Wege zum Cyclobutin

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche

(Fachbereich Chemie)

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Andreas B. Pfeiffer

aus Greifenstein

Gießen 1999

Dekan:	Prof. Dr. Rainer Renkawitz
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Günther Maier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Askani
Tag der mündlichen Prüfung:	22. Oktober 1999

„Gegen Zielsetzungen ist nichts einzuwenden, sofern man sich davon nicht von interessanten Umwegen abhalten läßt.“

Mark Twain

Für Claudia

Inhaltsverzeichnis

A EINLEITUNG 1

1 DIE C_4H_4-HYPERFLÄCHE 1
2 THEORETISCHE VORAUSSAGEN 3
3 NACHWEISVERSUCHE FÜR CYCLOBUTIN 5
4 MATRIXISOLATION 9
5 ZIELSETZUNG 10

B ALLGEMEINER TEIL 11

1 1,2-CYCLOBUTANDION-DERIVATE 11
*1.1 1,2-Bisdiazocyclobutan **27*** *11*
1.1.1 Vorbemerkungen 11
1.1.2 1,2-Cyclobutandion **32** 11
*1.2 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz **38*** *13*
1.2.1 Vorbemerkungen 13
1.2.2 Syntheseplanung 14
1.2.3 Darstellung von 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz **38** 14
1.2.4 Vakuumpyrolyse von **38** 16
1.2.5 Resümee 16
1.3 Eschenmoser-Spaltung *17*
1.3.1 Bisdiazoverbindungen über Aziridinylimine 17
1.3.2 1-Aminoaziridine 18
*1.4 rac-, meso-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **62*** *20*
1.4.1 Vorbemerkungen 20
1.4.2 Syntheseplanung 20
1.4.3 Darstellung von *rac-*,*meso*-1-Amino-2,3-dimethylaziridin **55** 21
1.4.4 Darstellung von *rac-*, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **62** 22
1.4.5 Matrixversuche 23
a) Photolysen 23
b) Pyrolysen 29
1.4.6 Präparative Pyrolysen 30
1.4.7 Resümee 31

*1.5 1,2-Bis(trans-2,3diphenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **72*** *32*
1.5.1 Vorbemerkungen 32
1.5.2 Syntheseplanung 32
1.5.3 Darstellung von trans-2,3-Diphenyl-1-aminoaziridin **53** 33
1.5.4 Versuche der Darstellung von 1,2-Bis(*trans*-2,3diphenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **72** 33
1.5.5 Resümee 34
*1.6 1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **74*** *35*
1.6.1 Vorbemerkungen 35
1.6.2 Syntheseplanung 35
1.6.3 Darstellung von 1-Amino-2-phenylaziridin **54** 36
1.6.4 Darstellung von 1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **74** 36
1.6.5 Resümee 37
2 CYCLOBUTENDICARBONSÄURE-DERIVATE 38
2.1 1,2-Cyclobutendicarbonsäure *38*
2.1.1 1,2-Dicarbonsäuren als Olefinvorläufer 38
2.1.2 Darstellung von 1,2-Cyclobutendicarbonsäure 38
*2.2 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-tert-butylperester **92*** *40*
2.2.1 Vorbemerkungen 40
2.2.2 Syntheseplanung 41
2.2.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester **92** 42
a) Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäuredichlorid **95** 42
b) Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester **92** 42
2.2.4 Matrixversuche 43
a) Photolysen 43
b) Pyrolysen 45
2.2.5 Resümee 45
*2.3 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureperanhydrid **103*** *46*
2.3.1 Vorbemerkungen 46
2.3.2 Syntheseplanung 47
2.3.3 Etherische H_2O_2-Lösung 47
2.3.3 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-peranhydrid **103** 48
2.3.4 Resümee 50
*2.4 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisessigsäureperanhydrid **107*** *51*
2.4.1 Vorbemerkungen 51
2.4.2 Synthesekonzept 52
2.4.3 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisessigsäureperanhydrid **107** 52
2.4.4 Resümee 53

*2.5 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisthioperoxymethylester **116*** *54*
2.5.1 Vorbemerkungen 54
2.5.2 Syntheseplanung 55
2.5.3 Darstellung von Methansulfenylchlorid **114** 55
2.5.4 Versuche zur Darstellung von Essigsäure-thioperoxymethylester **115** 56
2.5.5 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisthioperoxy-methylester **116** 57
2.5.5 Resümee 58
*2.6 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester **131*** *59*
2.6.1 Vorbemerkungen 59
2.6.2 Syntheseplanung 60
2.6.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester **131** 60
2.6.4 Matrixversuche 61
a) Photolysen 61
b) Pyrolysen 63
2.6.5 Resümee 65
*2.7 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester **139*** *66*
2.7.1 Vorbemerkungen 66
2.7.2 Syntheseplanung 67
2.7.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester **139** 67
2.7.4 Matrixversuche 68
a) Photolysen 68
b) Pyrolysen 68
2.7.5 Resümee 69
*2.8 Oxazin-3,6-dion-Derivat **144*** *70*
2.8.1 Vorbemerkungen 70
2.8.2 Synthesekonzept 71
2.8.3 Versuche zur Darstellung von Oxazindion-Derivat **144** 71
2.8.4 Resümee 72
*2.9 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid **154*** *73*
2.9.1 Vorbemerkungen 73
2.9.2 Synthesekonzept 73
2.9.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **94** 74
2.9.4 Versuch zur Anhydridisierung von **94** durch Erhitzen 75
2.9.5 Versuch zur Anhydridisierung von **94** mit Acetanhydrid **122** 75
2.9.6 Versuche zur Anhydridisierung von **94** mit Ethoxyacetylen **156** 76
2.9.7 Versuch der Anhydridisierung von **94** über eine RETRO-DIELS-ALDER-Spaltung 82
2.9.8 Resümee 83

*2.10 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz **170*** *84*
2.10.1 Vorbemerkungen 84
2.10.2 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz **170** 84
2.10.3 Matrixversuche 85
2.10.4 Präparative Pyrolysen 86
2.10.5 Resümee 87
*2.11 Fulgensäureanhydrid **136*** *88*
2.11.1 Vorbemerkungen 88
2.11.2 Synthesekonzept 88
2.11.3 Fulgensäure **171** 89
2.11.4 Fulgensäure-Disilbersalz **174** 90
2.11.5 Matrixversuche 90
a) Pyrolyse des Fulgensäure-Disilbersalzes **174** 90
b) Thermische Anhydridisierung der Fulgensäure **171** in Gegenwart de-hydratisierender Reagenzien ..91
2.11.6 Präparative thermische Anhydridisierung von **171** 95
2.11.7 Resümee 96
3 5-CYCLOPROPYLIDEN-MELDRUMSÄURE **177** 97
3.1 Vorbemerkungen *97*
3.2 Synthesekonzept *98*
*3.3 Darstellung von 5-(1-Brommethyl-2-bromethyliden)-Meldrumsäure **181*** *99*
3.3.1 Darstellung von 1,3-Dibromaceton **180** 99
3.3.2 Kondensation von Meldrumsäure **179** mit 1,3-Dibromaceton **180** 100
*3.4 Darstellung von 5-(1-Methylethyliden)-Meldrumsäure **182*** *101*
*3.5 Halogenierung von 5-(1-Methylethyliden)-Meldrumsäure **182*** *101*
3.5.1 Darstellung von 5-(1-Brommethylethyliden)-Meldrumsäure **188** 101
3.5.2 Darstellung von 5-(1-Brommethyl-2-bromethyliden)-Meldrumsäure **181** 102
*3.6 Versuche zur Darstellung von 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure **177*** *102*
3.6.1 Reduktionen mit Alkalimetallen 102
3.6.2 Reduktion mit Li-Amalgam 103
3.6.3 Reduktion mit Zink 103
3.6.4 Reduktion mit Mg-Anthracen-Komplex **190** 104
3.6.5 1,3-Eliminierungen von 5-(1-Brommethylethyliden)-Meldrumsäure **188** 104
3.7 Resümee *105*

C ZUSAMMENFASSUNG 106

D EXPERIMENTELLER TEIL 110

1 ALLGEMEINE HINWEISE 110
2 BESCHREIBUNG DER VERSUCHE 114
1 1,2-Cyclobutandion-Derivate 114
2 Cyclobutendicarbonsäure-Derivate 122
3 Meldrumsäure-Derivate 141

E SPEKTREN 148

1 IR-SPEKTREN 148
2 ^{1}H-NMR-SPEKTREN 159
3 ^{13}C-NMR-SPEKTREN 168

F FORMELSAMMLUNG 177

G LITERATURVERZEICHNIS 189

Abkürzungen

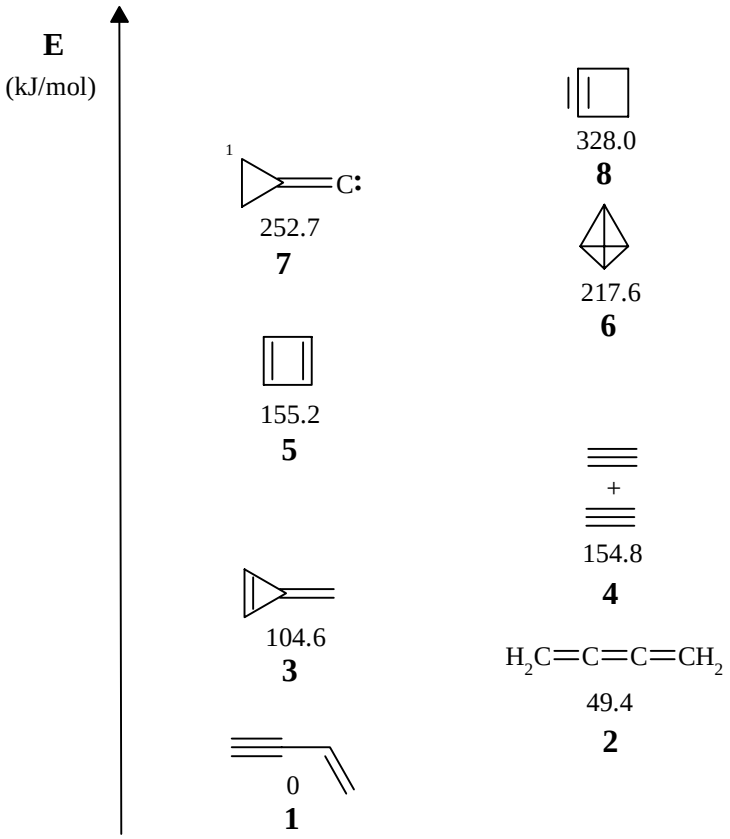
Abb.	Abbildung	Lit.	Literatur
abs.	absolut	m	Multiplett
bas.	basisch	min	Minuten
Bd.	Band	MS	Massenspektroskopie
ber.	berechnet	NBS	N-Bromsuccinimid
br.	breit	NHS	Succinimid
bzw.	beziehungsweise	ND	Niederdruck
ca.	circa	NMR	Kernmagnetische
d	Dublett		Resonanz
d	deutero	org.	organisch
d	Tage	RT	Raumtemperatur
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid	s	Singulett
DCH	Dicyclohexylharnstoff	Smp.	Schmelzpunkt
DEE	Diethylether	s.o.	siehe oben
d.h.	das heißt	Spek.	Spektrum
DMF	N,N-Dimethylformamid	s.u.	siehe unten
DMSO	Dimethylsulfoxid	t	Triplett
et al.	et alteri	Tab.	Tabelle
exp.	experimentell	tert	tertiär
Fa.	Firma	THF	Tetrahydrofuran
fl.	flüssig	TMBS	Trimethylbromsilan
gef.	gefunden	TMCS	Trimethylchlorsilan
ges.	gesättigt	TOS	Tosylrest
getr.	getrocknet	u.a.	unter anderem
h	Stunde	ÜZ	Übergangszustand
Int.	Intensitäten	UV	Ultraviolet
IR	Infrarot	verd.	verdünnt
Kap.	Kapitel	z.B.	zum Beispiel
konz.	konzentriert	Zers.	Zersetzung
LDA	Lithiumdiisopropylamid	z.T.	zum Teil

tert-Butyl

A EINLEITUNG

1 Die C_4H_4-Hyperfläche

In der organischen Chemie werden schon seit mehreren Jahrzehnten vielfältige Versuche unternommen, die Isomeren der Elementarzusammensetzung C_4H_4 darzustellen. Dabei ist das Interesse an diesen Isomeren sowohl experimenteller als auch theoretischer Natur. In diesem System sind drei Doppelbindungsäquivalente auf vier Kohlenstoffatome verteilt.[1] Dies läßt sich insbesondere durch die Ausbildung hochgespannter Ringsysteme oder von Carbenen bzw. Diradikalen erreichen.



Schema 1: Ausschnitt aus der C_4H_4-Hyperfläche nach Lautz, berechnete relative Energien in kJ/mol[2] (MP2 / 6-311G**).

Eine Vielzahl theoretischer Arbeiten beschäftigt sich mit Isomeren dieser Summenformel. Bereits 1981 berechnete Dewar die Minimumstrukturen der Hyperfläche mit semiempirischen Methoden.[3] Er fand neben den bereits bekannten noch eine Vielzahl weiterer Minima auf der Hyperfläche. Acht von diesen, insbesondere auch Cyclobutin **8** und Cyclopropylidencarben **7** sollten seinen Rechnungen zufolge energetisch günstiger liegen als Tetrahedran **6**. Cycloalkin **8** und Carben **7** sollten auch aufgrund der errechneten Barrieren gute Chancen für eine Isolierung bei tiefen Temperaturen bieten. Dieses Bild wurde durch neuere Rechnungen auf ab-initio-Niveau allerdings relativiert. So bestätigte sich zwar, daß es sich bei **8** und **7** um Minima handelt. In ihrer energetischen Lage wurden sie allerdings stark verschoben.

Von der Vielzahl möglicher Isomere konnten neben Vinylacetylen **1** und Butatrien **2** auch Methylencyclopropen **3**[4] und 1,3-Cyclobutadien **5**[5] dargestellt und bezüglich ihrer Reaktivität untersucht werden. Bei diesen Isomeren handelt es sich um die vier energetisch tiefsten Minima der C_4H_4-Hyperfläche. Was die noch unbekannten Isomere betrifft, liegt **7** mit etwa 35 kJ/mol etwas, **8** mit 110 kJ/mol stark oberhalb von Tetrahedran **6**.

Da es sich bei Cyclopropin um einen Übergangszustand und nicht um ein Minimum auf der C_3H_2-Hyperfläche handelt,[6] ist **8** als niedrigstes Homologes der Cycloalkinreihe von besonderem Interesse.

2 Theoretische Voraussagen

Cyclobutin **8** sollte Rechnungen von Schaefer III zufolge einen SingulettGrundzustand besitzen, der etwa 50 kJ/mol unterhalb des Triplett-Zustandes liegt.[7] Die ungewöhnlich hohe Ringspannung wird durch die starken Winkelabweichungen an den sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen bedingt. Dies führt zu einer Schwächung der Dreifachbindung. **8** zeigt einen leicht diradikalischen Charakter, der zu etwa 15% an dem Grundzustand beteiligt ist.[7]

Cyclobutin **8** weist C_{2v}-Symmetrie auf. Die Länge der Dreifachbindung beträgt 1.26 Å. Sie ist damit im Vergleich zu der Dreifachbindung im Acetylen um etwa 0.06 Å verlängert. Die dieser Bindung benachbarten Einfachbindungen weisen eine Länge von 1.56 Å auf. Die der Dreifachbindung gegenüberliegende Einfachbindung hat eine Länge von 1.53 Å, sie entspricht damit einer normalen C,C-Einfachbindung. Der Bindungswinkel an den sp-Kohlenstoffatomenen beträgt 95°.[6]

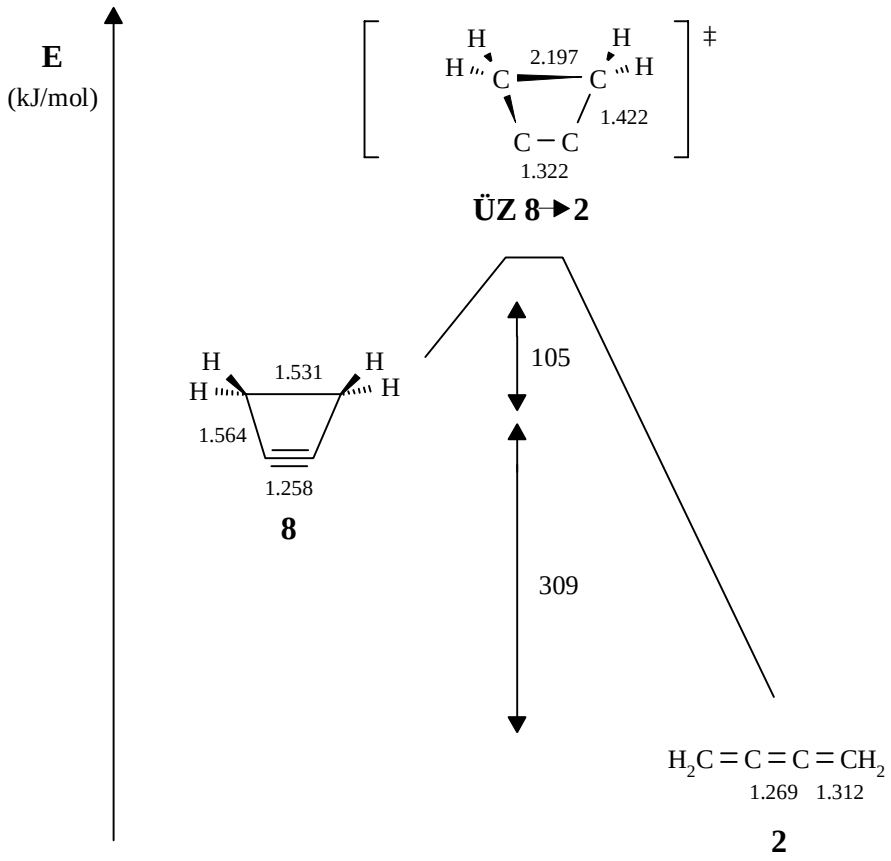


Abb. 1: Ausschnitt aus der C_4H_4-Hyperfläche, nach SCHAEFER III (DZP/TCSCF).[6]

Von SCHAEFER III et al. durchgeführte Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau bezüglich der Stabilität des Cyclobutin **8** wiesen auf ein deutlich ausgeprägtes Minimum hin.[6] Trotz der hohen energetischen Lage (**8** liegt ca. 330 kJ/mol über dem globalen Minimum der C_4H_4-Hyperfläche) ließ die von SCHAEFER III errechnete Energiebarriere von 105 kJ/mol für die unimolekulare Umlagerung von Cyclobutin **8** zu Butatrien **2** gute Chancen für eine Isolation von **8** bei tiefen Temperaturen erwarten.

Für den Übergangszustand der Ringöffnung von Cyclobutin **8** zu Butatrien **2** ergibt sich eine gewinkelte Geometrie mit C_2-Symmetrie. Dieser Übergangszustand entspricht einer konrotatorischen Ringöffnung, in welche die ungespannte out-of-plane-π-Bindung einbezogen ist. Die gespannte in-plane-π-Bindung weist auch im Übergangszustand diradikalischen Charakter auf. Die der Dreifachbindung gegenüberliegende Bindung wird hierbei stark verlängert. Die der Dreifachbindung benachbarten Einfachbindungen hingegen verkürzen sich auf 1.422 Å im Übergangszustand und erreichen im Butatrien **2** eine Bindungslänge von 1.312 Å. Bei Betrachtung der Bindungslänge liegt der von SCHAEFER III errechnete Übergangszustand näher am Produkt Butatrien **2** als am Cyclobutin **8**. Dies steht allerdings im Widerspruch zu dem Hammond-Postulat für eine exotherme Reaktion, wie sie die Isomerisierung von **8** nach **2** darstellt.

Eine Frequenzrechnung für die IR-Bandenlagen von **8** wurde auf Basis von DZP-TCSCF-Rechnungen durchgeführt. Der Streckschwingung der Dreifachbindung wird bei dieser Rechnung eine Wellenzahl von 1910 cm^{-1} zugeordnet.

ν / cm^{-1}	Rel. Int./ %
3338	35
3264	50
3256	34
1910	16
1096	27
912	100
608	27

Tab. 1: Berechnete Bandenlagen von **8** nach SCHAEFER III (DZP TCSCF).[6]

Neuere Rechnungen von JOHNSON und DAOUST aus dem Jahr 1994 bezüglich der Stabilität von **8** ergaben für die Umlagerung von Cyclobutin **8** zum Cyclopropylidencarben **7** nur eine Energiebarriere von weniger als 20 kJ/mol bei einer Reaktionsenthalpie von etwa 84 kJ/mol.[8]

Im Übergangszustand für die Umwandlung von **8** in **7** tritt eine Bindungsverlängerung zwischen C1 und C4, an einer der Dreifachbindung benachbarten σ-Bindungen auf. Gleichzeitig verkürzt sich die Bindungslänge der

gegenüberliegenden σ-Bindung zwischen C2 und C3 und es bildet sich eine transannulare bindende Wechselwirkung zwischen C2 und C4 aus.

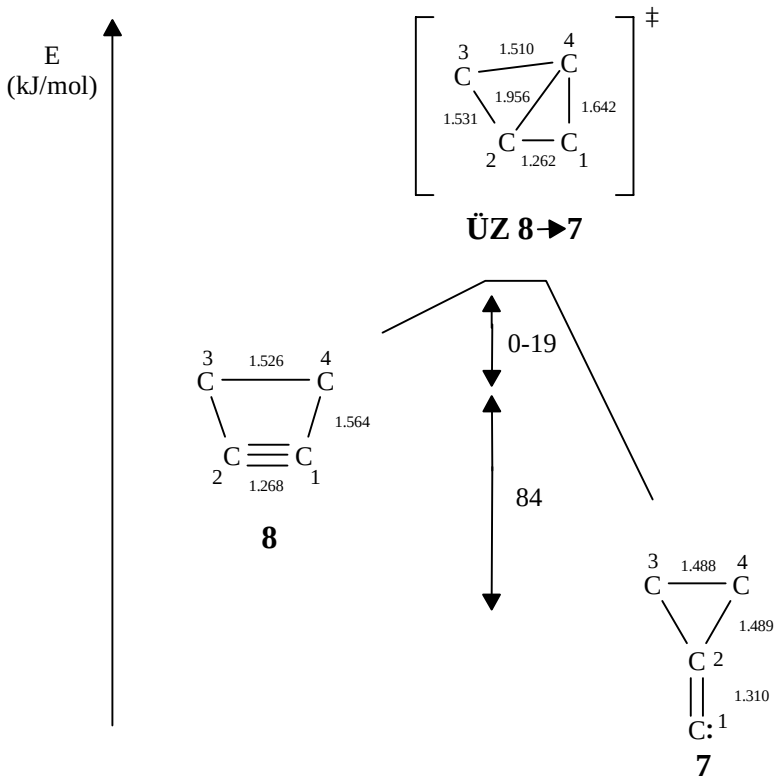


Abb. 2: Ausschnitt aus der C_4H_4-Hyperfläche, nach JOHNSON und DAOUST (MCSCF(4,4)/6-31G*, Bindungslängen in Å).[8]

3 Nachweisversuche für Cyclobutin

In der Vergangenheit wurden große Anstrengungen unternommen, das Auftreten von **8** auf indirektem Wege als reaktive Zwischenstufe nachzuweisen. So entwickelten ROBERTS et. al. in den fünfziger Jahren eine Methode, mit der sich das Auftreten von Cyclohexin und Cyclopentin **10** nachweisen läßt.[9] Dabei wurden die entsprechenden 1-^{14}C-markierten 1-Chlorcycloalkene mit Phenyllithium umgesetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung wurden die entstehenden Phenylcycloalkene **11** untersucht. Aus der in den Produkten gefundenen ^{14}C-Verteilung ließ sich dabei auf das intermediäre Auftreten eines symmetrischen Zwischenproduktes **10** schließen.[9]

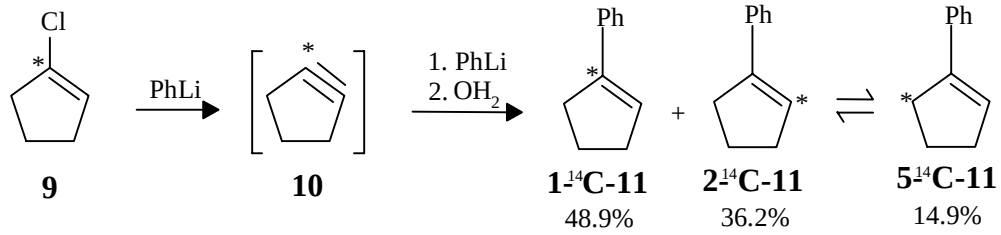


Abb. 3: Nachweis von Cyclopentin **10** nach ROBERTS.[9]

Die Anwendung dieser Methode auf 1-Bromcyclobuten führte jedoch nicht zu den entsprechenden phenylsubstituierten Cyclobutenen, sondern über einen nicht bekannten Mechanismus zu Phenylacetylen und Cyclobuten.

Eine ähnliche Methode wendeten BAUMGART und SZEIMIES an, um das Cyclobutin-Derivat **13** nachzuweisen.[10] Sie setzten 6-Halo-bicyclo[3.2.0]hept-6-en **12** mit LDA bzw. Kalium-*tert*-butoxid in Gegenwart von Lithiumthiophenolat als Abfänger um. Nach der Aufarbeitung fanden sie die Thioenolether **15** und **16**. Dabei war das Verhältnis von **15** zu **16** sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Abfängerkonzentration abhängig. Sie schlossen daraus, daß **13** als Intermediat aufgetreten war und sich zum Teil zu dem Carben **14** umgelagert hatte. Es wurden jedoch keine Isotopen-markierungs-Experimente durchgeführt, so daß das Auftreten von **13** nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte.

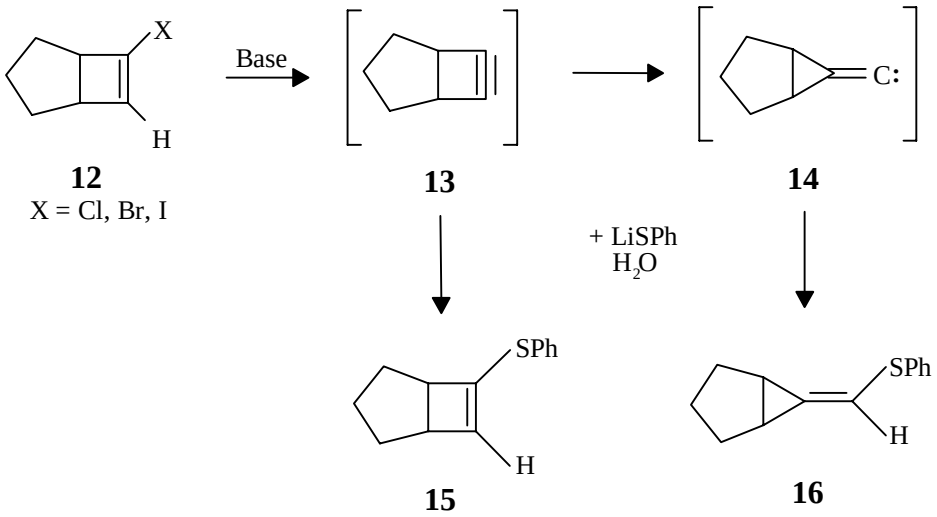


Abb. 4: Nachweis von **13** nach BAUMGART und SZEIMIES.[10]

WITTIG et al. gelang es in den sechziger Jahren das intermediäre Auftreten hochgespannter Cycloalkine mit Hilfe von DIELS-ALDER-Abfangprodukten nachzuweisen.[11] Dabei konnte das Auftreten von Cycloheptin, Cyclohexin **19** und Cyclopentin **10** zweifelsfrei belegt werden.

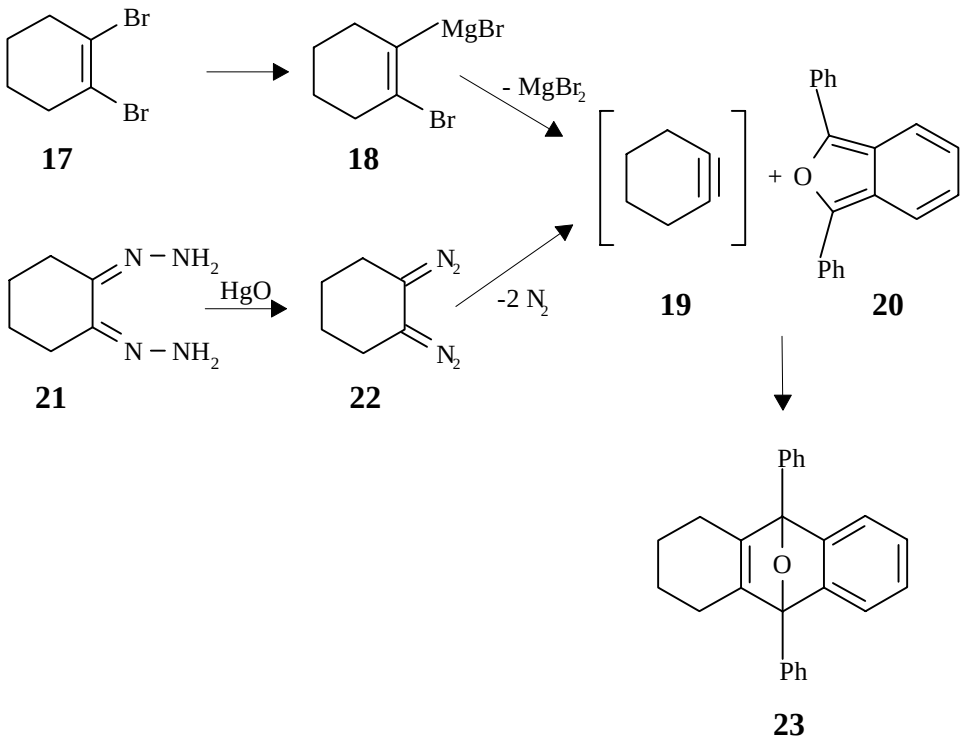


Abb. 5: Nachweis gespannter Cycloalkine nach WITTIG.[11]

Der Versuch, in analoger Weise Cyclobutin **8** abzufangen, scheiterte jedoch. Die eingesetzten 1,2-Dihalogencyclobutene bildeten schon direkt ein DIELS-ALDER-Addukt mit **20**, welches bei der anschließenden Reaktion mit Magnesium ebenfalls enthalogeniert wurde. Daher konnten keine Aussagen über ein intermediäres Auftreten von Cyclobutin **8** gemacht werden.[11]

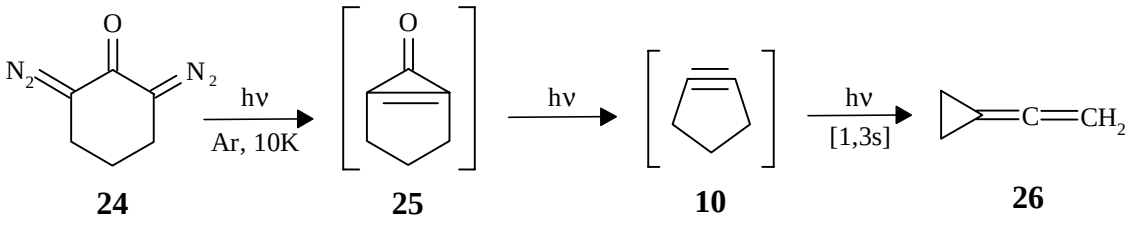
Die Ausbeute an Cycloalkin-DIELS-ALDER-Addukten fiel bei diesen Reaktionen mit sinkender Ringgröße stark ab. Während beim Cycloheptin noch bis zu 65% DIELS-ALDER-Addukt isoliert werden konnten, sinkt die Ausbeute beim Cyclopentin auf 2%. Dies führte WITTIG auf die mit Verringerung der Ringgröße stark ansteigende Reaktivität der Cycloalkine zurück, welche vermehrt zu Dimerisierungen, Tetramerisierungen und Polymerisationsreaktionen führt.

