen bei der Photolyse unter Eliminierung von Stickstoff in die entsprechenden Carbene über. Diese können entweder in zwei Acetylen-Einheiten fragmentieren^[9] oder durch Ringerweiterung in die entsprechenden Cyclobutadiene umlagern^[6]. Die direkte Addition des Carben-Zentrums an die Cyclopropen-Doppelbindung unter Ausbildung eines Tetrahedrans wurde nicht beobachtet. Im Falle der Diazo-Verbindung **6** liefert die Photolyse jedoch nicht das erhoffte Cyclobutadien **5**. Nach Bestrahlung einer Probe von **6** in einer Argon-Matrix bei 10 K mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm erfolgt nach

Stickstoff-Abspaltung ausschließlich eine Fragmentierung des Carbens in die beiden Acetylene **7** und **8**. Diese Fragmentierung tritt innerhalb weniger Minuten ein, wenn man Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ verwendet. Das gleiche Resultat findet man bei der Bestrahlung von **6** in einer organischen Matrix bei -196°C oder in Lösung bei Raumtemperatur. Das Photolyseverhalten der Diazo-Verbindung **6** entspricht damit nicht dem des Tetra-*tert*-butyl-Derivats **9**, das bei der Belichtung (77 K) Tetrahedran **3**, Cyclobutadien **4** und Di-*tert*-butylacetylen (**7**) liefert^[6d]. Offenbar wird durch die Silyl-Substitution das „intersystem crossing“ vom Singulett- zum Triplett-Carben, das vermutlich die Vorstufe für die Spaltung in zwei Acetylen-Einheiten darstellt, begünstigt. Die Diazo-Verbindung **6** scheidet somit als Photovorläufer für Cyclobutadien **5** oder gar Tetrahedran **29** aus.



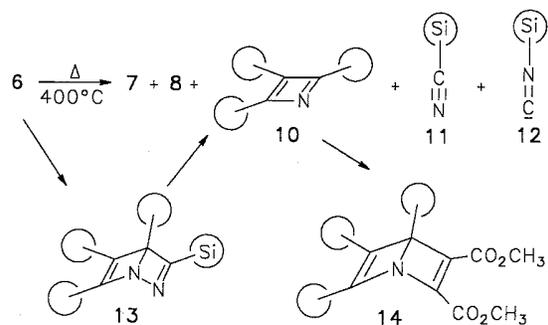
B) Thermolyse der Diazo-Verbindung **6**

Untersuchungen zum Thermolyseverhalten von 3-(Diazomethyl)cyclopropenen zeigen, daß zwei Reaktionskanäle beobachtbar sind. Einerseits kann, wie bei der Photolyse, Stickstoff eliminiert werden, wobei die entsprechenden Carbene entstehen, deren Folgeprodukte (Acetylene oder Cyclobutadiene) isolierbar sind. Andererseits ist auch eine Umwandlung in die isomeren Pyridazine möglich^[10].

Gasphasenpyrolyse der Diazo-Verbindung **6**

Die präparative Vakuumpyrolyse von **6** bei $400^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-2}$ Torr liefert außer den beiden Acetylenen **7** und **8** eine Substanz, die in der gekühlten Vorlage in roten Nadeln kristallisiert. Nach Zugabe von Acetylendicarbonsäure-dimethylester tritt sofortige Entfärbung ein. Die Hoffnung, bei der isolierten Verbindung handle es sich um das gewünschte Cyclobutadien **5**, erfüllte sich jedoch nicht. Um so verblüffender war die Feststellung, daß sich nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsproduktes das Addukt **14** von Tri-*tert*-butylazet (**10**) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester isolieren ließ, wie ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektren mit bereits publizierten Daten^[11] bestätigte. Bei der Pyrolyse der Diazo-Verbindung

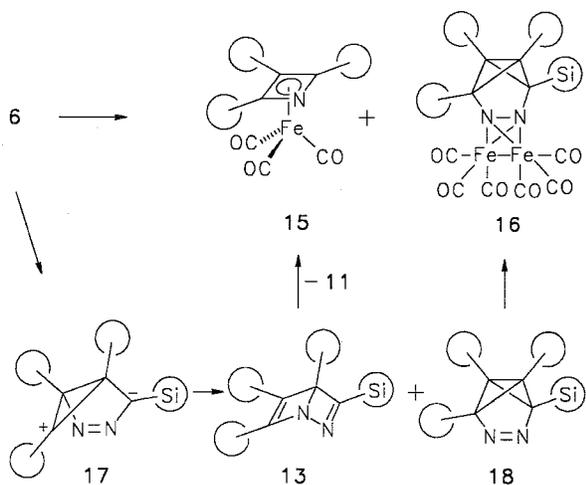
6 wird also außer dem Weg der Acetylen-Bildung noch ein zweiter eröffnet, der zum kinetisch stabilisierten Azacyclobutadien **10** führt. Tri-*tert*-butylazet (**10**) wurde bereits von Regitz und Mitarbeitern^[12] aus Tri-*tert*-butylcyclopropenylazid dargestellt. Im Gegensatz zu den bisher bekannten thermodynamisch stabilisierten Azacyclobutadienen^[13] stellt Verbindung **10** das erste Azet mit elektronisch unverfälschter Struktur dar. Um letzte Zweifel an der Bildung von Azet **10** bei der Pyrolyse von **6** auszuräumen, haben wir die Verbindung nach der pyrolytischen Darstellung durch Sublimation abgetrennt und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Vermutung, daß Trimethylsilylcyanid (**11**) als zweites Spaltprodukt bei der Thermolyse der Diazo-Verbindung **6** entsteht, konnte durch IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. Allerdings tritt im IR-Spektrum der Pyrolyseprodukte von **6** eine weitere intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$ auf, die weder der Ausgangsverbindung **6** noch den beiden Pyrolyseprodukten **10** und **11** zukommt. Diese Absorption kann erklärt werden, wenn man beachtet, daß sich Trimethylsilylcyanid (**11**) stets im thermischen Gleichgewicht mit dem Isocyanid **12** befindet^[14]. Bei höherer Temperatur wird das Gleichgewicht zum Isocyanid hin verschoben. Die bei 400°C durchgeführte Gasphasenpyrolyse bedingt, daß sich ein Teil des abgespaltenen Trimethylsilylcyanids (**11**) in **12** umlagert. Die Bildung der beiden Spaltprodukte Azet **10** und Cyanid **11** erfolgt wahrscheinlich durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Dewarpyridazin **13**, das sich durch Isomerisierung aus der Diazo-Verbindung **6** intermediär bildet. Untersuchungen über Blitzpyrolysen von 1,2-Dewarpyridazinen legen das intermediäre Auftreten von Azacyclobutadienen nahe^[15], diese sind jedoch meist zu instabil, um direkt nachgewiesen werden zu können. Im Fall der Fragmentierung von **13** entsteht das thermisch äußerst stabile Tri-*tert*-butylazet (**10**), das keiner weiteren Spaltung unterliegt und somit in Substanz isoliert werden kann. Sterische Gründe sollten bei der Fragmentierung von **13** nicht den Ausschlag geben. Da in Azet **10** alle *tert*-Butyl-Gruppen in einer Ebene liegen, sollte in **10** eine größere Abstoßung als im Dewarpyridazin **13** resultieren. Die negative Resonanzenergie von Azacyclobutadien^[16] sollte eine Spaltung von **13** zusätzlich benachteiligen. Die Triebkraft der Fragmentierung ist schlicht in der Entropiezunahme bei der Reaktion $\text{13} \rightarrow \text{10} + \text{11}$ zu vermuten.



Thermolyse der Diazo-Verbindung **6** in kondensierter Phase

Thermolyse von **6** in Gegenwart von Abfangreagenzien

Erhitzt man die Diazo-Verbindung **6** in Substanz oder in Lösung, so tritt oberhalb von 70°C wie bei der Gasphasenpyrolyse Azet **10** auf. Dies wird wiederum durch die Bildung von Dewarpyridin **14**^[11] belegt, das nach Thermolyse der Diazo-Verbindung **6** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester isoliert werden kann. Setzt man während der Thermolyse von **6** Nonacarbonyldieisen zu, so erhält man den Tricarbonylisen-Komplex **15** von Azet **10**. Dieser ist, nach einem bereits von Regitz und Mitarbeitern synthetisierten Cobalt-Komplex^[17] von **10**, der zweite Metall-Komplex eines Azacyclobutadiens. Für den Mechanismus der thermischen Fragmentierung von **6** erweist sich die Bildung von Eisen-Komplex **16** als aufschlußreich. Dieser Komplex mit einem Diazabenzvalen-Skelett kann bei der Synthese von **15** als Nebenprodukt in geringen Ausbeuten isoliert werden. Da zweikernige Eisen-Komplexe von Diimin in der Regel aus den entsprechenden Azo-Verbindungen in Gegenwart von Carbonylisen-Komplexen gebildet werden^[18], liegt die Vermutung nahe, daß auf dem Weg von **6** zu **10** und **11** neben Dewarpyridazin **13** auch Diazabenzvalen **18** als Zwischenprodukt auftritt. Beide Verbindungen könnten aus der Diazo-Verbindung **6** durch Addition der Diazo-Einheit an die Cyclopropen-Doppelbindung via Zwischenprodukt **17**^[15] entstehen.



Kristall- und Molekülstruktur von Diimin-Komplex **16**

Um den aus spektroskopischen Daten für die Verbindung **16** ermittelten Strukturvorschlag abzusichern, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Daher führt die röntgenographische Bestimmung von **16** zu einer Molekülstruktur mit C_2 -Symmetrie, was im Widerspruch zu den spektroskopischen Daten steht, wonach in **16** drei *tert*-Butyl-Gruppen und eine Trimethylsilyl-Gruppe vorhanden sein sollten. Deshalb ist von einer Fehlordnung auszugehen, wie sie häufiger zwischen Trimethylsilyl- und *tert*-Butyl-Gruppen gefunden wird. Dies erklärt auch den zu kurz^[20] gefun-

denen C–Si-Abstand mit 1.74 Å und die geringfügig zu großen Temperaturfaktoren für Si und die daran gebundenen Methyl-C-Atome. Abb. 1 gibt daher im Gegensatz zu der erwarteten Struktur eine Darstellung mit je zwei Trimethylsilyl- und zwei *tert*-Butyl-Gruppen im Molekül wieder. Das heißt, nur die Struktur des starren Grundgerüsts einschließlich der $(CO)_6Fe_2$ -Einheit wird korrekt angegeben.

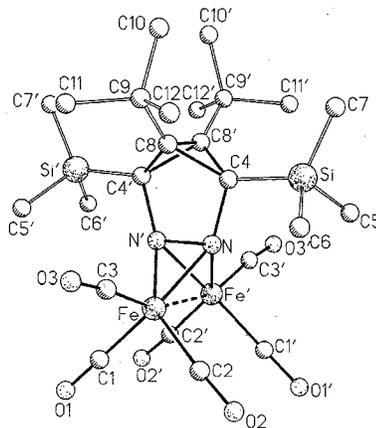
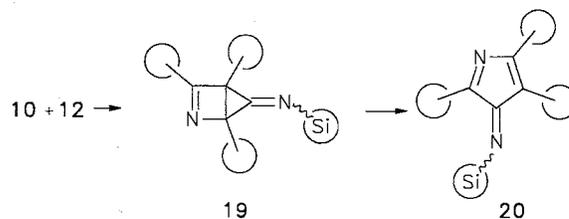


Abb. 1. Molekülstruktur des Diimin-Komplexes **16**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–N 1.921(4), Fe–N' 1.924(4), Fe··Fe' 2.502(2), N–N' 1.401(6), N–C4 1.494(6), C4–C8 1.529(8), C4–C8' 1.528(7), C8–C8' 1.498(16), N–Fe–C1 142.7(4), N–Fe–C2 106.5(3), N–Fe–C3 113.9(3)

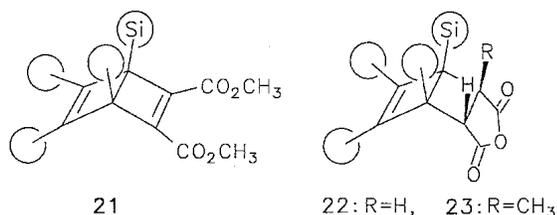
Thermolyse der Diazo-Verbindung **6** in Abwesenheit von Abfangreagenzien

Erhitzt man die Diazo-Verbindung **6** in Substanz oder in Lösungsmitteln wie Benzol, so tritt bei 70°C keinerlei Veränderung auf. Oberhalb von 70°C färbt sich die gelbe Lösung allmählich braun. Durch präparative Gaschromatographie erhält man eine grünbraune Substanz, deren Zusammensetzung mit der der Diazo-Verbindung **6** identisch ist. Nach den bisher geschilderten Ergebnissen sollte die bei der Thermolyse von **6** entstehende grünbraune Verbindung aus Azet **10** und Cyanid **11** bzw. Isocyanid **12** entstanden sein. Um diesen Reaktionsweg zu überprüfen, haben wir Azet **10** auf unabhängigem Wege hergestellt^[12] und mit Trimethylsilylcyanid (**11**) versetzt. In der Kälte ist keinerlei Veränderung festzustellen. Erst beim Erhitzen auf ca. 80°C setzt Reaktion ein, wobei ebenfalls die zur Diazo-Verbindung **6** isomere grüne Substanz entsteht. Die spektroskopischen Daten der Verbindung ließen die Vermutung aufkommen, daß Azet **10** mit dem Isonitril **12** über das Primäraddukt **19** zum Diazafulven **20** reagierte. Inzwischen wurde das Additionsverhalten von Azet **10** gegenüber Isocyaniden von Regitz et al. systematisch untersucht^[21]. Mit Hilfe der daraus resultierenden experimentellen Daten ist sichergestellt, daß die getroffene Zuordnung richtig ist^[22].



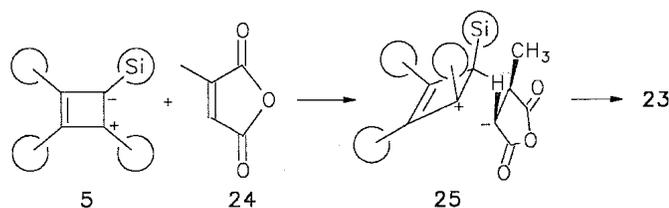
C) Katalytische Zersetzung der Diazo-Verbindung 6

Diazo-Verbindungen lassen sich in Gegenwart von Übergangsmetall-Salzen katalytisch zersetzen^[23]. Dabei kommen häufig Kupfer(I)-Verbindungen zur Anwendung. Katalysiert man die thermische Zersetzung der Diazo-Verbindung **6** mit Kupfer(I)-chlorid, so kann man nach Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Maleinsäureanhydrid die entsprechenden Cyclobutadien-Addukte **21** und **22** isolieren. Verbindung **23** entsteht nur, wenn man die katalytische Zersetzung von **6** direkt in Gegenwart von Citraconsäureanhydrid (**24**) ausführt. Die geringe Ausbeute, mit der sich **23** isolieren läßt, ist offensichtlich in der sterischen Hinderung bei der Reaktion mit Cyclobutadien **5** begründet.