Mit Hilfe von Abfangreaktionen ließ sich kein sicherer Nachweis für das Auftreten von **8** erbringen. Die stark sinkende Ausbeute an DIELS-ALDER-Addukt bei

steigender Ringspannung deutet darauf hin, daß dieser Reaktionstyp zum Nachweis von **8** ungeeignet ist.

Da sich auf präparativem Weg kein indirekter Nachweis für das Auftreten von Cyclobutin **8** oder dessen Umlagerungsprodukt Carben **7** erbringen ließ, bot sich die Matrixisolationstechnik als Alternative zur direkten Isolierung von **8** an.

CHAPMAN et al. konnten bei der Matrixphotolyse von 2,6-Bisdiazocyclohexanon **24** kein Cyclopentin **10** isolieren.[12] Es gelang ihnen jedoch, das Allen **26** zu verifizieren, das durch eine [1,3]-sigmatrope Umlagerung aus **10** hervorgeht.



24 **25** **10** **26**

Abb. 6: Nachweis von Cyclopentin **10** nach CHAPMAN.[12]

4 Matrixisolation

Wie oben dargelegt, handelt es sich sowohl beim Cyclobutin **8** als auch beim Cyclopropylidencarben **7** um hochliegende Minima auf der C_4H_4-Hyperfläche. Die Matrixisolations-Technologie bietet sich als Methode der Wahl für die Isolierung von **8** oder der durch Umlagerung aus **8** entstehenden Folgeprodukte an.

Diese in den fünfziger Jahren von PIMENTEL et al. und PORTER und NORMAN entwickelte Technik ermöglicht es, reaktive Moleküle bei tiefen Temperaturen in ein festes, inertes Wirtsgitter einzubetten.[13] Dabei lassen sich die reaktiven Spezies entweder pyrolytisch aus geeigneten Vorläufern erzeugen und durch Verdünnen mit einem großen Überschuß Matrixmaterial in der Matrix einbetten, oder sie werden durch photolytische Zersetzung in der Matrix eingebetteter Vorläufer direkt (in situ) erzeugt.

Unter den in der Matrix herrschenden Bedingungen (tiefe Temperaturen, inertes Matrixmaterial) werden Diffusion und Rotation der Moleküle und somit auch uni- und vor allem bimolekulare Folgereaktionen weitgehend vermieden. Die so verlängerte Lebensdauer reaktiver Spezies führt dazu, daß sie spektroskopischen Untersuchungen zugänglich werden.

Hierbei wird zur Charakterisierung vorzugsweise die Infrarotspektroskopie verwendet. Matrix-IR-Spektren sind mit Gasphasenspektren vergleichbar, da die Wechselwirkungen der isolierten Moleküle mit der inerten Matrix gering sind. Durch die unterbundene Rotation der Teilchen vereinfachen sich die Spektren zu reinen Schwingungsspektren, was die Nachweisempfindlichkeit und das Auflösevermögen stark ansteigen läßt. Allerdings treten im Vergleich zu den Gasphasenspektren dennoch einige signifikante Unterschiede auf. So findet man häufig Abweichungen der Bandenlagen im Vergleich mit den aus der Gasphase gewonnenen Lagen (Matrix-Shift). Dieser ist auf schwache Wechselwirkungen zwischen Molekül und Matrixmaterial zurückzuführen. Auch läßt sich zum Teil eine Aufspaltung der Banden in Multipletts (Matrix-Splitting) beobachten. Hierfür kann unter anderem eine Kopplung von Molekülschwingungen mit niederenergetischen Gitterschwingungen des Matrixmaterials oder eine unterschiedliche Einbettung in das Matrixmaterial verantwortlich sein.

5 Zielsetzung

Will man das energetisch sehr hochliegende C_4H_4–Isomere Cyclobutin **8** bzw. dessen Umlagerungsprodukt Cyclopropylidencarben **7** erzeugen, müssen diese unter Bedingungen erzeugt werden, die das C_4H_4-Grundgerüst intakt lassen und verhindern, daß die reaktiven Moleküle Nebenreaktionen eingehen können. Hier bietet die Isolation in einer Edelgasmatrix große Vorteile. Diese kann in Kombination mit einer Photolyse oder Kurzzeitpyrolyse geeigneter Eduktmoleküle angewandt werden.

Eine Vielzahl hochreaktiver Moleküle, unter anderem auch zahlreiche Carbene[14, 15], wurden bereits mit Hilfe der Matrixisolations-Methode isoliert und identifiziert.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung geeigneter Vorstufen für die bisher unbekannten C_4H_4–Isomeren Cyclobutin **8** und Cyclopropylidencarben **7** und deren Untersuchung im Hinblick auf einen direkten Nachweis der Existenz von **8** und **7** mit Hilfe der Matrixisolations-Spektoskopie.

B ALLGEMEINER TEIL

1 1,2-Cyclobutandion-Derivate

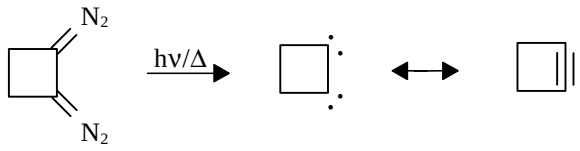
1.1 1,2-Bisdiazocyclobutan 27

1.1.1 Vorbemerkungen

Diazoverbindungen sind als Vorläufer zur Darstellung hochreaktiver Moleküle gut geeignet. So lassen sich Carbene aus den entsprechenden Diazoverbindungen herstellen und matrixspektroskopisch charakterisieren.[15]

In den sechziger Jahren gelang es dem Arbeitskreis um WITTIG, aus intermediär erzeugten 1,2-Bisdiazocycloalkanen die Alkine Cycloheptin und Cyclohexin **19** als reaktive Zwischenstufen zu erzeugen.[11] Die hochreaktiven Cycloalkine wurden dabei jeweils in situ erzeugt und mit Hilfe von 2,5-Diphenylisobenzofuran **20** abgefangen (siehe Teil A, Abb. 5).

Analog handelt es sich bei 1,2-Bisdiazocyclobutan **27** um einen potentiellen Vorläufer für Cyclobutin **8**. Durch photolytische oder pyrolytische Deazotierung sollte sich aus **27** Cyclobutin **8** generieren lassen.



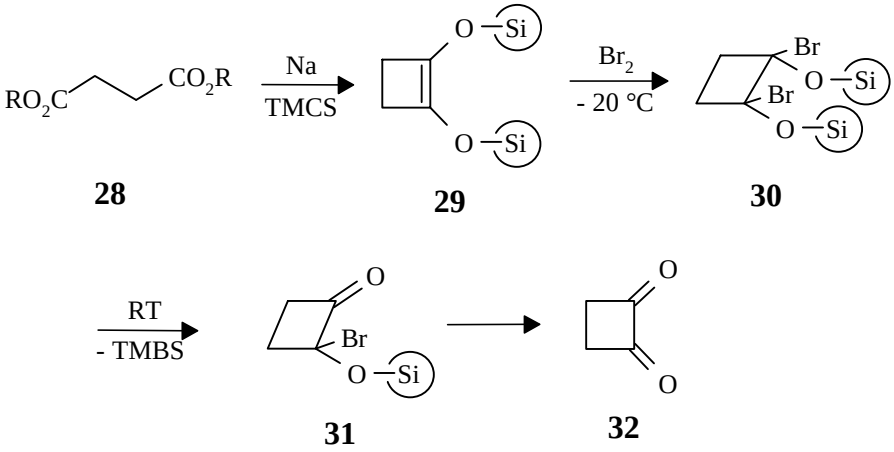
27 **8**

1.1.2 1,2-Cyclobutandion 32

Ketone eignen sich gut als Ausgangsverbindung für die Darstellung von Diazoverbindungen. Sie lassen sich z.B. durch Kondensation mit Phenylsulfonsäure-hydraziden in Hydrazone umwandeln, die einer BAMFORD-STEVENS-Reaktion unterworfen und so in die entsprechenden Diazoverbindungen überführt werden können.

Bei Cyclobutandion **32** handelt es sich um ein hochgespanntes Diketon, das erstmals 1968 durch Hydrolyse von 1,2-Dichlorcyclobutylencarbonat erzeugt und in Form des Bissemicarbazons abgefangen werden konnte.[16]

Eine Isolierung von Dion **32** gelangt erstmals 1971.[17] Zunächst wird in einer RÜHLMANN-Kondensation Bis(trimethylsiloxy)cyclobuten **29** aus einem Bernsteinsäureester **28** dargestellt. Bei der RÜHLMANN-Kondensation handelt es sich um eine Variante der ACYLOIN-Kondensation in Gegenwart von Chlortrimethylsilan.[18] Das Bissiloxycycloalken **29** wird einer Addition mit Brom unterworfen. Nach der Bromierung der Doppelbindung entsteht unter Abspaltung von Bromtrimethylsilan zunächst Monoketon **31**. Aus diesem wird bei 40°C unter Bildung von Dion **32** eine weiteres Molekül Trimethylbromsilan abgespalten.

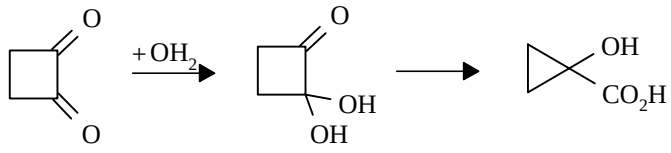


28 **29** **30**

31 **32**

Im Gegensatz zu den höhergliedrigen Homologen 1,2-Cyclopentandion und 1,2-Cyclohexandion liegt **32** nicht partiell in der Enolform vor. Die Ursache dafür ist in der erhöhten Ringspannung des bei der Enolisierung entstehenden Cyclobutens zu suchen.

Ebenfalls aufgrund der hohen Ringspannung bildet **32** sehr leicht ein Monohydrat **33**. Dieses reagiert in einer Art FAVORSKY-Umlagerung quantitativ unter Ringverengung zur 1-Hydroxycyclopropancarbonsäure **34**.[17] Mit Alkoholen bildet **32** das Hemiketal. Dieses reagiert ebenfalls unter einer Ringverengung zum 1-Hydroxycyclopropan-carbonsäureester. Die Reaktion läuft in diesem Fall aber nur langsam und nicht quantitativ ab.



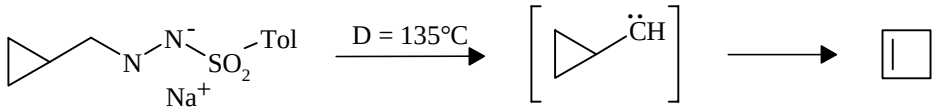
32 **33** **34**

1.2 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz 38

1.2.1 Vorbemerkungen

Die Tosylhydrazone von Aldehyden und Ketonen sind im allgemeinen gut zugänglich. Nach der Deprotonierung eliminieren sie in einer BAMFORD-STEVENS-Reaktion thermisch oder photochemisch leicht 4-Toluolsulfinat. Die dabei intermediär sich bildenden Diazoverbindungen werden aufgrund ihrer geringen Stabilität meist in situ umgesetzt.[19]

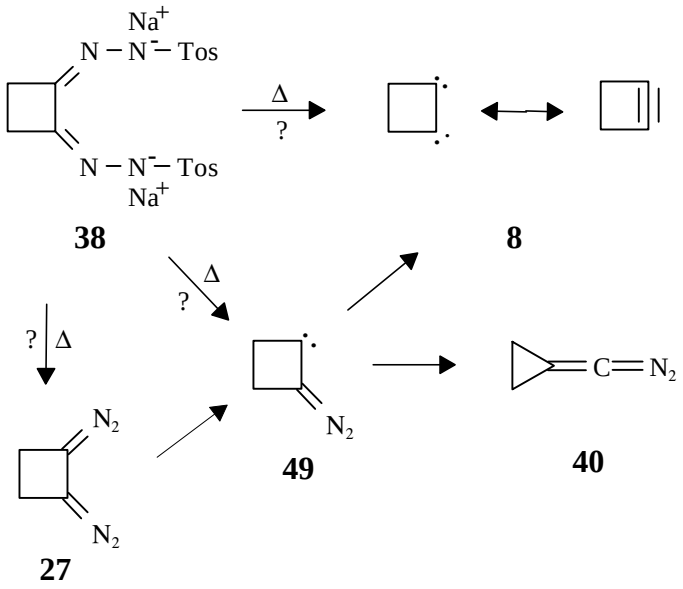
Für die Isolierung bzw. den Nachweis von **8** sind diese in Lösung stattfindenden Umsetzungen jedoch ungeeignet. Hier bietet sich eine Variante der BAMFORD-STEVENS-Reaktion an. Dabei werden die Tosylhydrazone zunächst in ihre Alkalisalze überführt. Diese werden isoliert und einer Feststoffpyrolyse im Vakuum unterworfen.[20] Die flüchtigen Produkte können abkondensiert und in einer Kühlfalle aufgefangen werden. So gelang beispielsweise durch trockene Pyrolyse des Natrium-Salzes **35** über **36** die Darstellung von Cyclobuten **37**.



35 **36** **37**

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen kann hierbei ein carbenischer oder ein carbokationischer Reaktionspfad beschritten werden. In Gegenwart eines protischen Lösungsmittels wird der carbokationische Reaktionspfad durchlaufen. Da **8** jedoch nur auf dem carbenischen Weg entstehen kann, ist es wichtig, daß das Salz trocken und ohne Reste einer protischen Verbindung pyrolisiert wird. Aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit stellt dies einen großen Nachteil bei der Verwendung von Tosylhydrazonen als Carben-Vorläufer dar. Den Salzen haften häufig Lösungsmittelreste an, die nur schwer oder gar nicht zu entfernen sind.

Osazon **38** sollte auf seine Potenz zur Darstellung der Diazoverbindung **27** bzw. deren Folgeprodukte **39** oder **40** hin untersucht werden. Unter den Pyrolysebedingungen war nicht auszuschließen, daß unter doppelter Stickstoffabgabe eine direkte Reaktion zu Cyclobutin **8** und dessen Folgeprodukten stattfindet.



1.2.2 Syntheseplanung

In der Literatur findet sich bereits eine Angabe über die Darstellung des mit **38** verwandten 1,2-Cyclobutandion-(2,4-dinitro-phenyl)osazons.[21] Dieses wird ausgehend von α-Halogencyclobutanon durch Um-setzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin dargestellt. Bei der Umsetzung von α-Halogenketonen mit Hydrazinderivaten handelt es sich um einen bekannten Weg der Osazon-Darstellung. Hierbei muß nach Umsetzung zum α-Halogenhydrazon die Halogenfunktion oxidativ zum Hydrazon umgesetzt werden. Die dazu notwendigen Reaktionsbedingungen und Temperaturen sind ziemlich drastisch.

Da aber **32** in reiner Form auf dem oben beschriebenen Weg erhalten werden kann, sollte versucht werden, dieses direkt mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid **41** zum Osazon **42** umzusetzen. Diese Reaktion sollte unter milderen Bedingungen ablaufen.

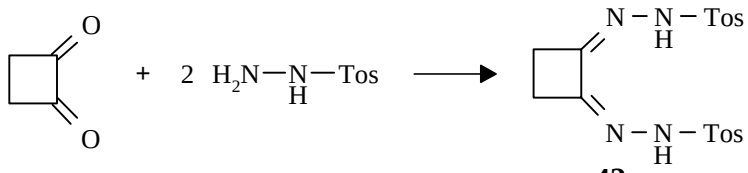
1.2.3 Darstellung von 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz 38

Zunächst wurde Cyclobutandion **32** nach HEINE aus Trimethylsilyloxycyclobuten **29** dargestellt.[17] Dazu wurde **29** bei –60°C in Pentan gelöst und vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde eine äquimolare Menge Brom gegeben. Um Nebenreaktionen durch Radikale zu vermeiden wurde dabei unter Lichtausschluß gearbeitet. Nach Erwärmen auf 40°C fiel Dion **32** in Form eines hellgelben Feststoffes aus. Dieser enthielt, im Gegensatz zu den Literaturangaben, noch erhebliche Anteile an Keton **31**. Es gelang jedoch **32** durch eine Vakuumsublimation bei 40°C aus dem Gemisch zu entfernen. Dabei wandelte sich zugleich das noch vorhandene Monoketon

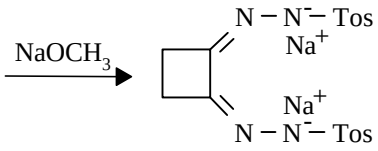
31 unter Abgabe von Trimethylbromsilan in Dion **32** um. Der so erhaltene zitronengelbe Feststoff konnte unter Licht und Feuchtigkeitsauschluß einige Wochen bei –20°C gelagert werden.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von p-Toluolsulfonsäurehydrazid **41** in unpolaren Lösungsmitteln wurde für die Reaktion mit **32** Methanol als Lösungsmittel gewählt. Dies führt zwar zunächst zu einer Bildung des Hemiketals von Dion **32**, was jedoch auf den weiteren Reaktionsverlauf keine Auswirkungen hat. Das gebildete Hemiketal kann ebenso wie Diketon **32** mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid **41** zum Osazon reagieren. Die Bildung des Hemiketals von **32** führt zu einer Verringerung der Ringspannung im Cyclobutansystem. Ein positiver Nebeneffekt der Hemiketalbildung liegt in einem Zurückdrängen der Hydratbildung durch das bei der Kondensation entstehende Reaktionswasser. Dadurch wird die Umlagerung des Hydrates **33** zur Säure **34** vermieden, die sonst einen großen Teil des Eduktes **32** der Reaktion entziehen würde.

Zur Darstellung von Osazon **42** wurde Tosylhydrazid **41** in Methanol bei Raumtemperatur suspendiert. Nach Zugabe von katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure wurde zu dieser Mischung eine äquimolare Menge Dion **32** gegeben. Dabei entfärbte sich die zunächst gelbe Lösung. Nach Abkühlen auf 0°C wurde der ausgefallene weiße Feststoff abgetrennt. Versuche zur Umkristallisation schlugen fehl, daher wurde das enstandene Osazon **42** mehrfach mit Methanol gewaschen, um Reste von **41** zu entfernen.



32 **41** **42**



38

42 wurde in Methanol suspendiert und bei 0°C mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat in Methanol versetzt. Dabei löste sich Osazon **42** zügig und vollständig auf. Aus dieser schwach gelb gefärbten Lösung fiel das Dinatriumsalz **38** innerhalb von 12 Stunden aus. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurde ein weißer Feststoff erhalten. Die erhaltenen IR- und NMR-Spektren belegen das Vorliegen von **38**. Im Massenspektrum findet sich, neben den Zerfallsprodukten der Tosylreste,

der Molionenpeak von 1,2-Bisdiazocyclobutan **27** und ein Signal bei m/z = 52, das auf ein C_4H_4-Isomer hindeutet.

1.2.4 Vakuumpyrolyse von 38

Das trockene Na-Salz **38** wurde mit Kupferpulver als Wärmeträger vermischt und einer Feststoffpyrolyse unterworfen. Dabei zeigte sich, daß die Reaktion sehr stark temperaturabhängig war. Schnelles Erwärmen führte zu einer heftigen Zersetzung, so daß Teile des Edukt-Cu-Gemisches auf das Matrixfenster geschleudert werden. Im Gegensatz dazu scheint das Produkt beim langsamen Erwärmen in der Vorlage zu polymerisieren.

Bei 60°C dampfte sehr wenig Substanz auf das spektroskopische Fenster auf. Neben Wasser und CO_2 tauchten drei Signale bei 2135.6 cm^{-1}, 1633.7 cm^{-1} und 1342.5 cm^{-1} auf. Schon nach etwa 30 Minuten stieg deren Intensität nicht weiter an. Auch eine Erhöhung der Temperatur führte zu keinem weiteren Intensitätsanstieg der Signale. Wie ein Vergleich mit Rechnungen auf BLYP/6-31G* Nivau zeigte, ließen sich die gefundenen Signale jedoch weder **27** noch **40** zuordnen. Eine Belichtung mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm führte innerhalb von 15 Minuten zum vollständigen Verschwinden dieser Signale. Dabei entstanden zwei neue Doppelbanden bei 2221.0 cm^{-1}, 2212.8 cm^{-1} und 2070.6 cm^{-1}, 2061.8 cm^{-1}. Auch diese konnten weder **32** noch **40** zugeordnet werden.

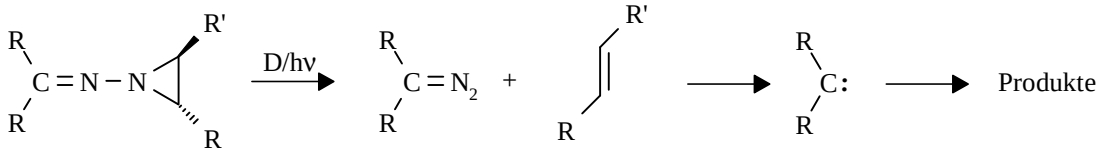
1.2.5 Resümee

Die Darstellung von 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz **38** über Cyclobutandion **32** war erfolgreich. Bei der Feststoffpyrolyse gelang es, nur sehr geringe Mengen an Pyrolyseprodukten aufzufangen. Diese konnten keinem C_4H_4–Isomeren zugeordnet werden.

1.3 Eschenmoser-Spaltung

1.3.1 Bisdiazoverbindungen über Aziridinylimine

Einen attraktiven Weg zur Umwandlung von Ketonen in die entsprechenden Diazoverbindungen stellt die Kondensation mit N-Aminoaziridinen dar. Die dabei enstehenden Aziridinylimine lassen sich nach einem von ESCHENMOSER entwickelten Verfahren präparativ spalten.[22] Dabei findet man neben einem Olefin **45** die Diazoverbindung **44** bzw. die aus deren Ferfall in ein Carben **46** resultierenden Folgeprodukte. Die ESCHENMOSER-Spaltung führt zu ähnlichen Produktverteilungen wie die BAMFORD-STEVENS-Reaktion. Sie liefert aber z.T. auch dort befriedigende Ergebnisse, wo die BAMFORD-STEVENS-Reaktion versagt. Die Zersetzung läßt sich sowohl thermisch als auch photochemisch initiieren, dabei erfolgt die thermische Fragmentierung des Aziridinringes praktisch stereospezifisch. Sie läuft wahrscheinlich über einen mehrstufigen Mechanismus ab. Die Abspaltung des Olefins **45** läßt sich aber auch mit einer retro-cheletropen Reaktion in Einklang bringen. [23]



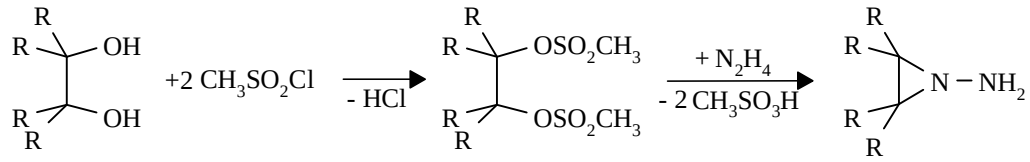
43 **44** **45** **46**

Die Spaltung gelingt dabei um so leichter, je stabiler das entstehende Olefin ist. So zerfällt das *trans*-2,3-Diphenylaziridin **53** wie auch das daraus gebildete Hydrazon leichter als die entsprechende *cis*-Verbindung, da aus **53** das konformativ stabilere trans-Stilben **70** entsteht.[24]

Die ESCHENMOSER-Spaltung hat gegenüber der klassischen Spaltung der Tosylhydrazon-Salze den Vorteil, daß sich die Aziridinylimine im allgemeinen leichter reinigen und insbesondere leichter von anhaftenden Lösungsmittelresten befreien lassen. Weiterhin sind viele Aziridinylimine unzersetzt sublimierbar, so daß sie neben einer Gasphasenpyrolyse auch einer Photolyse in der Matrix unterworfen werden können.[25]

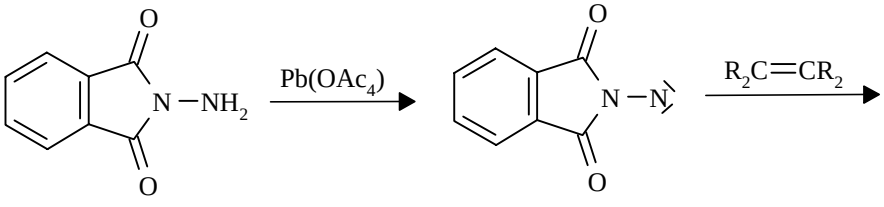
1.3.2 1-Aminoaziridine

Die zur Synthese Aziridinylimine eingesetzten 1-Aminoaziridine lassen sich nach zwei Verfahren in präperativem Maßstab gewinnen. Bei dem von PAULSEN und STOYE entwickelten Verfahren werden die aus den Alkoholen **47** dargestellten α-Glycoldimesylate **48** einer Hydrazinolyse unterworfen. Diese führt unter Abspaltung von Methansulfonsäure direkt zu den entsprechenden 1-Aminoaziridinen **49**.[26]

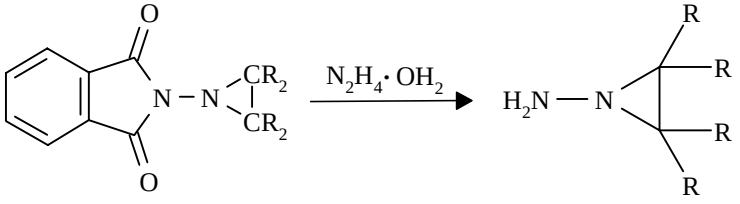


47 **48** **49**

Die alternativ dazu von REES beschriebene Darstellung erfolgt ausgehend von 1-Aminophthalimid **50**.[27] Dieses wird mit Bleitetraacetat zum Singulett-Nitren **51** oxidiert, welches mit einem Olefin zum 1-Phthalimidoaziridin **52** abgefangen wird. Diese Cycloaddition verläuft zu über 90% stereoselektiv. Aus **52** kann mittels einer Hydrazinolyse das 1-Aminoaziridin gewonnen werden.



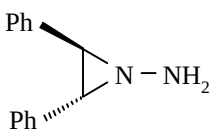
50 **51**



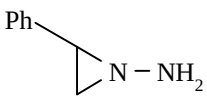
52 **49**

Aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit lassen sich die 1-Aminoaziridine bei –20°C nur einige Wochen lang lagern. Sie zerfallen vermutlich über einen mehrstufigen Mechanismus.[28]

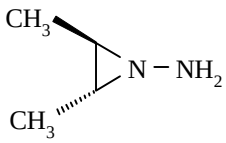
Für ESCHENMOSER-Spaltungen unter Bildung von Diazoverbindungen geeignete 1-Aminoaziridine sind die gut zugänglichen phenyl- und methylsubstituierten Aziridine **53**, **54**, **55a** und **55b**.



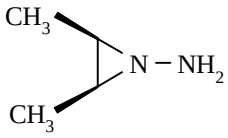
53



54



55a

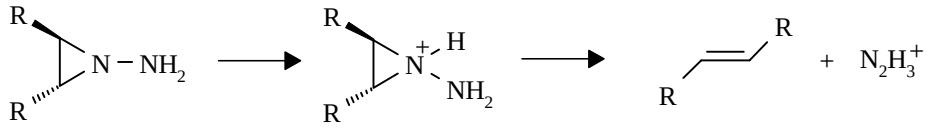


55b

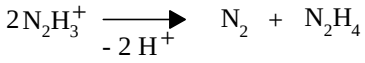
1.4 *rac*-, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan 62

1.4.1 Vorbemerkungen

Die Kondensation von Ketonen mit Aminen wird üblicherweise mit geringen Mengen p-Toluolsulfonsäure katalysiert (siehe auch B 1.2.3). Die an sich schon unbeständigen 1-Aminoaziridine weisen jedoch in hydroxylhaltigen Lösungsmittel eine noch geringere Beständigkeit auf. So erfolgt der Zerfall in säurehaltigen Lösungsmitteln innerhalb kurzer Zeit, in Methanol-Eisessig z.B. in wenigen Minuten. Dabei wird das 1-Aminoaziridin vermutlich zunächst am Aziridin-Stickstoff protoniert. Das entstehende Aziridinium-Ion **57** zerfällt anschließend in das entsprechende Olefin **45** und ein Diazenium-Kation **58**, welches entweder zu Hydrazin und Stickstoff disproportioniert oder aber ein weiteres 1-Aminoaziridin oxidiert.[29] Aufgrund dieser Eigenschaften sollte bei der Kondensation von 1-Aminoaziridinen mit Ketonen soweit möglich auf eine Säurekatalyse verzichtet werden.



56 **57** **45** **58**

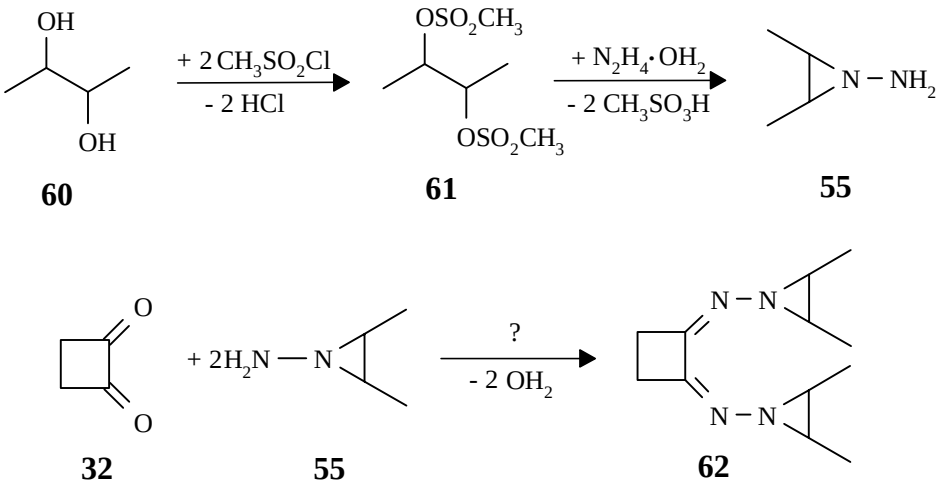


58 **59**

1.4.2 Syntheseplanung

Da die Konformation am Aziridinring auf die entstehende Diazoverbindung und deren Produkte keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß haben sollte, sollten die meso-Verbindung **55b** und racemisches **55a** im Gemisch eingesetzt werden.[29]

Aziridin **55** sollte ausgehend von *rac*-,*meso*-2,3-Butandiol nach der Methode von PAULSEN und STOYE dargestellt werden.[26] **55** sollte anschließend in Analogie zu den von ESCHENMOSER et al. entwickelten Kondensationen mit 1,2-Cyclobutandion **32** zu Diimin **62** umgesetzt werden.[29]



1.4.3 Darstellung von *rac*-,*meso*-1-Amino-2,3-dimethylaziridin 55

Zur Darstellung von Aziridin **55** wurde *rac*-,*meso*-2,3-Butandiol **60** in Pyridin mit Methansulfochlorid umgesetzt. Das Dimesylat **61** wurde in einem Salzsäure-Eiswasser-Gemisch auskristallisiert. In Abwandlung einer Vorschrift von ESCHENMOSER wurde dieses nach Reinigung und Trocknung mit Hydrazinhydrat anstelle von reinem Hydrazin zu Aziridin **55** umgesetzt. Aufgrund der Explosionsgefahr wurde auf die Umsetzung mit wasserfreiem Hydrazin verzichtet. Nach partiellem Abdestillieren des Lösungsmittels und Sättigung der Mutterlauge mit KOH konnte Aziridin **55** im Scheidetrichter abgeschieden werden. Die dabei erreichten Ausbeuten bewegten sich um 5 %, im Gegensatz zu den mit reinem Hydrazin erreichbaren Ausbeuten von etwa 30%. Auf eine weitere Reinigung durch Destillation wurde bei dieser für den Halbmikromaßstab geeigneten Verfahrensweise verzichtet. NMR-spektroskopisch ließ sich erwartungsgemäß ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren **55a** und **55b** erkennen.

1.4.4 Darstellung von *rac*-, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan 62

Dion **32** wurde bei 0 °C mit Aziridin **55** umgesetzt. Der Reaktionsverlauf konnte ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach Verschwinden des ^{1}H-Signals von **32** wurde die Reaktionslösung mit $MgSO_4$ versetzt und getrocknet. Das Osazon **62** konnte nach Abkondensieren des Lösungsmittels durch mehrfache Vakuumsublimation gereinigt werden. Dabei traten jedoch große Ausbeuteverluste auf. Reinigungsversuche durch präparative Dünnschichtchromatographie führten nicht zum Erfolg, da es zu einer partiellen Zersetzung von **62** kam.

Gaschromatographische Versuche, die Reinheit von **62** zu bestimmen schlugen fehl. Wie an einem extrem breiten und flachen Signal im Chromatogram erkennbar war, zersetzte sich **62** auf der Säule.

Bei Raumtemperatur lag **62** als hellgelbes, zähes Öl vor. Im IR-Spektrum deutete das Fehlen von Carbonylbanden, ebenso wie das Auftauchen der Iminbande bei 1768 cm^{-1} auf das Vorliegen von **62** hin.

N-Aminoaziridin **55** wurde als *cis*-,*trans*-Isomerengemisch eingesetzt. Aminoaziridine zeigen bei RT keine Inversion am Ringstickstoff. Dies wurde NMR-spektroskopisch u.a. für 2-Phenyl-1-aminoaziridin **54** nachgewiesen.[30] Die Barrieren der *syn*-, *anti*-Isomerisierung von Hydrazonen betragen, ebenso wie am sp^3-hybridisierten Aziridinstickstoff, etwa 20 bis 25 kcal/mol.[31] Daher waren neben den durch die *cis*-, *trans*-Stellung der Methylgruppen am Aziridinring bedingten Isomeren auch noch *syn*- und *anti*-Isomere bezüglich der C=N-Doppelbindung möglich. In dem ^{1}H-NMR-Spektrum von **62** zeigten sich drei Signalgruppen im erwarteten Verhältnis 3:1:1. Da die Isomerenzusammensetzung für die angestrebte Eschenmoser-Spaltung nicht relevant war, wurde auf eine genaue Analyse verzichtet. Das ^{13}C-NMR-Spektrum von **62** deutete jedoch auf das Vorliegen von vier Isomeren hin, wobei zwei stark überwiegen. Das Massenspektrum zeigte neben dem Molionenpeak auch die Signale der erwarteten Fragmentierungsprodukte, einschließlich Bisdiazocyclobutan **27** und einer Verbindung C_4H_4.

1.4.5 Matrixversuche

a) Photolysen

Aziridinimin **62** wurde bei 40°C zusammen mit Argon auf ein 12K kaltes Matrixfenster aufgedampft. Das Substanzgemisch zeigte ein Spektrum mit folgenden Bandenlagen:

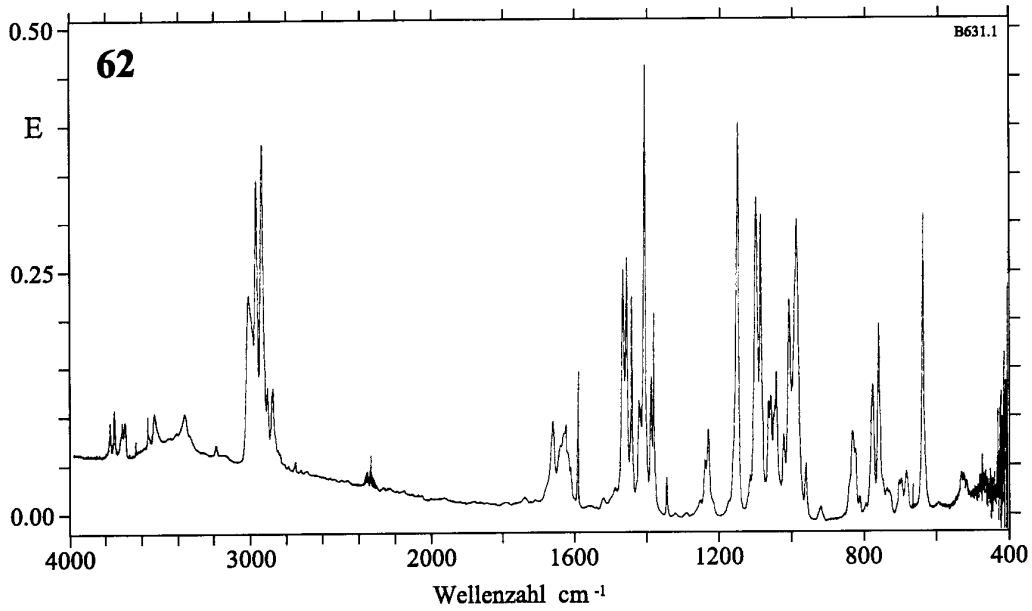


Abb. 7: Experimentelles Matrixspektrum (Ar, 10 K) von *rac*-, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **62**.

rac-, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **62**	3011, 2970, 2939, 2907, 2877, 1662, 1631, 1408, 1151, 1100, 1023, 1008, 987, 960, 778, 762, 700, 641 cm^{-1}

Die Photochemie von **62** erwies sich als schwierig interpretierbar. Bei der Photolyse mit λ = 366 nm war schon nach wenigen Minuten die Entstehung einer Diazobande bei 2054 cm^{-1} zu beobachten. Nach etwa 21 h Belichtung waren die Eduktbanden zugunsten einer neuen Photospezies **A**, die eine Diazobande bei 2054 cm^{-1} zeigte, praktisch vollständig verschwunden. Daneben entstanden erwartungsgemäß, *cis*- und *trans*-2-Buten sowie weitere Banden, die sich aufgrund ihres photochemischen Verhaltens nicht **A** zuordnen ließen. Letztere traten bereits innerhalb von 2 Minuten mit

maximaler Intensität auf. Vermutlich handelte es sich dabei um Konformere von **62**, die durch Photoisomerisierung der Hydrazone entstehen. Diese Bandengruppe wies insbesondere Banden im Bereich der C-H-Valenzschwingungen sowie zwischen 1469 und 1380 cm^{-1} auf.

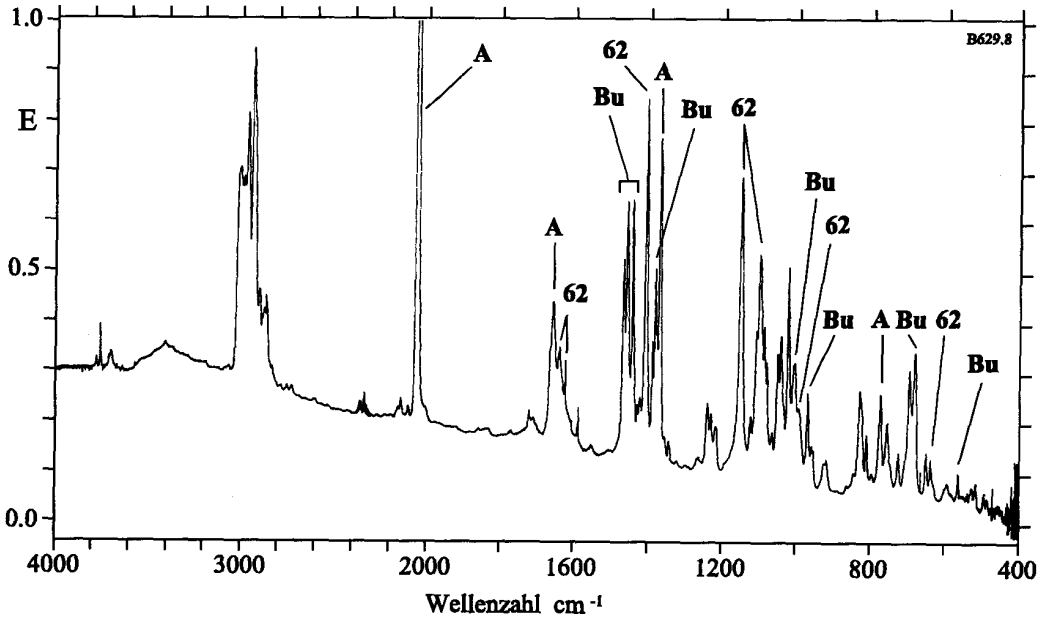
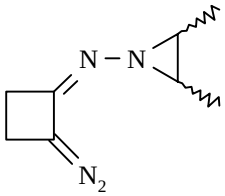


Abb. 8: Matrix-IR-Spektrum nach 15.5 h Belichtung von **62** mit λ = 366 nm (Bu = *cis*, *trans*-2-Buten).

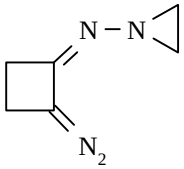
Wie der Vergleich mit ab initio Rechnungen zeigte handelte es sich bei **A** um die Monodiazoverbindung **63** (siehe Tab. 2). Dafür sprach auch, daß sich aus **A** weiteres *cis*-, *trans*-2-Buten abspalten ließ.

A	2054, 1659, 1370, 774 cm^{-1}

Die Rechnung für das Vergleichssystem **63** wurde auf BLYP/6-31G*-Niveau durchgeführt. Aufgrund der Größe des Systems und der Vielzahl der möglichen Isomeren wurden dabei die unsubstituierten Aziridinringe verwendet (Modellsubstanz **64**). Dies führte dazu, daß sich bezüglich der Aziridinringe keine Bandenlagen zuordnen ließen. In den Vergleich fanden daher nur Banden Aufnahme, die sich auf Schwingungen des Cyclobutansystems bzw. dessen direkte Substituenten zurückführen ließen.



63 = A



64

A exp., cm^{-1}	I_{rel}[a]	**64** ber. cm^{-1}	I_{rel}[b]
2054	100	2013	100
1657(br.)	34	1607	30
1371	13	1360	10
774	9	748	10

[a] Aus einer Abschätzung der Signalfläche.

[b] Normiert auf die Bande bei 2013 cm^{-1} (abs. ber. Intensität: 539 km/mol)

Tab. 2: Vergleich der experimentellen Bandenlagen von **A** mit Rechnungen für das System **64** (BLYP 6-31G*).

Die Photospezies **A** ließ sich mit Licht der Wellenlänge 313 nm weiter umsetzen. Dabei nahmen die Banden von **A** langsam ab und es entstand eine neue Spezies **B**. Diese trug ebenfalls eine Diazogruppierung mit einer Bande bei 2064 cm^{-1}. Parallel dazu wurde weiteres *cis*- bzw. *trans*-2-Buten gebildet. Nach 25 h war die Umsetzung nahezu vollständig erfolgt.

B	3075, 2064, 1844(br), 1084, 1056 cm^{-1}

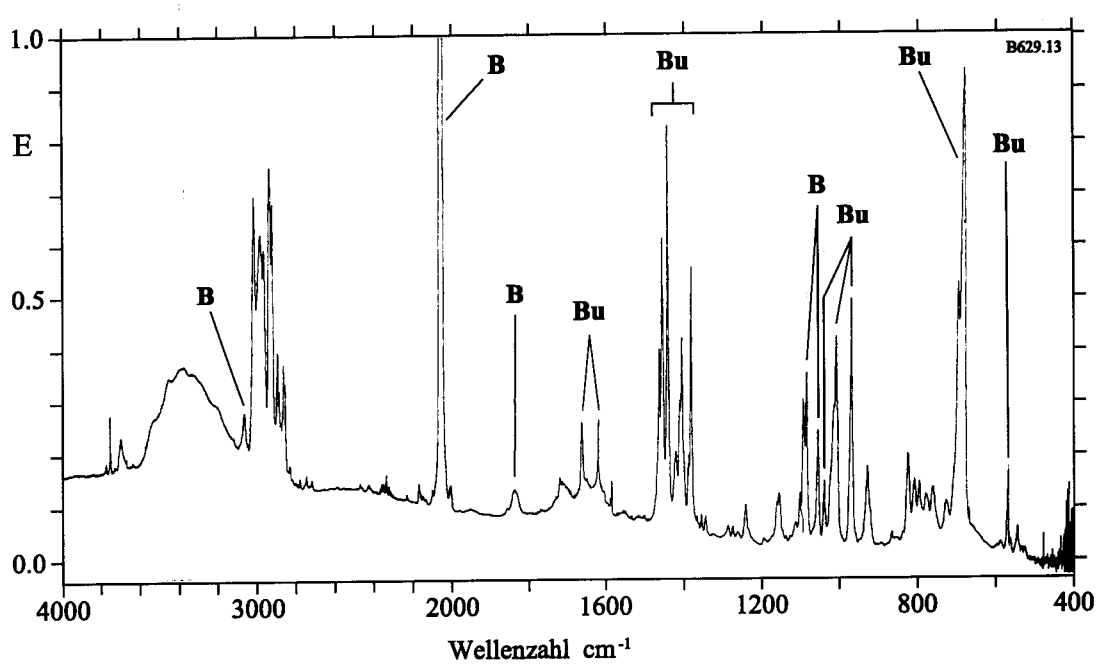
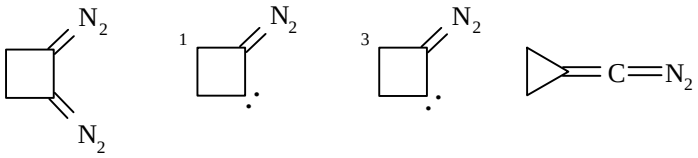


Abb 9: Matrix-IR-Spektrum nach 25 h Belichtung von **62** mit λ = 313 nm (Bu = *cis*, *trans*-2-Buten).

Es wurden verschiedene Strukturvorschläge geprüft, um die Identität von **B** zu klären. Problematisch war dabei, daß die Verbindungen **27**, **S-39**, **T-39** und **40** außer den Diazobanden nur wenige charakteristische Banden aufweisen sollten. Gegen das Vorliegen von Bisdiazocyclobutan **27** sprach, daß **B** nur eine Bande in Diazobereich zeigte, für **27** aber nach ab-initio-Rechnungen eine intensive Doppelbande zu erwarten war.



27 **S-39** **T-39** **40**

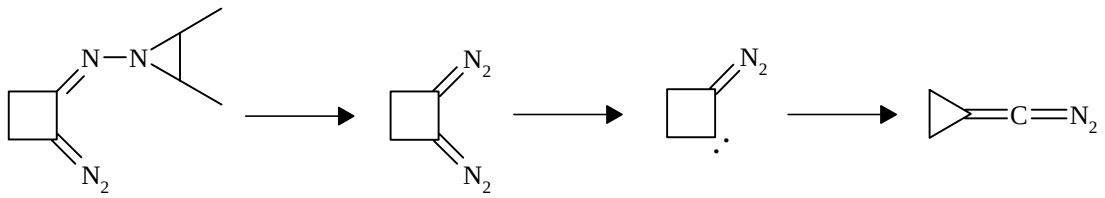
B exp., cm^{-1} (rel. Int.)[a]	**40** ber., cm^{-1} (rel. Int.)[b]	**27** ber. cm^{-1} (rel. Int.)[c]	**S-39** ber., cm^{-1} (rel. Int.)[d]	**T-39**ber., cm^{-1} (rel. Int.)[e]
2064 (100)	2055 (100)	2100 (24)	2086 (100)	2042 (100)
1844(br) (2)	1719 (25)	2030 (100)	1270 (29)	1486 (3)
1083 (2)	944 (7)		1189 (3)	1455 (4)
1055 (2)	935 (11)		833 (9)	1357 (4)
	676 (4)		550 (2)	1201 (2)
				1197 (4)
				1006 (3)
				515 (3)

[a] Aus einer Abschätzung der Signalflächen. Normiert auf die intensitätsstärkste Bande (abs. ber. Intensität: b = 373 km/mol, c = 664 km/mol, d = 552 km/mol, e = 178 km/mol).

Tab. 3: Vergleich der experimentell ermittelten Bandenlagen von **B** (Ar, 10 K) mit den errechneten Bandenlagen von **40**, **27**, **S-39** und **T-39** (BLYP/6-31G*).

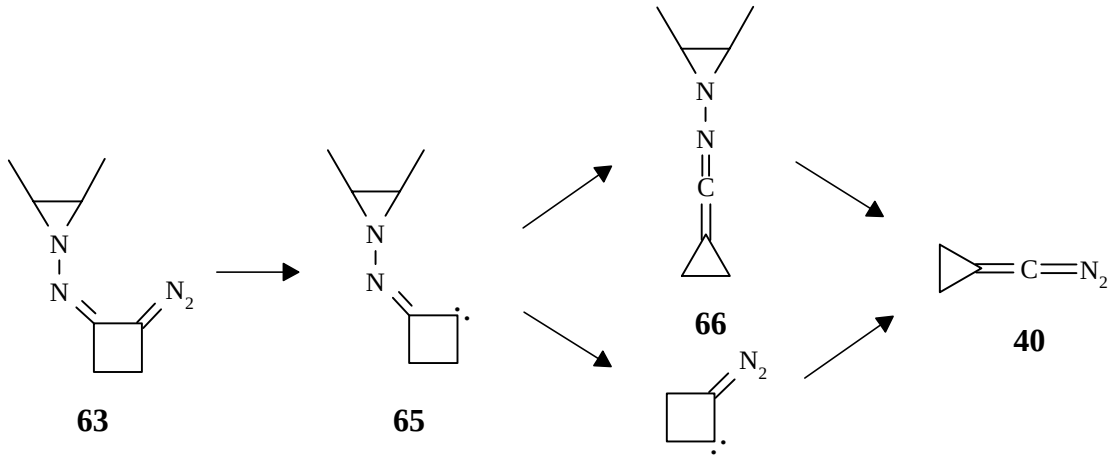
Aufgrund der Rechnungen (Tab. 3) ließen sich die Bandenlagen von **B** keiner der Verbindungen eindeutig zuordnen. Die größte Übereinstimmung bestand zwischen **B** und den für **40** errechneten Bandenlagen.

Der für die Umsetzung von **63** zu der vielleicht entstandenen Diazoverbindung **40** zu erwartende Reaktionspfad sollte entweder über intermediär gebildetes **27** verlaufen, welches bei der Bestrahlung von **63** mit λ = 313 nm entsteht und direkt zum Monodiazocarben **39** weiterreagiert. **39** lagert anschließend unter Ringverengung zu **40** um.



63 **27** **39** **40**

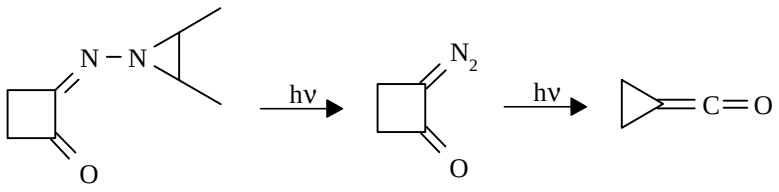
Alternativ ist es auch denkbar, daß **63** zunächst unter Stickstoffabspaltung zu Carben **65** reagiert. **65** lagert entweder direkt unter Ringverengung über das Ketenimin **66** in **40** um, oder es erfolgt eine Olefinabspaltung unter Bildung des Diazocarbens **39**, das dann zu **40** umlagert.



63 **65** **66** **39** **40**

Diese Umlagerung unter Ringverengung ist eine für cyclische α-Diazoketone typische Reaktion.[32] Sie verläuft in einer Wolf-Umlagerung über ein intermediär auftretendes Carben zu dem entsprechenden Keten.

Die Annahme, daß aus **27** unter Stickstoffabspaltung und Ringverengung **40** enstehen sollte, stand auch im Einklang mit den an *rac*-, *meso*-2-(2,3-Dimethylaziridin-1-ylimino)-cyclobutanon **67** gemachten Erfahrungen. Dabei wurde **67** aus einer gemischten Probe von **62** und **67** aufgedampft. Aus **67** entstand mit $\lambda > 310$ nm, ebenso wie mit $\lambda = 254$ nm, neben sehr geringen Mengen einer Diazoverbindung – vermutlich **68** - direkt Keten **69**.



67 **68** **69**

Bei der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm setzte sich **B** innerhalb von 22 h zugunsten einer neuen Spezies **C** um. Diese zeigte als auffälligstes Charakteristikum eine Nitrilbande bei 2235 cm^{-1}, die sich keinem bekannten Nitril der Summenformel $C_4H_4N_2$ zuordnen ließ. Auch der Vergleich mit einer authentischen Probe Bernsteinsäuredinitril zeigte keine Übereinstimmung mit **C**.

C, photolytisch erzeugt	2235, 2137, 1287, 1276, 1228, 1126, 928, 783, 759 cm^{-1}

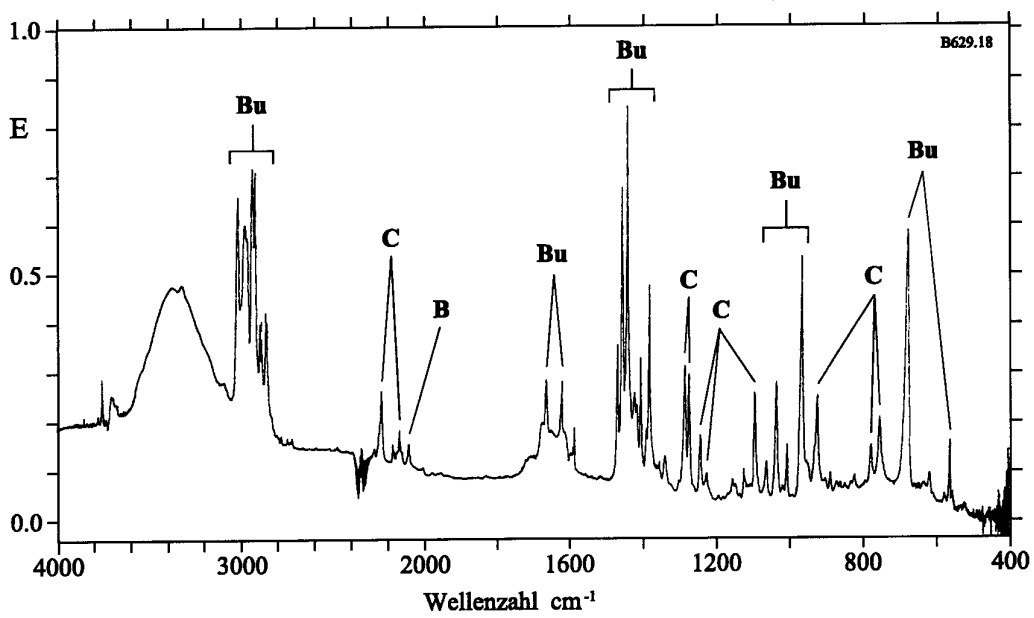


Abb. 10: Matrix-IR-Spektrum nach der Belichtung von **62** (15.5 h mit λ = 366 nm, 25.3 h mit λ = 313 nm, 22 h mit λ = 254 nm; Bu = *cis*, *trans*-2-Buten).

b) Pyrolysen

Bisimin **62** wurde einer Vakuum-Blitzpyrolyse bei 500°C unterworfen. Dabei traten die erwarteten Aziridinbruchstücke *cis*- und *trans*-Buten auf. Da keine Diazobanden zu beobachten waren konnte geschlossen werden, daß die intermediär auftretenden Diazoverbindungen bei der Pyrolyse weiter zerfallen waren. Neben *cis*-, *trans*-Buten und weiteren Signalen traten die Signale von **C**, sowie eine scharfe Bande bei 803 cm^{-1} auf.

Die Bandenlagen von **C** waren gegenüber den Bandenlagen nach der Photolyse von **62**, vermutlich bedingt durch N_2 im gleichen Matrixkäfig, leicht verschoben. Weiterhin deuteten Banden bei 621, 639 und 1241 cm^{-1} auf das Entstehen von Vinylacetylen **1** hin.

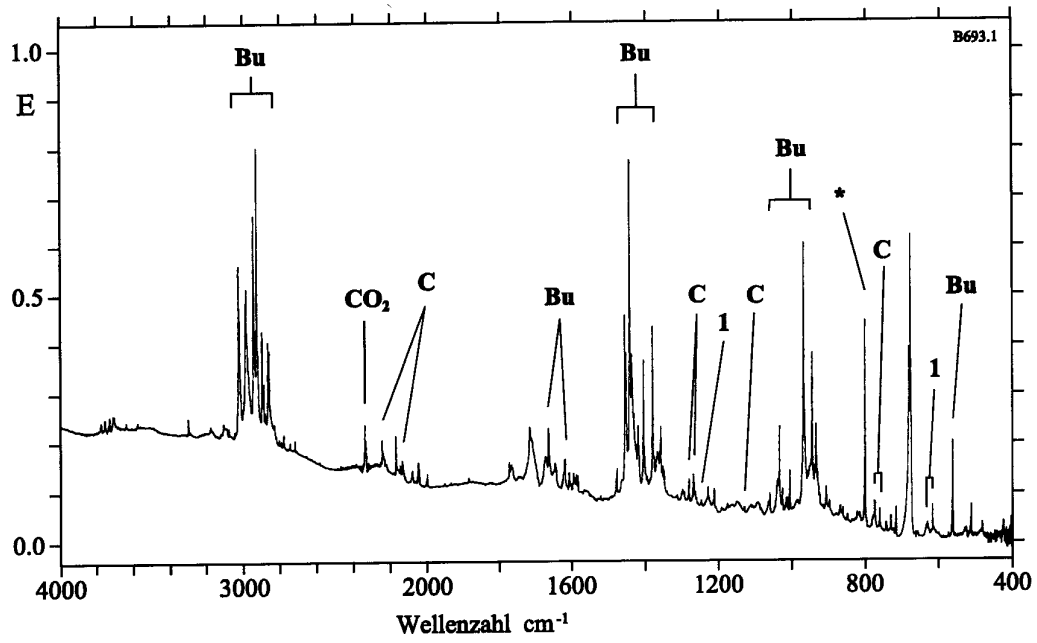


Abb. 11: Pyrolyse von **62** (1 h bei 550°C; Bu = *cis*, *trans*-Buten, ***** = 803 cm^{-1}).

C, pyrolytisch erzeugt	2251, 2142, 1285, 1273, 1123, 778, 764 cm^{-1}

Eine anschließende Belichtung der Pyrolyseprodukte mit λ = 366 und 313 nm führte zu keiner Veränderung in dem Pyrolysespektrum. Bei der Belichtung mit 254 nm stieg für etwa 30 Minuten die Intensität der Bande bei 803 cm^{-1} an, bevor sie langsam an Intensität einbüßte. Nach 14 Stunden hatte sie etwa die Hälfte ihrer Intensität verloren, ohne daß signifikante neue Banden entstanden waren.

1.4.6 Präparative Pyrolysen

Mit Hilfe einer Kurzzeitpyrolyse-Apparatur wurde **62** bei etwa 520°C pyrolysiert. Die von dem Pyrolysat angefertigten Tieftemperatur-NMR-Spektren waren aufgrund einer Vielzahl von Signalen sehr schwierig zu interpretieren. In ihnen ließen sich, neben wenig Edukt, nur *cis*- und *trans*-Buten zweifellsfrei identifizieren. Die bei Normaltemperatur angefertigten Spektren zeigten ein sehr ähnliches Bild. Auffällig war in beiden ^{13}C-Spektren ein Signal mit einer für Kohlenwasserstoffspezies ungewöhnlichen Lage bei δ = –3.85 (CD_2Cl_2), bzw. –3.55 ($CDCl_3$). Dieses ließ sich weder Methan oder Cyclopropan, die typischerweise Signale in diesem Bereich aufweisen, noch einem bekannten C_4H_4-Isomeren zuordnen.

Das GC-MS-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Pyrolyseprodukten. Außer den schon genannten konnten jedoch keine weiteren Produkte eindeutig identifiziert werden.

1.4.7 Resümee

Die Darstellung von **62** ausgehend von Diketon **32** war erfolgreich. In Matrixversuchen offenbarte die Verbindung ein komplexes Reaktionsmuster, das nur zum Teil geklärt werden konnte. Für das Auftreten von Cyclobutin **8** oder Methylenyclopropylidencarben **7** ergaben sich keine Anhaltspunkte. Es fanden sich lediglich bei der matrixpyrolytischen Zersetzung Hinweise auf Vinylacetylen **1** als C_4H_4-Isomeres.