Die Regiochemie der Additionen an das Cyclobutadien **5** verdient einen gesonderten Kommentar. In allen Fällen greift das Dienophil die stärker abgeschirmte Doppelbindung an (eine Trimethylsilyl-Gruppe hat einen größeren Raumbedarf als ein *tert*-Butyl-Substituent). Bei der Reaktion mit Citraconsäureanhydrid ist der Widerspruch noch größer. Es wird diejenige Verbindung gebildet, bei der die stark abschirmende Trimethylsilyl-Gruppe der Methyl-Gruppe benachbart ist. Die direkte Nachbarschaft von Trimethylsilyl- und Methyl-Gruppe in **23** wurde durch Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie gesichert. Die beobachtete Positionselektivität kann über eine Polarisierung der Trimethylsilyl-substituierten Doppelbindung in **5** im Sinne der angegebenen Grenzstruktur erklärt werden, die durch den α - und β -Effekt^[24] des Silicium-Atoms begünstigt wird. Die Adduktbildung folgt wahrscheinlich einem ionischen Mechanismus über die Zwischenstufe **25**. Ladungsausgleich führt durch Ringschluß zum Produkt **23**. Es ist auch nicht auszuschließen, daß die Trimethylsilyl-Gruppe zwar insgesamt einen größeren Raumbedarf als ein *tert*-Butyl-Substituent hat, trotzdem aber das Silyl-substituierte Cyclobutadien-C-Atom wegen des längeren Si–C-Abstands für einen Angriff senkrecht zur Ringebene leichter zugänglich ist. Analoge Mechanismen können auch im Fall der Bildung der Addukte **21** und **22** angenommen werden.

Die Verbindungen **21**, **22** und **23** zeigen eine außergewöhnliche spektroskopische Eigenschaft. In den NMR-Spektren tritt bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung der



Signale der am Brückenkopf gebundenen *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppe ein, was auf eine gehinderte Rotation der beiden Reste zurückzuführen ist. Im Fall von C–C-Bindungen wurde ein solches Verhalten schon häufig beobachtet^[25]. Da die Si–C-Bindung jedoch länger als die C–C-Bindung ist, konnte man ein analoges Phänomen bei Trimethylsilyl-Gruppen bisher noch nicht erfassen. Aus der Temperatur-Abhängigkeit der NMR-Spektren^[26] kann die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Rotation der Trimethylsilyl-Gruppe abgeschätzt werden (Tab. 1)^[27]. Für die brückenkopfständige *tert*-Butyl-Gruppe ist diese Abschätzung nicht möglich, da durch die Aufspaltung der Bande eine Überlagerung mit den Signalen der beiden anderen *tert*-Butyl-Gruppen eintritt. In den Verbindungen **21** und **22** erfolgt die Hinderung der freien Rotation wahrscheinlich nur durch den benachbarten *tert*-Butyl-Rest. Deshalb sind die erhaltenen ΔG^\ddagger -Werte von vergleichbarer Größe. Dagegen zeigt das Citraconsäureanhydrid-Addukt **23** einen deutlich höheren Wert der freien Aktivierungsenthalpie. Dies steht im Einklang mit der Erwartung, daß in **23** die Methyl-Gruppe einen zusätzlichen Einfluß ausüben sollte.

Tab. 1. Koaleszenztemperaturen T_c , Verschiebungsdifferenzen $\Delta\nu$ bei eingefrorener Rotation und freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der freien Rotation der Trimethylsilyl-Gruppe in **21–23**

	T_c [K]	$\Delta\nu$ [Hz]	ΔG^\ddagger [kJ mol ⁻¹]
21	193 ^[a]	103.3 ^[a]	35.3
22	180 ^[b]	608.1 ^[b]	32.5
23	250 ^[a]	73.5 ^[a]	50.2

^[a] Aus ¹H-NMR-Spektren. – ^[b] Aus ¹³C-NMR-Spektren.

Kristall- und Molekülstruktur des Maleinsäureanhydrid-Addukts **22**

Die Kristallstruktur des Maleinsäureanhydrid-Addukts **22** wurde röntgenographisch ermittelt (Abb. 2). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Messung erfolgte bei 125 K. Der Temperaturfaktor des Atoms C9 (als Kugel dargestellt) ist hierbei für ein Kohlenstoff-Atom zu klein und deutet auf einen geringen Teil von Fehlordnung in der Trimethylsilyl-Gruppe hin. Die für den Bindungsabstand C1–C9 ermittelte Bindungslänge ist daher mit $>1.7 \text{ \AA}$ viel zu lang. Eindeutig belegt ist jedoch die *cis*-Anordnung des Tricyclus, wobei die Cyclobuten-Einheit einen Interplanarwinkel von 67.0° und der C₄O-Ring von 117.9° zum zentralen, planaren Cyclobutan-Ring bildet.

Die Umsetzung des Rohprodukts der katalytischen Zersetzung der Diazo-Verbindung **6** mit Nonacarbonyldieisen führt zum Tricarbonylisen-Komplex **26**, der sich nach Chromatographie isolieren läßt. Die Struktur von **26** geht aus den spektroskopischen Daten wie auch aus der Reaktion mit Trifluoressigsäure hervor. Dabei erfolgt elektrophile Substitution der Trimethylsilyl-Gruppe, wodurch der bereits von Ciabattoni^[28] beschriebene Komplex **27** von *tert*-butylcyclobutadien entsteht.

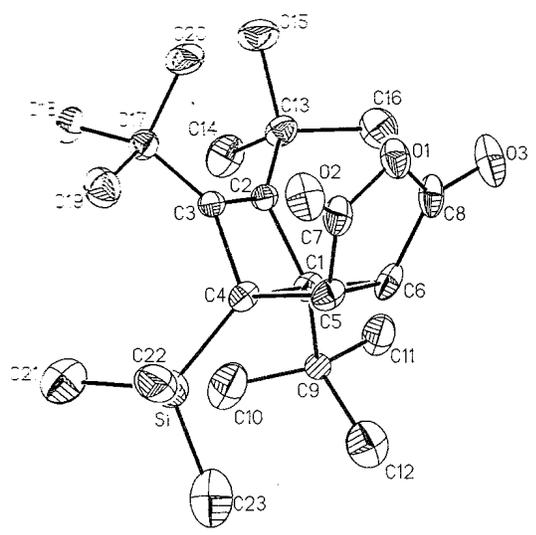


Abb. 2. Molekülstruktur des Maleinsäureanhydrid-Addukts **22**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1–C2 1.537(5), C2–C3 1.361(5), C3–C4 1.548(4), C4–C5 1.601(5), C4–C1 1.616(5), C5–C6 1.519(5), C6–C1 1.614(5), C5–C7 1.477(6), C7–O1 1.400(4), O1–C8 1.394(5), C8–C6 1.489(6); C1–C4–C5 88.1(2), C4–C5–C6 92.4(3), C5–C6–C1 91.0(3), C6–C1–C4 88.4(3)

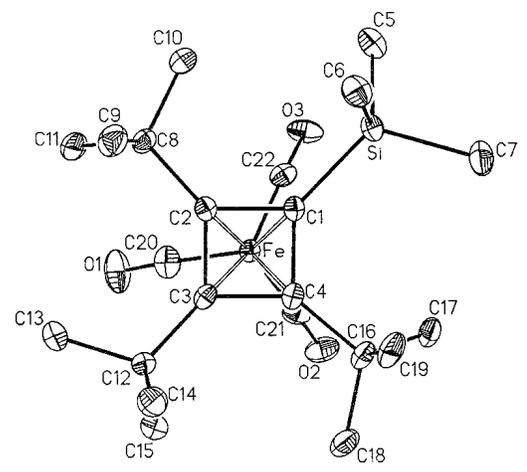
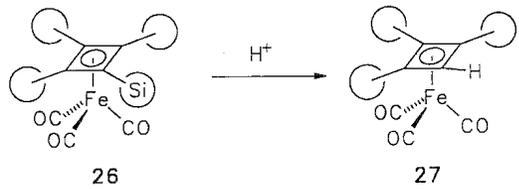


Abb. 3. Molekülstruktur des Tricarbonyleisen-Komplexes **26**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe–C1 2.080(3), Fe–C2 2.047(3), Fe–C3 2.080(3), Fe–C4 2.074(3), Fe–C20 1.780(3), Fe–C21 1.786(3), Fe–C22 1.780(3), C1–C2 1.490(4), C2–C3 1.478(4), C3–C4 1.473(4), C4–C1 1.471(4), C1–Si 1.912(3), C2–C8 1.531(4), C3–C12 1.536(4), C4–C16 1.547(4); C1–C2–C3 90.4(2), C2–C3–C4 89.3(2), C4–C1–C2 88.9(2), C20–Fe–C22 98.6(1), C20–Fe–C21 93.3(1), C21–Fe–C22 93.5(1)



Kristall- und Molekülstruktur des Tricarbonyleisen-Komplexes 26

Um auszuschließen, daß es sich bei der dargestellten Verbindung um ein Ferracyclopentadien oder einen Acetylen-Komplex handelt, haben wir die Struktur von **26** röntgenographisch untersucht (Abb. 3). Der Tricarbonyleisen-Komplex **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Messung erfolgte bei 134 K.

Trotz des „aromatischen“ Charakters des komplex gebundenen Cyclobutadiens mit nahezu gleichen C–C-Bindungsabständen (zwischen 1.471 und 1.490 Å) ist dessen Ring nicht planar. Der Fe–C2-Abstand [2.047(3) Å] ist im Vergleich zu Fe–C1 [2.080(3) Å], Fe–C3 [2.080(3) Å] und Fe–C4 [2.074(3) Å] signifikant kürzer, da C2 *trans*-ständig zu einer Carbonyl-Gruppe (C21–O2) steht. C2 befindet sich 0.025 Å unter der Ebene (C1, C3, C4) in Richtung Fe, der Torsionswinkel C1–C2–C3–C4 beträgt 1.0°. Wahrscheinlich sind für die Torsion eher sterische Gründe – Ausweichen der *tert*-Butyl-Gruppe aus der planaren Anordnung – ausschlaggebend als ein elektronischer Effekt (d.h. eine Rückbindung zur *trans*-ständigen Carbonyl-Gruppe über die d-Orbitale des Metall-Atoms). Die Bindungslängen und -winkel stehen ansonsten in Einklang mit den für einen Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen-Komplex erwarteten Werten^[29].

D) Isolierung von Cyclobutadien 5

Obwohl das Cyclobutadien **5** mit verschiedenen Reagenzien als Addukt aus dem Rohprodukt abgefangen werden kann, gelingt dessen direkte Isolierung aus dem Reaktionsgemisch der katalytischen Zersetzung der Diazo-Verbindung **6** nicht. Da Cyclobutadiene aufgrund ihres hochliegenden HOMO und niedrigliegenden LUMO besonders gute Liganden in Metall-Komplexen^[30] sind, könnte es sein, daß im Rohprodukt von **6** ein Komplex zwischen Cyclobutadien **5** und Kupfer(I)-chlorid, etwa der 18-Elektronenkomplex **28**, vorliegt. Allerdings wurden bisher noch keine Cyclobutadienkupfer-Komplexe beschrieben. Sollte das Cyclobutadien **5** tatsächlich im Rohprodukt der mit Kupfer(I)-chlorid katalysierten Zersetzung an das Metall-Atom gebunden sein, so erscheint es attraktiv, durch geeignete Reagenzien das Kupfer-Atom zu komplexieren und den Cyclobutadien-Liganden in Freiheit zu setzen. Mit Bis(diphenylphosphanyl)ethan (DPPE) als Reagenz gelang schließlich der Durchbruch. Dieses Phosphan wurde bereits zur Verdrängung von Palladiumdichlorid aus dem Tetraphenylcyclobutadien-Komplex^[31] und von Krebs zur Freisetzung des ersten kinetisch stabilisierten Cyclobutadiens aus seinem Palladium-Komplex eingesetzt^[32]. Nach Erhitzen des Rohproduktes mit dem Komplexbildner in Dichlormethan unter Rückfluß kann das Cyclobutadien **5** durch Sublimation isoliert werden. Das verwendete Reagenz hat infolge seiner hohen Molmasse den Vorteil, unter den angewandten Bedingungen nicht flüchtig zu sein. Deshalb kann auch bei überschüssigem Phosphan reines Cyclobutadien aus dem Reaktionsgemisch erhalten werden. Außerdem ist das Phosphan im verwendeten Lösungsmittel im Gegensatz zu seinem Kupfer-Komplex gut löslich. Dieser Komplex der Zusammensetzung [Cu(DPPE)Cl]₃^[33] fällt aus und wird somit dem Gleichgewicht mit dem freien Cyclobutadien entzogen.

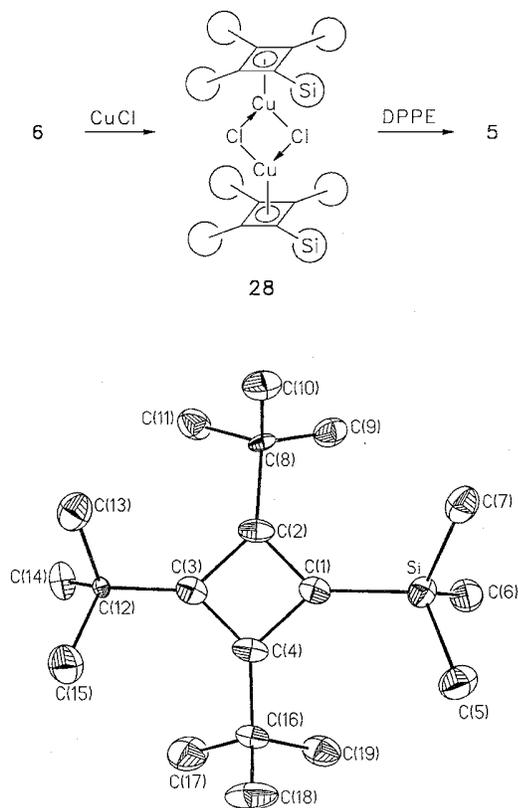


Abb. 4. Molekülstruktur des Cyclobutadiens **5**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C(1)–C(2) 1.438(4), C(2)–C(3) 1.511(4), C(3)–C(4) 1.430(4), C(4)–C(1) 1.514(4), C(1)–Si 1.829(2), C(2)–C(8) 1.564(4), C(3)–C(12) 1.530(3), C(4)–C(16) 1.521(5); C(1)–C(2)–C(3) 91.3(2), C(2)–C(3)–C(4) 88.5(2), C(3)–C(4)–C(1) 91.5(2), C(2)–C(1)–C(4) 88.1(2)

Kristall- und Molekülstruktur des Cyclobutadiens **5**

Die Struktur des Cyclobutadiens **5** wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 4). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen in der Elementarzelle. Die Messung erfolgte bei 110 K.