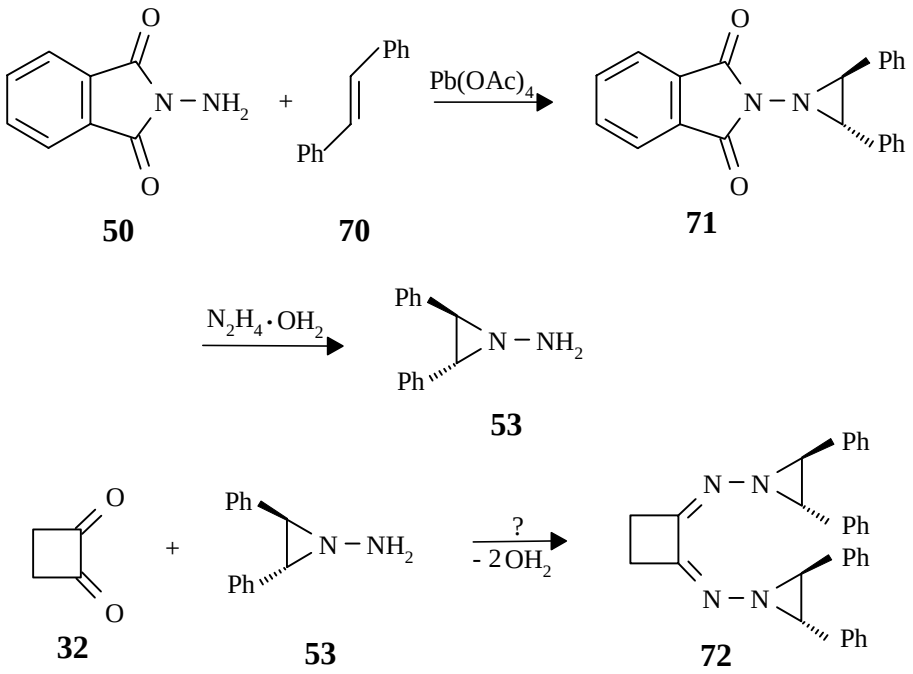
1.5 1,2-Bis(*trans*-2,3diphenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan 72

1.5.1 Vorbemerkungen

Die Aziridin-Spaltung erfolgt um so leichter, je stabiler die dabei entstehenden Olefine sind. Im Vergleich zu dem dimethylsubstituierten Aziridinimin **62** sollte sich *trans*-Stilben **70** aus dem diphenylsustituierten Aziridinimin **72** mit, längeren Wellenlängen abspalten lassen. Ebenso sollte bei einer thermischen Umsetzung eine niedrigere Pyrolysetemperatur zur Fragmentierung ausreichen. Daher sollte **72** synthetisiert und darauf hin untersucht werden, ob es einen Zugang zur Bisdiazoverbindung **27** und deren Folgeprodukten bietet.

1.5.2 Syntheseplanung

Aziridin **53** sollte ausgehend von N-Aminophthalimid **50** nach der Methode von REES dargestellt werden.[33] Dieses sollte anschließend in Analogie zu den von ESCHENMOSER et al. entwickelten Kondensationen mit 1,2-Cyclobutandion **32** zu Diimin **72** kondensiert werden.[29]



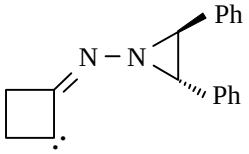
1.5.3 Darstellung von trans-2,3-Diphenyl-1-aminoaziridin 53

Die Darstellung von **53** erfolgte analog einer Vorschrift von ESCHENMOSER et al. durch Oxidation von N-Aminophthalimid **50** mit Hilfe von Bleitetraacetat und nitrenoide Addition an **70**.[22] Nach Hydrazinolyse mit Hydrazinhydrat konnte **53** auskristallisiert werden.

Aziridin **53** konnte auch durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel und Aluminiumoxid entgegen den Angaben von Eschenmoser nicht rein erhalten werden.[22] Der Kontakt mit dem Adsorbens führte durch Zersetzung des Aziridins zu erheblichen Ausbeuteverlusten, so daß **53** immer einen geringen Anteil an Stilben **70** enthielt. **53** ist eine bei Raumtemperatur nur wenige Tage haltbare Verbindung, bei –24°C konnte sie einige Wochen lang aufbewahrt werden.

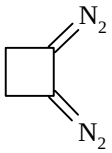
1.5.4 Versuche der Darstellung von 1,2-Bis(*trans*-2,3diphenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan 72

Die Darstellung von **72** sollte analog der Darstellung von **62** erfolgen (siehe B 1.4.4). Bei der Kondensation von **32** mit **53** trat eine Gelbfärbung der Reaktionslösung ein. Nach einigen Stunden fiel ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt wurde. Das IR-Spektrum des Feststoffes zeigte keine Carbonylbanden mehr. Im Massenspektrum des unaufgearbeiteten Feststoffes fand sich die Masse m/z = 260, die auf das Fragment **73** hindeutete und ein schwaches Signal bei m/z = 108, das auf **27** hinwies.



m/z = 260

73



m/z = 108

27

Dies sprach für eine, zumindest partielle, Bildung von **72**. Im NMR-Spektrum ließen sich nur große Mengen *trans*-Stilben **70** identifizieren. Bei Versuchen, den Feststoff chromatographisch aufzuarbeiten, konnte ebenfalls nur **70** isoliert werden.

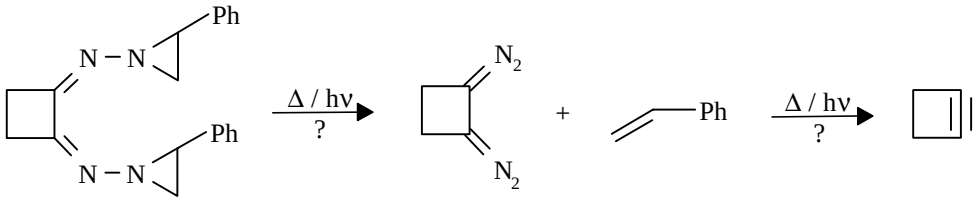
1.5.5 Resümee

Wie sich insbesondere aus den Massenspektren ergab, wurde das Bisimin **72** zumindest partiell gebildet. Eine Isolierung schlug jedoch fehl. Dies könnte an der geringen Stabilität der eingesetzten Aziridine liegen, bei deren Zerfall das günstige konjugierte Alken **70** entsteht. Auch könnte die große sterische Beanspruchung die Stabilität von **72** erniedrigen.

1.6 1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan 74

1.6.1 Vorbemerkungen

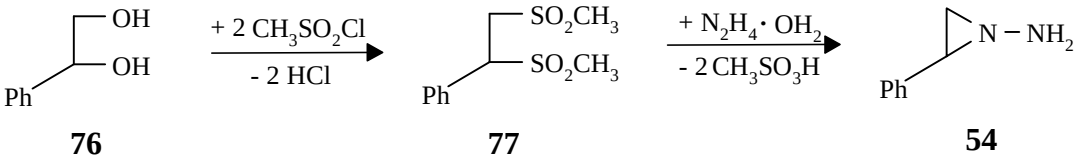
Da die Isolierung von **72** nicht gelang, sollte versucht werden, den monophenylsubstituierten Vorläufer **74** darzustellen, der in seiner Reaktivität zwischen **72** und **62** liegen sollte. Da bei der Spaltung mit Styrol **75** ein energetisch günstiges konjugiertes Olefin entsteht, sollte **74** leichter einer ESCHENMOSER-Spaltung unterliegen als Aziridinylimin **62**. Auch **74** sollte sich –ähnlich wie **72**- mit längeren Wellenlängen bzw. bei tieferen Pyrolysetemperaturen spalten lassen.



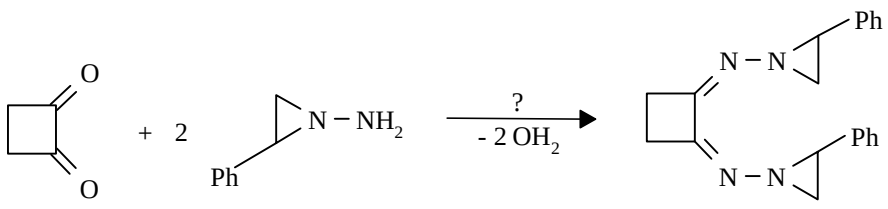
74 **27** **75** **8**

1.6.2 Syntheseplanung

Die Darstellung von Aziridin **54** sollte wegen der besseren Ausbeuten nicht durch nitrenoide Addition von **50** an Styrol **75**, sondern ausgehend von Phenylethylenglycol **76** nach der Methode von PAULSEN und STOYE erfolgen.[26] **54** sollte anschließend mit Cyclobutandion **32** zu **74** umgesetzt werden. Aufgrund der etwas größeren Stabilität von **54** im Vergleich zu **53** sollte auch das entsprechende Bisimin **74** stabiler sein und damit eine Isolation von **74** ermöglichen.



76 **77** **54**



32 **54** **74**

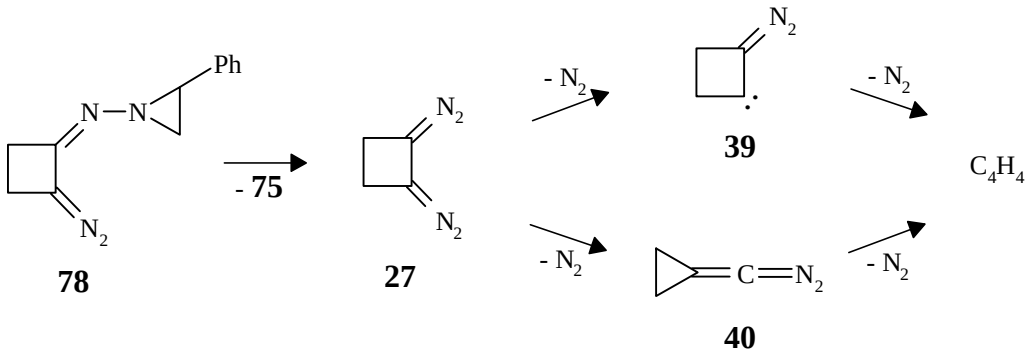
1.6.3 Darstellung von 1-Amino-2-phenylaziridin 54

Aziridin **54** wurde nach einer Vorschrift von ESCHENMOSER durch Umsetzung von Glycol **76** mit Methansulfochlorid und anschließende Hydrazinolyse mit Hydrazinhydrat dargestellt.[22] Die Reinigung gelang durch Kugelrohrdestillation.

1.6.4 Darstellung von 1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan 74

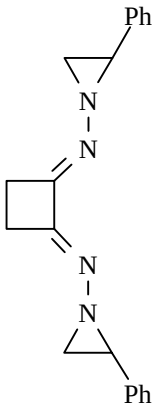
Zur Darstellung von **74** wurde Cyclobutandion **32** mit Aziridin **54** kondensiert. Um die Benzilsäure-Typ-Umlagerung des Dion **32** durch bei der Kondensation entstehendes Reaktionswasser möglichst zurückzudrängen, wurde die Umsetzung in Gegenwart von Molsieb (4 Å) durchgeführt. Nach der Aufarbeitung verblieb ein zäher, gelber Rückstand, der das Bisimin **74** enthielt. Versuche, diesen durch Plattenchromatographie zu reinigen, führten, ebenso wie die Gaschromatographie, zur Zersetzung. Es gelang schließlich, **74** durch wiederholtes Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 / Pentan im Verhältnis 1:1 anzureichern.

Im IR-Spektrum tauchten keine Carbonylbanden mehr auf. Im Massenspektrum fand sich, analog zu **72**, kein Molionenpeak. Neben Styrol **75** zeigte sich ein schwaches Signal bei m/z = 212, das sich der Monodiazoverbindung **78** zuordnen ließ. Auch ließ sich die erwartete Zerfallsreihe von **78** ausgehend von **27** über **39** oder **40** zu einem Fragment C_4H_4 beobachten.

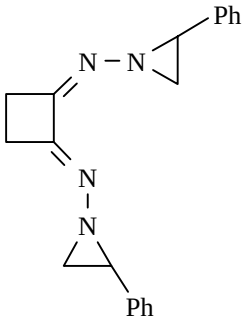


Überraschenderweise fand sich in den NMR-Spektren statt der erwarteten Signale der E,E-, E,Z- und Z,Z-Isomeren **74a**, **74b** und **74c** nur die Signale eines Isomeren. Aus sterischen Gründen lag die Vermutung nahe, daß es sich dabei um das E,E-Isomere **74a** handelte. AM1-Rechnungen bestätigen, daß **74a** das energetisch günstigste Diastereomer ist.

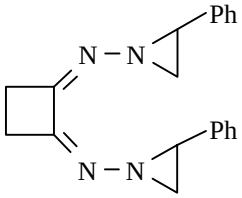
Versuche, **74** zu sublimieren, führten zur Zersetzung. Dabei konnte lediglich Styrol **75** als Pyrolyseprodukt isoliert werden.



74a



74b



74c

1.6.5 Resümee

Die Darstellung von Bisimin **74** über Cyclobutandion **32** war erfolgreich. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit konnte es jedoch keiner Vakuumpyrolyse oder Matrixphotolyse unterworfen werden.

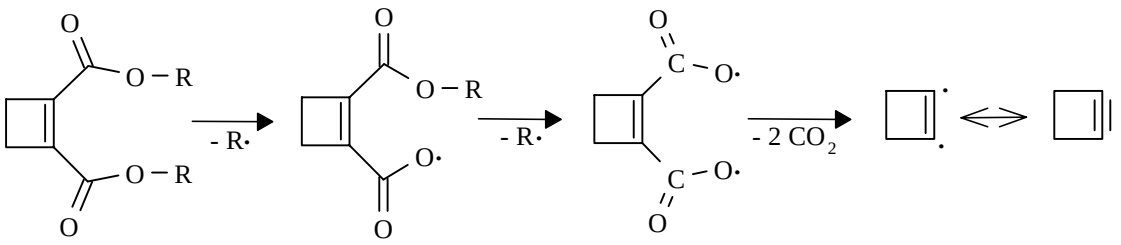
2 Cyclobutendicarbonsäure-Derivate

2.1 1,2-Cyclobutendicarbonsäure

2.1.1 1,2-Dicarbonsäuren als Olefinvorläufer

Als Vorläufer für Cyclobutin **8** bieten sich Verbindungen an, die thermisch oder photochemisch leicht radikalisch Substituenten abspalten und dabei 1,2-Diradikale liefern.

Carbonsäuren lassen sich über eine Substitution der Hydroxylgruppe leicht in Carboxyradikalvorläufer umwandeln, deren photochemische oder thermische Spaltung über einen homolytischen Bindungsbruch laufen sollte. Diese können CO_2 abspalten und sich damit unter Abbau des Kohlenstoffgerüstes in die entsprechenden Radikale umwandeln, die sich über Folgereaktionen stabilisieren. Die bei der Fragmentierung von 1,2-Dicarbonsäure-Derivaten **79** über Radikale **80** entstehenden Diradikale **81** sollten unter doppelter CO_2-Eliminierung Cyclobutin **8** liefern. Daher bieten sich entsprechende Derivate der 1,2-Cyclobutendicarbonsäure **94** als Vorläufer für die Darstellung von **8** und dessen Folgeprodukten an.



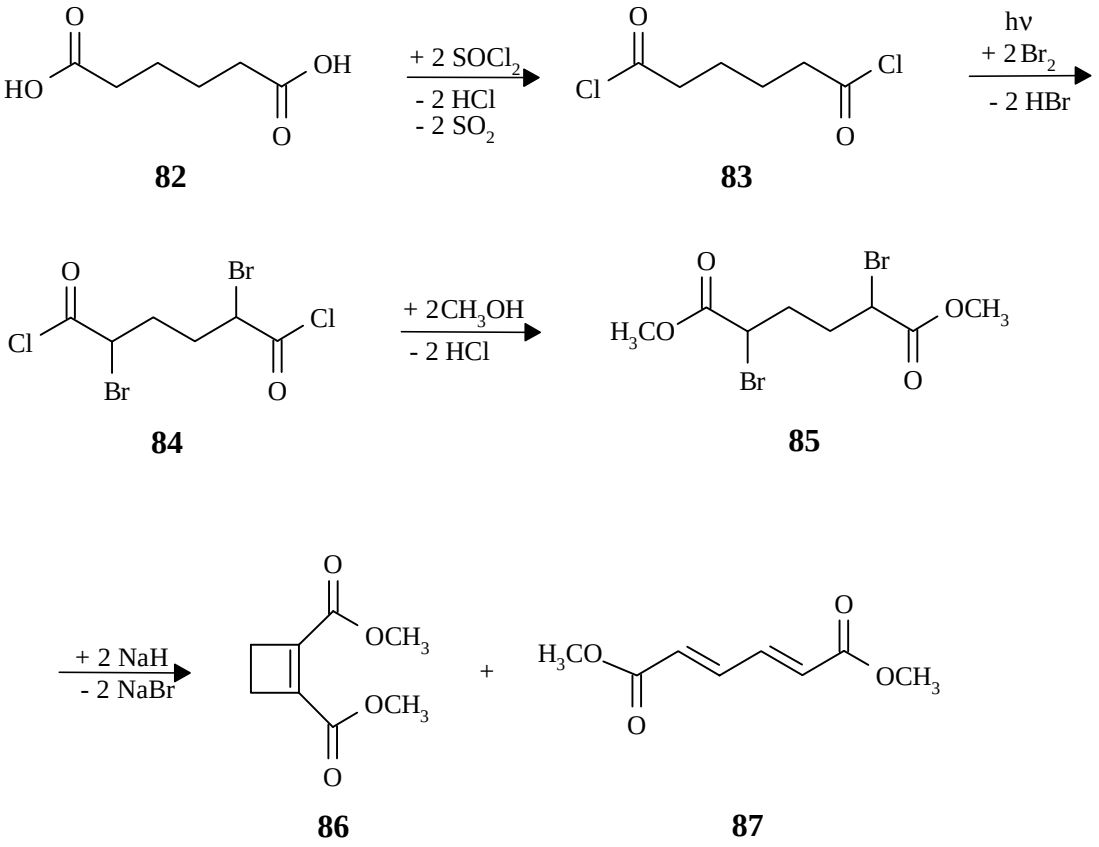
79 **80** **81** **8**

2.1.2 Darstellung von 1,2-Cyclobutendicarbonsäure

Für die Darstellung des 1,2-Cyclobutendicarbonsäure-Systems finden sich in der Literatur mehrere Vorschriften.[34] Die für Laboratoriumsmaßstäbe günstigste Synthese wurde von MC DONALD und REITZ ausgehend von α,α‘–Dibromadipinsäure-dimethylester **85** entwickelt.[35] Dabei wird formal mit einer starken Base unter doppelter 1,4-Eliminierung zweimal HBr abgespalten.

Ausgehend von Adipinsäure **82** wird zunächst mit $SOCl_2$ in das Säurechlorid **83** dargestellt, das mit Brom radikalisch in α,α‘–Position substituiert wird. Nach anschließender Veresterung mit Methanol kann **85** isoliert und durch Umkristallisation

aus Methanol gereinigt werden. Die Darstellung des Cyclobutenesters **86** erfolgte durch Halogenwasserstoff-Eliminierung mit NaH als Base.



Häufig trat bei den durchgeführten Eliminierungen die Bildung von Muconsäureester **87** in den Vordergrund. Die Umsetzung von **85** mit starken Basen unter doppelter 1,2-Eliminierung von Halogenwasserstoff ist ein bekanntes Verfahren zur Darstellung des Muconsäureesters **87**.[36]

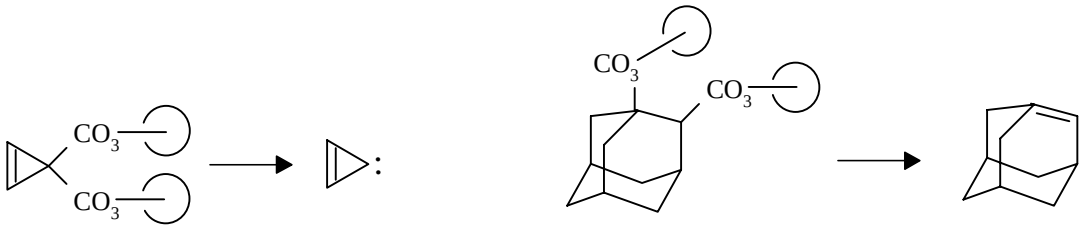
Die destillative Abtrennung von **86** aus dem Reaktionsgemisch gelang in diesem Fall wegen der großen Neigung von **87** zur Polimerisation nicht. Kleine Mengen von **86** konnten nach entfernen des Lösemittels durch Kristallisation bei –24°C aus diesen Gemischen isoliert werden.

Erst durch eine Variation der Temperaturführung gelang es **86** in befriedigenden Mengen darzustellen und destillativ zu reinigen. Ein weiteres Problem bei der Darstellung und Isolierung von **86** ergab sich durch die leicht eintretende Photodimerisierung von **86** zu Tricyclooctan-tetracarbonsäureestern.[31b, 37]

2.2 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester 92

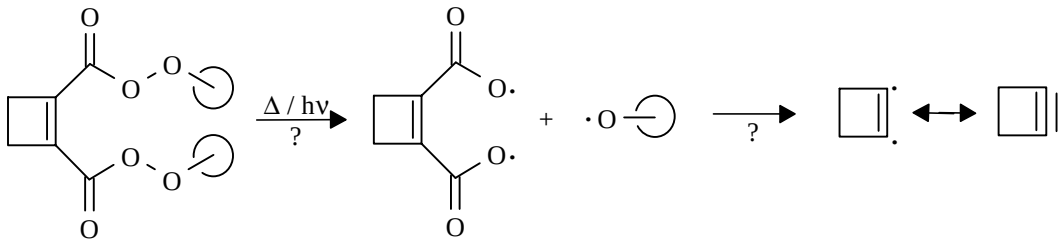
2.2.1 Vorbemerkungen

Di-*tert*-butyl-perester konnten bereits erfolgreich für die Darstellung von Cyclopropenyliden **89**[38] und Adamanten **91**[39] eingesetzt werden.



88 **89** **90** **91**

Ester primärer oder sekundärer Peroxide zerfallen in einer Synchronreaktion leicht in eine Carbonsäure und eine Carbonylverbindung.[40] Im Gegensatz dazu verläuft die photolytische oder thermische Spaltung von tertiären Perestern in der Regel über einen homolytischen Bindungsbruch der O-O-Bindung.[40, 41] Dabei bildet sich ein Carboxy- und ein Alkoxyradikal. Das im Falle des *tert*-Butyl-peresters entstehende *tert*-Butoxyradikal **93** stabilisiert sich unter Bildung von Aceton **98** und einem Methylradikal.



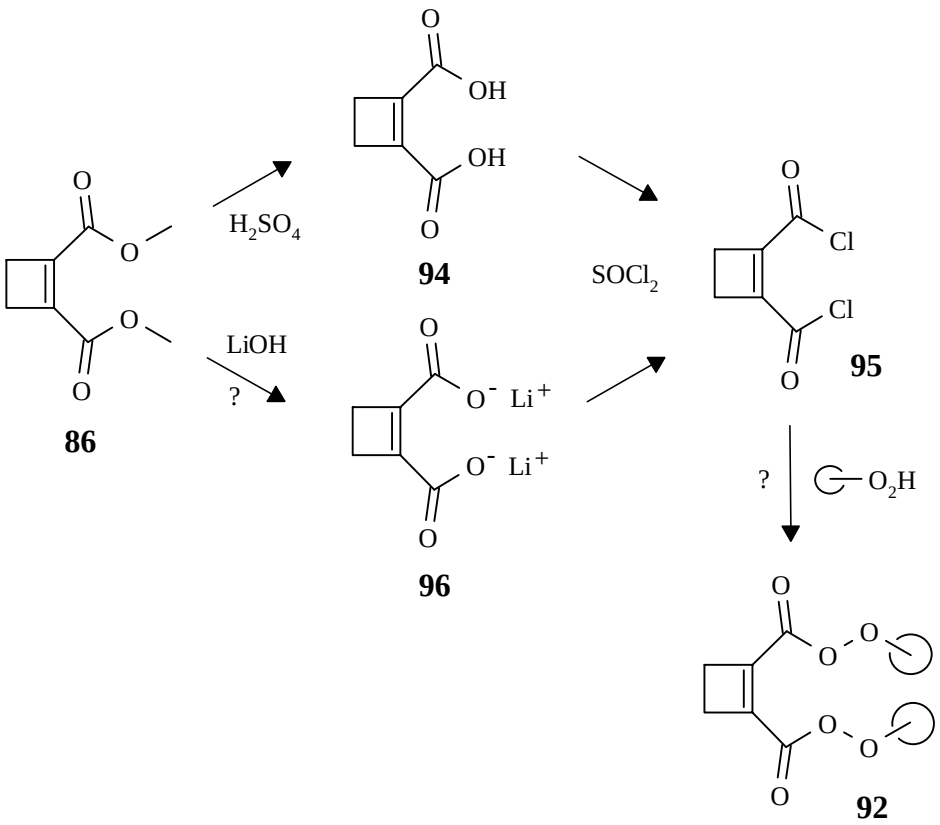
92 **81** **93** **8**

2.2.2 Syntheseplanung

Üblicherweise werden Perester aus den Säuren über das Säurechlorid dargestellt. Alternativ bietet sich die Möglichkeit einer Kondensation der Säuren mit einem Hydroperoxid unter der wasserentziehenden Wirkung von DCC an.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit des Cyclobutendicarbonsäuredichlorids **95** sollte die Synthese darüber erfolgen. **95** läßt sich, ausgehend von Ester **86**, über eine Hydrolyse zu Dicarbonsäure **94** und anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid darstellen. Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung von Säurechlorid **95** stellt die Umsetzung des Alkalisalzes **96** mit Thionylchlorid dar.

Die Säurechloride können unter EINHORN- oder SCHOTTEN-BAUMANN-Bedingungen mit *tert*-Butylhydroperoxid verestert werden. Aufgrund der geringeren Hydrolysegefahr sollte **95** unter EINHORN-Bedingungen mit *tert*-Butylhydroperoxid umgesetzt werden.



2.2.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester 92

a) Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäuredichlorid 95

Ausgehend von **86** wurde zunächst **94** durch saure Hydrolyse dargestellt (siehe auch B 2.6). Da sich die Aufarbeitung als sehr schwierig darstellte und die Ausbeuten gering waren, wurde versucht, **86** mit LiOH alkalisch zu verseifen. **86** wurde dazu in Wasser suspendiert und mit einer äquimolaren Menge LiOH versetzt. Nach wenigen Stunden bei 70°C hatte sich das Edukt vollständig aufgelöst. Die Reaktionslösung wurde 20h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum gelang es, **96** in Form eines farblosen Salzes in befriedigender Ausbeute und Reinheit zu erhalten.

Das IR-Spektrum zeigte eine für Carboxylate typische Bande bei 1560 cm^{-1}. Das ^{1}H-NMR-Spektrum wies ein Singulett bei δ = 2.55 auf. Im ^{13}C-NMR fanden sich drei Signale. Neben den Methylengruppen bei δ = 27.6 fand sich das Signal der Olefinkohlenstoffe bei δ = 145.6 und das der Carboxylatgruppen bei δ = 172.8.

Salz **96** wurde ohne weitere Reinigung unter milden Bedingungen mit Thionylchlorid umgesetzt. Nach Abkondensieren des $SOCl_2$ konnte **95** in Form eines gelben Öls gewonnen werden. Die spektoskopischen Daten stimmten mit den Literaturangaben überein.[34] Das bisher nicht bekannte ^{13}C-NMR bestätigte ebenfalls die Struktur von **95**.

b) Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester 92

Die Darstellung des Peresters **92** erfolgte mit Pyridin als Base unter EINHORN-Bedingungen bei –10°C. Bei der Umsetzung mußte ein, auch temporärer, Überschuß an *tert*-Butylhydroperoxid vermieden werden, da dieser zur oxidativen Zerstörung des Grundkörpers führt. Diese leichte Oxidierbarkeit dürfte durch die gespannte Cyclobuten-Doppelbindung verursacht werden. Nach wäßriger Aufarbeitung belegten die Rohprodukt-Spektren eindeutig das Vorhandensein von **92**.

Jedoch gestaltet sich die Reinigung sehr schwierig. Es konnte nur sehr wenig verunreinigter Perester, in Form eines roten Öles, aus dem Rohprodukt abdestilliert werden. Gaschromatographische Trennversuche führten zur Zersetzung, ebenso wie Versuche zur chromatographischen Aufarbeitung des Peresters.

Eine befriedigende Reinigung gelang erst durch Umkristallisation aus einer Diethylether-Pentan-Mischung bei –78°C. Dazu wurde die komplette, mit einer Mikrofritte versehene Apparatur in einem Ethanolbad auf –78°C abgekühlt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde im Ethanolbad abgesaugt. Auf diese Weise gelang es, leicht verunreinigten Perester **92** in Form eines fast weißen Feststoffes zu erhalten. **92** schmolz bei etwa –20°C. Eine weitere Reinigung war Aufgrund der Empfindlichkeit des Peresters nicht möglich.

Im IR-Spektrum zeigte sich eine Doppelbande im Carbonylbereich bei 1780, 1764 cm^{-1}. Das ^{1}H-NMR zeigte neben dem Singulett der vier Ringprotonen bei δ = 2.77, das Signal der *tert*-Butylgruppen von **92** bei δ = 1,38. Im ^{1}H-NMR-Spektrum war außerdem noch wenig Di-*tert*-butylperoxid zu erkennen. Auch das ^{13}C-NMR stand im Einklang mit der Struktur von **92**. Im Massenspektrum fand sich kein Molionenpeak, dafür aber der M^+- $C_4H_9O_2$-Peak bei m/z = 197.

2.2.4 Matrixversuche

a) Photolysen

Der Perester **92** wurde bei 60°C zusammen mit einem Überschuß Argon auf ein 10 K kaltes Matrixfenster aufgedampft.