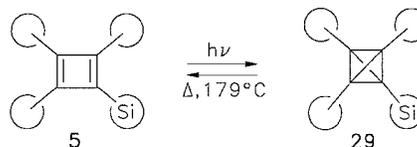
Sowohl die Kristall- als auch die Molekülsymmetrie von **5** ist mit der von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (**4**) vergleichbar^[5c]. Da die durch die Doppelbindung von **4** verlaufende C_2 -Achse in **5** nicht mehr vorhanden ist, wird die Kristallsymmetrie von $C2/c$ auf $P2_1/c$ erniedrigt. Im Cyclobutadien **5** liegt wie in **4** ein infolge sterischer Gruppenhäufung gefalteter Vierring vor {Interplanarwinkel [C(2), C(1), C(4)]/[C(2), C(3), C(4)] 8.4°}. Die quartären C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen und das Si-Atom weichen alternierend nach oben und unten von der „besten Ebene“ durch die Ring-Atome ab. Die stereochemischen Voraussetzungen für die photochemische Valenzisomerisierung zum Tetrahedran **29** scheinen somit günstig. Allerdings sind die ermittelten Versetzungsfaktoren (ADPs) von C(8) und C(12) viel zu klein, was wiederum auf Fehlordnungphänomene wie in **4** schließen lässt und die Aussagekraft der Strukturdaten, insbesondere in bezug auf die Abstände im Ring, reduziert. Eine Auflösung der Fehlordnung mittels „Splitlagen“ oder durch eine signifikante Analyse der Versetzungsfaktoren wie in

G. Maier, D. Born, I. Bauer, R. Wolf, R. Boese, D. Cremer

4^[34] gelang nicht. Mehrere Messungen mit unterschiedlichen Kristallen bei verschiedenen Temperaturen erbrachten das gleiche Ergebnis.

E) Umwandlung des Cyclobutadiens **5** zum Tetrahedran **29**

Bestrahlt man eine Probe des Cyclobutadiens **5** in $[D_{12}]$ Cyclohexan mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 300$ nm, so erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration im Verlauf von Tagen schon bei Raumtemperatur die Valenzisomerisierung zum lange gesuchten Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran (**29**). Auch die Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 254$ nm führt zur Bildung von **29**, allerdings tritt dabei zum Teil Spaltung in die beiden Acetylene **7** und **8** ein. Dieses neue, zweite Tetrahedran-Derivat übertrifft sogar die Stabilität von Tetra-*tert*-butyl-Derivat **3**. Es lässt sich nicht nur als bei Raumtemperatur farblos kristalline Substanz isolieren, sondern schmilzt erst bei 179°C.



F) Spektroskopische Eigenschaften des Tetrahedrans **29**

NMR-Spektren

Den deutlichsten Hinweis auf eine Verbindung mit tetraedrischer Anordnung der Kohlenstoff-Atome liefert das ¹³C-NMR-Spektrum. Im Einklang mit der Symmetrie von **29** findet man für alle drei *tert*-Butyl-Gruppen je ein Signal für die Methyl-Gruppen und die quartären C-Atome. Die Signallage ist invertiert, d. h. die quartären C-Atome absorbieren relativ zu den Methyl-Gruppen bei höherem Feld. Die gleiche Inversion tritt auch bei Tetrahedran **3** und Di-*tert*-butylacetylen (**7**) auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf den hohen s-Charakter der exocyclischen Bindungen. Die Signale der C-Atome des Tetrahedran-Gerüsts erscheinen bei sehr hohem Feld. Besonders die Bande des Trimethylsilyl-substituierten C-Atoms zeigt eine extreme Hochfeldverschiebung ($\delta = -23$), die jedoch im Einklang mit dem unterschiedlichen Substituenten-Effekt einer *tert*-Bu-

Tab. 2. Vergleich der Schmelzpunkte und der NMR-spektroskopischen Daten (in $CDCl_3$; δ -Werte) von **3** und **29**; gemäß den Experimenten zur Multiplizitätsbestimmung werden die Signale der quartären C-Atome als s, die der primären als q gekennzeichnet

	3	29
Schmp. [°C]	135	179
¹ H-NMR	1.18 (s, 36H)	0.12 (s, 9H) 1.10 (s, 27H)
¹³ C-NMR	–	–23.09 (s, 1C, Ring-C, SiMe ₃) 1.46 (q, 3C, SiMe ₃) 9.27 (s, 4C, Ring-C) 13.27 (s, 3C, Ring-C, <i>t</i> Bu) 27.16 (s, 4C, quart., <i>t</i> Bu) 26.88 (s, 3C, quart., <i>t</i> Bu) 31.78 (q, 12C, CH ₃ , <i>t</i> Bu) 31.09 (q, 9C, CH ₃ , <i>t</i> Bu)

tyl- und einer Trimethylsilyl-Gruppe steht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die beiden scharfen Banden im Verhältnis 3:1 den drei äquivalenten *tert*-Butyl-Gruppen und der Trimethylsilyl-Gruppe zuzuordnen. In Tab. 2 sind Schmelzpunkt und NMR-spektroskopische Daten von Tetrahedran **29** den entsprechenden Werten des Tetra-*tert*-butyl-Derivats **3**^[35] gegenübergestellt.

Massenspektren

Das hochaufgelöste Massenspektrum von **29** ergibt für das Molekülion einen m/z -Wert von 292.2582 (berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Si}$: 292.2586). Unter Abspaltung einer Methyl-Gruppe vom Silicium-Atom entsteht das Fragment der formelmäßigen Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Si}$ (100%), für das durch Hochauflösung der Wert $m/z = 277.2341$ (berechnet: $m/z = 277.2352$) ermittelt wurde. Im Gegensatz zum Tetrahedran **3**, das bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer überwiegend in Di-*tert*-butylacetylen (**7**) zerfällt^[35], dominiert bei dem Trimethylsilyl-Derivat **29** die bei Trimethylsilyl-substituierten Verbindungen häufig beobachtete Abspaltung der Methyl-Gruppen.

Sonstige Strukturbeweise

Ein endgültiger Beweis für das Tetrahedran-Gerüst kann erst durch eine Röntgenstrukturanalyse geliefert werden. Erste Ergebnisse zeigen, daß dabei jedoch die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Strukturbestimmung von Tetra-*tert*-butyltetrahedran (**3**) auftreten.

Eine ähnlich starke Beweiskraft für die Tetrahedran-Struktur besitzt die thermische Rückisomerisierung von **29** zum Cyclobutadien **5**, die allmählich oberhalb 160°C beginnt und durch 30min. Erhitzen auf 180°C in hoher Ausbeute erzielt werden kann. Allerdings setzt bei dieser Temperatur auch schon die Fragmentierung in die beiden Acetylene **7** und **8** ein.

Die auffallend hohe thermische Stabilität von **29** verwundert zunächst, sollte doch infolge der längeren Si–C-Bindung der „Korsetteffekt“ in **29** geringer sein als in **5**. Die Trimethylsilyl-Gruppe scheint auf den Tricyclus nicht nur eine kinetische, sondern auch eine elektronische Stabilisierung auszuüben. Der Einfluß von Si-Atomen auf kleine C-Ringe wurde, motiviert durch die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate, erneut theoretisch untersucht. Abb. 5 zeigt die ab-initio-Geometrien von Silylcyclopropan und Silyltetraedran, die mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen unter Verwendung einer 6-31G(d)-Basis^[36] durchgeführt wurden. Der SiH_3 -Substituent führt zu einer deutlichen Verkürzung (0.02 Å) der gegenüberliegenden C–C-Bindung im Dreiring. Dies steht auch in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen über den Einfluß von σ -Donoren und π -Akzeptoren auf kleine C-Ringe^[37]. Nach der Theorie sollte ein Substituent wie die Silyl-Gruppe zu einem Anstieg der σ -Aromatizität und zu einer Erhöhung der Stabilität des Dreirings führen. Ein ähnlicher Effekt ist auch für das Tetrahedran **29** zu erwarten.

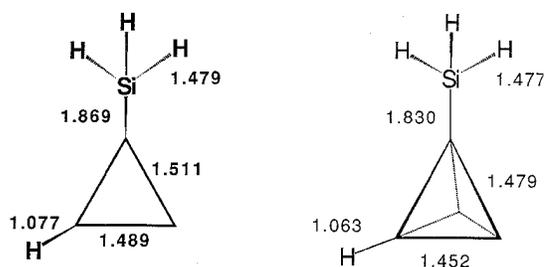


Abb. 5. HF/6-31G(d)-Geometrien von Silylcyclopropan und Silyltetraedran

G) Gibt es alternative Wege zum Cyclobutadien 5?

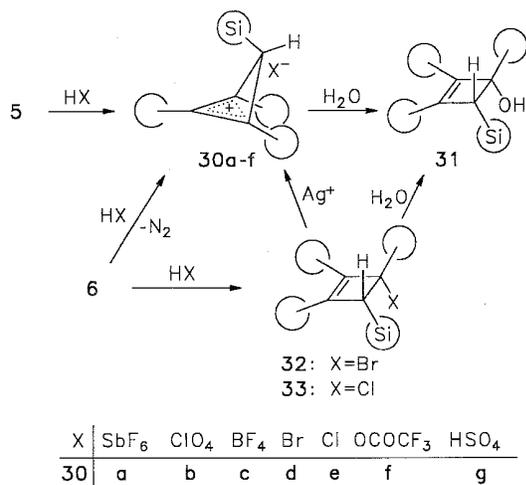
Homocyclopropenylium-Salze als Vorstufen

Die chemischen Eigenschaften von Cyclobutadien **5** zeigen eine deutliche Verwandtschaft zu Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (**4**)^[5c]. Gibt man zum Cyclobutadien **5** Trifluoressigsäure, so kann man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des Homocyclopropenylium-Salzes **30f** beobachten, das auf Zusatz von Natriumhydrogencarbonat-Lösung in das Cyclobutenol **31** übergeht.

Die Umsetzung $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{30}$ wirft die Frage auf, ob auch die entsprechende Rückreaktion gelingen kann. Die Deprotonierung von Cyclobutenylium-Verbindungen unter Ausbildung der entsprechenden Cyclobutadiene wurde bei der Darstellung Donor-Akzeptor-substituierter Cyclobutadiene mit Erfolg angewendet^[38]. Das Cyclobutenylium-Ion **30** weist ein Proton in α -Stellung zur Trimethylsilyl-Gruppe auf, das eine ausreichende Acidität besitzen sollte, um von starken Basen abgespalten zu werden. Hierdurch wäre eine alternative Synthese des Cyclobutadiens **5** möglich. Um die Deprotonierung von **30** zum Cyclobutadien **5** untersuchen zu können, bedarf es zunächst der Darstellung stabiler Salze vom Typ **30**, wobei das Edukt nicht Cyclobutadien sein sollte und das Anion keine nucleophilen Eigenschaften besitzen darf.

Die Synthese der kristallinen Homocyclopropenylium-Salze **30a–c** gelingt problemlos, indem man die Diazo-Verbindung **6** oder das Cyclobutenol **31** mit äquivalenten Mengen HSbF_6 , HClO_4 oder HBF_4 umsetzt. Um reine und säurefreie Salze **30** zu gewinnen, müssen die nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden Feststoffe in Dichlormethan gelöst, mit Kaliumcarbonat getrocknet und mehrfach aus Dichlormethan/Ether-Gemischen umgefällt werden. Auf diese Weise lassen sich die Salze **30a–c** allerdings nur mit ca. 50% Ausbeute erhalten. Ein günstigerer Weg führte über die Cyclobutenylhalogenide **32** und **33**, die durch Umsetzung der Diazo-Verbindung **6** mit gasförmigem Halogenwasserstoff in fast quantitativer Ausbeute entstehen. Beide Verbindungen liegen in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan in den kovalenten Formen **32** und **33** vor. In polaren Solventien wie Chloroform oder Dichlormethan bildet sich im Fall des Bromids **32** die ionische Form **30d** aus. Dagegen geht das Chlorid **33** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan erst oberhalb Raumtemperatur in die ionische Struktur **30e** über. Ein ähnliches Verhalten ist bereits

von den vierfach *tert*-Butyl-substituierten Derivaten bekannt^[39]. Die Cyclobutenylhalogenide **32** und **33** ergeben bei der Hydrolyse wie auch beim Versuch der Chromatographie das Cyclobutenol **31**. Die Begünstigung der ionischen Form **30** durch polare Lösungsmittel, wie auch die leicht erfolgende Solvolyse von **32** und **33** zeigt, daß das Halogenid recht locker gebunden ist. Auf Zusatz von Silber-Ionen sollte das Halogenid als schwerlösliches Silber-Salz ausfällbar sein. So lassen sich denn auch aus den beiden Cyclobutenylhalogeniden durch Umsetzung mit Silberhexafluoroantimonat, -perchlorat oder -tetrafluorborat die Homocyclopropenylium-Salze **30a–c** in hohen Ausbeuten gewinnen.

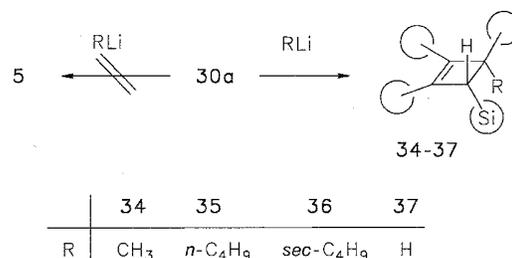


Um Organosilane in α -Stellung zur Silyl-Gruppe zu deprotonieren, stehen verschiedene Basen zur Verfügung^[24]. In der Regel werden Alkylolithium-Verbindungen, oftmals in Gegenwart des Chelatbildners *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), oder auch Lithiumamide verwendet. Letztere kommen vor allem bei zusätzlich akzeptoraktivierten Organosilanen zum Einsatz. In seltenen Fällen werden auch Alkoholate, wie Kalium-*tert*-butylat, verwendet. Einen Hinweis auf die Deprotonierung des Homocyclopropenylium-Ions zum Cyclobutadien sollte die Zugabe von Deuteriumoxid oder [D₁]Trifluoressigsäure nach versuchter Deprotonierung liefern. Vorhandenes Cyclobutadien **5** sollte dadurch in das in α -Stellung zum Si-Atom deuterierte Cyclobutenol [D]-**31** übergeführt werden. Dessen Bildung wäre ein ausreichender Beweis für intermediär erzeugtes Cyclobutadien.

Für alle im folgenden aufgeführten Versuche wurde das besonders stabile und gut zu handhabende Hexafluoroantimonat **30a** in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eingesetzt. Als Basen dienten durchweg Alkylolithium-Verbindungen. Dabei war zu beobachten, daß diese gleichzeitig auch sehr gute Nucleophile darstellen, die sich an das positiv geladene Ringgerüst addieren können. Die letztgenannte Reaktion dominiert. Setzt man **30a** mit einem Äquivalent Methyl-, *n*-Butyl- oder *sec*-Butyllithium um, so kann man ausschließlich die Cyclobutene **34**, **35** und **36** isolieren. Bei der Verwendung von *n*- und *sec*-Butyllithium entstehen Substanz-

gemische, die gaschromatographisch aufgetrennt werden können. GC/MS-Kopplung sowie spektroskopische Daten zeigen, daß es sich um die isomeren *cis*- und *trans*-Addukte handelt. Dagegen führte die Addition von Methylolithium nur zu einem Produkt, vermutlich mit *trans*-Anordnung von *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppe. Erst wenn der eintretende Rest die Raumerfüllung einer *n*- oder *sec*-Butyl-Gruppe erreicht, werden *cis*- und *trans*-Isomere energetisch vergleichbar. Setzt man in den Alkylolithium-Verbindungen den Aggregationsgrad^[40] durch Zugabe von TMEDA herab^[41], so kann deren Basizität erhöht werden. Allerdings wächst mit steigender Basizität auch die Nucleophilie der eingesetzten Reagenzien. So wundert es nicht, daß bei der Umsetzung des Salzes **30a** mit Methyl- oder *n*-Butyllithium/TMEDA ebenfalls die Addukte **34** und **35** gebildet werden.

Die nucleophile Addition sollte durch Verwendung sperriger Organolithium-Verbindungen verhindert werden. In solchen Fällen hat sich *tert*-Butyllithium bewährt^[42]. Bei der Umsetzung von **30a** mit dem sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyllithium wird jedoch ein Hydrid-Ion übertragen^[43], wobei sich Cyclobuten **37** bildet. Mesityl- und Supermesityllithium stellen gegenüber *tert*-Butyllithium noch stärker basische, nicht nucleophile Organolithium-Verbindungen dar^[40]. Addition oder Hydrid-Übertragung sollten unter Verwendung dieser Reagenzien nicht als Ausweichreaktion eintreten. Die Umsetzung von Salz **30a** mit den beiden genannten Basen ergab allerdings gleichfalls keinen Hinweis auf die Bildung von Cyclobutadien **5**. Setzt man nach 10min. Reaktionszeit [D₁]Trifluoressigsäure zu, so kann nach wäßrigem Aufarbeiten nur nichtdeuteriertes Cyclobutenol **31** isoliert werden. Dehnt man die Dauer der Reaktion auf mehr als 30 min aus, so erfolgt unspezifische Zersetzung von **30a**.



Setzt man Salz **30a** mit Natriumhydrid um, so tritt keine Reaktion ein. Mit dem in organischen Solventien besser löslichen Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) erfolgt Hydrid-Übertragung, wobei das Edukt **30a** zum Cyclobuten **37** reduziert wird.

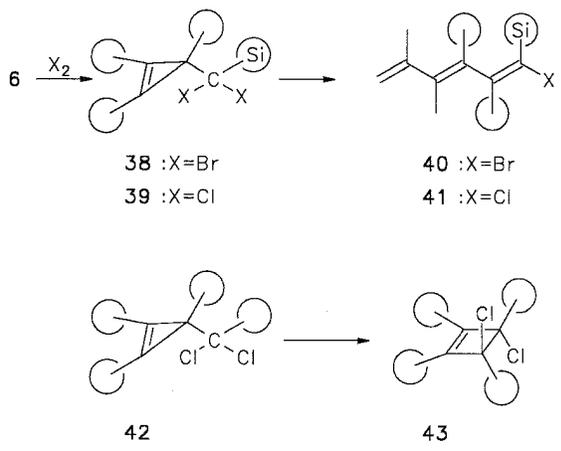
Die Verwendung von Lithiumdiisopropylamid und Lithiumtetramethylpiperidid führt nur zu unspezifischer Zersetzung von Salz **30a**. Mit Kaliumtetramethylpiperidid^[44], das als besonders schnell reagierende und starke Base bekannt ist, ergeben sich ebenfalls keinerlei Hinweise auf die Bildung von Cyclobutadien **5**. Bei der Verwendung stark gehinderter Amidbasen ist allerdings zu beachten, daß die Regioselektivität der Deprotonierung an der Molekülperipherie, in diesem Fall also an der Trimethylsilyl-Gruppe, bevorzugt sein könnte^[45]. Die bei der Umsetzung mit vielen Basen beob-

achtete unspezifische Zersetzung könnte über einen derartigen ersten Schritt erfolgen.

Als O-Basen wurden Kalium-*tert*-butylat und Natrium-methylat eingesetzt. Die Verwendung dieser Basen führte ausschließlich zu nichtdeutertem Cyclobutenol 31. Die erwünschte Deprotonierung fand also ebenfalls nicht statt.

Cyclopropenyldihalogenmethane als Vorstufen

Die Umsetzung der Diazo-Verbindung 6 mit Brom oder Chlor führt in hohen Ausbeuten zu den Dihalogenmethanen 38 und 39. Gelänge es, durch Halogen-Metall-Austausch in 38/39 die entsprechenden Carbenoide zu erhalten, so hätte man eventuell doch eine alternative Möglichkeit gefunden, das Cyclobutadien 5 darzustellen. Aufgrund ihrer unerwarteten Labilität konnten die Dihalogenmethane 38/39 nicht rein erhalten werden. Bei Chromatographie an Aluminiumoxid oder SiO2, sowie beim Lösen in polaren Lösungsmitteln tritt schnelle Halogenwasserstoff-Abspaltung ein. Als Produkte werden die Hexatriene 40/41 isoliert.



Die Umwandlung 39 → 41 steht in eklatantem Gegensatz zum Verhalten von Dichlorid 42, das analog zu 39 aus der Diazo-Verbindung 9 zugänglich ist^[8c,39]. 42 ist zwar in unpolaren Medien stabil, in Dichlormethan ist aber eine schnelle Umlagerung zum Cyclobuten-Derivat 43 zu verzeichnen. Es ist schwer zu verstehen, warum der Austausch einer Trimethylsilyl- gegen eine *tert*-Butyl-Gruppe den Reaktionsweg völlig verändert.

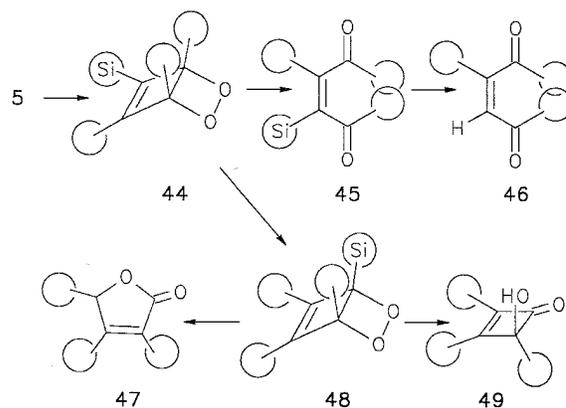
Bei der Reaktion von 6 mit Iod läßt sich kein geminales Diiodid fassen. Nach wäßriger Aufarbeitung isoliert man als Hauptprodukt den Alkohol 31.

Alle Versuche, in den Dihalogeniden 38 und 39 (sowie 42) einen Halogen-Metall-Austausch vorzunehmen, scheiterten. Zum Beispiel ließ sich nach mehrtägigem Rühren von 39 mit Lithium in Diethylether anstatt des gewünschten Cyclobutadiens 5 nur Ausgangsprodukt nachweisen.

H) Reaktion des Cyclobutadiens 5 mit Sauerstoff

Bei der Umsetzung von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (4) mit Sauerstoff bildet sich zunächst ein Dioxetan, das thermisch den Ring zum entsprechenden Diketon öffnet^[5c,8c]. Die analoge Reaktion ist auch beim Cyclobutadien 5 zu erwarten. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde 5 in

Chloroform gelöst und in diese Lösung bei tiefen Temperaturen ein lebhafter O₂-Strom eingeleitet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemischs zeigte die zunächst praktisch quantitative Bildung des Dioxetans 44 an. Es trat also eine bevorzugte Addition an die nicht-silylierte Doppelbindung ein. Bei Temperaturen oberhalb -40°C zersetzte sich diese Verbindung schnell. Anstelle der ausschließlichen Ringöffnung zum Diketon 45 wurde aber eine nahezu unspezifische Zersetzung von 44 beobachtet. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren traten die Signale von mindestens zehn neuen Substanzen auf. Die Trennung dieses Substanzgemisches erwies sich als außerordentlich schwierig. Eine HPLC-Trennung ermöglichte es, Diketon 46, Lacton 47 und Cyclobutenon 49 zu isolieren.

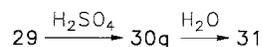


Die Bildung des Diketons 46 ist durch Desilylierung des primär entstehenden Diketons 45 zu verstehen. Lacton 47 kann als ein Umlagerungsprodukt von Dioxetan 48 aufgefaßt werden, das seinerseits durch 1,3-Wanderung der Sauerstoff-Gruppe in 44 entstehen kann^[46]. Cyclobutenon 49 wird vermutlich ebenfalls aus 48 gebildet.

I) Reaktionen des Tetrahedrans 29

Die außergewöhnlich gute sterische Abschirmung des zentralen Kohlenstoff-Atomgerüsts im Tetraedran 3 durch die vier *tert*-Butyl-Gruppen führt dazu, daß sich diese Substanz gegenüber den meisten Reagenzien vollkommen inert verhält^[5c,8c]. Bei der Umsetzung mit verdünnten oder konzentrierten nichtoxidierenden Mineralsäuren wird 3 nur außerordentlich langsam protoniert.

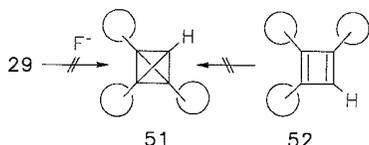
Die Reaktivität des Tetrahedrans 29 steht dazu in krassem Gegensatz. Die Umsetzung mit Trifluoressigsäure führt – wie beim Cyclobutadien 5 (s. oben) – zur Bildung des Homocyclopropenylum-Ions 30f. Reaktion von 29 mit konz. Schwefelsäure liefert sofort quantitativ das Homocyclopropenylum-Salz 30g. Bei den Reaktionen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht innerhalb 24 h Cyclobutenol 31.



Es bestehen also beträchtliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der Protonierung von 29 und 3. Der gegenüber dem C–C- größere Si–C-Abstand sollte zwar den internen Korsetteffekt verringern, die Abschirmung gegen-

über einem Angriff von außen aber verstärken. Die größere Empfindlichkeit von **29** gegenüber Säuren dürfte demnach von einer Erhöhung der Basizität der Ringbindungen herühren.

Die Silyl-Substitution in **29** ist außerordentlich reizvoll im Hinblick auf eine Funktionalisierung des Tetrahedran-Grundgerüsts. Die Desilylierung mit Fluorid-Ionen sollte die Möglichkeit bieten, zu Tri-*tert*-butyltetrahydroan (**51**) zu gelangen, das weder über die Cyclopentadienon-Route noch über das Cyclobutadien **52**^[47] erhalten werden kann.



Wie weit die Wunschvorstellungen von der Realität abweichen können, zeigten dann die Umsetzungen von **29** mit den unterschiedlichsten Desilylierungs-Reagenzien. In keinem der durchgeführten Versuche ließen sich Anzeichen für eine erfolgte Reaktion von **29** entdecken (Tab. 7). Selbst bei Reaktionstemperaturen von weit über 100°C verhielt sich **29** inert. Erst bei Steigerung auf 160°C und Reaktionszeiten von mehreren Stunden konnte eine Umsetzung beobachtet werden, was aber sicherlich auf die thermische Valenzisomerisierung von **29** zum Cyclobutadien **5** zurückzuführen war. Das inerte Verhalten von **29** gegenüber einer Desilylierung ist Ausdruck der sterischen Hinderung des nucleophilen Angriffs des Fluorid-Ions an der Trimethylsilyl-Gruppe.

Experimenteller Teil

Bestrahlungsquellen: Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 der Firma Osram; photochemischer Reaktor (400 W, Hg-Niederdrucklampe, Vycor-Filter) der Firma Gräntzel, Karlsruhe.

Röntgenstrukturanalyse von 16: Ein Kristall der etwaigen Größe 0.35 · 0.32 · 0.7 mm wurde mit einem R3m/V-Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur vermessen. Kristallsystem: monoklin; Zelldimensionen verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 49 zentrierten Reflexen im 2 Θ -Bereich 20–25°: $a = 17.243(2)$, $b = 10.600(1)$, $c = 18.386(2)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 117.80(1)$, $\gamma = 90$ °, $V = 2972.6(6)$ Å³; Raumgruppe: $C2/c$ (Nr. 15), verifiziert durch parallele Verfeinerungen in Cc ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.22$ gcm⁻³; $\mu = 0.58$ mm⁻¹; $2\Theta_{\text{max.}} = 50$ °; 2636 unabhängige Intensitäten, davon 2045 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung erfolgten mit dem SHELXTL-Plus-Programmpaket (Vers. 4.11/V); 192 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungsfaktoren, die Wasserstoff-Atome als starre Gruppen in berechneten Atompositionen (C–H-Abstand 0.96 Å, H–C–H-Winkel 109 bzw. 120°) mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungsfaktoren; $R = 0.072$; $R_w = 0.080$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00123 \cdot F_o^2]$; maximale Restelektronendichte: 0.7 eÅ⁻³ im Abstand von 0.39 Å von Fe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400439, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 22: Kristallgröße: 0.42 · 0.33 · 0.27 mm; Meßtemperatur: 125 K; Kristallsystem: monoklin; Zelldimensionen, verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 50 zentrierten Reflexen: $a = 8.957(1)$, $b = 27.425(2)$, $c = 9.402(1)$ Å, $\beta = 105.93(1)$ °, $V = 2220.8(2)$ Å³; Raumgruppe: $P2_1/n$ (Nr. 14); $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.168$ gcm⁻³; $\mu = 0.12$ mm⁻¹; $2\Theta_{\text{max.}} = 45$ °; 2911 unabhängige Intensitäten, davon 2588 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]; 289 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungsfaktoren außer C9, sonstige Daten wie für **16**; $R = 0.069$; $R_w = 0.077$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00027 \cdot F_o^2]$; maximale Restelektronendichte: 1.0 Å⁻³ im Abstand von 0.5 Å von C9. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400440, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 26: Kristallgröße: 0.18 · 0.21 · 0.32 mm; Meßtemperatur: 134 K; Kristallsystem: monoklin; Zelldimensionen, verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 30 zentrierten Reflexen: $a = 16.181(3)$, $b = 8.955(3)$, $c = 15.915(5)$ Å, $\beta = 91.09(2)$ °, $V = 2305(1)$ Å³; Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.256$ gcm⁻³; $\mu = 0.72$ mm⁻¹; $2\Theta_{\text{max.}} = 45$ °; 2726 unabhängige Intensitäten, davon 2421 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]; 293 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungsfaktoren, sonstige Daten wie für **16**; $R = 0.033$; $R_w = 0.041$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00019 \cdot F_o^2]$; maximale Restelektronendichte: 0.27 Å⁻³ im Abstand von 1.01 Å von Fe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400441, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Röntgenstrukturanalyse von 5: Kristallgröße: 0.37 · 0.35 · 0.21 mm; Meßtemperatur: 110 K; Kristallsystem: monoklin; Zelldimensionen, verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 50 zentrierten Reflexen: $a = 9.498(1)$, $b = 11.770(1)$, $c = 18.686(2)$ Å, $\beta = 112.77(1)$ °, $V = 1925.8(4)$ Å³; Raumgruppe: $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.009$ gcm⁻³; $\mu = 0.11$ mm⁻¹; $2\Theta_{\text{max.}} = 55$ °; 4443 unabhängige Intensitäten, davon 3595 beobachtet [$F_o \geq 4\sigma(F)$]; 229 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungsfaktoren, sonstige Daten wie für **16**; $R = 0.070$; $R_w = 0.078$, $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.00097 \cdot F_o^2]$; maximale Restelektronendichte: 0.77 Å⁻³ im Abstand von 1.01 Å von C(12). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400443, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Photolyse der Diazo-Verbindung 6

Photolysen im präparativen Maßstab: 500 mg (1.56 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden in 15 ml Solvens gelöst, mehrmals entgast und im Quecksilber-Niederdruckreaktor belichtet. Die Kühlung auf –196°C erfolgte mit flüssigem Stickstoff. Nach beendeter Photolyse (Tab. 3) war die ursprünglich gelbe Lösung fast vollständig farblos geworden. Anschließend versetzte man bei Raumtemperatur mit Acetylendicarbonsäureester. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (5:1) als Laufmittel konnte kein Dewarbenzol **21** isoliert werden.