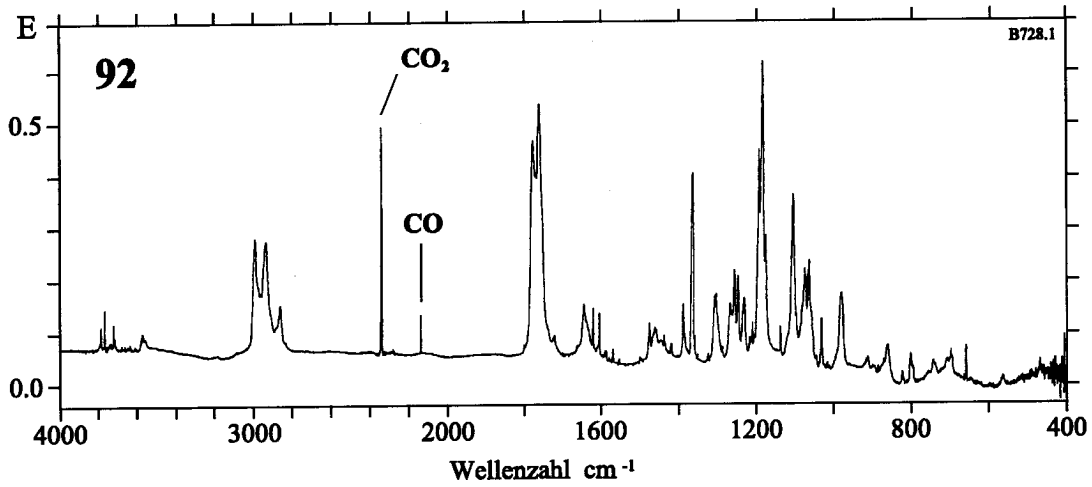
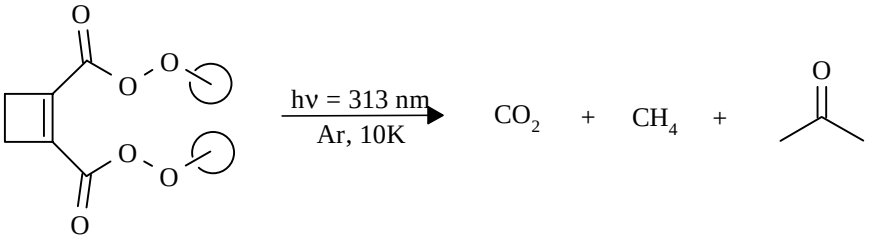


Abb. 12: Experimentelles Matrixspektrum von Cyclobuten-1,2-di-carbonsäure-di-*tert*-butylperester **92** (Ar, 10 K).

Eine Belichtung mit λ = 313 nm führte zu einer langsamen Umsetzung des Peresters. Nach 2.5 Stunden Belichtungsdauer ließen sich die Absorptionen von CO_2, Aceton und Methan eindeutig identifizieren. Die Entstehung dieser Produkte deutete darauf hin, daß die Spaltung in der erwarteten Weise stattgefunden hatte.



92 **97** **98**

Nach 20 Stunden Belichtung mit λ = 313 nm erfolgte ein vollständiger Umsatz von **92**. Auffällig war das Auftreten zweier Banden bei 1756 bzw. 1372 cm^{-1}, die sich jedoch keinem C_4H_4-Isomer zuordnen ließen. Eine weitere Bestrahlung mit λ = 254 nm führte zu einer Intensitätsabnahme dieser Banden, ohne daß signifikante neue Produkte entstanden. Eine Aussage über das Schicksal des Cyclobuten-Gerüstes konnte nicht getroffen werden. Für das Auftreten von C_4H_4-Isomeren wurden keine Hinweise gefunden. Generell gestaltete sich die Spektrenauswertung schwierig, da, wie allgemein bei der Photolyse von Perestern, die auftretenden Photolyse-Banden meist breit und unscharf waren, was vermutlich auf die Vielzahl der in einem Matrixkäfig isolierten Moleküle zurückzuführen war.[42, 50, 64]

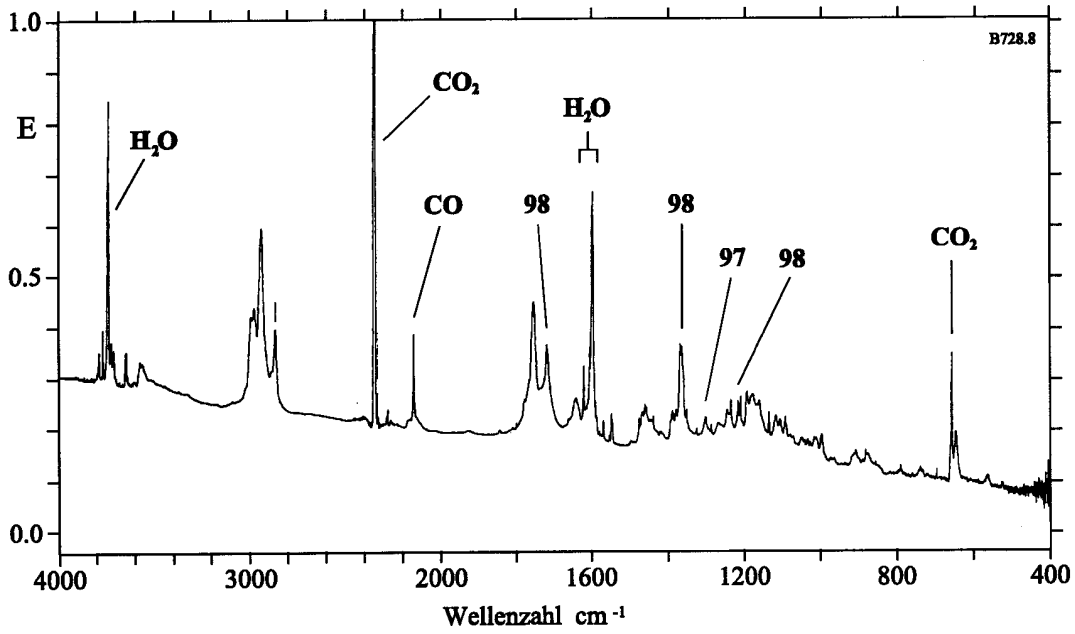


Abb. 16: Matrixspektrum nach 21 h Belichtung von **92** mit λ = 313 nm.

b) Pyrolysen

Der Perester **92** wurde auf 60°C erwärmt und Hochvakuum bei 500°C einer Blitzpyrolyse unterworfen. Dabei traten mit CO_2, Aceton **98**, sowie Spuren von Methan **97** und dem Methylradikal **106** (vergl. Kap. 2.2.1), die erwarteten Spaltprodukte auf. Eine kleine Bande bei 2147 cm^{-1} deutete auf die Entstehung eines Ketens hin, dessen Struktur aufgrund der geringen Intensität der Bande nicht geklärt werden konnte. Für das Auftreten von C_4H_4–Isomeren konnten keine Hinweise gefunden werden.

Eine anschließende Belichtung mit 254 nm führte zu keinem weiteren Umsatz der Pyrolyseprodukte.

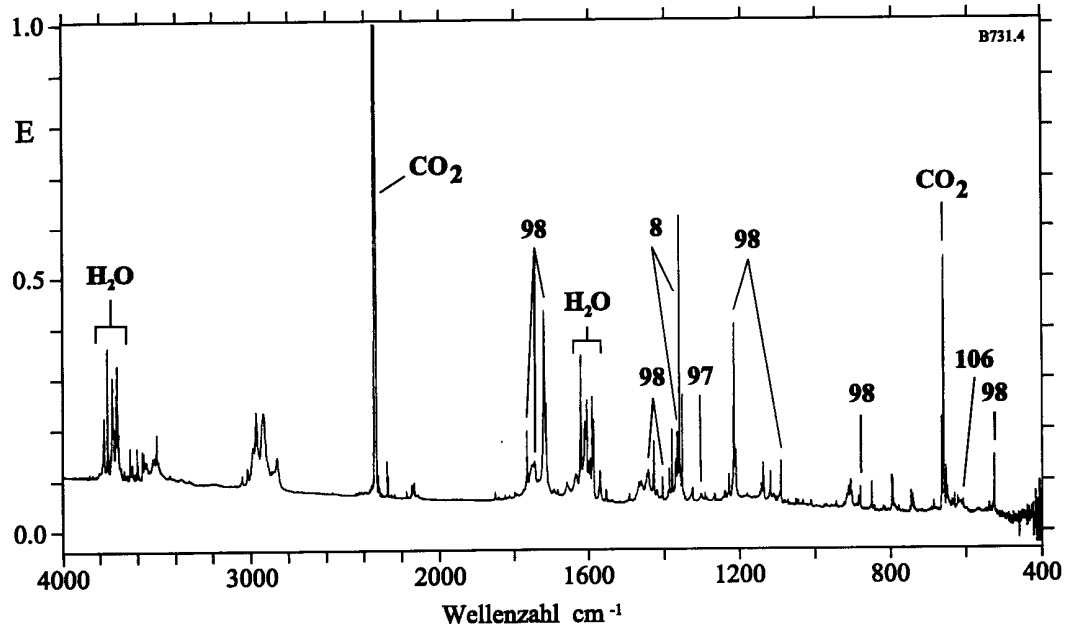


Abb. 14: Experimentelles Matrixspektrum der Pyrolyse von **92** (1h, 500°C, Ar, 10 K).

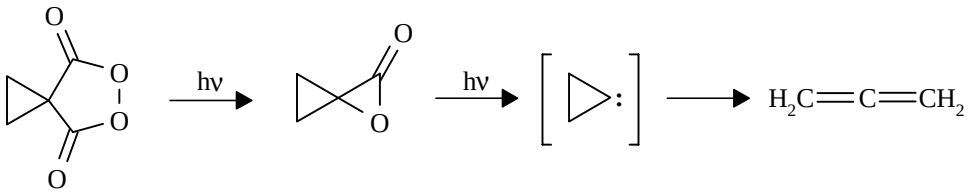
2.2.5 Resümee

Die Darstellung und Charakterisierung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester **92** gelang. Bei der matrixspektoskopischen Untersuchung fanden sich die erwarteten Zerfallsprodukte der Perester-Substituenten. Allerdings konnten keine C_4H_4–Isomere als Produkte der Umsetzung identifiziert werden, so daß sich über den Verbleib des Cyclobuten-Systems keine Aussagen treffen ließen.

2.3 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureperanhydrid 103

2.3.1 Vorbemerkungen

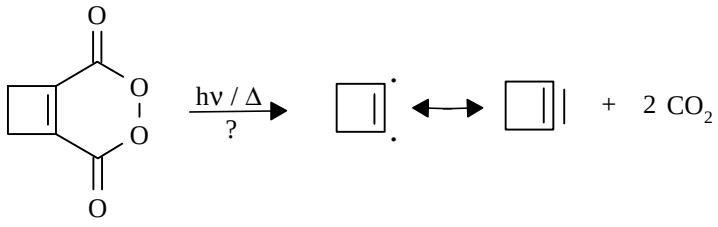
Das cyclische Peranhydrid **99** der Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure wurde von CHAPMAN und ADAM erfolgreich als Carbenvorläufer eingesetzt.[43] Die Fragmentierung von Peranhydriden wird im allgemeinen durch einen radikalischen Bruch der schwachen O-O-Bindung initiiert. Im Falle der photochemischen Spaltung von **99** entsteht zunächst das spirocyclische α–Lacton **100**, aus diesem kann unter Bildung von **102** photochemisch ein weiteres Molekül CO_2 abgespalten werden, wobei CHAPMAN und ADAM das intermediäre Auftreten von **101** vermuteten.



99 **100** **101** **102**

Bei der thermischen oder photochemischen Spaltung cyclischer Peranhydride wird nur CO_2 als Rest freigesetzt. Sie stellen daher für die Matrixisolations-Technologie ideale Diradikal- bzw. Carben-Vorläufer da.

Es schien lohnend, das Peranhydrid **103** auf seine Eignung als Vorläufer für Cyclobutin **8** hin zu untersuchen.

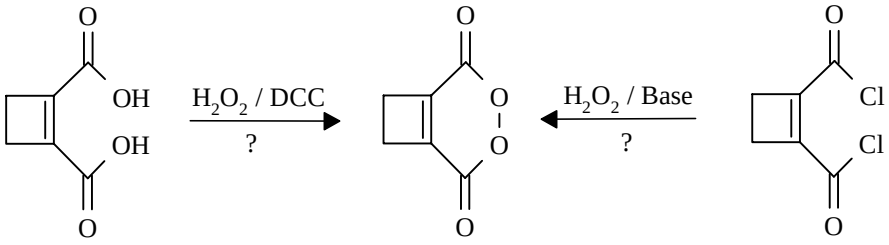


103 **8**

2.3.2 Syntheseplanung

Als eines der ersten cyclischen Peranhydride wurde 1955 von F. GREENE das Phthalsäureperanhydrid ausgehend vom Säurechlorid mit H_2O_2 dargestellt.[44]

Die Darstellung von Peranhydrid **103** sollte entweder ausgehend vom Säurechlorid **95** mit H_2O_2 und einer Base, oder ausgehend von der Säure **94** mit H_2O_2 und DCC als dehydratisierendem Reagenz erfolgen.



94 **103** **95**

Problematisch bei der Umsetzung der Cyclobutendicarbonsäure **94** und des Esters **86** mit H_2O_2 ist die Reaktivität der stark gespannten Cyclobuten-Doppelbindung. Während der Reaktion intermediär auftretende Persäuren reagieren, ebenso wie das freie Wasserstoffperoxid selbst, mit einer Vielzahl von Olefinen.[45]

So gelang es WILLE, Cyclobutendicarbonsäureester **86** mit Hilfe von Wasserstoffperoxid und Osmiumtetraoxid zum α,α‘-Diketo-adipinsäure-dimethylester umzusetzen.[46]

Phthalsäureperanhydrid reagiert mit Stilben leicht unter der Bildung cyclischer Addukte. Diese Reaktion wird wahrscheinlich durch den Bruch der O-O-Bindung initiiert.[47] Für das Anhydrid **103** sollte folglich ebenfalls eine hohe Reaktivität bezüglich der Addition an Doppelbindungen zu erwarten sein. Da **103** selbst eine Doppelbindung zur Verfügung stellt, besteht die Gefahr, daß leicht Dimere bzw. Polymere gebildet werden können, zumal die Doppelbindung, bedingt durch die Ringspannung, sehr reaktiv ist.

2.3.3 Etherische H_2O_2-Lösung

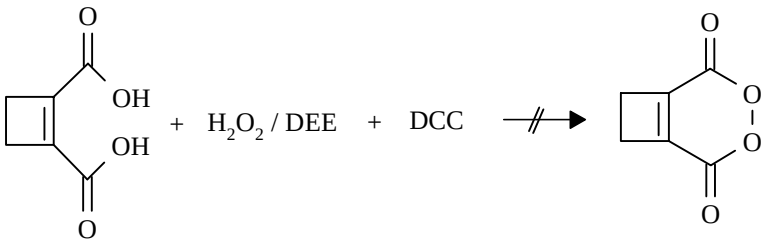
Zur Darstellung einer etherischen H_2O_2-Lösung wurde zunächst hochkonzentriertes H_2O_2 dargestellt.[48] Dazu wurde 30prozentige Perhydrol-Lösung in einer kratzerfreien, mit Salpetersäure gereinigten Apparatur im Vakuum durch Abkondensieren von Wasser bei 0°C vorsichtig aufkonzentriert. Nachdem die Perhydrol-Lösung einen Gehalt von etwa 80% erreicht hatte, begann diese zu gasen. Nach Einfrieren der Lösung bei –78°C wurde diese mit frisch destilliertem Diethylether

überschichtet und das H_2O_2 in die etherische Phase überführt.[49] Anschließend wurde die etherische Phase abgetrennt und getrocknet. Auf diese Weise konnte eine etwa einmolare etherische H_2O_2–Lösung erhalten werden, die bei –78°C einige Wochen haltbar war.

Der Umgang mit dieser Lösung war problematisch. Bereits unterhalb der Raumtemperatur setzte eine heftige Gasentwicklung ein. Auch die Neigung von H_2O_2-Lösungen mit organischen Lösungsmitteln detonierbare Gemische zu bilden, erschwerte den Umgang mit ihr. Der Versuch, Diethylether durch unbrennbares Methylenchlorid zu substituieren, führte zu Zersetzung bereits unterhalb 0°C.

2.3.3 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-peranhydrid 103

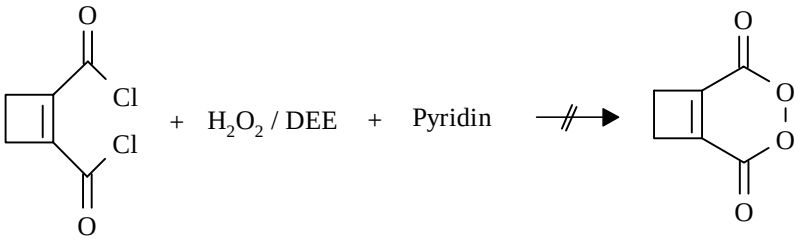
Die Darstellung von Cyclopropan-1,1-dicarbonsäureperanhydrid **99** gelang SCHWAB durch Reaktion der Säure mit H_2O_2 unter der wasserentziehenden Wirkung von Dicyclohexylcarbodiimid.[50] In Analogie dazu sollte versucht werden, die Dicarbonsäure **94** mit etherischer H_2O_2–Lösung in Gegenwart von DCC zum Peranhydrid **103** umzusetzen.



94 **103**

Nach der Reaktion konnten im Rohprodukt nur DCC, Dicyclohexylharnstoff und ein Singulett bei δ = 2,71 im ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Versuche, ein evtl. entstandenes Peranhydrid durch Blitzchromatographie anzureichern, schlugen ebenso fehl wie plattenchromatographische Trennversuche.

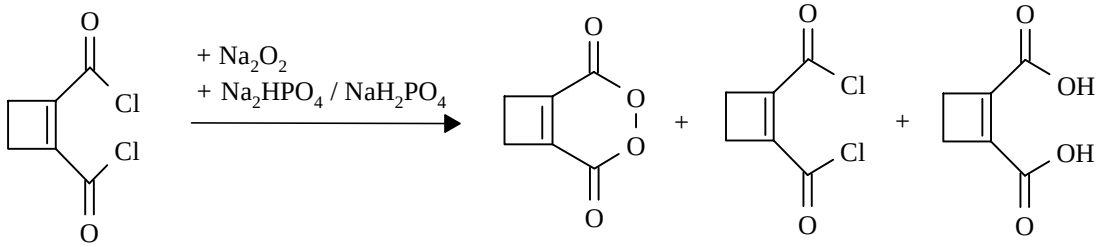
F. GREENE gelang es, Phthalsäureperanhydrid durch Umsetzung des Säurechlorides mit etherischer H_2O_2-Lösung unter Einwirkung von Na_2CO_3 als Base darzustellen.[44] Versuche, diese Reaktion auf die Darstellung von **103** zu übertragen, führten zur Zerstörung des Cyclobutensystems. Die Darstellung des Peranhydrid **103** gelang auch auf diesem Weg nicht.



95 **103**

Um das heterogene System zu umgehen wurde versucht, Na_2CO_3 als Base durch Pyridin zu substituieren. Neben Pyridin und Pyridiniumsalzen wurde im ^{1}H-NMR – wie im Falle der Umsetzung von **94** mit H_2O_2/DCC - ein Singulett bei δ = 2,71 beobachtet, das auf die Protonen des Cyclobuten-Ringes hinweisen könnte. Versuche, dieses Produkt anzureichern, schlugen jedoch fehl.

RUSSEL ging bei der Darstellung von Phthalsäureperanhydrid vom Säurechlorid aus, welches er mit Na_2O_2 in mit Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4 gepufferter, wäßriger Lösung umsetzte.[51] SCHWAB gelang es, diese Methode auf die Darstellung von Peranhydrid **99** zu übertragen.[50]



95 **103** **95** **94**

Bei dem Versuch, **103** auf diese Weise darzustellen, konnte zunächst nur Säurechlorid **95** isoliert werden. Erst durch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf mehrere Stunden gelang es, nach der Aufarbeitung eine Mischung von Säure **94** und Säurechlorid **95** im Gemisch mit einer unbekannten Substanz zu erhalten. Da die Säure **94** in $CHCl_3$ völlig unlöslich ist, ließ sie sich leicht abtrennen.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Mutterlauge sprachen für das Vorliegen von Peranhydrid **103** im Gemisch mit **95** im Verhältnis von maximal eins zu zwei. Ein günstigeres Verhältnis ließ sich auch durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht erreichen. So zeigte sich, neben dem Singulett der Ringprotonen des Säurechlorids **95** bei δ = 2,85, ein weiteres Singulett bei 2,78. Im ^{13}C-NMR-Spektrum erschienen neben den Signalen von **95** drei weitere Signale bei δ = 28,8 (-CH_2-), 140,1 (-C=C-) und 155,5 (-CO_2-). Im IR-Spektrum ließ sich jedoch nur **95** identifizieren.

Versuche, **103** durch Blitzchromatographie, Dünnschichtchromatographie, Sublimation oder Umkristallisation zu isolieren oder anzureichern, scheiterten.

2.3.4 Resümee

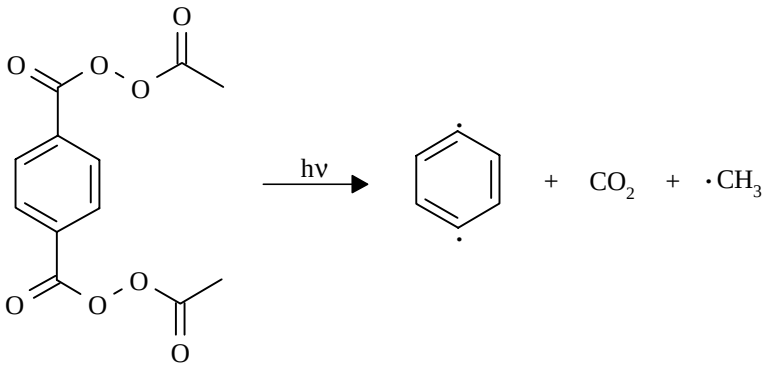
Die Darstellung von **103** gelang ausgehend vom Säurechlorid **95**. Eine Reinigung bzw. Anreicherung scheiterte jedoch an der großen Empfindlichkeit von **103**. Dafür dürfte zum einen die große Neigung von Peranhydriden zur Polymerisation verantwortlich sein. Durch den Bruch der labilen O-O-Bindung unterliegen Peranhydride sehr leicht radikalischen Polymerisationsreaktionen. Zum anderen dürfte, ähnlich wie bei Perester **92**, die gespannte Doppelbindung des Cyclobutensystemes sehr oxidationsempfindlich sein (siehe auch B 2.2.3). Sie kann sowohl mit dem eingesetzten Wasserstoffperoxid als auch mit dem entstehenden cyclischen Peranhydrid **103** reagieren. Darin war wohl auch die Ursache dafür zu suchen, daß bei einer Vielzahl von Syntheseversuchen die Ringprotonen des Cyclobutensytemes selbst im unaufgearbeiteten Rohprodukt nicht nachgewiesen werden konnten.

2.4 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisessigsäureperanhydrid 107

2.4.1 Vorbemerkungen

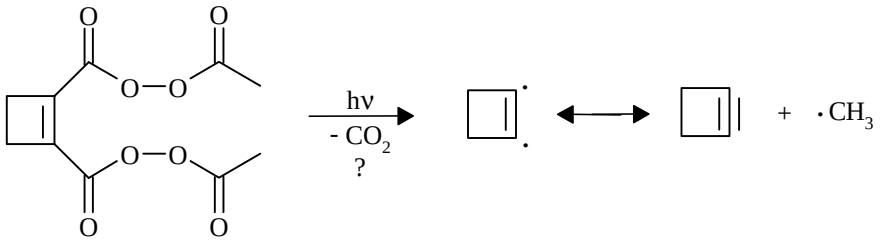
In der Literatur sind nur wenige Beispiele für gemischte Peranhydride beschrieben. Diese eignen sich jedoch ebenso wie Perester für eine photolytisch oder thermisch initiierte homolytische Spaltung der O-O-Bindung und eine Isolation der hochreaktiven Bruchstücke in einer Tieftemperatur-Matrix.[52]

So gelang es SANDER et al., ausgehend von Diperoxid **104**, neben CO_2 und dem Methylradikal **106**, 1,4-Didehydrobenzol **105** photolytisch in einer Edelgasmatrix zu erzeugen.[53]



104 **105** **106**

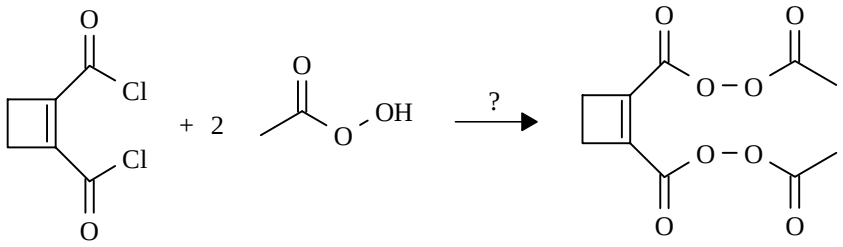
In Analogie dazu sollte die Möglichkeit untersucht werden, über die Spaltung von Peranhydrid **107** zu Cyclobutin **8** oder dessen Folgeprodukten zu gelangen.



107 **8** **106**

2.4.2 Synthesekonzept

Die Darstellung sollte analog der des Peresters **92** durch Veresterung von **95** mit Peressigsäure **108** unter EINHORN-bedingungen durchgeführt werden.

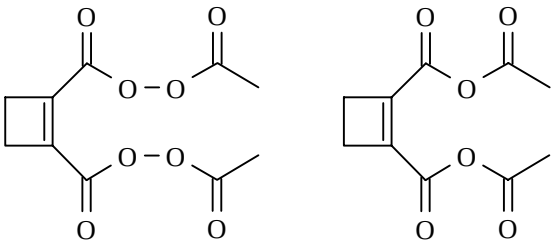


95 **108** **107**

2.4.3 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisessigsäureperanhydrid 107

Da Peressigsäure **108** nur in Form einer 39prozentigen wäßrigen Lösung zugänglich war, wurde diese zunächst in Methylenchlorid überführt. Da sich **108** dabei partiell zersetzte, waren auf diese Weise nur Lösungen mit einem Essigsäure-Peressigsäure-Verhältnis von etwa zwei zu eins zugänglich.

Die Umsetzung von Säurechlorid **95** mit diesem Gemisch und Pyridin lieferte im Rohprodukt Hinweise auf die Bildung eines Anhydrids. Aufgrund des Verhältnisses der eingesetzten Säuren und der chemischen Verschiebung in den NMR-Spektren könnte es sich dabei allerdings sowohl um **107**, als auch um das Essigsäureanhydrid **109** gehandelt haben.



107 **109**

Versuche, das entstandene Anhydrid durch Umkristallisation oder Blitzchromatographie anzureichern, führten zur Zersetzung des Anhydrids. Die geringe Stabilität deutete auf das Vorliegen von **107** hin.

2.4.4 Resümee

Die Versuche das gemischte Peranhydrid **107** zu isolieren scheiterten. Eine Isolierung von **107** scheint aufgrund der geringen Stabilität des bei den Umsetzungen erhaltenen Anhydrids sehr unwahrscheinlich.

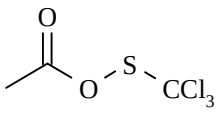
Weiterhin erschien aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Peressigsäure **108** zu Essigsäure in organischer Lösung eine mögliche Darstellung von **107** auf diesem Weg wenig erfolgversprechend.

2.5 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisthioperoxymethylester 116

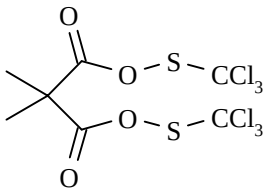
2.5.1 Vorbemerkungen

Bei den Thioperoxyestern handelt es sich um eine wenig untersuchte Verbindungsklasse. Die ersten ausführlicheren Untersuchungen wurden von PUTNAM und SHARKEY 1957 durchgeführt.[54] Dabei zeigte sich, daß die Mehrzahl dieser Verbindungen äußerst instabil sind. Die Stabilität variierte, in Abhängigkeit von der Sustitution stark, war jedoch nicht vorhersagbar.[55]

BRÜCK gelang die Darstellung der Bisthioperoxyester **110** und **111**.[56] Schon an Essigsäureester **110** zeigte sich die Problematik der Thioperoxyester. **110** ließ sich nur in Ausbeuten von etwa 19% isolieren. Bei den restlichen Produkten handelte es sich um aus dem Zerfall von **110** entstandene Folgeprodukte.

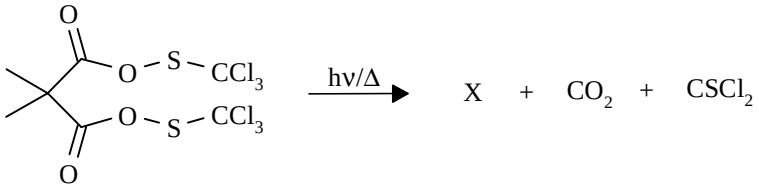


110



111

111 wurde von BRÜCK einer Blitzpyrolyse mit anschließender Matrixisolation und einer Matrixphotolyse unterworfen. Dabei fragmentierte **111** unter homolytischem Bindungsbruch der S-O-Bindung unter Bildung von CO_2 , $CSCl_2$ und einer unbekannten Verbindung.[56]

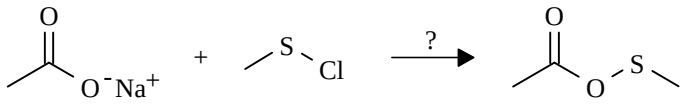


111 **112**

2.5.2 Syntheseplanung

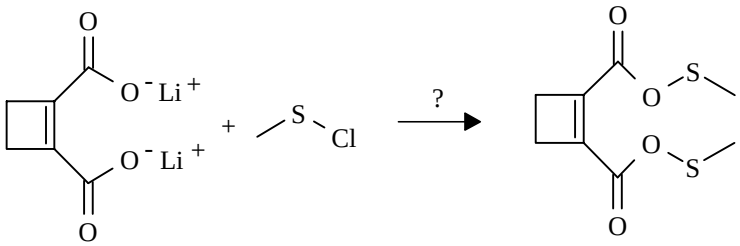
Ein Vorteil der Thioperoxyester ist ihre Zugänglichkeit aus den Carbonsäuresalzen. Diese lassen sich mit Sulfensäurechloriden zu den Thioperoxyestern umsetzen. Da kein Trichlormethansulfenylchlorid zur Verfügung stand, sollte die Umsetzung mit Methylsulfenylchlorid **114** durchgeführt werden. Die zu erwartenden Reaktionszeiten verlängern sich mit geringer elektronegativen Substituenten am Sulfensäurerest deutlich. Daher mußte mit einer mehrtägigen Reaktionsdauer für die Umsetzung gerechnet werden.[57]

Analog einer Vorschrift von HAAS zur Darstellung von **110** sollte in einem Vorversuch zunächst die Darstellung von **115** durch Umsetzung des Na-Salzes **113** mit Sulfensäurechlorid **114** untersucht werden.[57]



113 **114** **115**

Anschließend sollte die Umsetzung von Li-Salz **96** zu Thioperoxyester **116** unter analogen Bedingungen durchgeführt werden.

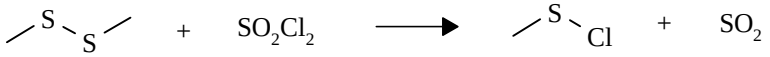


96 **114** **116**

2.5.3 Darstellung von Methansulfenylchlorid 114

Die in situ-Darstellung von **114** erfolgte nach einer Vorschrift von MASAKI et al.[58] Dazu wurde Dimethyldisulfid **117** bei –20°C mit Sulfurylchlorid **118** umgesetzt.