NMR-spektroskopisch untersuchte Photolysen 60.0 mg (0.19 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden im deuterierten Lösungsmittel (Tab. 4) mehrfach entgast und in einem zugeschmolzenen NMR-

Rohr belichtet. Kühlung auf -78°C erfolgte mit Ethanol/Trockeneis. Nach beendeter Photolyse zeigten sich im ^{13}C -NMR-Spektrum aller Proben neben den Signalen der Ausgangsverbindung **6** nur die der beiden Acetylene **7** und **8**.

Tab. 3. Bedingungen der präparativen Belichtungen der Diazo-Verbindung **6**

Lösungsmittel	Rigisolve ^[a]	Benzol	Benzol	Rigisolve ^[a]
T [$^{\circ}\text{C}$]	-196	20	20	-196
t [h]	2	1	14	14
λ [nm]	254	254	300	300
Gefäß	Quarz	Quarz	Duran-Glas	Duran-Glas

^[a] 2,2-Dimethylbutan/*n*-Pentan (8:3; Merck).

Tab. 4. Bedingungen der ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersuchten Photolysen der Diazo-Verbindung **6**

Lösungsmittel	Methylcyclohexan	Benzol	Methylcyclohexan	Benzol
T [$^{\circ}\text{C}$]	-196	20	-78	20
NMR-Rohr	Quarz	Quarz	Borosit-Glas	Borosit-Glas
Lampe	Hg-Niederdruck	Hg-Niederdruck	Hg-Höchst- druck	Hg-Höchst- druck
λ [nm]	254	254	300	300
Dauer	40 min	40 min	4 h	4 h

Triplettsensibilisierte Belichtung: Eine Lösung von 60.0 mg (0.19 mmol) Diazo-Verbindung **6** in 0.4 ml [D_8]Tetrahydrofuran wurde mit katalytischen Mengen (<1 mg) 9,10-Dicyananthracen versetzt, mehrfach entgast und in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr mit einer Quecksilber-Höchst-Drucklampe bei -78°C belichtet. Nach 6stdg. Photolyse waren im NMR-Spektrum nur die Signale der beiden Acetylene **7** und **8** neben denen der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung **6** zu erkennen.

Gasphasenpyrolyse der Diazo-Verbindung **6**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden bei $400^{\circ}\text{C}/3 \cdot 10^{-2}$ Torr pyrolysiert. Zur Erhöhung des Dampfdrucks von **6** bestrahlte man die Substanz mit einer Wärmelampe. Als Auffanggefäß für die Pyrolyseprodukte diente eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Die Pyrolyse wurde nach vollständigem Durchsatz (6 h) beendet.

4,5,6-Tri-tert-butyl-1-azabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbonensäure-dimethylester (14): Nach beendeter Pyrolyse gab man zu dem in der gekühlten Vorlage befindlichen roten Pyrolysat 142 mg (1.00 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester und ließ aufwärmen. Dabei nahm das Reaktionsgemisch eine hellgelbe Farbe an. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (5:1) als Laufmittel und Abkondensieren von überschüssigem Abfangreagenz konnten 910 mg (20%) Dewarpyridin **14** isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich mit den publizierten^[11] ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und MS-Daten.

2,3,4-Tri-tert-butylazet (10): Die Acetylene **7** und **8** sowie Cyanid **11** und Isocyanid **12** wurden nach beendeter Pyrolyse aus der Kühlfalle abkondensiert. Anschließend sublimierte man das in roten Nadeln kristallisierende Azet **10**, das anhand seines ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums identifiziert wurde. Die Aufklärung der Bestandteile im Kondensat erfolgte mit Hilfe der GS/MS-Kopplung. Die abkondensierten flüchtigen Bestandteile bestanden aus Di-tert-butyl-

tylacetylen (**7**) [m/z (%) = 138 (18.5), 123 (100), 81 (44.7), 57 (5.8)], tert-Butyl(trimethylsilyl)acetylen (**8**) [m/z (%) = 154 (11.9), 139 (100), 73 (10.6)] und Trimethylsilylcyanid (**11**) [m/z (%) = 99 (2.1), 84 (100), 73 (40.2)].

Thermolyse der Diazo-Verbindung **6** in kondensierter Phase

Thermolyse in Gegenwart von Acetylendicarbonensäure-dimethylester: 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden mit 142 mg (1.00 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester versetzt. Dann wurde 2 h auf 90°C erhitzt. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (5:1) als Laufmittel. Dabei konnten 105 mg (23%) Dewarpyridin **14** isoliert werden.

Thermolyse von **6 in Gegenwart von Nonacarbonyldi-eisen:** 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung **6**, gelöst in 5 ml Benzol, wurden zu 400 mg (1.10 mmol) Nonacarbonyldi-eisen gegeben. Nach 14stdg. Erhitzen unter Rückfluß kondensierte man das Benzol ab, nahm in Pentan auf und filtrierte. Das Produktgemisch wurde dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Auf diese Weise konnten 108 mg (30%) Tricarbonyleisen-Komplex **15** und 12.0 mg (2.0%) Diimin-Komplex **16** gewonnen werden.

Tricarbonyl(η^4 -tri-tert-butylazet)eisen (15): Blaßgelbe Kristalle. – ^1H -NMR (C_6D_{12}): δ = 1.23 (s, 18H, *t*Bu), 1.20 (s, 9H, *t*Bu). – ^{13}C -NMR (C_6D_{12}): δ = 215.3 (s, 3C, C=O), 112.8 (s, 2C, C-2/C-4), 97.7 (s, 1C, C-3), 33.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 32.4 (s, 2C, quart. *t*Bu), 30.5 (q, 6C, CH_3 , *t*Bu), 30.0 (q, 3C, *t*Bu). – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 2980 cm^{-1} , 2050 (C=O), 1990 (C=O), 1970 (C=O), 1540. – MS (70 eV): m/z = 361 [M^+], 333 [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 305 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 277 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$]. – $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{FeNO}_3$ (361.3): ber. 361.1340; gef. 361.1332 (MS).

Hexacarbonyl $\{\mu$ - η^2 -1,2,6-tri-tert-butyl-5-(trimethylsilyl)-3,4-diazatricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en}di-eisen (16): Rote Kristalle, Schmp. 203 – 205°C (Zers.). – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.39 (s, 9H, *t*Bu), 1.34 (s, 18H, *t*Bu), 0.41 (s, 9H, SiMe_3). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 211.0 (s, 6C, C=O), 83.1 (s, 1C, C-2), 69.8 (s, 2C, C-1/C-6), 67.1 (s, 1C, C-5), 34.1 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.6 (q, 6C, *t*Bu), 32.9 (s, 2C, quart., *t*Bu), 31.1 (q, 3C, *t*Bu), 3.0 (q, 3C, SiMe_3). – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 2070 cm^{-1} (C=O), 2015 (C=O), 1995 (C=O), 1980 (C=O), 1960 (C=O). – UV (C_6H_{12}): λ_{max} (ϵ) = 312 nm (23640). – MS (FD): m/z = 600 [M^+]. – MS (70 eV): m/z (%) = 544 (11.8) [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CO}$], 488 (5.7), 460 (11.0), 432 (60.4), 404 (17.8), 376 (7.5), 348 (18.7), 292 (23.4), 277 (70.3). – $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Si}$ (544.3): ber. 544.1031; gef. 544.1026 (MS). – $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$ (600.4): ber. C 50.02, H 6.04, N 4.67; gef. C 50.23, H 6.00, N 4.55.

Thermolyse in Abwesenheit von Abfangreagenzien: 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden in einen 10-ml-Spitzkolben gegeben und 14 h auf 80°C erhitzt. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte gaschromatographisch [Dimethylpolysiloxan-Phase (OV-101) auf Chromosorb GAW-DMCS] mit einem Temperaturprogramm von 150°C – 250°C und einer Aufheizrate von $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Injektortemperatur betrug 250°C . Dabei wurden 128 mg (40%) Diazafulven **20** isoliert. – Verbindung **20** wurde auch erhalten, wenn man die Diazo-Verbindung **6** in Substanz oder in Benzol 14 h auf 80°C erhitzte und das Reaktionsgemisch an basischem Aluminiumoxid mit Pentan/Diethylether (20:1) als Laufmittel bei -20°C chromatographierte.

2,4,5-Tri-tert-butyl-1-(trimethylsilylimino)-3-aza-2,4-cyclopentadien (20): Braungrünes Öl. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.43 (s, 9H, *t*Bu), 1.29 (s, 9H, *t*Bu), 1.25 (s, 9H, *t*Bu), 0.23 (s, 9H, SiMe_3). –

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.6$ (s, 1C, C-2), 170.2 (s, 1C, C-4), 163.2 (s, 1C, C-1), 125.5 (s, 1C, C-5), 35.7 (s, 1C, quart., *t*Bu), 34.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 32.3 (q, 3C, *t*Bu), 31.6 (s, 1C, quart., *t*Bu), 31.2 (q, 3C, *t*Bu), 28.7 (q, 3C, *t*Bu), 2.1 (q, 3C, SiMe_3). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$, 1735, 1620, 1395, 1365, 1255. – UV (C_6H_{12}): λ_{max} (ϵ) = 392 nm (743), 234 nm (7255). – MS (70 eV): $m/z = 320$ [M^+], 305 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 182 [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{18}$], 73 [SiMe_3^+], 57 [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}$ (320.6): ber. 320.2648; gef. 320.2641 (MS).

Darstellung des Diazafulvens 20 aus Azet 10 und Trimethylsilylcyanid (11): Zur Darstellung von Azet 10 erhitzte man nach einer Vorschrift von Regitz^[12] 500 mg (2.00 mmol) Azido-1,2,3-tri-*tert*-butylcyclopropan 90 min auf 125°C und isolierte das dabei gebildete Azet 10 durch Sublimation. Anschließend gab man 150 mg (1.52 mmol) Trimethylsilylcyanid (11) zu und erwärmte 30 min auf 80°C. Dabei nahm das Gemisch eine grünbraune Farbe an. Überschüssiges Cyanid 11 wurde anschließend im Hochvakuum abkondensiert. Nach Chromatographie an basischem Aluminiumoxid bei –20°C mit Pentan/Diethylether (20:1) als Laufmittel erhielt man 48.0 mg (7.5% bezogen auf Cyclopropenylazid) Diazafulven 20.

Katalytische Zersetzung der Diazo-Verbindung 6

Arbeitsvorschrift: 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung 6 wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst, mit Molekularsieb (4 Å) getrocknet und viermal entgast. 500 mg (5.06 mmol; nur mit diesem großen Überschuss konnten reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden) Kupfer(I)-chlorid (CuCl reinst., Fa. Merck, Darmstadt) wurden in ein Schlenk-Rohr (Innendurchmesser 15 mm) gegeben. Dieses wurde mehrfach ausgeheizt. Anschließend gab man die Lösung der Diazo-Verbindung bei 0°C zum Katalysator, wonach sofort (langsame) Gasentwicklung einsetzte. Die Lösung nahm innerhalb von Stunden eine intensiv rote Farbe an. Man beließ den Ansatz unter Schutzgas 14 h bei 0°C und erwärmte dann auf Raumtemperatur. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das dunkelrote Rohprodukt für die weiteren Umsetzungen verwendet.

4,5,6-Tri-*tert*-butyl-1-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien-2,3-dicarbon säure-dimethylester (21): 60.0 mg (0.19 mmol) Diazo-Verbindung 6 wurden nach der oben beschriebenen Methode mit Kupfer(I)-chlorid zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung gab man bei Raumtemp. ca. 50.0 mg (0.35 mmol) Acetylendicarbon säure-dimethylester zu. Dabei wurde die Lösung langsam heller und nahm zum Schluß eine schwachbraune Farbe an. Nach 2 h wurde das Produkt mit Wasser gewaschen, um den Katalysator zu entfernen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan (1:2). Überschüssiger Acetylendicarbon säure-dimethylester wurde im Vakuum abkondensiert und der Dewarbenzolester 21 anschließend sublimiert (70°C/1 Torr). Dabei konnten 20.0 mg (25%) Dewarbenzol 21 isoliert werden. – Farblose Kristalle, Schmp. 68°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.70$ (s, 6H, OCH_3 , erscheinen zusammen), 1.27 (s, 9H, *t*Bu), 1.25 (s, 9H, *t*Bu), 1.20 (s, 9H, *t*Bu), 0.36 (s, 9H, SiMe_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 164.7$ (s, 2C, C=O, erscheinen zusammen), 157.5 (s, 1C, C=C), 154.2 (s, 1C, C=C), 154.0 (s, 1C, C=C), 149.4 (s, 1C, C=C), 74.7 (s, 1C, Brückenkopf), 65.8 (s, 1C, Brückenkopf), 52.4 (q, 2C, OCH_3 , erscheinen zusammen), 34.7 (s, 1C, quart., *t*Bu), 34.2 (s, 1C, *t*Bu), 33.7 (s, 1C, quart., *t*Bu), 32.6 (q, 3C, CH_3 , *t*Bu), 31.6 (q, 3C, CH_3 , *t*Bu), 30.5 (q, 3C, CH_3 , *t*Bu), 5.2 (q, 3C, CH_3 , SiMe_3). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$, 1720, 1640, 1460, 1440, 1400, 1370, 1270, 1125, 1100, 1060, 850. – MS (70 eV): m/z (%) = 434 [M^+], 419 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 377

[$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 73 [SiMe_3^+], 57 (100%) [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{Si}$ (434.7): ber. C 69.07, H 9.74; gef. C 68.67, H 9.72.

1,2,3-Tri-*tert*-butyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.0]hex-2-en-endo-5,6-dicarbon säureanhydrid (22): 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung 6 wurden mit Kupfer(I)-chlorid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mit einer Lösung von 150 mg (1.53 mmol) Maleinsäureanhydrid in 5 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend gab man das Reaktionsgemisch in 20 ml Wasser, fügte 50 ml Diethylether hinzu, extrahierte und trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat. Die Abtrennung des Produkts erfolgte dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (5:1) als Laufmittel. Dabei wurden 86.0 mg (22%) Maleinsäureanhydrid-Addukt 22 isoliert. – Farblose Kristalle, Schmp. 200°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.51$ (d, 1H, CH, $^3J = 8.0$ Hz), 3.28 (d, 1H, CH, $^3J = 8.0$ Hz), 1.31 (s, 9H, *t*Bu), 1.27 (s, 9H, *t*Bu), 1.12 (s, 9H, *t*Bu), 0.35 (s, 9H, SiMe_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.2$ (s, 1C, C=O), 172.2 (s, 1C, C=O), 156.7 (s, 1C, C=C), 154.3 (s, 1C, C=C), 69.4 (s, 1C, C-1), 51.8 (s, 1C, C-4), 41.3 (d, 1C, CH), 40.5 (d, 1C, CH), 34.1 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.6 (q, 3C, *t*Bu), 33.5 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 32.8 (q, 3C, *t*Bu), 29.9 (q, 3C, *t*Bu), 4.2 (q, 3C, SiMe_3). – IR (KI): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$, 1740 (C=O), 1700 (C=O), 1255, 1230, 1050, 1025, 995, 840. – MS (70 eV): m/z (%) = 390 (18.1) [M^+], 317 (3.8) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 292 (5.9) [$\text{M}^+ - \text{Maleinsäureanhydrid}$], 277 (11.0) [$292 - \text{CH}_3$], 73 (100) [SiMe_3^+], 57 (99.3) [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Si}$ (390.6): ber. 390.2590; gef. 390.2547 (MS). – Setzte man der Diazo-Verbindung 6 Maleinsäureanhydrid schon vor der Zersetzung zu, so ließ sich Addukt 22 nach entsprechender Aufarbeitung in einer Ausbeute von 42% isolieren. Unter diesen Reaktionsbedingungen gelang auch die Darstellung von Citraconsäure-Addukt 23.

1,2,3-Tri-*tert*-butyl-5-methyl-4-(trimethylsilyl)bicyclo[2.2.0]hex-2-en-endo-5,6-dicarbon säureanhydrid (23): Zu 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung 6 in 5 ml Dichlormethan gab man 225 mg (2.00 mmol) Citraconsäureanhydrid und zersetzte das Gemisch wie beschrieben mit Kupfer(I)-chlorid. Wäbrige Aufarbeitung und anschließende Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (5:1) lieferten nach Abkondensieren von überschüssigem Citraconsäureanhydrid 6.60 mg (1.6%) Addukt 23. – Farblose Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.20$ (s, 1H, CH), 1.66 (s, 3H, CH_3), 1.34 (s, 9H, *t*Bu), 1.33 (s, 9H, *t*Bu), 1.19 (s, 9H, *t*Bu), 0.43 (s, 9H, SiMe_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; die Signale der quartären C-Atome sind nicht zu erkennen): $\delta = 176.6$ (s, 1C, C=O), 171.9 (s, 1C, C=O), 157.4 (s, 1C, C=C), 155.4 (s, 1C, C=C), 67.4 (s, 1C, C-1), 57.6 (s, 1C, C-4), 48.5 (d, 1C, C-6), 46.1 (s, 1C, C-5), 34.0 (q, 3C, *t*Bu), 33.9 (q, 3C, *t*Bu), ca. 31 (q, 3C, *t*Bu, rotationsverbreitert), 18.9 (q, 1C, CH_3), ca. 6 (q, 3C, SiMe_3 , rotationsverbreitert). – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$, 1855, 1780 (C=O), 1545, 1400, 1370, 1260, 1010, 915. – MS (70 eV): m/z (%) = 404 [M^+], 292 [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$], 277 [$292 - \text{CH}_3$], 73 [SiMe_3^+], 57 [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$: ber. 404.2747; gef. 404.2738 (MS). – $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}$ (404.7): ber. C 71.23, H 9.96; gef. C 71.16, H 9.92.

Tricarbonyl[η^4 -tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien]eisen (27): 120 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung 6 wurden mit Kupfer(I)-chlorid wie beschrieben behandelt. Das Rohprodukt wurde zu 730 mg (2.01 mmol) Nonacarbonyldieisen gegeben. Anschließend erhitzte man 6 h unter Rückfluß (Ölbadtemperatur 45°C), ließ abkühlen und filtrierte das Reaktionsgemisch. Die Abtrennung des Produkts erfolgte dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Nach Sublimation erhielt man 87.0 mg (20%) Tricarbonyleisen-Komplex 27. – Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 250–245°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, 9H, *t*Bu), 1.27 (s, 18H, *t*Bu), 0.41 (s, 9H, SiMe_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta =$

217.1 (s, 3C, C=O), 102.8 (s, 2C, C-1/C-3), 102.3 (s, 1C, C-2), 64.9 (s, 1C, C-4), 34.1 (q, 9C, *t*Bu), 32.2 (s, 2C, quart., *t*Bu), 31.9 (s, 1C, quart., *t*Bu), 6.5 (q, 3C, SiMe₃). – IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 2040 (C=O), 1960 (C=O), 1400, 1365, 1260, 1100. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 432 (4.1) [M⁺], 417 (1.6) [M⁺–CH₃], 404 (7.8) [M⁺–CO], 376 (22.3) [M⁺–2CO], 348 (88.5) [M⁺–3CO]. – C₂₂H₃₆FeO₃Si: ber. 432.1783; gef. 432.1800 (MS). – C₂₂H₃₆FeO₃Si (432.5): ber. C 61.10, H 8.39; gef. C 61.06, H 8.44.

Umsetzung des Tricarbonylisen-Komplexes 26 mit Trifluoressigsäure: 22.0 mg (0.05 mmol) Cyclobutadien-Komplex 26 wurden in ein NMR-Rohr gegeben und mit 3 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. Die Bildung von Tricarbonyl(η⁴-tri-*tert*-butylcyclobutadien)-eisen (27) war schon nach 5 min anhand der charakteristischen Absorption im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Nach 1stdg. Reaktionszeit chromatographierte man das Reaktionsgemisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Dabei erhielt man 12.0 mg (65%) Tri-*tert*-butylcyclobutadien-Komplex 27, der durch Vergleich mit den publizierten spektroskopischen Daten^[28] identifiziert wurde.

1,2,3-Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien (5): 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung 6 wurden mit Kupfer(I)-chlorid wie beschrieben umgesetzt. Zu diesem Rohprodukt gab man 400 mg (1.00 mmol) Bis(diphenylphosphanyl)ethan in 10 ml absolutem, entgastem Dichlormethan. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Argon-Strom verdampft und der Kolben an eine Sublimationsapparatur angeschlossen. Anschließend sublimierte man das Cyclobutadien 5 im Hochvakuum (3·10⁻² Torr) durch Erhitzen im Luftbad (Heißluftgebläse) auf ca. 120°C. Dabei erhielt man 152 mg (52%) Cyclobutadien 5. – Dunkelrote Kristalle, Schmp. 87°C. – ¹H-NMR (C₆D₁₂): δ = 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 1.15 (s, 18H, *t*Bu), 0.18 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 167.1 (s, 2C, C-1/C-3), 149.2 (s, 1C, C-2), 142.6 (s, 1C, C-4), 34.1 (s, 2C, quart., *t*Bu), 32.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 31.4 (q, 3C, *t*Bu), 30.2 (q, 6C, *t*Bu), 3.6 (q, 3C, SiMe₃). – IR (Ar-Matrix): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 1485, 1465, 1390, 1360, 1250, 855, 845. – UV (C₆H₁₂): λ_{max} = 452 nm. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 292 [M⁺], 277 [M⁺–CH₃], 73 [SiMe₃⁺], 57 [C₄H₃⁺]. – C₁₉H₃₆Si: ber. 292.2586; gef. 292.2599 (MS). – C₁₈H₃₃Si: ber. 277.2352; gef. 277.2354 (MS).

Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butan (29): Eine Lösung von 50.0 mg (0.17 mmol) Cyclobutadien 5 in 0.4 ml [D₁₂]Cyclohexan wurde in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr bei Raumtemperatur 4 d mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe (λ ≥ 300 nm) bestrahlt. Die Lösung wurde im Laufe der Belichtung farblos, und im ¹³C-NMR-Spektrum waren nur die Signale des Tetrahedrans 29 zu erkennen. Die Abtrennung des Produkts erfolgte dünnschichtchromatographisch an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel. Nach Sublimation im Hochvakuum (3·10⁻² Torr) bei 30°C Ölbadtemperatur erhielt man 12.5 mg (25%) Tetrahedran 29. – Farblose Kristalle, Schmp. 179°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, 27H, *t*Bu), 0.12 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 31.1 (q, 9C, *t*Bu), 26.9 (s, 3C, quart., *t*Bu), 13.3 (s, 3C, C-1/C-2/C-3), 1.5 (q, 3C, SiMe₃), –23.1 (s, 1C, C-4). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 1475, 1455, 1385, 1360, 1345, 1245, 1210, 1195, 850, 830. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 292 (24.3) [M⁺], 277 (100) [M⁺–CH₃], 235 (3.4) [M⁺–C₄H₉], 221 (8.1) [M⁺–CH₃–C₄H₉], 139 (84.1), 123 (24.3), 73 (100) [SiMe₃⁺], 57 [C₄H₃⁺]. – C₁₉H₃₆Si: ber. 292.2586; gef. 292.2582 (MS). – C₁₈H₃₃Si: ber. 277.2352; gef. 277.2341 (MS). – C₁₉H₃₆Si (292.6): ber. C 78.00, H 12.40; gef. C 77.98, H 12.64.

Thermische Isomerisierung des Tetrahedrans 29 zum Cyclobutadien 5: Ca. 5.00 mg (17.0 μmol) Tetrahedran 29 wurden in einer zugeschmolzenen Glasampulle im Ölbad erhitzt. Bei 179°C

schmolz die Substanz. Bei dieser Temperatur war die Substanz nach ca. 30 min dunkelrot. – 10.0 mg (34.0 μmol) Tetrahedran 29 wurden in ein NMR-Rohr gegeben und in 0.3 ml [D₁₈]Hexamethylcyclotrisilan gelöst. Nach Zuschmelzen des NMR-Rohrs erhitzte man die Lösung bis auf 180°C. Oberhalb 160°C verfärbte sich die Lösung allmählich ins Dunkelrote. Ein ¹³C-NMR-Spektrum der Lösung zeigte die Bildung des Cyclobutadiens 5 neben wenig Acetylen 7 und 8 an. – Als Beweis für das Vorliegen des Cyclobutadiens 5 wurde dieses mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester abgefangen: Zu ca. 50.0 mg (ca. 17.0 μmol) Cyclobutadien 5 gab man bei Raumtemp. einen Überschuß Acetylendicarbonsäure-dimethylester. Nach 1 h chromatographierte man das Reaktionsprodukt an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (5:1). Anschließend wurde überschüssiges Abfangreagenz im Hochvakuum abkondensiert und das Produkt sublimiert. Dabei erhielt man 68.0 mg (92%) Dewarbenzol 21 (Daten siehe oben).

Darstellung stabiler Homocyclopropenylium-Salze 30

Arbeitsvorschrift: 344 mg (1.00 mmol) Silberhexafluoroantimonat wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei –15°C mit gasförmigem Chlorwasserstoff versetzt. Nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem Silberchlorid kondensierte man überschüssigen Chlorwasserstoff unter vermindertem Druck ab. Zu dieser Lösung von Hexafluoroantimonsäure in Tetrahydrofuran tropfte man innerhalb von 5 min bei 0°C 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung 6 in 5 ml des gleichen Lösungsmittels. Anschließend wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Diethylether suspendiert. Das in Diethylether unlösliche Homocyclopropenylium-Salz 30a trennte man durch Filtration mittels einer Argon-Fritte ab, wusch zweimal mit 3 ml Ether und löste das Salz in 5 ml Dichlormethan. Um Säurespuren zu entfernen, wurde diese Lösung 1 min mit 1 g Kaliumcarbonat gerührt und erneut filtriert. Danach fällte man das Homocyclopropenylium-Salz durch Zugabe von Diethylether aus, filtrierte und wusch zweimal mit Ether. Auf diese Weise erhielt man 268 mg (51%) Homocyclopropenylium-Salz 30a. Diese Arbeitsvorschrift wurde auch bei der Darstellung der beiden Homocyclopropenyliumsalze 30b und 30c unter Gebrauch von Silbertetrafluoroborat bzw. -perchlorat verwendet. Auch Cyclobutenol 31 kam als Ausgangssubstanz für die Salze 30a–c zum Einsatz. Tab. 5 gibt eine Übersicht über die dabei erhaltenen Ausbeuten an Homocyclopropenylium-Salzen 30.

Tab. 5. Ausbeuten (%; bezogen auf 6 bzw. 31) der Homocyclopropenylium-Salze 30a–c bei der Darstellung aus der Diazo-Verbindung 6 oder Cyclobutenol 31

	6	Ausbeute bezogen auf Silber-Salz	
		31	
30a	51	45	AgSbF ₆
30b	46	40	AgClO ₄
30c	47	38	AgBF ₄

1,2,3-Tri-*tert*-butyl-4-(trimethylsilyl)-2-cyclobuten-1-ylidium-hexafluoroantimonat (30a): Farbloser Feststoff, Schmp. 163°C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = (s, 1H, CH), 1.60 (s, 9H, *t*Bu), 1.50 (s, 18H, *t*Bu), 0.37 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 185.2 (s, 1C, C-2), 162.5 (s, 2C, C-1/C-3), 62.0 (d, 1C, C-4), 37.5 (s, 2C, quart., *t*Bu), 34.9 (s, 1C, quart., *t*Bu), 30.8 (q, 3C, *t*Bu), 29.7 (q, 6C, *t*Bu), –1.1 (q, 3C, SiMe₃). – C₁₉H₃₇F₆SbSi (529.3): ber. C 43.11, H 6.92; gef. C 42.85, H 7.05.

1,2,3-Tri-*tert*-butyl-4-(trimethylsilyl)-2-cyclobuten-1-ylidium-perchlorat (30b): Farbloser Feststoff, Schmp. 149°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (s, 1H, CH), 1.52 (s, 9H, *t*Bu), 1.47 (s,

18H, *t*Bu), 0.27 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 182.8 (s, 1C, C-2), 162.4 (s, 2C, C-1/C-3), 61.7 (s, 1C, C-4), 36.9 (s, 1C, quart., *t*Bu), 34.1 (s, 2C, quart., *t*Bu), 30.3 (q, 3C, *t*Bu), 29.2 (q, 6C, *t*Bu), –1.5 (q, 3C, SiMe₃). – C₁₉H₃₇ClO₄Si (393.0): ber. C 58.06, H 9.49; gef. C 57.77, H 9.34.

1,2,3-Tri-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)-2-cyclobuten-1-ylum-tetrafluorborat (30c): Farbloser Feststoff, Schmp. 144°C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.47 (s, 1H, CH), 1.51 (s, 9H, *t*Bu), 1.45 (s, 18H, *t*Bu), 0.27 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 182.8 (s, 1C, C-2), 162.8 (s, 2C, C-1/C-3), 62.1 (s, 1C, C-4), 37.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 34.7 (s, 2C, quart., *t*Bu), 30.7 (q, 3C, *t*Bu), 29.5 (q, 6C, *t*Bu), –1.3 (q, 3C, SiMe₃). – C₁₉H₃₇BF₄Si (380.4): ber. C 59.99, H 9.80; gef. C 59.15, H 9.94.

1,2,3-Tri-tert-butyl-(trimethylsilyl)-2-cyclobuten-1-ylum-trifluoroacetat (30f): Zu einer Lösung von ca. 50.0 mg (0.17 mmol) Cyclobutadien **5** in 0.3 ml [D₂]Dichlormethan gab man bei Raumtemp. 3 Tropfen Trifluoressigsäure, worauf sich die rote Lösung sofort entfärbte. Im ¹H-NMR-Spektrum waren die Signale des Homocyclopropenylum-Salzes **30f** zu erkennen. Setzte man Natriumhydrogencarbonat-Lösung zu, so erhielt man Cyclobutenol **31**. Erneute Zugabe von Trifluoressigsäure gab wiederum das Salz **30f**. – ¹H-NMR: δ = 3.18 (s, 1H, CH), 1.47 (s, 9H, *t*Bu), 1.39 (s, 18H, *t*Bu), 0.24 (s, 9H, SiMe₃).