Die entstehende Lösung, die Sulfenylchlorid **114** enthielt, wurde zu einer Suspension des umzusetzenden Carbonsäuresalzes zugetropft. Dabei entstanden sehr komplexe Produktgemische, aus denen sich keine Thioperoxyester isolieren ließen.



117 **118** **114**

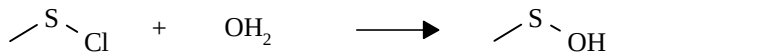
Da die Umsetzung von **117** mit **118** schon ohne eine Zugabe von Carbonsäuresalzen zu einem Produktgemisch führt, wurde **114** nach einer Vorschrift von GOLDING et al. hergestellt und destillativ aus dem Gemisch abgetrennt.[59]

Bei Methansulfenylchlorid **114** handelt es sich um ein farbloses, bei RT und unter Lichteinwirkung nur wenig haltbares Öl, Tageslicht führt zu einer Zersetzung unter HCl-Abspaltung.

2.5.4 Versuche zur Darstellung von Essigsäure-thioperoxymethylester 115

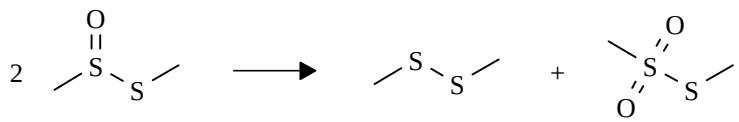
Die Versuche zur Darstellung von **115** wurden in Anlehnung an die Vorschrift von HAAS in Methylenchlorid durchgeführt.[55] Dabei gelang es nach zweitägiger Reaktionsdauer, aus dem Reaktionsgemisch ein farbloses Öl zu isolieren. Wie sich zeigte, handelte es sich dabei jedoch nicht um den gesuchten Thioperoxyester **115**, sondern um den Thiosulfonsäureester **121**.

Dieses Produkt war auf Kristallwasserreste im Natriumacetat **113** zurückzuführen. DOUGLAS untersuchte die Reaktion von Sulfenylchlorid **114** mit protischen Lösungsmitteln; anhand der Ergebnisse postulierte er folgenden Mechanismus:[60] Zunächst reagiert **114** mit Wasser unter Bildung von Sulfensäure **119**. **119** gibt mit einem weiteren Molekül Sulfenylchlorid **114** den Sulfinsäureester **120**. Dieser Sulfinsäureester disproportioniert anschließend zu dem Thiosulfonsäureester **121** und Dimethyldisulfid **117**.



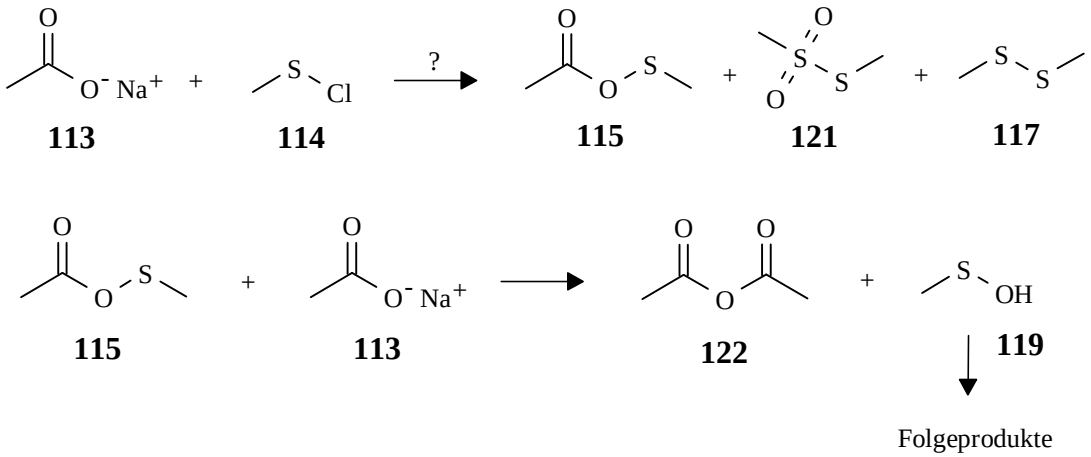
114 **119**

119 **114** **120**



120 **117** **121**

Nach der Umsetzung von scharf getrocknetem Natriumacetat **113** fand sich in dem erhaltenen Produktgemisch kein Sulfenylchlorid **114** mehr. Neben Dimethyldisulfid **117** und Thiosulfonsäureester **121** enthielt das Gemisch noch Spuren von Essigsäure und Essigsäureanhydrid **122**. Die Entstehung dieser Produkte ließ sich als ein erster Hinweis auf eine erfolgreiche Thioperoxyester-Bildung werten, da durch Reaktion des Thioperoxyesters **115** mit einem weiteren Molekül **113** Essigsäureanhydrid **122** und Sulfensäure **119** entstehen sollte.



Weiterhin fanden sich auch in dem unaufgearbeiteten Rohprodukt Hinweise auf den Thioperoxyester **115**. So zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 1 bei δ = 2.23 und 2.58. Diese ließen sich, ebenso wie drei Signale im ^{13}C-Spektrum bei δ = 22.0, 22.5 und 166.3, dem Thioperoxyester **115** zuordnen.

Versuche, **115** gaschromatographisch abzutrennen, scheiterten. Als Produkte konnten lediglich **121** und **117** identifiziert werden.

2.5.5 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisthioperoxymethylester 116

Nach Trocknen des Li-Salzes **96** wurde versucht, dieses in entsprechender Weise mit Sulfensäurechlorid **114** umzusetzen. Nach Abtrennen von nicht umgesetztem Li-Salz **96** konnten jedoch nur große Mengen an Dimethyldisulfid **117** und Thiosulfonsäureester **121** isoliert werden. Für das Auftreten von **116** konnten keine Hinweise gefunden werden. Dies war Aufgrund der mit Thioperoxyester **115** gemachten Erfahrungen nicht überraschend, da das Li-Salz **96** sich nicht vollkommen wasserfrei darstellen ließ.

2.5.5 Resümee

Die Hinweise für das Auftreten von Essigsäure-Derivat **115** ließen trotz seiner geringen Stabilität auf eine Darstellung von Zielmolekül **116** hoffen. Da sich im Produktgemisch jedoch keine Hinweise für ein zumindest intermediäres Auftreten von **116** fanden, trat die Reaktion entweder gar nicht ein, oder **116** zerfiel in nicht spezifischer Weise.

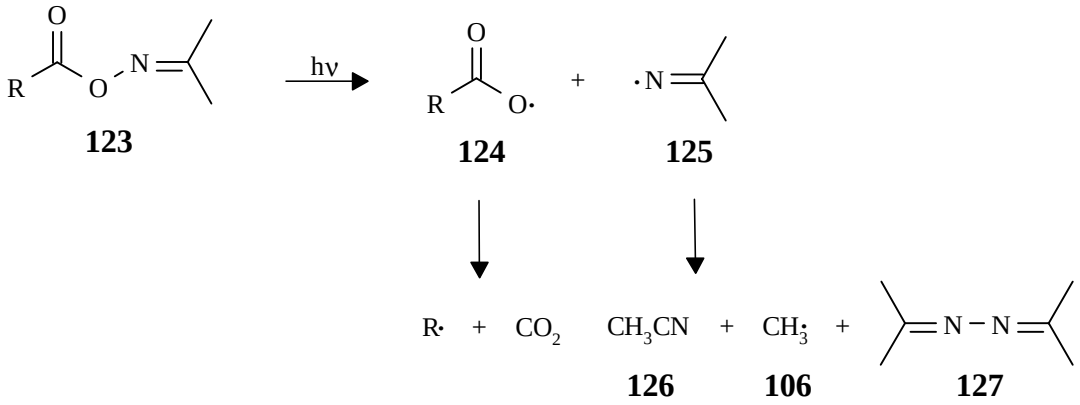
Problematisch bei der Darstellung von **116** war auch die Fähigkeit von Thioperoxyestern an Doppelbindungen zu addieren.[61] Dieses minimierte die Chancen einer möglichen Isolation von **116** zusätzlich.

2.6 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester 131

2.6.1 Vorbemerkungen

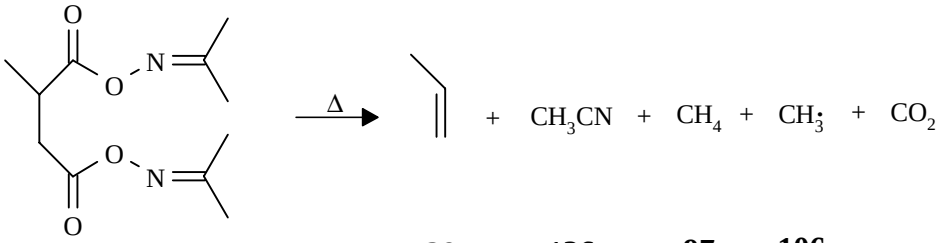
OKADA berichtete 1969 erstmals über die Möglichkeit der photochemischen Spaltung von Oximestern.[62] HASEBE untersuchte in den achtziger Jahren die Spaltung von Oximestern auf ihre synthetische Anwendbarkeit hin.[63] So können Oximester zur Arylierung und Alkylierung von Aromaten ebenso genutzt werden wie zur reduktiven Decarboxylierung von Carbonsäuren und zur decarboxylierenden Chlorierung. Die Spaltprodukte der Oximester ähneln dabei denen der Peroxyester.

Die Fragmentierung wird durch Spaltung der N-,O-Bindung initiiert. Dabei entsteht zunächst ein Imino- und ein Acyloxy-radikal. Dieses geht unter CO_2–Abspaltung in ein Alkyl- bzw. Arylradikal über. Das entstehende Iminoradikal **125** kann im Falle eines Acetonoximesters **123** unter Bildung von Acetonitril **126** und einem Methylradikal **106** zerfallen oder unter Bildung von Azin **127** dimerisieren.



123 **124** **125** **126** **106** **127**

Die thermische Spaltung von Oximestern wurde von BRÜCK genauer untersucht.[64] Ebenso wie bei der photochemischen Spaltung ähneln die dabei erhaltenen Spaltprodukte denen der analogen Perester. So führt die thermische Spaltung von Oximester **128** zur Bildung von Propen **129**.

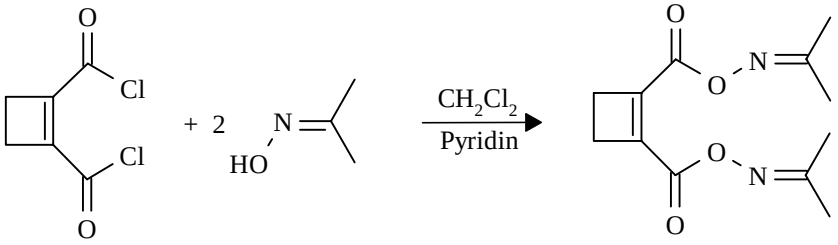


128 **129** **126** **97** **106**

2.6.2 Syntheseplanung

In Analogie zur Synthese von Perestern stehen auch bei der Darstellung der Oximester prinzipiell zwei Wege offen. Die Oximester können über eine direkte Kondensation von Säure und Oxim in Gegenwart von DCC als wasserentziehendem Reagenz dargestellt werden. Alternativ dazu lassen sich Oximester auch durch Veresterung eines Säurechlorides mit Oxim in Gegenwart von Pyridin (EINHORN-Bedingungen) durchführen.

Die Darstellung von Oximester **131** sollte unter EINHORN-Bedingungen erfolgen, da das Säurechlorid **95** präparativ gut zugänglich war.

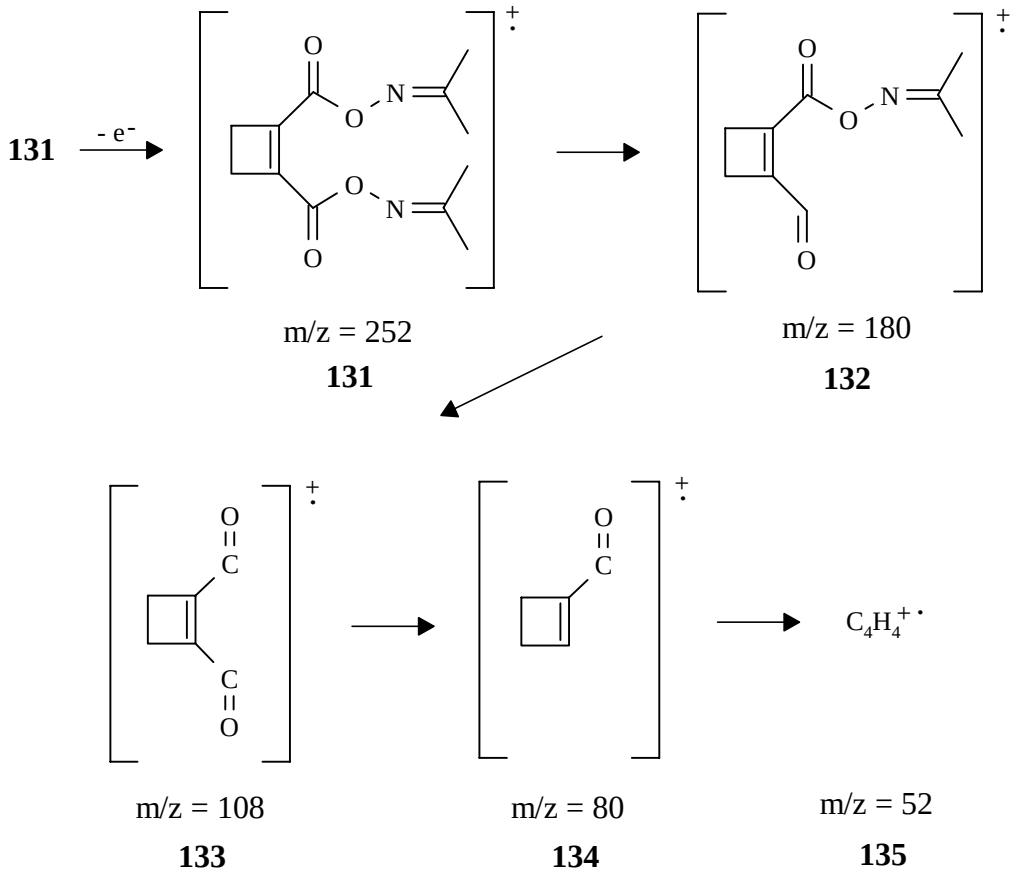


95 **130** **131**

2.6.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester 131

Das Acetonoxim **130** wurde zusammen mit einer äquimolaren Menge Pyridin in Methylenchlorid gelöst. Nach Zutropfen des ebenfalls in Methylenchlorid gelösten Säurechlorides **95** wurde mehrere Stunden gerührt. Dabei verfärbte sich die Reaktionslösung durch das entstehende Pyridiniumchlorid bräunlich. Nach wäßriger Aufarbeitung gelang es, den Ester **131** in Form hellgelber Kristalle zu isolieren. Diese konnten durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt werden.

Die Verbindung zeigte im IR-Spektrum neben einer Doppelbande bei 1734 / 1746 cm^{-1} eine weitere Doppelbande bei 1628 / 1642 cm^{-1}, die den C=O- und den C=N-Valenzschwingungen zugeordnet wurden. Im Massenspektrum zeigte sich der Molionenpeak bei m/z = 252, allerdings fand sich nicht das erwartete Zerfallsmuster. Statt an der O-N-Bindung fragmentierte das Molekül zweifach durch Bruch der C-O-Bindung unter jeweiliger Abspaltung eines Oximradikals zu **133**. Wie die Signale bei m/z = 108 und m/z = 52 zeigten, wurde allerdings auch auf diesem Weg unter zweifacher CO-Abspaltung die C_4H_4–Hyperfläche erreicht.



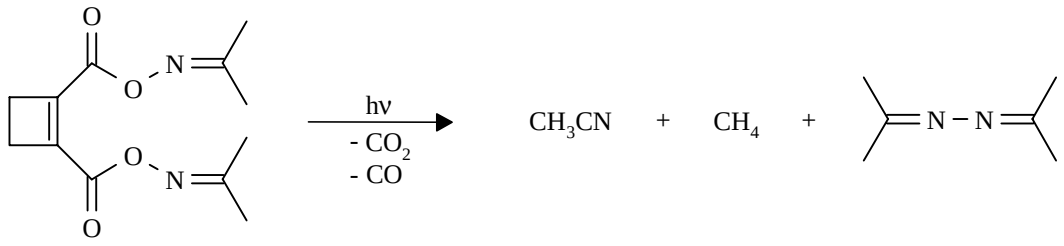
Während sich im ^{13}C-NMR-Spekrum die erwarteten Signale einschließlich der *cis*-, *trans*-Methylgruppen der Oximreste finden, zeigt sich im ^{1}H-NMR-Spekrum eine weitere Besonderheit dieser Verbindung. Die cis-, trans-ständigen Methylgruppen der Oximreste spalteten nicht auf, wie es für einen Acetonoximester zu erwarten wäre, es zeigte sich lediglich ein Singulett bei δ = 2.07. Dies deutet auf eine zufällige magnetische Äquivalenz dieser chemisch nicht äquivalenten Protonen hin.

2.6.4 Matrixversuche

a) Photolysen

Der Bisoximester **131** wurde bei 55°C zusammen mit einem Überschuß Argon auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster aufkondensiert. Eine 21-stündige Belichtung mit einer Hg-ND-Lampe (λ = 254 nm) führte zur nahezu vollständigen Umsetzung des Oximesters **131**. Ähnlich wie bei der Photolyse des Peresters **92** erschwerten auch bei dieser Photolyse die stark verbreiterten Produktbanden – infolge der zahlreichen Bruchstücke im gleichen Matrixkäfig - die Auswertung der Spektren. Dennoch ließ sich

erkennen, daß die Spaltung in der gewünschten Weise stattgefunden hatte. Neben den Banden von CO_2 traten die Absorbtionen von Acetonitril **126** und Methan **97** auf. Eine Bande bei 1662 cm^{-1} wies auf die Bildung von Azin **127** hin. Die Zuordnung konnte nicht gesichert werden, da die intensitätsstarke Absorption der C=N-Streckschwingung bei 1662 cm^{-1} zwar auf das Vorhandensein von **127** hindeutete, aber die übrigen Banden von **127** zu intensitätsschwach sind, um sie im Spektrum identifizieren zu können.



131 **126** **97** **127**

Über den Verbleib des Cyclobuten-Gerüstes konnten keine Aussagen gemacht werden. Für das Auftreten bekannter C_4H_4–Isomere fanden sich keine Hinweise. Evtl. reagieren entstandene C_4H_4-Spezies mit den im gleichen Matrixkäfig eingeschlossenen Radikalen unter Zerstörung des Cyclobuten.Systems ab.

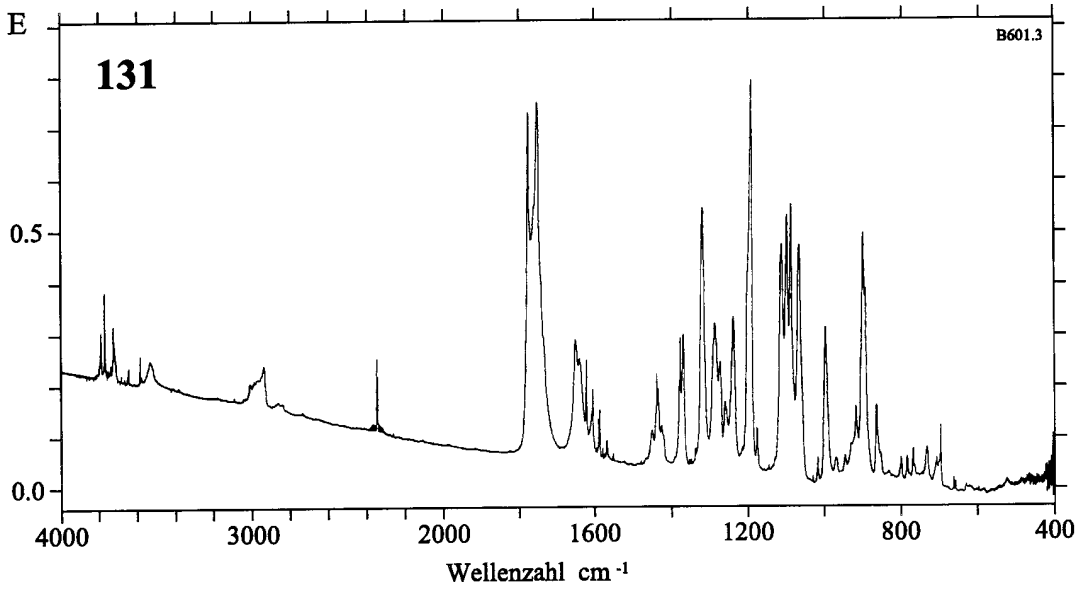


Abb. 15: Experimentelles Matrixspektrum (Ar, 10 K) von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester **131**.

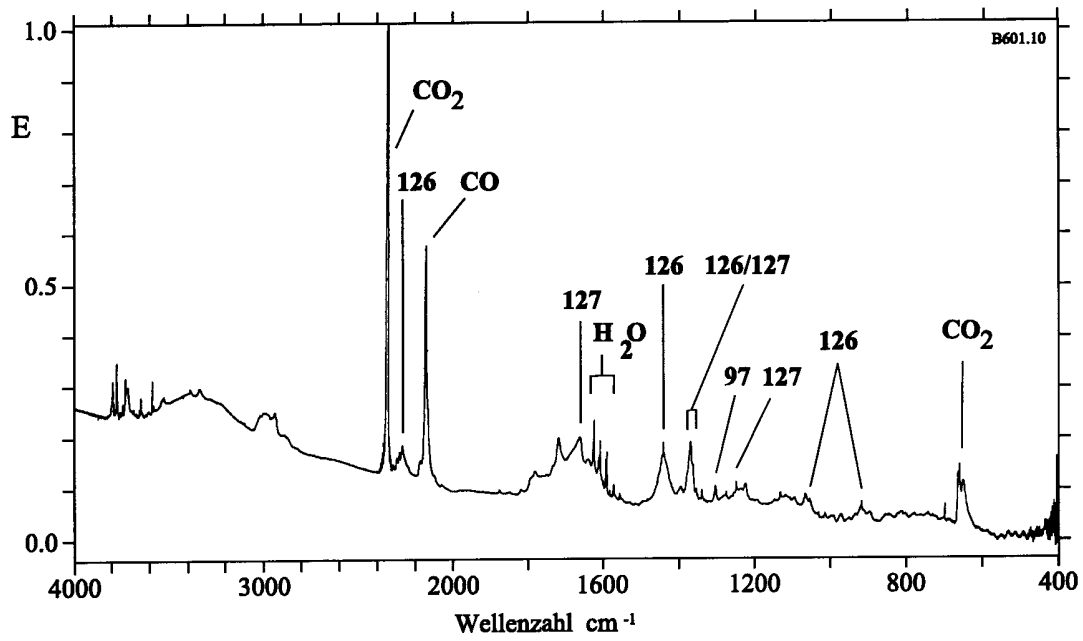
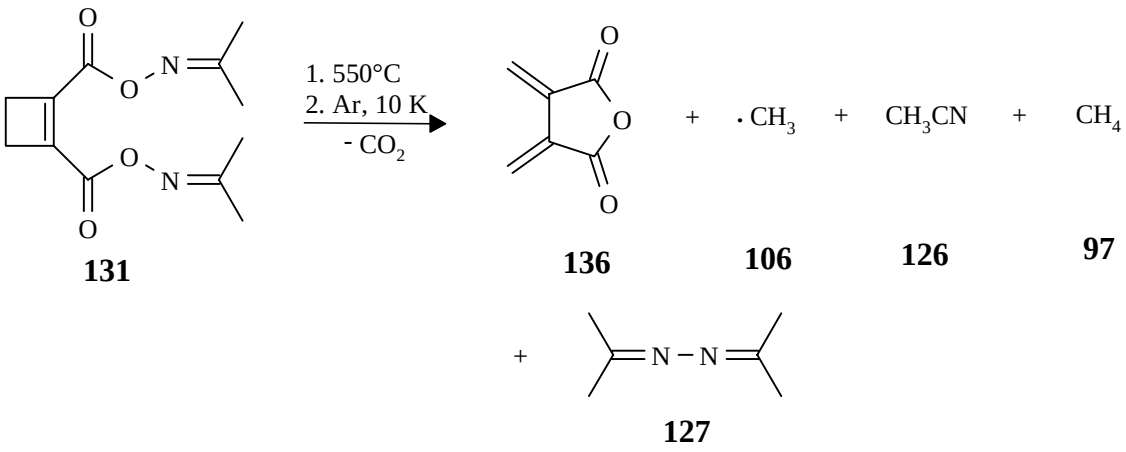


Abb. 16: Matrix-IR-Spektrum nach 21 h Belichtung von **131** mit λ = 254 nm.

b) Pyrolysen

Bisoximester **131** wurde im Hochvakuum (10^{-7} Torr) bei 55°C sublimiert und zusammen mit Argon bei 550°C einer Gasphasen-Blitzpyrolyse unterworfen. Um bei dieser, für Oximester-Pyrolysen relativ niedrigen Temperatur einen hohen Umsatz zu erreichen, wurde die Pyrolysestrecke mit Quarzwolle versehen, um die Kontaktzeit in der Pyrolysezone zu erhöhen. Die Spaltung verlief wie erwartet unter Bildung großer Mengen CO_2. Daneben bildete sich Acetonitril **126**, Methan **97** und Azin **127**. Auffällig war das Auftreten zweier IR-Banden bei 1852 und 1798 cm^{-1}. Wie sich aus einem Vergleich mit den bei der Umsetzung von Fulgensäure **171** mit dehydratisierenden Reagenzien erhaltenden Spektren ergab, handelte es sich hierbei um die Absorptionen des Fulgensäureanhydrides **136** (siehe B 2.10). Die thermische pericyclische Ringöffnung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäuresystems ist nach den WOODWARD-HOFMANN-Regeln konrotatorisch erlaubt. Sie tritt leicht ein und wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben.[81,82] Bemerkenswert ist jedoch die bisher nicht beschriebene Bildung eines Anhydrids aus der thermischen Fragmentierung eines Bisoximesters.



Bei der anschließenden Sekundärbelichtung der Pyrolyseprodukte mit λ = 254 nm wurde das Anhydrid **136** langsam umgesetzt. Neben CO fanden sich Hinweise für die Entstehung von Butatrien **2** als Produkt der photochemischen Umsetzung von **136**.

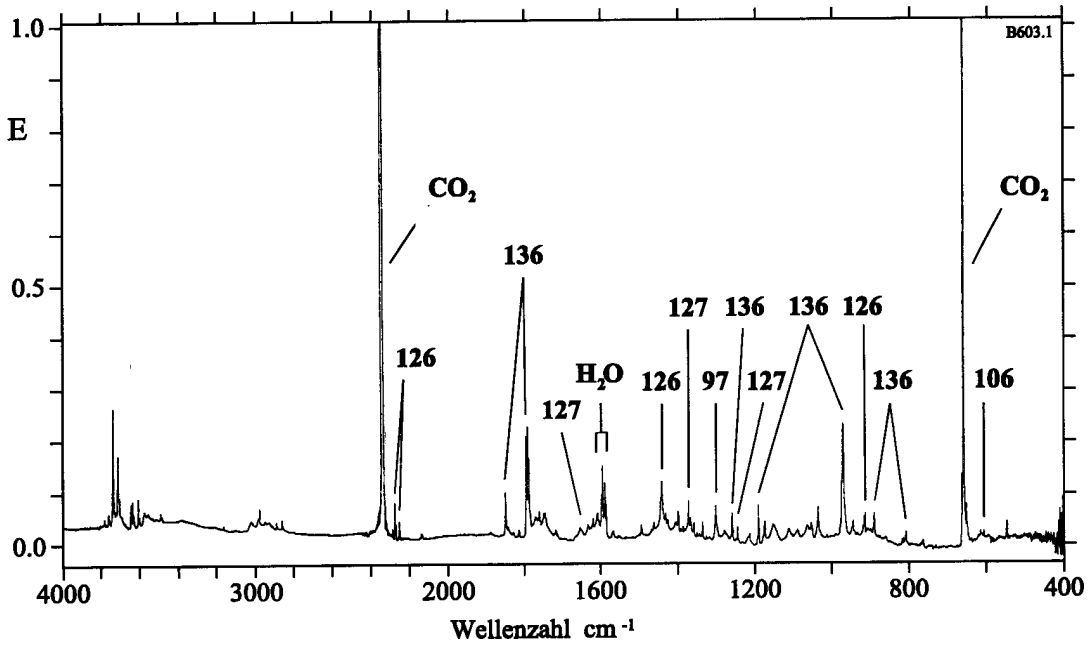


Abb. 17: Pyrolyse von **131** (1.5 h bei 550°C über Quarzwolle).

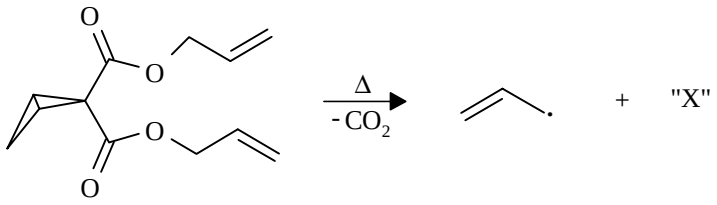
2.6.5 Resümee

Die Darstellung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)esters **131** gelang über eine Veresterung des Säurechlorids **95** mit Acetonoxim **130**. Die Matrixphotolyse verlief unter Bildung der für Oximester typischen Photolyseprodukte (Acetonitril **126**, Methan **97** und Azin **127**), wobei sich über den Verbleib des Cyclobuten-Bausteins keine Aussagen treffen ließen. Ein anderes Bild bot sich bei der Blitzpyrolyse von **131**. Neben den typischen Spaltungsprodukten des Oximsubstituenten gelang es, als Hauptprodukt Fulgensäureanhydrid **136** zu isolieren, dessen anschließende Belichtung Hinweise auf die Entstehung des C_4H_4-Isomeren Butatrien **2** lieferte.

2.7 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester 139

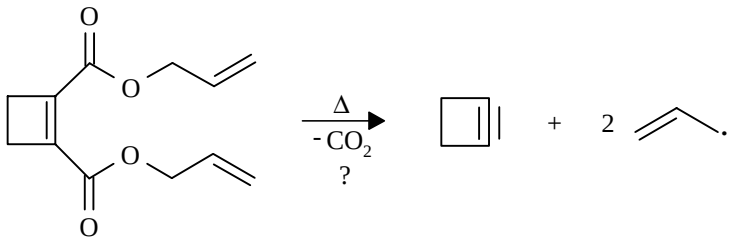
2.7.1 Vorbemerkungen

MAIER et al. konnten zeigen, daß Allylester unter Pyrolysebedingungen leicht einen homolytischen Bindungsbruch unter Bildung eines Allylradikales erleiden.[65] Neben dem Allylradikal fanden sie CO_2 als Pyrolyseprodukt. Bei der Anwendung dieser Spaltung auf den Bicyclobutandicarbonsäure-diallylester **137** fand SCHWAB als erwartete Bruchstücke das Allylradikal **138** und CO_2. Bicyclobutyliden oder ein anderes C_4H_4–Isomeres konnte er allerdings nicht identifizieren.[66] Das Auftreten von CO_2 und **138** deuteten allerdings darauf hin, daß die Spaltung von **137** in der gewünschten Weise stattgefunden hatte.