1,2,3-Tri-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)-2-cyclobuten-1-ol (31): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 1H, OH), 1.65 (s, 1H, CH), 1.22 (s, 9H, *t*Bu), 1.15 (s, 9H, *t*Bu), 1.00 (s, 9H, *t*Bu), 0.11 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 152.1 (s, 1C, C=C), 144.7 (s, 1C, C=C), 84.7 (s, 1C, C-1), 43.6 (d, 1C, C-4), 38.1 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.2 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.0 (s, 1C, quart., *t*Bu), 31.0 (q, 3C, *t*Bu), 30.2 (q, 3C, *t*Bu), 27.4 (q, 3C, *t*Bu), 0.4 (q, 3C, SiMe₃). – IR (Film): ν̄ = 3655 cm⁻¹ (OH). – MS (70 eV): *m/z* = 295 [M⁺–CH₃], 253 [M⁺–C₄H₉], 237 [M⁺–SiMe₃], 220, 205, 195, 149, 114, 108, 99, 73 [SiMe₃⁺], 57 [C₄H₇⁺]. – C₁₉H₃₈O₂Si (310.6): ber. C 73.47, H 12.33; gef. C 73.39, H 12.59.

3-Brom-1,2,3-tri-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)-1-cyclobuten (32): Die Synthese des Cyclobutenylbromids **32** erfolgte entsprechend der Darstellung des Chlorids **33** durch Versetzen einer Lösung von 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung **6** in 2 ml Pentan mit gasförmigem Bromwasserstoff. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation im Hochvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 100°C konnten 355 mg (95%) Cyclobutenylbromid **32** isoliert werden. – Farblose Kristalle, Schmp. 133°C. – ¹H-NMR (C₆D₁₂): δ = 2.32 (s, 1H, CH), 1.24 (s, 9H, *t*Bu), 1.12 (s, 9H, *t*Bu), 1.07 (s, 9H, *t*Bu), 0.18 (s, 9H, SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s, 1H, CH), 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 1.15 (s, 18H, *t*Bu), 0.25 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (C₆D₁₂): δ = 151.8 (s, 1C, C=C), 146.5 (s, 1C, C=C), 83.5 (s, 1C, C-3), 45.9 (d, 1C, C-4), 40.5 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.1 (s, 1C, quart., *t*Bu), 32.9 (s, 1C, quart., *t*Bu), 30.8 (q, 3C, *t*Bu), 29.3 (q, 3C, *t*Bu), 27.6 (q, 3C, *t*Bu), 0.7 (q, 3C, SiMe₃). – IR (KBr): ν̄ = 2970 cm⁻¹, 1480, 1460, 1390, 1360, 1250, 875. – MS (70 eV): *m/z* = 359/357 [M⁺–CH₃], 293 [M⁺–Br], 220, 205, 73 [SiMe₃⁺], 57 [C₄H₇⁺]. – C₁₉H₃₇BrSi (373.5): ber. C 61.10, H 9.98; gef. C 61.56, H 10.27.

3,4,5-Tri-tert-butyl-3-chlor-4-(trimethylsilyl)-1-cyclobuten (33): 320 mg (1.00 mmol) Diazo-Verbindung **6** wurden in 2 ml Pentan gelöst und bei Raumtemperatur mit gasförmigem Chlorwasserstoff versetzt, wobei vollständige Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung eintrat. Nach Entfernen des Lösungsmittels sublimierte man das Produkt im Hochvakuum bei 80°C Ölbadtemperatur und erhielt 322 mg (98%) Cyclobutenylchlorid **33**. Farblose Kristalle, Schmp. 79°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (s, 1H, CH), 1.28 (s, 9H, *t*Bu), 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 1.10 (s, 9H, *t*Bu), 0.18 (s, 9H, SiMe₃).

– ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 60°C): δ = 2.43 (s, 1H, CH), 1.31 (s, 9H, *t*Bu), 1.18 (s, 18H, *t*Bu), 0.24 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 152.7 (s, 1C, C=C), 145.8 (s, 1C, C=C), 85.1 (s, 1C, C-3), 45.7 (d, 1C, C-4), 33.7 (s, 1C, quart., *t*Bu), 31.3 (q, 3C, *t*Bu), 30.8 (s, 1C, quart., *t*Bu), 30.1 (q, 3C, *t*Bu), 29.5 (s, 1C, quart., *t*Bu), 27.9 (q, 3C, *t*Bu), 1.2 (q, 3C, SiMe₃). – IR (Film in CHCl₃): ν̄ = 2970 cm⁻¹, 1485, 1400, 1370, 1260, 1250, 885. – MS (70 eV): *m/z* (%) = M⁺-Peak fehlt, 313 (5.3) [M⁺–CH₃], 293 (13.2) [M⁺–Cl], 220 (58.4), 205 (77.5), 73 (87.7) [SiMe₃⁺], 57 (100) [C₄H₇⁺]. – C₁₈H₃₄ClSi: ber. 313.2118; gef. 313.2133 (MS).

Synthese der Homocyclopropenylum-Salze 30a–c aus den Cyclobutenylhalogeniden 32 und 33: 1.00 mmol Cyclobutenylhalogenid **32** (314 mg) oder **33** (374 mg) in 5 ml Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.0 mmol Silber-Salz [AgSbF₆ (344 mg), AgClO₄ (207 mg), AgBF₄ (195 mg)] in 20 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt und das ausgeschiedene Silberhalogenid nach 10 min abfiltriert. Nach Verdampfen des Tetrahydrofurans nahm man in 5 ml Dichlormethan auf und fällte das Homocyclopropenylum-Salz durch Zugabe von Diethylether aus. Filtration und Waschen mit Ether ergaben 450 mg (85%) **30a**, 322 mg (82%) **30b**, und 305 mg (80%) **30c**.

Umsetzung von Salz 30a mit Alkylolithium-Verbindungen: 132 mg (0.25 mmol) Salz **30a** wurden in 10 ml absol., entgastem Tetrahydrofuran gelöst und bei –78°C mit 0.25 mmol Alkylolithium-Reagenz versetzt. Nach 10 min. Reaktionszeit bei –78°C gab man 0.10 ml (1.30 mmol) [D₁]Trifluoressigsäure zu, ließ auf Raumtemperatur aufwärmen und versetzte mit 10 ml Diethylether. Überschüssige Säure wurde durch Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung entfernt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Die Abtrennung des Produkts erfolgte dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Bei der Verwendung von Methyl-, *n*-Butyl-, *sec*-Butyl- bzw. *tert*-Butyllithium konnten die Cyclobutene **34**, **35**, **36** bzw. **37** isoliert werden. Tab. 6 gibt eine Übersicht über die Ausbeuten der erhaltenen Verbindungen. Die Durchführung der Reaktion bei 0°C lieferte die gleichen Produkte.

Tab. 6. Ausbeuten (%; bezogen auf eingesetztes Salz **30a**) der Cyclobutene **34–37** bei der Umsetzung des Salzes **30a** mit Alkylolithium-Verbindungen

Cyclobuten	Alkylolithium-Verbindung	Ausbeute
34	Methylolithium	50
35	<i>n</i> -Butyllithium	52
36	<i>sec</i> -Butyllithium	51
37	<i>tert</i> -Butyllithium	48

1,2,3-Tri-tert-butyl-3-methyl-4-(trimethylsilyl)-1-cyclobuten (34): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 (s, 1H, CH), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.19 (s, 9H, *t*Bu), 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 0.96 (s, 9H, *t*Bu), 0.12 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 150.4 (s, 1C, C=C), 148.4 (s, 1C, C=C), 55.0 (s, 1C, C-3), 40.6 (d, 1C, C-4), 37.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 34.3 (s, 1C, quart., *t*Bu), 33.4 (s, 1C, quart., *t*Bu), 31.7 (q, 3C, *t*Bu), 30.6 (q, 3C, *t*Bu), 27.9 (q, 3C, *t*Bu), 19.0 (q, 1C, Me), 1.9 (q, 3C, SiMe₃). – IR (Film): ν̄ = 2960 cm⁻¹, 1480, 1390, 1375, 1365, 1250, 850, 840, 760. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 308 (2.4) [M⁺], 251 (55.2) [M⁺–C₄H₉], 73 (100) [SiMe₃⁺], 57 (83.3) [C₄H₇⁺]. – C₂₀H₄₀Si: ber. 308.2899; gef. 308.2890 (MS). – C₂₀H₄₀Si (309.6): ber. C 77.59, H 13.35; gef. C 77.76, H 13.32.

3-*n*-Butyl-1,2,3-tri-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)-1-cyclobuten (35): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃; infolge des vorliegenden Isomerenmischs ist keine exakte Signalzuordnung möglich): δ = 2.17,

2.11 (s, 1H), ca. 1 (m, 9H), 1.09 (s, 9H, *t*Bu), 1.05 (s, 9H, *t*Bu), 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 0.21 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃; infolge des vorliegenden Isomerenmischs sind alle Signale verdoppelt): δ = 152.8 (s, 1C, C=C), 150.8 (s, 1C, C=C), 147.9 (s, 1C, C=C), 147.2 (s, 1C, C=C), 64.2, 59.6, 39.4, 38.9, 37.3, 36.8, 34.3, 34.1, 33.7, 33.4, 31.7, 31.3, 30.9, 30.2, 29.8, 29.6, 28.6, 28.3, 27.6, 24.0, 23.4, 14.5, 3.7 (q, 3C, SiMe₃), 3.3 (q, 3C, SiMe₃). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 1485, 1470, 1390, 1360, 1250, 850, 835. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 350 (0.43) [M⁺], 335 (4.9) [M⁺–CH₃], 293 (59.9) [M⁺–C₄H₉], 73 (100) [SiMe₃⁺], 57 (90.4) [C₄H₉⁺].

3-sec-Butyl-1,2,3-tri-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)-1-cyclobuten (36): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃; infolge des vorliegenden Isomerenmischs sind die meisten Signale verdoppelt; eine exakte Zuordnung ist nicht möglich): δ = 2.44, 1.80, 1.47, 1.37, 1.10, 0.44, 0.20. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 151.9 (s, 1C, C=C), 145.0 (s, 1C, C=C), 52.7, 52.7, 33.7, 33.6, 33.2, 32.9, 32.8, 32.6, 32.3, 32.0, 31.3, 31.1, 30.6, 30.0, 29.0, 28.0, 25.9, –1.0, –1.05. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 1480, 1395, 1370, 1250, 860, 840. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 350 (3.9) [M⁺], 293 (24.0) [M⁺–C₄H₉], 237 (2.8), 221 (9.2), 205 (4.6) 73 (100) [SiMe₃⁺], 57 (94.4) [C₄H₉⁺].

1,2,3-tri-tert-butyl-4-(trimethylsilyl)-1-cyclobuten (37): Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (s, 1H), 1.67 (s, 1H), 1.18 (s, 9H, *t*Bu), 1.16 (s, 9H, *t*Bu), 0.97 (s, 9H, *t*Bu), 0.07 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 152.0 (s, 1C, C=C), 145.0 (s, 1C, C=C), 52.8 (d, 1C, CH), 33.7 (d, 1C, CH), 32.8 (s, 1C, quart., *t*Bu), 32.6 (s, 1C, quart., *t*Bu), 30.6 (q, 3C, *t*Bu), 30.1 (q, 3C, *t*Bu), 29.7 (s, 1C, quart., *t*Bu), 29.0 (q, 3C, *t*Bu), –1.0 (q, 3C, SiMe₃). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 1485, 1395, 1370, 1250, 860, 840. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (4.1) [M⁺], 237 (1.5) [M⁺–C₄H₉], 205 (1.3), 73 (100) [SiMe₃⁺], 57 (71.3) [C₄H₉⁺]. – C₁₉H₃₈Si; ber. 294.2743; gef. 294.2753 (MS).

Dibrom(tri-tert-butylcyclopropenyl)(trimethylsilyl)methan (38): 100 mg (0.30 mmol) der Diazo-Verbindung **6** wurden in 1 ml CCl₄ gelöst und mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung auf –18°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur tropfte man langsam eine Lösung von 50.0 mg (0.30 mmol) Brom in 1 ml CCl₄ zu. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und nahm den Rückstand in 0.5 ml Pentan auf. Die Lösung wurde von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels konnten 80.0 mg (ca. 60%) eines fast farblosen Öls erhalten werden, das hauptsächlich aus dem Dibromid **38** bestand. – Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.40 (s, 18H, *t*Bu), 1.10 (s, 9H, *t*Bu), 0.55 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CCl₄): δ = 128.7 (C=C), 94.1 (CBr₂), 57.0 (quart., Cyclopropen), 36.6 (quart., *t*Bu), 34.7 (quart., *t*Bu), 32.3 (CH₃, *t*Bu), 30.9 (CH₃, *t*Bu), 3.8 (SiMe₃).

1-Brom-2,3-di-tert-butyl-4,5-dimethyl-1-(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatrien (40): Das erhaltene farblose Öl von **38** wurde an einer basischen Aluminiumoxid-Platte mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Hierbei konnten als Hauptfraktion 50.0 mg (45%) des Umlagerungsprodukts **40** erhalten werden. – Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.79 (m, 2H, C=CH₂), 1.92 (m, 3H, CH₃C=CH₂), 1.64 (s, 3H, CH₃), 1.35 (s, 9H, *t*Bu), 1.29 (s, 9H, *t*Bu), 0.42 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165.3/148.9/144.9/134.1/134.0/112.7 (C=C), 38.4/35.6 (quart., *t*Bu), 33.8/32.3 (CH₃, *t*Bu), 23.9/22.5 (CH₃), 3.5 (SiMe₃). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (C=CH₂), 2960, 1640, 1600, 1530, 1490, 1460, 1250, 1210, 940, 890, 860, 840, 760, 680. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 370/372 [M⁺], 313/315 [M⁺–C₄H₉], 234 [M⁺–Br–C₄H₉], 73 [SiMe₃⁺] (100), 57 [C₄H₉⁺].

Dichlor(tri-tert-butylcyclopropenyl)(trimethylsilyl)methan (39): Eine Lösung von 100 mg (0.30 mmol) Diazo-Verbindung **6** in 1 ml CCl₄ wurde mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf –18°C abge-

kühlt. Über die Lösung wurde ein schwacher Strom von trockenem Cl₂-Gas geleitet. Nach kurzer Zeit war Gasentwicklung zu erkennen. Die Farbe der Lösung hellte sich auf. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den Rückstand nahm man in Pentan auf und trennte anschließend die Pentan-Lösung von unlöslichen Bestandteilen ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer konnten 120 mg (ca. 100%) Rohprodukt erhalten werden, dessen Hauptbestandteil Dichlorid **39** war. – Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s, 18H, *t*Bu), 1.00 (s, 9H, *t*Bu), 0.45 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CCl₄): δ = 125.9 (C=C), 101.1 (CCl₂), 55.8 (quart., Cyclopropen), 36.4 (quart., *t*Bu), 34.4 (quart., *t*Bu), 31.9 (CH₃, *t*Bu), 30.9 (CH₃, *t*Bu), 2.1 (SiMe₃). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ 1820, 1480, 1460, 1390, 1360, 1250, 1050, 895, 845, 740, 690. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 362/364 [M⁺], 327/329 [M⁺–Cl], 270/272 [M⁺–Cl–C₄H₉], 57 [C₄H₉⁺] (100).

2,3-Di-tert-butyl-1-chlor-4,5-dimethyl-1-(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatrien (41): Das Rohprodukt von **38** wurde an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Als Hauptprodukt nach der Chromatographie wurden 70.0 mg (74%) des Umlagerungsprodukts **41** erhalten. – Farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.80 (m, 2H, C=CH₂), 1.91 (m, 3H, CH₃C=CH₂), 1.62 (s, 3H, CH₃), 1.33 (s, 9H, *t*Bu), 1.26 (s, 9H, *t*Bu), 0.38 (s, 9H, SiMe₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.5/149.0/142.9/136.3/134.2/112.8 (C=C), 37.2/35.6 (quart., *t*Bu), 33.6/32.1 (CH₃, *t*Bu), 23.9 (CH₃), 2.5 (SiMe₃).

Reaktion der Diazo-Verbindung 6 mit Iod: Zu einer entgasten Lösung von 48.0 mg (0.15 mmol) Diazo-Verbindung **6** in 0.5 ml Dichlormethan wurde unter Eiskühlung langsam eine ebenfalls entgaste Lösung von 38.0 mg (0.15 mmol) Iod in 1 ml Dichlormethan getropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Lösung im Vakuum auf 0.5 ml eingengt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß hauptsächlich ein Salz vom Typ **30** gebildet worden war. Anschließend wurde mit wenig Wasser hydrolysiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Es konnten 30.0 mg (64%) Cyclobutenol **31** isoliert werden.

1,1-Dichlor-2,2-dimethyl-1-(1,2,3-tri-tert-butylcyclopropenyl)propan (42): 50.0 mg (0.16 mmol) der Diazo-Verbindung **9** wurden in 1.5 ml Tetrachlormethan gelöst und mehrfach entgast. Bei 0°C leitete man einen schwachen Strom Chlor-Gas, das vorher mit konzentrierter Schwefelsäure und Molekularsieb (3 Å) getrocknet worden war, über die Lösung. Innerhalb von 30 s entfärbte sich die zuerst orange gelbe Lösung unter heftiger Stickstoff-Entwicklung. Um eine Überchlorierung zu vermeiden, wurde das überschüssige Chlor zusammen mit dem Lösungsmittel sofort im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand enthielt hauptsächlich das gewünschte Dichlorid **42**. – Farbloser Feststoff, Schmp. 161°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.38 (s, 9H, *t*Bu), 1.23 (s, 18H, *t*Bu), 1.03 (s, 9H, *t*Bu). – ¹³C-NMR (CCl₄): δ = 127.2 (C=C), 94.7 (CCl₂), 46.4 (quart., Cyclopropen), 37.1 (quart., *t*Bu), 31.3 (quart., *t*Bu), 30.5 (quart., *t*Bu), 32.3 (CH₃, *t*Bu), 30.1 (CH₃, *t*Bu), 29.1 (CH₃, *t*Bu). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 291/289 [M⁺–C₄H₉], 207 [C₁₅H₂₇⁺], 57 [C₄H₉⁺] (100).

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-3,4-dichlor-1-cyclobuten (43): Das Dichlorid **42** war in Substanz und in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan, Pentan oder Ether völlig stabil und unempfindlich gegen Wasser. In Dichlormethan konnte man im ¹H-NMR-Spektrum innerhalb von 10 min das Verschwinden der Signale von **42** beobachten. An dessen Stelle trat das leicht verbreiterte Singulett

von Cyclobutendichlorid **43**. – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 1.43$ (s, 36H, *t*Bu; gemittelttes Spektrum).

Umsetzung des Cyclobutadiens 5 mit O₂: 400 mg (1.37 mmol) Cyclobutadien **5** wurden in 2 ml getrocknetem und entgastem CDCl_3 gelöst. Bei -60°C wurde reiner Sauerstoff durch die tiefdunkelrote Lösung geleitet. Es wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Rohprodukts bei -40°C aufgenommen. Die intensivsten Signale der Rohproduktspektren konnten dem Dioxetan **44** zugeordnet werden. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wurden erneut ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen, die wider Erwarten eine große Anzahl an Signalen zeigten. Die Banden von Dioxetan **44** waren bereits nach dieser kurzen Zeit (<60 min) vollständig verschwunden. Die HPLC-Trennung des sehr komplexen Produktgemischs lieferte als definierte Substanzen Diketon **46**, Lacton **47** und Cyclobutenon **49**.

1,4,5-Tri-tert-butyl-6-(trimethylsilyl)-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hex-5-en (44): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 1.30$ (s, 9H, *t*Bu), 1.12 (s, 9H, *t*Bu), 1.05 (s, 9H, *t*Bu), 0.32 (s, 9H, SiMe₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 179.2$ (C-5), 154.0 (C-6), 109.8 (C-1), 106.9 (C-4), 35.1 (quart., 5-*t*Bu), 33.6 (quart., 1- oder 4-*t*Bu), 33.2 (quart., 1- oder 4-*t*Bu), 30.8 (CH₃, 5-*t*Bu), 27.7 (CH₃, 1- oder 4-*t*Bu), 27.5 (CH₃, 1- oder 4-*t*Bu), 3.7 [Si(CH₃)₃].

α,β -Tri-tert-butyl- γ -butyrolacton (47): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 4.61$ (s, 1H, γ -H), 1.43 (s, 9H, *t*Bu), 1.38 (s, 9H, *t*Bu), 1.00 (s, 9H, *t*Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.4$ (C=O), 167.7 (C=C), 137.5 (C=C), 87.2 (C- γ), 37.9 (quart., *t*Bu), 34.8 (quart., *t*Bu), 34.1 (quart., *t*Bu), 32.9 (CH₃, *t*Bu), 30.6 (CH₃, *t*Bu), 27.3 (CH₃, *t*Bu). – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1730$ cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 197 [$\text{M}^+ + 1 - \text{C}_4\text{H}_8$], 182 [$\text{M}^+ + 1 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CH}_3$], 57 (100) [C_4H_7^+].

2,3,4-Tri-tert-butyl-4-hydroxycyclobut-2-en-1-on (49): Farblose Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.30$ (s, 1H, OH), 1.32 (s, 9H, *t*Bu), 1.25 (s, 9H, *t*Bu), 1.02 (s, 9H, *t*Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 193.2$ (s, 1C, C-1), 180.7 (s, 1C, C-3), 158.1 (s, 1C, C-2), 99.2 (s, 1C, C-4), 36.2/34.7/32.3 (s, je 1C, quart., *t*Bu), 30.5/29.5/27.8 (q, je 3C, CH₃, *t*Bu). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3390$ cm^{-1} (O–H), 1715 (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 237 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]. – $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2$: ber. 237.1854; gef. 237.1889 (MS). – $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (252.4): ber. C 76.19, H 11.11; gef. C 76.18, H 10.85.

Reaktionen des Tetrahedrans **29**

Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$: 5 mg Tetrahedran **29** wurden in 1 ml $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ gelöst. Die Lösung wurde sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen. Die dabei erhaltenen Daten stimmten mit den oben für **30f** beschriebenen überein.

Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure: 5 mg Tetrahedran **29** wurden in 1 ml CCl_4 gelöst. Die Lösung wurde mit 1 ml 98proz. H_2SO_4 versetzt und einige Sekunden geschüttelt. Es trat sofort eine leichte Gelbfärbung auf. Die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigte an, daß kein Tetrahedran **29** mehr vorlag, sondern sich eine neue Spezies gebildet hatte. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten stimmten mit den Werten für das Homocyclopropenylion **30** überein. Die Aufnahme eines $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums bestätigte diesen Befund.

Umsetzung mit verdünnter Salpetersäure: 15 mg Tetrahedran **29** wurden in 2 ml CDCl_3 gelöst und mit 5 ml 10proz. (2.2 M) HNO_3 versetzt. Das Zweiphasengemisch wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dieser Zeit war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben unumgesetztem Tetrahedran **29** nur noch Cyclobutenol **31** zu erkennen.

*Versuche zur Desilylierung des Tetrahedrans **29***: Zu einer Lösung variierender Mengen von 30.0–40.0 mg (0.09–0.12 mmol) Tetra-

Tab. 7. Versuche zur Desilylierung von Tetrahedran **29**

Desilylierungs-Reagenz ^[a]	Lösungs- mittel	Temp. [°C]	Dauer
TEBA, 0.5 ml 50% NaOH	CH_3CN	0	10 min
TEBA, 20 ml 50% NaOH	CH_3CN	0	10 min
TEBA, 20 ml 50% NaOH	CH_3CN	0/25	30 min/10 min
TEBA, 20 ml 50% NaOH	CH_3CN	25	19 h
TEBA, 20 ml 50% NaOH	CH_3CN	50	3 h
TEBA, 20 ml 50% NaOH	CH_3CN	80	3.5 h
TBAF	Et_2O	25	3 h
TBAF	CH_2Cl_2	40	140 h
TBAF	THF, DMF	60	24 h
TBAF	THF, DMSO	60	24 h
TBAF	1,4-Dioxan	80	119 h
TBAF	DMF	120	20 h
TBAF	DMF	160	24 h
TBAF	DMSO	160	3.5 h
KF, 18-Krone-6	Benzol	25	92 h
KF, Dibenzo-18-Krone-6	Benzol	80	89 h
CsF, Dibenzo-18-Krone-6	Benzol	80	112 h
KF, Aliquat® 336	CH_3CN	80	112 h
NaOMe	MeOH	50	100 h
40% HF	–	25	30 h

^[a] TEBA: Triethylbenzylammoniumchlorid; TBAF: Tetra-*n*-butylammoniumfluorid; Aliquat® 336: Methyltri-*n*-octylammoniumchlorid.

hedran **29** wurde das jeweilige Desilylierungs-Reagenz zugegeben. Die einzelnen Versuche sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Alle Experimente wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Bei keinem dieser Versuche war das Verschwinden der Signale des Tetrahedrans **29** oder das Auftreten neuer definierter Signale festzustellen. Einzig bei den Hochtemperatur-Versuchen in DMF und DMSO bei 160°C wurde eine Abnahme der Signalintensität für das Tetrahedran **29** beobachtet. Gleichzeitig wurde eine Verbreiterung des *tert*-Butyl- und des Trimethylsilyl-Signals festgestellt. Die chromatographische Aufarbeitung aller Ansätze erbrachte stets einen hohen Rückgewinn an Tetrahedran **29** und keine weiteren definierten Produkte.

[1] 77. Mitteilung: G. Maier, R. Wilmes, H. Fuchs, M. Leinweber, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1827–1833.

[2] Am 7. Februar 1991 durch einen tragischen Unfall ums Leben gekommen.

[3] ^[3a] S. Pfriem, Dissertation, Universität Marburg, **1978**. – ^[3b] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 552–553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520–521. – ^[3c] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3965–3987.

[4] G. Maier, S. Pfriem, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 551–552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 519–520.

[5] ^[5a] L. Franz, Dissertation, Universität Gießen, **1982**. – ^[5b] G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1845–1848. – ^[5c] Zusammenfassung über das Tetrahedran-Problem: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.

[6] ^[6a] G. L. Closs, V. N. M. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4116–4117. – ^[6b] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8481–8483. – ^[6c] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3796–3810. – ^[6d] G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 57–60.

[7] ^[7a] Lit. ^[5b]. – ^[7b] G. Maier, I. Bauer, D. Born und H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1132–1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1093–1096. – ^[7c] G. Maier, A. Schick, I. Bauer, R. Boese, M. Nussbaumer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2111–2117.

[8] ^[8a] D. Born, Dissertation, Universität Gießen, **1989**. – Kurzmittteilung: ^[8b] G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050–1052. – Zusammenfassungen: ^[8c] G. Maier, H. Rang, D. Born in *Cage Hydrocarbons* (Ed.: G. A. Olah), John Wiley, **1990**,

- S. 219–259. — ^[8d] G. Maier, R. Wolf, F. Fleischer, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 36, 506–511.
- ^[9] ^[9a] S. Masamune, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4190–4192; **1966**, 88, 610–611. — ^[9b] E. H. White, R. E. K. Winter, R. Graeve, U. Zirngibl, E. W. Friend, H. Maskill, U. Mende, G. Kreiling, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3906–3915. — ^[9c] G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 445–446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 437; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1061–1071.
- ^[10] ^[10a] A. E. Feiring, J. Ciabattoni, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3784–3791. — ^[10b] A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2965–2980.
- ^[11] ^[11a] U. J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 304–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 272. — ^[11b] U. Hees, U. J. Vogelbacher, G. Michels, M. Regitz, *Tetrahedron* **1989**, 45, 3115–3130.
- ^[12] U. J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 842.
- ^[13] ^[13a] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 918–920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 847. — ^[13b] B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 19–20. — ^[13c] B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 45–52.
- ^[14] ^[14a] M. R. Booth, S. G. Frankiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1347–1348. — ^[14b] M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Spectrochim. Acta, Part A* **1970**, 25A, 859–869. — ^[14c] J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 501–504.
- ^[15] P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 445–454.
- ^[16] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* **1975**, 31, 295–298.
- ^[17] M. Ledermann, M. Regitz, K. Angermund, P. Binger, C. Krüger, R. Mynott, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1616–1618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1559.
- ^[18] Übersicht: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Eisen Band C1 („Fe-Organische Verbindungen“), Springer Verlag, Berlin, **1979**.
- ^[19] G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1056–1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 1022–1023.
- ^[20] *Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed., CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- ^[21] ^[21a] U. Hees, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1988**. — ^[21b] U. Hees, J. Schneider, O. Wagner, M. Regitz, *Synthesis* **1990**, 834–840; vgl. dort insbesondere Fußnote 7.
- ^[22] Die in Lit. ^[8b] getroffene Zuordnung muß zugunsten von **20** korrigiert werden.
- ^[23] Übersicht: M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919–939.
- ^[24] E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, 1st ed., Butterworths, London, **1981**.
- ^[25] ^[25a] M. Oki, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 67–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 87. — ^[25b] M. Oki, *Methods in Stereochemical Analysis 4*, Verlag Chemie, Weinheim, **1985**.
- ^[26] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.
- ^[27] Kurzmitteilung: G. Maier, F. Fleischer, H.-O. Kalinowski, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1495–1497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1484–1485.
- ^[28] J. Ciabattoni, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5113–5115.
- ^[29] H. Irngartinger, H. Kimling, A. Krebs, R. Mäusbacher, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 30, 2571–2574.
- ^[30] H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1969–1972.
- ^[31] R. C. Cookson, D. W. Jones, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1881–1892.
- ^[32] ^[32a] H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 952–953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 932. — ^[32b] A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 431–439.
- ^[33] F. Cariati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, 95, 3–15.
- ^[34] J. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 415–418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 387–390.
- ^[35] G. Maier, S. Pfiem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1983**, 114, 3988–2996.
- ^[36] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta.* **1973**, 28, 213.
- ^[37] D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3811–3819.
- ^[38] ^[38a] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 804–806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 824. — ^[38b] M. Neuenschwander, A. Niederhauser, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 519–531.
- ^[39] ^[39a] R. Emrich, Dissertation, Universität Gießen, **1986**. — ^[39b] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2798–2810.
- ^[40] ^[40a] W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1972–1988. — ^[40b] J. Heinzer, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1848–1862. — ^[40c] W. Bauer, W. R. Winchester, P. von Ragué Schleyer, *Organometallics* **1987**, 6, 2371–2379.
- ^[41] M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9–16.
- ^[42] G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4478–4479.
- ^[43] M. T. Reetz, W. Stephan, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 44.
- ^[44] L. Lochmann, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 123–132.
- ^[45] R. F. Frazer, T. S. Mansour, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3442–3443.
- ^[46] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 214–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 211–212.
- ^[47] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 7, 425–438.

[242/93]