137 **138**

Es lag daher nahe zu untersuchen, ob sich bei der Verwendung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester **139** durch Abspaltung von zwei Allylradikalen **138** und doppelte CO_2–Eliminierung ein Zugang zu Cyclobutin **8**, bzw. zur C_4H_4–Hyperfläche allgemein, ergibt.



139 **8** **138**

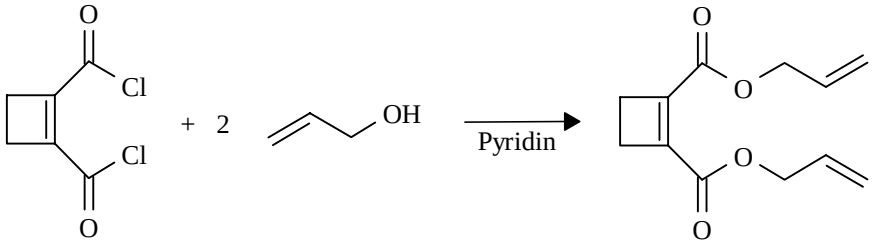
2.7.2 Syntheseplanung

Carbonsäureester lassen sich neben, den üblichen Wegen der Estersynthese (ausgehend von der Säure mit wasserentziehenden Reagenzien oder über die Säurechloride), auch über die Silber- oder Blei(II)-carboxylate durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden darstellen.[67] Dieser Weg hat sich bei der Darstellung empfindlicher Allylester bewährt.[68] Er bietet sich insbesondere an, wenn die freien Säuren bzw. Säurechloride nicht oder nicht in befriedigenden Ausbeuten darstellbar sind.

Im Falle der Dicarbonsäure **94** wurde die Darstellung des Allylesters **139** über das gut zugängliche Säurechlorid **95** bereits von BELLUS et al. beschrieben.[34]

2.7.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester 139

Das Säurechlorid **95** wurde unter Eiskühlung in DEE vorgelegt und langsam mit in DEE gelöstem Allylalkohol **140** und Pyridin versetzt. Dabei bildete sich sofort eine weiße Trübung durch entstehendes Pyridiniumhydrochlorid.



95 **140** **139**

Nach 12 h Rühren bei RT wurde die Lösung von dem enstandenen Niederschlag abgetrennt und wäßrig aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohprodukt enthielt laut Gaschromatogram zu etwa 75% den gewünschten Allylester. Der Versuch, diesen durch präparative Gaschromatographie abzutrennen, führte zur Zersetzung. Eine Reinigung gelang durch mehrfaches Umkristallisieren aus DEE / Pentan bei tiefen Temperaturen.

Die spektroskopischen Daten des so erhaltenen weißen Feststoffes stimmten mit den Literaturangaben überein.[34] Das in der Literatur bisher unbekannte ^{13}C-NMR-Spektrum stand ebenfalls im Einklang mit der für **139** angenommenen Struktur .

2.7.4 Matrixversuche

a) Photolysen

Diallylester **139** wurde auf 35°C erwärmt und mit einem Überschuß Argon auf ein gekühltes CsI-Innenfenster (10 K) aufkondensiert. Eine Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm führte zu keinem signifikanten Umsatz. **139** erwies sich unter diesen Bedingungen als weitgehend photostabil, nach 24 h Belichtung konnten nur sehr geringe Mengen CO und CO_2 als Photolyseprodukte identifizert werden.

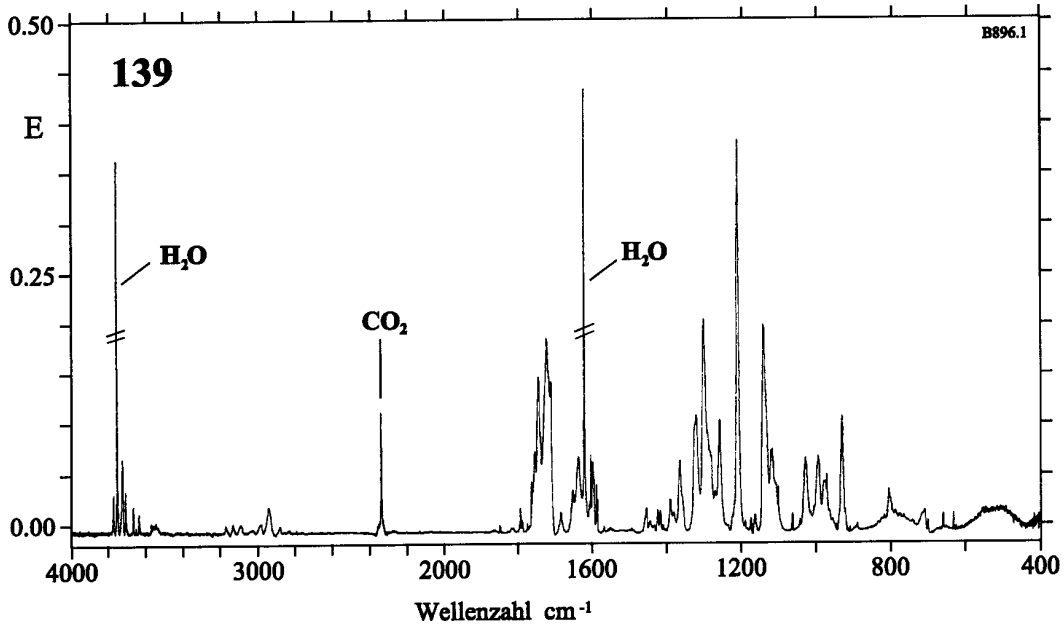


Abb. 18: Experimentelles Matrixspektrum von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester **139** (Ar, 10 K).

b) Pyrolysen

Diallylester **139** wurde bei 660°C einer Kurzzeit-Vakuumpyrolyse unterworfen. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden gemeinsam mit Argon (als Matrixmaterail) auf einem gekühlten Matrixfenster abgefangen. Neben CO_2 und CO ließen sich die wenig intensiven Banden des Allylradikals **138** beobachten.[65] Weitere auftretende Banden ließen sich keinem bekannten C_4H_4–Isomeren zuordnen. Insbesondere das Auftreten einer Bande bei 1739 cm^{-1} deutete auf eine Cabonylfunktion im Pyrolyseprodukt hin. Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur führte zu keiner signifikanten Veränderung im Verhältnis der Pyrolyseprodukte. Versuche, die Pyrolyseprodukte mit λ = 254 nm einer Photolyse zu unterwerfen, scheiterten.

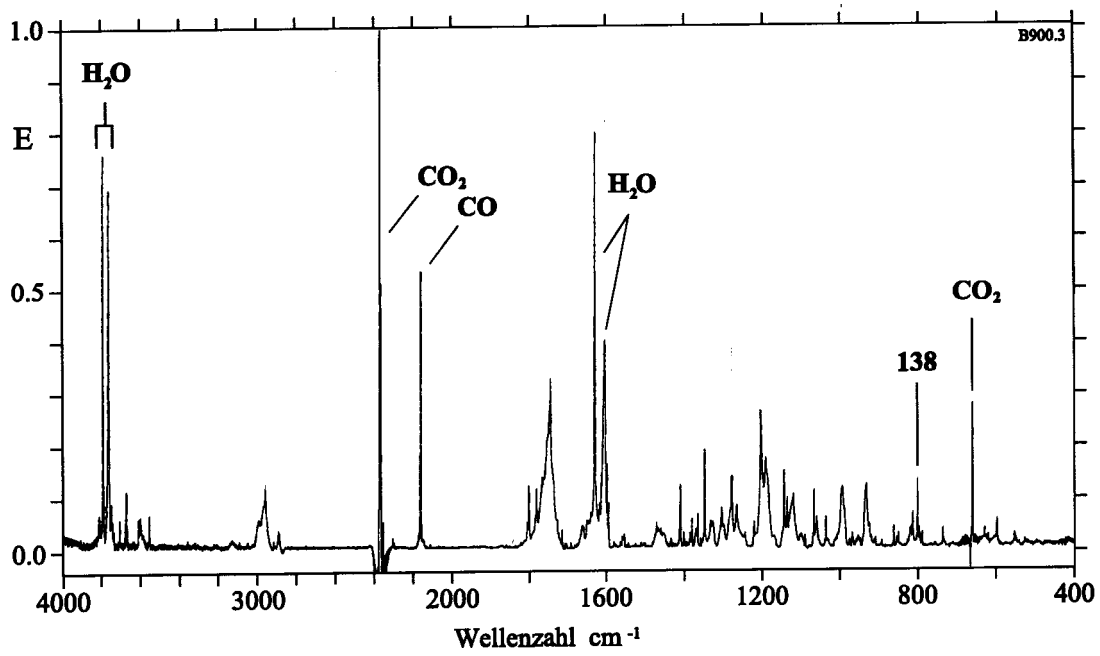


Abb. 19: Pyrolyse von **139**, 7 h bei 660°C.

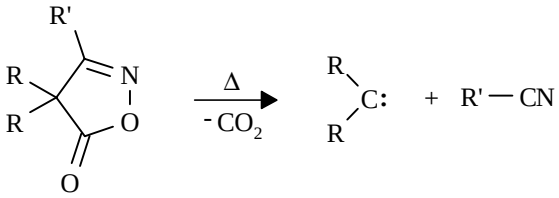
2.7.5 Resümee

Die Darstellung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureallylester **139** gelang in Anlehnung an die Vorschrift von BELLUS.[34] **139** erwies sich als photostabil gegenüber einer Belichtung mit λ = 254 nm. Bei der Blitzpyrolyse konnten lediglich geringe Mengen des Allylradikals **138** nachgewiesen werden, was auf eine nicht vollständige Abspaltung der Substituenten am Cyclobuten-Ring hinwies. C_4H_4-Isomere konnten in dem Gemisch der Pyrolyseprodukte nicht nachgewiesen werden.

2.8 Oxazin-3,6-dion-Derivat 144

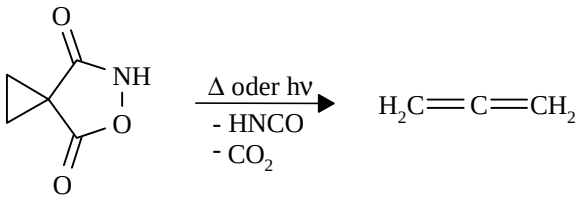
2.8.1 Vorbemerkungen

Die photochemische oder thermische Spaltung der N-O-Bindung ist mehrfach in der Literatur beschrieben. Neben der Spaltung von Oximestern (siehe auch B 2.6) eignen sich auch Isoxazolinone als Vorstufen zur Erzeugung von Radikalen und Carbenen. WENTRUP gelang es durch Pyrolyse verschieden alkylierter Isoxazolinone **141** Carbene vom Typ **47** zu erzeugen.[69]



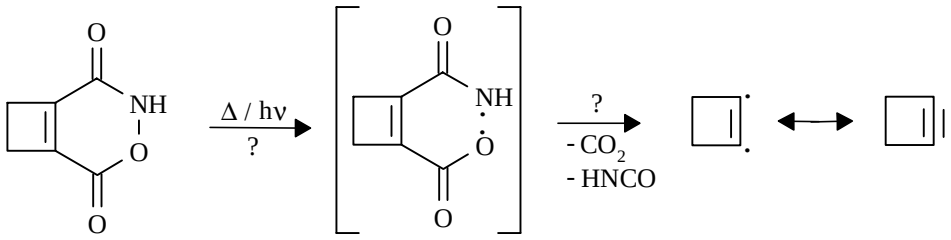
141 **47** **142**

Die photochemische und thermische Spaltung des Oxazolidindions **143** wurde von HEIDER untersucht.[70] Wie erwartet fand er die Spaltung der N-O-Bindung unter Bildung von HNCO und CO_2. Dabei konnte er Allen **102** als Folgeprodukt eines intermediär auftretenden Cyclopropanylidens nachweisen.



143 **102**

In Anlehnung an diese Ergebnisse sollte Oxazindion **144** (4-Aza-1,6-dehydro-3-oxa-bicyclo[4.2.0]octan-2,5-dion) auf seine Eignung als Vorläufer für die Darstellung von Cyclobutin **8** untersucht werden.

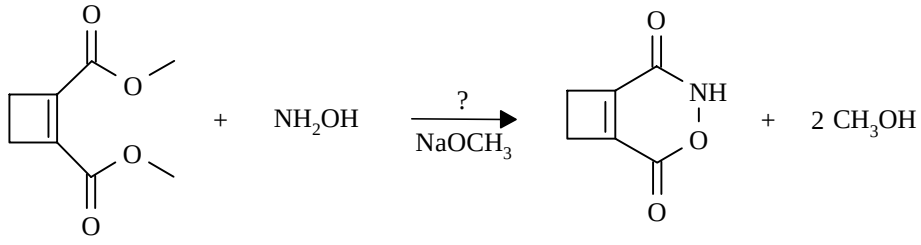


144 **145** **8**

2.8.2 Synthesekonzept

Ein Vorteil bei der Darstellung der Oxazolidindione ist deren direkte Zugänglichkeit aus den Estern der entsprechenden Dicarbonsäuren. [70, 71] Dies erschien besonders günstig, da der Cyclobutendicarbonsäureester **86** gut zugänglich ist.

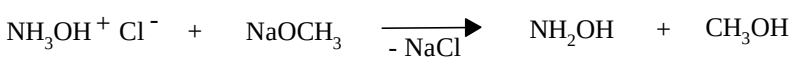
Die Synthese von **144** sollte analog der Darstellung des Isoxazolidindions **143** von HEIDER in Gegenwart eines Überschußes Hydroxylamin **147** und zwei Äquivalenten Natriummethanolat bei Raumtemperatur erfolgen.[70]



86 **147** **144** **148**

2.8.3 Versuche zur Darstellung von Oxazindion-Derivat 144

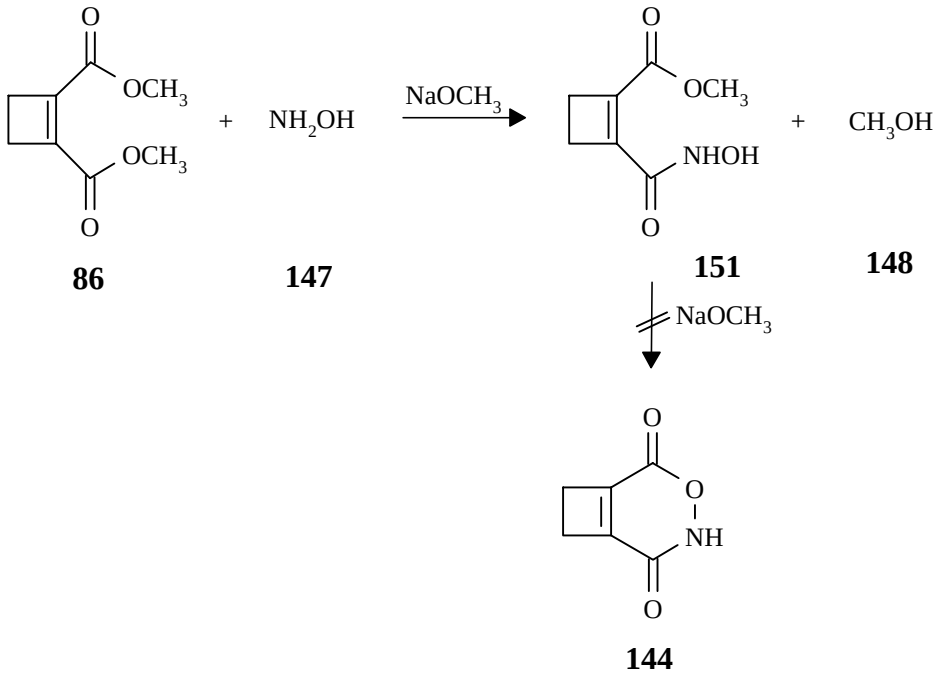
Aufgrund seiner geringen Stabilität und der Neigung zu explosiver Zersetzung wurde Hydroxylamin **147** nach einer Vorschrift von LOBRY DE BRYEN in situ durch Umsetzung von Hydroxylaminhydrochlorid **149** mit Natriummethanolat erzeugt.[72]



149 **150** **147** **148**

Dazu wurde **86** mit zwei Äquivalenten **149** in Methanol vorgelegt. Nach der Zugabe von drei Äquivalenten Natriummethanolat **150** trat eine Gelbfärbung der Lösung ein. Nach einer Reaktionzeit von 2 d wurde von dem enstandenen Natriumchlorid abgetrennt und wäßrig aufgearbeitet. Nach der Aufarbeitung gelang es lediglich, das Monoamid **151**, eine Zwischenstufe auf dem Weg zu **144**, als Reaktionsprodukt zu isolieren.

Versuche, durch Verlängerung der Reaktionzeit oder Erhöhung der Methanolatmenge dennoch **144** darzustellen, scheiterten.



86 **147** **151** **148** **144**

2.8.4 Resümee

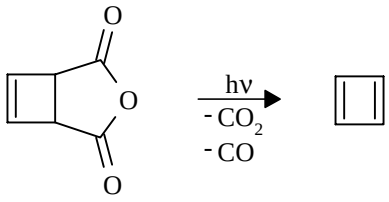
Wie die Bildung von **151** zeigt, gelang es, die gewünschte Reaktion von Hydroxylamin **147** mit Ester **86** zu initiieren. Diese blieb allerdings auf der Stufe der Hydroxamsäure **151** stehen. Für einen Ringschluß unter Bildung des Oxazindions **144** konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden.

2.9 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid 154

2.9.1 Vorbemerkungen

Die photochemische Spaltung von Carbonsäureanhydriden stellt für die Matrixisolation eine sehr interessante Option dar. Als Bruchstücke werden nur CO_2 und CO abgespalten, welche die infrarotspektroskopische Identifizierung hochreaktiver, matrixisolierter Moleküle nur durch wenige Banden beeinträchtigen. Ein Hindernis ist aber, daß gängige Anhydride im UV-Gebiet transparent sind

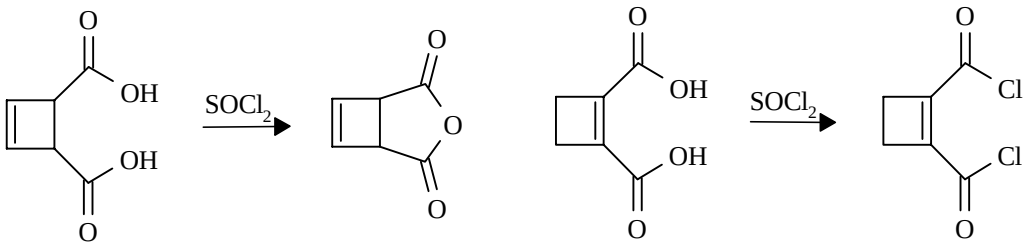
Bei der Verwendung von cyclischen 1,2-Dicarbonsäureanhydriden eignet sich diese Methode auch zur Darstellung hochreaktiver Olefine. So führt der einfachste Weg der Darstellung von Cyclobutadien **5** über eine Matrixphotolyse von Cyclobuten-3,4-dicarbonsäureanhydrid **152**.[1c, 73]



152 **5**

2.9.2 Synthesekonzept

Während sich bei der Umsetzung von Cyclobuten-3,4-dicarbonsäure **153** mit Thionylchlorid direkt das Anhydrid **152** bildet, führt die Umsetzung der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **94** oder auch des Lithiumsalzes **96** mit Thionylchlorid glatt zum Säurechlorid **95** (siehe auch B 2.2.3).[74,34]



153 **152** **94** **95**

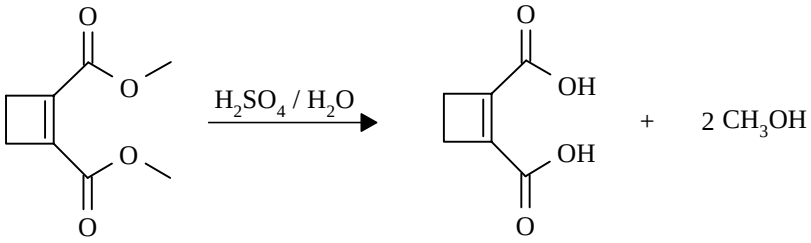
Diese Unterschiede in der Reaktivität dürften auf die erhöhte Ringspannung des Anhydrides **154** zurückzuführen sein.

Da die Darstellung von Anhydrid **154** auf diesem Wege nicht möglich war, sollten verschiedene Anhydridisierungs-Reagenzien auf ihre Eignung zur Bildung von **154** hin untersucht werden.

2.9.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure 94

Zunächst wurde zur Darstellung der Cyclobuten-1,2-dicabonsäure **94** versucht den Dimethylester **86** mit Natriumhydroxid alkalisch zu verseifen. Das auf diese Weise gewonnene Na-Salz wurde in wäßriger Lösung durch Ansäuern mit H_2SO_4 protoniert. Durch Ausschütteln mit Diethylether konnte jedoch nur eine braune, halbkristalline Masse, die nur wenig **94** enthielt, erhalten werden.

WEISS gelang 1973 die saure Hydrolyse von 1,2-Dicyanocyclobuten zur Cyclobutendicarbonsäure **94**.[34] Analog dazu sollte die saure Hydrolyse des Diesters **86** angewandt werden.



86 **94** **148**

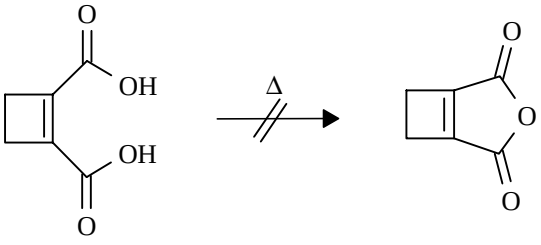
Der in Wasser wenig lösliche Diester **86** löste sich nach Zugabe der H_2SO_4 innerhalb etwa 30 min bei Raumtemperatur vollständig auf. Nach 14stündigem Rühren bei dieser Temperatur wurde die wäßrige Phase wiederholt ausgeethert. Nach Entfernen des Diethylethers blieb ein graubrauner kristalliner Rückstand, der sich beim Erwärmen aufgrund noch vorhandener Schwefelsäure unter Schwarzfärbung leicht zersetzte. Dieser wurde in wenig heißem Wasser aufgenommen, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Nach Abkühlen und Einengen der Lösung konnte die Säure **94** in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Die spektoskopischen Daten bestätigten die Struktur von **94**.

In den Kristallverband eingelagertes Wasser konnte im Vakuum über P_4O_{10}, selbst bei 100°C nicht vollständig entfernt werden. Eine weitere Temperaturerhöhung führte zur partiellen Zersetzung von **94**.

2.9.4 Versuch zur Anhydridisierung von 94 durch Erhitzen

Durch Erhitzen von Cyclobutendicarbonsäure **94** auf 190 - 200°C gelang es PERKIN, ein öliges Produkt zu erhalten, das mit Wasser zu einer neuen, unbekannten Säure hydrolisierte. [75] Wahrscheinlich handelte es sich dabei um ein polymeres Anhydrid, das sich hauptsächlich aus Fulgensäure **171** (siehe Kap. 2.11) gebildet hatte.[76]

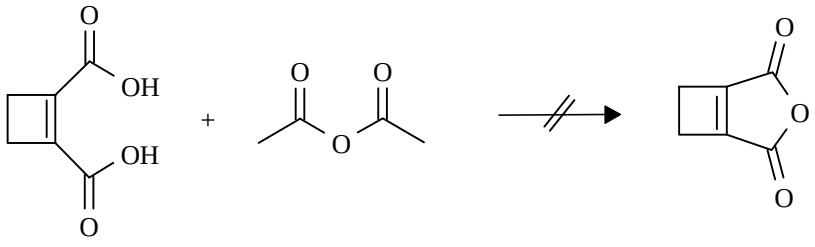
Versuche, die Anhydridisierung im Hochvakuum über Phosphorpentoxid durchzuführen, führten schon bei einer Temperatur wenig über 100°C zu einer Zersetzung der Säure **94**. Ein Anhydrid, dem sich die Stuktur von **154** zuordnen ließ, konnte nicht isoliert werden.



94 **154**

2.9.5 Versuch zur Anhydridisierung von 94 mit Acetanhydrid 122

Auch Versuche zur Anhydridisierung von **94** mit Acetanhydrid wurden bereits in der Literatur beschrieben. KIPPING fand nach Reaktion in siedendem Acetanhydrid lediglich ein weitgehend unlösliches Öl als Produkt. [76]



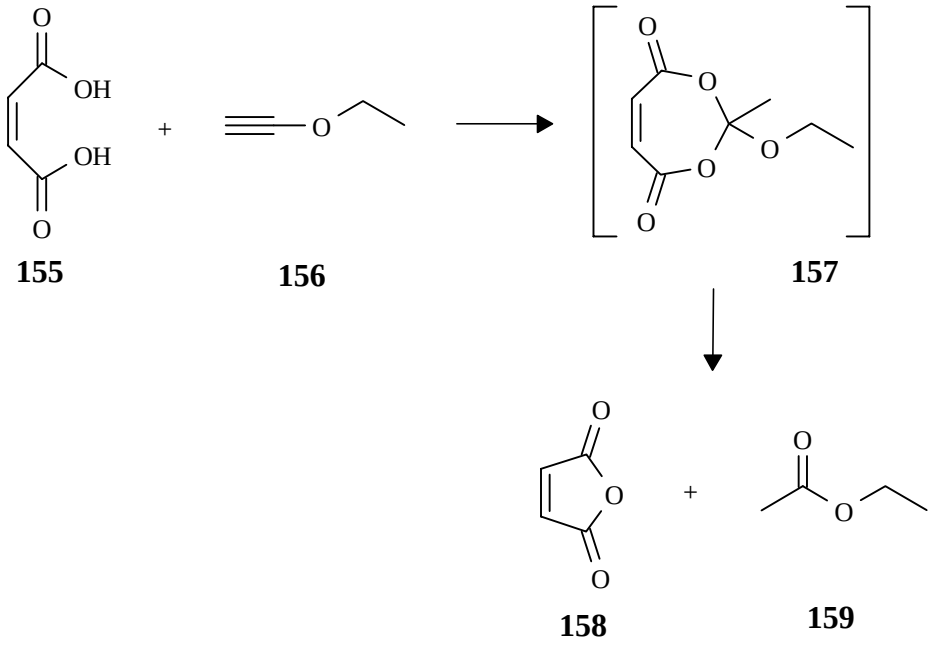
94 **122** **154**

Der Versuch, diese Reaktion nachzuvollziehen, führte neben einer sehr geringen Menge eines unlöslichen Öls nur zu größeren Mengen eines schwarzen, unlöslichen Zersetzungsproduktes.

2.9.6 Versuche zur Anhydridisierung von 94 mit Ethoxyacetylen 156

Die Verwendung von Alkoxyacetylenen als Anhydridisierungs-Reagenzien wurde erstmals 1950 von ARENS und MODERMANN beschrieben.[77]

WHITING gelang es, Maleinsäureanhydrid **158** mit Hilfe von Ethoxyacetylen **156** unter sehr milden Bedingungen aus Maleinsäure **155** darzustellen.[78] Dabei bildete sich zunächst der cyclische Ester **157**, der dann unter Bildung von Maleinsäureanhydrid **158** und Essigsäureethylester **159** zerfiel. Diese Reaktion lief bereits bei 0°C mit ausreichender Geschwindigkeit ab.



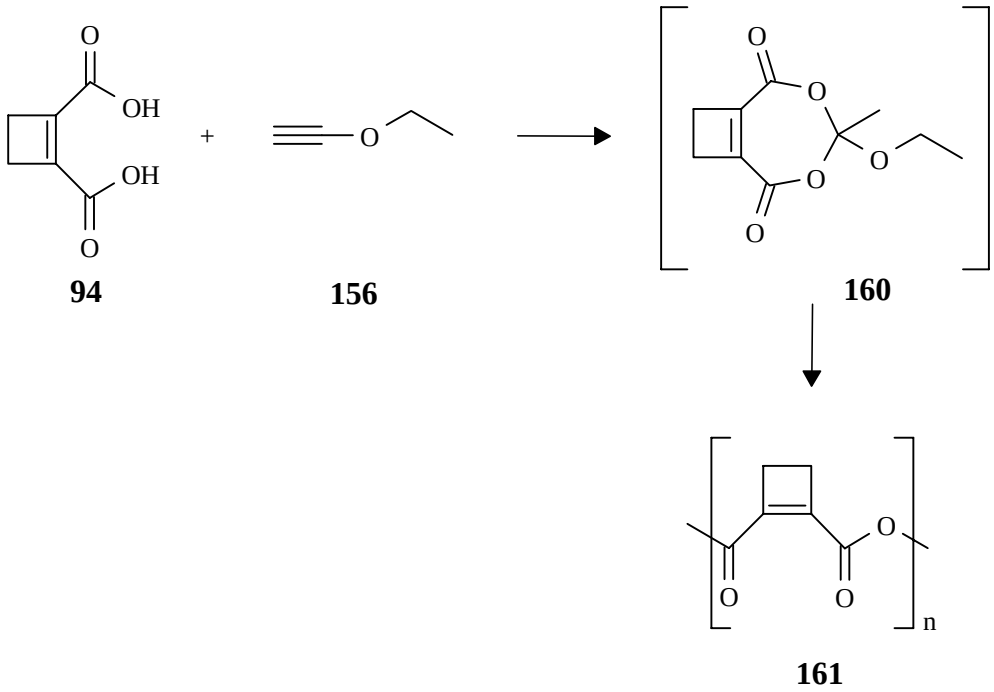
Aufgrund der sehr schonenden Reaktionsbedingungen boten sich Alkoxyacetylene auch zur Anhydridisierung von **94** an. Dazu wurde die soweit wie möglich getrocknete Säure **94** in getrocknetem Methylenchlorid suspendiert. Diese Suspension wurde bei 0°C mit einem Überschuß Ethoxyacetylen in n-Hexan versetzt. Innerhalb weniger Minuten ging die Säure **94** dabei vollständig in Lösung. Dies deutete auf eine Bildung des cyclischen Esters **160** hin. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur oder 14 h bei 0°C bildete sich ein farbloser, schwerlöslicher Niederschlag, der abgetrennt wurde.

Das Infrarotspektrum zeigte eine für Anhydride typische Doppelbande bei 1803 und 1735 cm^{-1}. Bei cyclischen Anhydriden weist die Bande tieferer Wellenzahl in der Regel die größere Intensität auf. Das isolierte Anhydrid wies jedoch ein für offenkettige Anhydride typisches Intensitätsverhältnis auf.

Der schwerlösliche Feststoff löste sich erst nach etwa zwölfstündigem Rühren in Dimethylformamid zum Teil auf. Bei einem Vergleich der angefertigten NMR-Spektren zeigte sich, daß es sich bei der in Lösung gegangenen Substanz um die Disäure **94** handelte, die aus dem isolierten Anhydrid zurückgebildet worden war.

Im Massenspektrum des festen Produkts wurden neben dem Molionenpeak eines monomeren Anhydrides bei m/z = 124 auch die Signale des dimeren, trimeren und sogar des tetrameren Anhydrides gefunden.

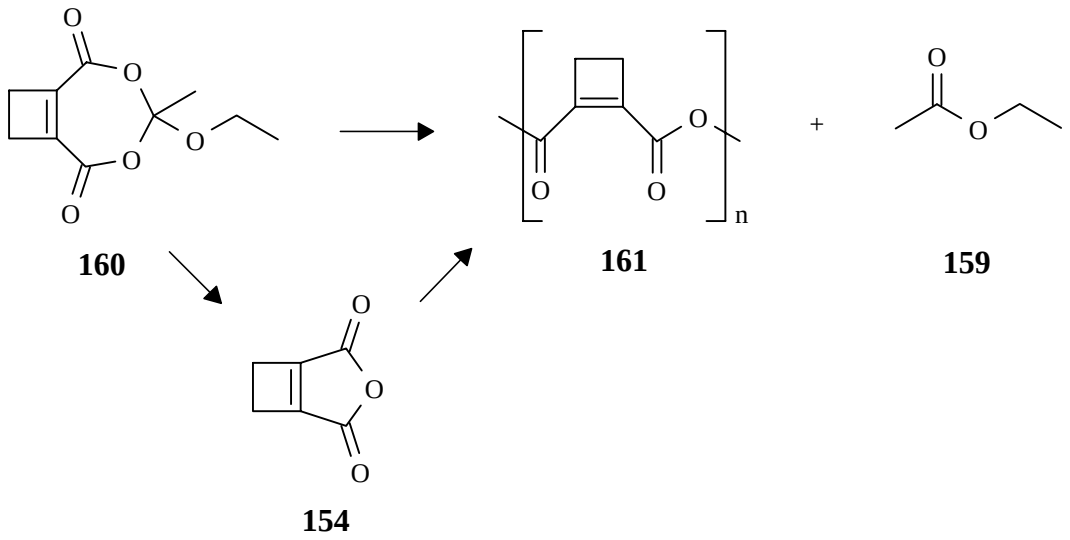
Die spektroskopischen Daten und die Löslichkeitseigenschaften des isolierten Feststoffes ließen darauf schließen, daß es sich bei diesem um ein polymeres Anhydrid **161** der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **94** handeln mußte.



94 **156** **160**

161

Für die Bildung des Polymeren bieten sich zwei mögliche Reaktionswege an: Zum einem kann das Anhydrid **154** zunächst intermediär gebildet worden sein, das dann unter den Reaktionsbedingungen mit weiterem **154** zum Polymeren **161** weiterreagiert. Alternativ ist auch die Bildung des polymeren Anhydrides **161** direkt aus dem cyclischen Ester **160** möglich, indem dieser mit weiterem Ester **160** unter Freisetzung von Essigsäureethylester **159** zu **161** abreagiert.



160 **161** **159**

154

Um diese Polymerbildung zu vermeiden, wurde die Reaktion unter großer Verdünnung bei –20°C bzw. bei –78°C durchgeführt. Dabei konnten jedoch, ebenso wie bei der Umsetzung von **94** mit **156** bei –10°C unter Einwirkung von Ultraschall, nur geringe Mengen polymeres Anhydrid isoliert werden. Für ein Auftreten von **154** fanden sich keine aber Hinweise.

Eine Umsetzung in siedendem THF unter hoher Verdünnung führte zu einer orangen Lösung, aus der kein Feststoff ausfiel. Nach Einrotieren der Lösung konnte ein beigefarbener Feststoff gewonnen werden, der in $CHCl_3$ leicht löslich war. Aus dieser Lösung fiel nach wenigen Stunden ein polymeres Anhydrid aus, daß ähnliche Eigenschaften wie **161** aufwies. Die Polymerisation wurde offensichtlich durch HCl-Spuren im Chloroform initiiert. Nach Filtration des Lösungsmittels über basischem Aluminiumoxid unterblieb diese Polymerisation.

Im NMR-Spektrum des beigefarbenen Feststoffs zeigten sich Banden zweier Produkte **A** und **B** in je nach Reaktion variierendem Intensitätsverhältnis. Versuche zur chromatographischen Trennung von **A** und **B** scheiterten. Der Versuch, eines der Produkte durch Sublimation abzutrennen, führte zur Zersetzung.

Im ^{1}H-NMR manifestierten sich **A** und **B** in zwei Singuletts, die ein Intensitätsverhältnis von etwa 3 : 1 bis 5 : 1 aufwiesen. Im ^{13}C-NMR-Spektrum fanden sich sechs Signale, von denen sich aufgrund der variierenden Intensitätsverhältnisse ebenfalls je drei **A** und **B** zuordnen ließen.

	A / δ	**B** / δ	**94** / δ
^{1}H-NMR	2.75 (s)	2.73 (s)	2.63 (s)
^{13}C-NMR	27.8	27.6	27.3
	143.9	145.2	146.9
	155.6	153.3	163.6

Tab. 4: Vergleich der NMR-Daten von **A** und **B** mit Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **94** (Lösungsmittel THF-d_8).

Im Massenspektrum des Gemisches von **A** und **B** im Verhältnis 5:1 fand sich der Molionenpeak des dimeren Anhydrides **162** bei m/z = 248, ebenso wie von dessen Spaltungsprodukten.

Das Lösungs-IR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigte eine typische Anhydrid-Doppelbande bei 1739 und 1780 cm^{-1}. Das Intensitätsverhältnis wies wiederum auf das Vorliegen eines offenkettigen Anhydrides hin. Vergleichende ab-initio-Rechnungen auf BLYP/6-31G*-Niveau belegen allerdings, daß für **162** ebenfalls dieses Intensitätsverhältnis zu erwarten ist. Vermutlich ist hierfür die fast spannungsfreie Anordnung der Anhydridgruppen in dem 10-Ring verantwortlich.

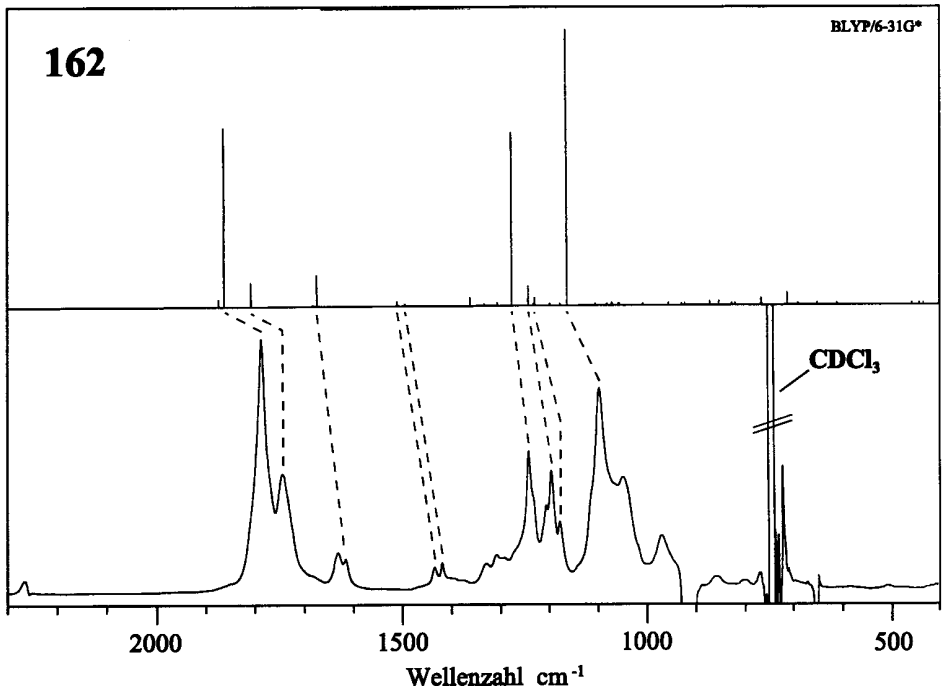
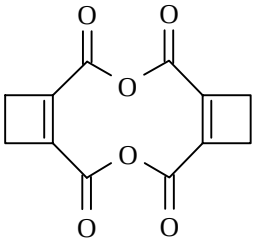


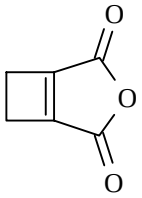
Abb. 20: Oben: Berechnetes Spektrum für **162** (BLYP/6-31G*).
Unten: Differenzspektrum von **A** in $CDCl_3$.

Alle vorliegenden spektroskopischen Daten sprachen dafür, daß es sich bei der in großem Überschuß vorliegenden Verbindung **A** um das dimere Anhydrid **162** handelte.

Ob der Verbindung **B** die Struktur des monomeren Anhydrides **154** zuzuordnen war, konnte aufgrund der geringen Substanzmenge und der Zersetzung bei dem Versuch der Isolierung nicht sicher nachgewiesen werden. Allerdings sprachen die NMR-spektroskopischen Daten für das Vorliegen von **154**.

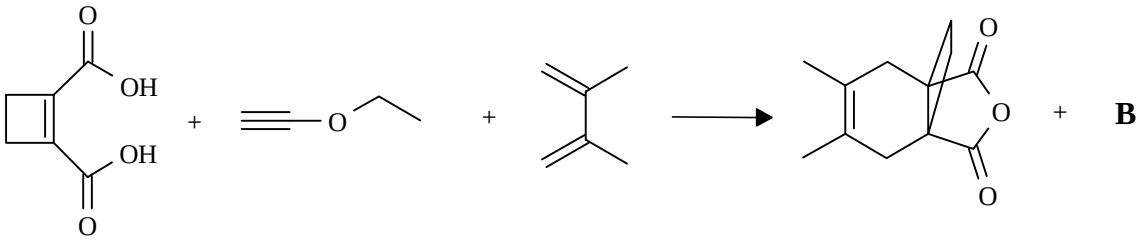


A
162

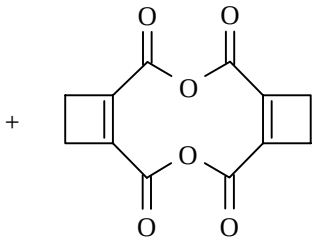


B
154 ?

Der Versuch, **154** mit Hilfe einer Diels-Alder-Reaktion abzufangen, führte zur Bildung von **164**. Dazu wurde **94** in siedendem THF mit **156** umgesetzt und die Reaktionslösung nach 30 Minuten mit einem großen Überschuß 2,3-Dimethylbutadien **163** versetzt.

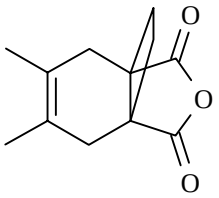


94 **156** **163** **164**



162

Nach der Entfernung von überschüßigem **163** und Lösungsmittelresten wurde der zurückbleibende Feststoff mit $CDCl_3$ extrahiert. In den NMR-Spektren fanden sich neben intensitätsschwachen Signalen des dimeren Anhydrides **162** und der Verbindung **B** auch die erwarteten Signale des DIELS-ALDER-Abfangproduktes **164**. Im IR-Spektrum zeigte sich die typische Doppelbande cyclischer Anhydride bei 1790 bzw. 1843 cm^{-1}.



164

Nr.	δ_H	**J** / Hz	δ_C	Struktur
1	1.77 (s)		27.0	$-CH_3$
2			125.7	-C=
3	2.24 (d) 2.42 (d)	15 15	34.7	$-CH_2-$ 6-Ring
4			46.3	-C-
5			175.9	C=O
6	2.15 (dd) 2.45 (dd)	14; 6	20.0	$-CH_2-$ 4-Ring

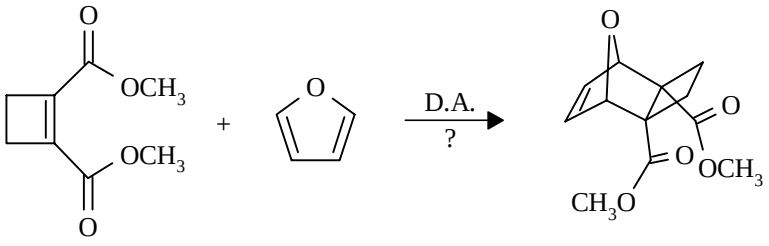
Tab. 5: Chemische Verschiebungen von **164** (Lösungsmittel $CDCl_3$).

Daß trotz eines Überschusses an Butadien **163** neben **164** auch **B** nachgewiesen werden konnte, sprach dagegen, daß **B** die Struktur des monomeren Anhydrids **154** besaß. Eine Bildung von **164** ist kein Beweis für das zwischenzeitliche Auftreten von **154**. Wahrscheinlicher erscheint die Bildung von **164** aus dem intermediär gebildeten cyclischen ortho-Ester **160**, wobei **160** zunächst **163** addiert. Anschließend führt die Abspaltung von Essigsäureester **159** zu dem wenig gespannten fünfgliedrigen, cyclischen Anhydrid **164**.

2.9.7 Versuch der Anhydridisierung von 94 über eine RETRO-DIELS-ALDER-Spaltung

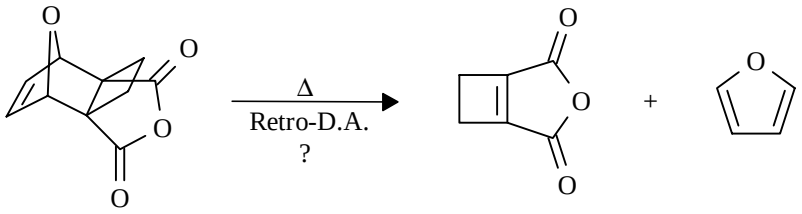
Da sich das DIELS-ALDER-Addukt **164** nicht für eine RETRO-DIELS-ALDER-Spaltung eignet, sollte versucht werden, das tricyclische Anhydrid **167** zu synthetisieren.

Dazu sollte zunächst der Ester **86** in einer DIELS-ALDER-Reaktion mit Furan **165** umgesetzt werden. Aufgrund der Sekundärorbitalwechselwirkungen sollte das hier abgebildete *endo*-Addukt **166** in großem Überschuß entstehen. Anschließend sollte eine Hydrolyse des Adduktes **166** zur Säure erfolgen, die aufgrund der nunmehr stark verringerten Ringspannung eine Anhydridisierung zu **167** erlauben sollte.



86 **165** **166**

Eine thermisch initiierte RETRO-DIELS-ALDER-Spaltung von **167** würde eine neue Möglichkeit zur Darstellung von **154** eröffnen.



167 **154** **165**

Zur Bildung des Adduktes **166** wurde **86** in Furan **165** gelöst und die Reaktionsmischung 2 Wochen bei RT gerührt. Dabei konnte keine Bildung eines DIELS-ALDER-Adduktes beobachtet werden. Auch die Umsetzung von **86** in siedendem Furan **165** oder mit einem Überschuß **165** in siedendem THF führte zu keiner Adduktbildung. Dies dürfte auf das durch seine Aromatizität im Vergleich zu 2,3-Dimethylbutadien **163** weniger reaktive Furan **165** zurückzuführen sein.

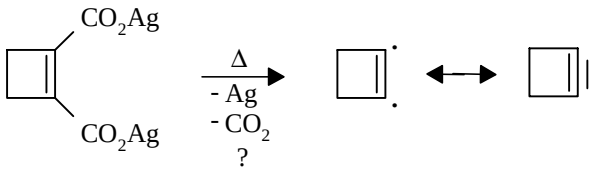
2.9.8 Resümee

Es ist nicht gelungen, das monomere Anhydrid **154** der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure zu isolieren. Mit Hilfe von Ethoxyacetylen **156** als Anhydridisierungsreagenz gelang lediglich die Darstellung des Dimeren **162**.

2.10 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz 170

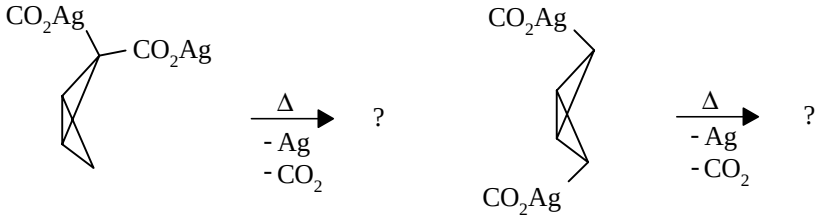
2.10.1 Vorbemerkungen

Silbercarboxylate können in einer HUNSDIECKER-Reaktion radikalisch zerfallen.[79] Unter Abspaltung von Silber und CO_2 entsteht dabei ein Alkylradikal. Daher stellt das 1,2-substituierte Disilbersalz **170** einen interessanten Vorläufer für **8** bzw. dessen Folgeprodukte dar.



170 **8**

Ein großer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß bei der Feststoff-Pyrolyse neben CO_2 keine weiteren flüchtigen Spaltprodukte zu erwarten sind, so daß die IR-spektroskopische Charakterisierung von Pyrolyseprodukten erleichtert wird. Problematisch ist bei dieser Reaktion allerdings das bei einer Feststoffpyrolyse notwendige Herausdiffundieren der hochreaktiven Spaltprodukte aus der heißen Feststoffmatrix. So konnten SCHWAB und RUBO bei der Pyrolyse der Bicyclobutandicarbonsäurederivate **168** und **169** kein C_4H_4-Isomeres isolieren.[66, 68]

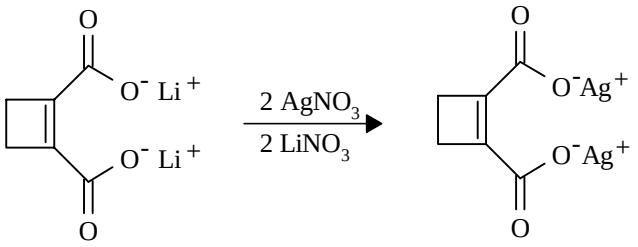


168 **169**

2.10.2 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz 170

Ausgehend von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diethylester **86** läßt sich das Lithiumsalz **96** durch Verseifung mit LiOH darstellen. Nach Auflösen von **96** in H_2O und Neutralisation mit HNO_3, wurde die Lösung bei 0°C langsam mit einer wäßrigen $AgNO_3$-Lösung versetzt. Dabei entstand **170** in Form eines leicht gelblichen, schwerlöslichen Niederschlages. Nach Waschen mit DEE und Trocknen wurde **170** in

Form eines beigen Feststoffes isoliert, der sich unter dem Einfluß von Tageslicht schnell grau verfärbte. **170** wies im IR-Spektrum typische Carboxylatbanden auf: Die symmetrische Valenzschwingung lag bei 1390 cm^{-1}, die asymmetrischen Valenzschwingungen lagen bei 1570 bzw. 1598 cm^{-1}.

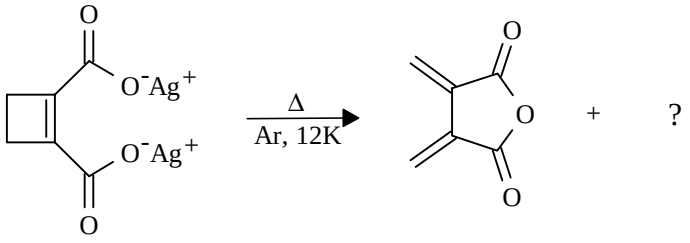


96 **170**

2.10.3 Matrixversuche

Das Disilbersalz **170** wurde in einem Vorratskolben erhitzt und die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden zusammen mit einem Überschuß Argon auf ein 12 K kaltes CsI-Fenster aufgedampft. Bis zu einer Temperatur von 140°C entstanden nur wenige nachweisbare Produktbanden. Bei etwa 160°C begann die trockene Pyrolyse. Überraschenderweise zeigte das IR-Spektrum neben den intensiven CO_2–Banden die typischen Banden eines cyclischen Anhydrides bei 1798 und 1853 cm^{-1}.

Wie sich aus Pyrolyseversuchen mit dem Fulgensäure-Disilbersalz **174** (siehe Kap. B 2.10) und aus dem Vergleich mit ab-initio-Rechnungen ergab, entstand als Hauptprodukt das bisher in der Literatur nicht beschriebene Fulgensäureanhydrid **136**. Die thermische Ringöffnung der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure wurde bereits von KIPPING und WREN beschrieben.[76]



170 **136**

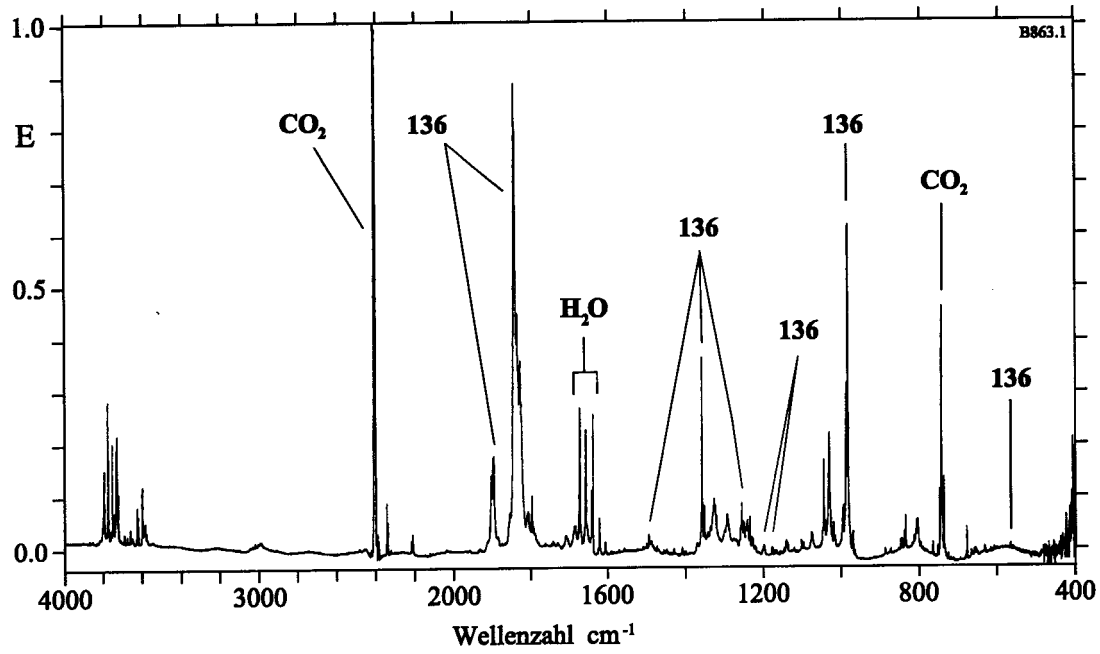


Abb. 21: Feststoffpyrolyse von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz **170** (2 h bei 160°C).

2.10.4 Präparative Pyrolysen

Zur weiteren Aufklärung der Pyrolyseprodukte wurde **170** in präparativem Maßstab pyrolisiert. Dazu wurde **170** in einem Kolben vorgelegt und langsam auf 160-170°C erhitzt. Dabei erwies sich eine genaue Temperaturführung als wichtig, da bis etwa 150°C keinerlei Reaktion eintrat, es über 180°C jedoch zu einer explosionsartigen Zersetzung des Silbersalzes kam.

Die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger kondensiert. Auf diese Weise konnten wenige Milligramm eines in Chloroform schwer, aber in Aceton-d_6 leicht löslichen farblosen Feststoffes gewonnen werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum konnte nur Fulgensäure **171** identifiziert werden. Das AB-System der Methylengruppen bei δ = 5.83 und 6.17 stimmte mit dem in der Literatur beschriebenen überein.[80]

Da die Gefahr bestand, daß evtl auftretendes Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-anhydrid **154** mit Fulgensäureanhydrid **136** in einer Diels-Alder-Reaktion weiterreagiert, wurde versucht, zur Veresterung von evtl. entstandenem **154** und **136** Methanol und Diazomethan zugegeben. Dies führte zur Bildung eines schwerlöslichen Produktes. Cyclobuten-1,2-dicarbonsäuredimethylester **86** konnte nicht nachgewiesen werden. Zu beachten ist allerdings die hohe Reaktivität der Cyclobuten-Doppelbindung gegenüber einer 1,3-dipolaren-Cycloaddition mit Diazomethan, die die Isolierung von **86** auf diesem Wege fraglich erscheinen läßt.[76]

2.10.5 Resümee

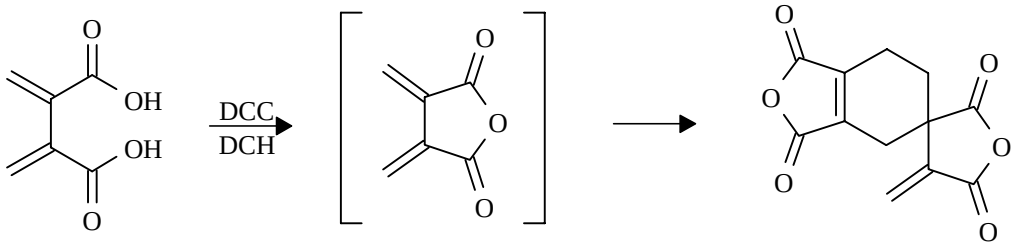
Überraschenderweise entstand als Hauptprodukt der Pyrolyse von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz **170** Fulgensäureanhydrid **136**. **136** konnte sowohl anhand von vergleichenden ab-initio-Rechnungen, als auch durch Vergleich mit der alternativ durchgeführten Synthese aus **174** und **171** eindeutig nachgewiesen werden (siehe B 2.11).

Die ebenfalls auftretenden weiteren Produkte konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Auf den erwarteten radikalischen Zerfall des Ag-Carboxylates **170** deuten die großen CO_2 Mengen hin, die bei der Pyrolyse entstanden. Die nicht **136** zuzuordnenden Banden konnten allerdings keinem C_4H_4-Isomer zugeordnet werden. Bereits bei den von SCHWAB und RUBO durchgeführten Pyrolysen der Bicyclobutan-dicarbonsäure-Silbersalze zeigte sich die gleich Problematik.[66, 68] Da die hochreaktiven Pyrolyseprodukte durch eine heiße Feststoffmatrix diffundieren müssen, bieten sich ihnen mannigfaltige Möglichkeiten zu weiteren Reaktionen, so daß häufig keine oder nicht die direkten Pyrolyseprodukte isoliert werden können.

2.11 Fulgensäureanhydrid 136

2.11.1 Vorbemerkungen

Die Darstellung von Fulgensäureanhydrid **136** war aus zweierlei Gründen von Interesse: Zum einen war die Identität der in Kap. 2.10 isolierten Verbindung zu verifizieren. Zum anderen waren alle bisher in der Literatur beschriebenen Versuche, das monomere Anhydrid **136** zu isolieren, gescheitert. MUSSO hatte versucht, Fulgensäure **171** auf verschiedenen Wegen zu anhydridisieren.[80] Bei der schonenden Umsetzung mit DCC konnte er jedoch lediglich das dimere Anhydrid **172** isolieren, das aus **136** durch eine intermolekulare DIELS-ALDER-Reaktion entsteht.



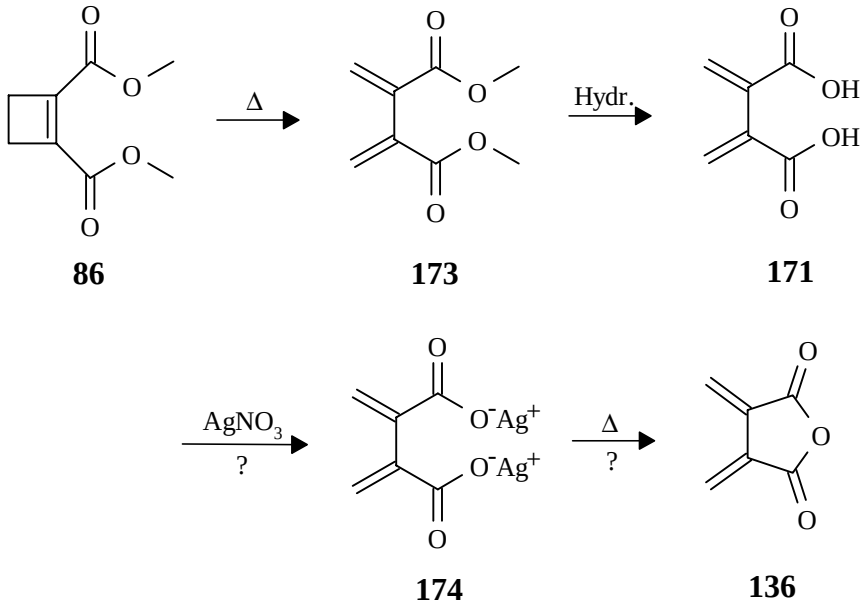
171 **136** **172**

Auch Versuche, durch Pyrolyse bzw. Dehydratisierung von **171** Fulgensäureanhydrid **136** zu isolieren, schlugen fehl.

Aufgrund der mit Cyclobuten-1,2-dicarbosäure-Disilbersalz **170** gemachten Erfahrungen erschien es jedoch erfolgversprechend das Fulgensäureanhydrid **136** auf analogem Wege aus dem Fulgensäure-Disilbersalz **174** darzustellen.

2.11.2 Synthesekonzept

Die erste gezielte, jedoch sehr aufwendige Synthese von Fulgensäure **171** erfolgte 1959 durch BARNEY und STEVENSON.[81] Aber schon 1956 beobachtete VOGEL die thermische Ringöffnung des Cyclobutendicarbonsäureesters **86** zu dem entsprechenden Fulgensäureester **173**.[82] Da ein guter präperativer Zugang zu **86** bestand, sollte die Darstellung auf diesem Weg erfolgen.



86 **173** **171**

174 **136**

Nach der Esterhydrolyse sollte Fulgensäure **171** in ihr Silbersalz überführt werden. Dieses sollte analog zu dem Cyclobutensalzes **170** pyrolisiert und die flüchtigen Pyrolyseprodukte in einer Edelgasmatrix isoliert werden (siehe B 2.10.3 und B 2.10.4).

2.11.3 Fulgensäure 171

Ausgehend von Cyclobutendicarbonsäureester **86** erfolgte eine Gasphasen-Kurzzeitpyrolyse bei 400-420°C in einer Hochvakuumapparatur.[83] Fulgensäureester **171** wurde dabei auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger kondensiert. Die Ringöffnung erfolgte praktisch quantitativ. Bei Raumtemperatur lag **173** in Form eines farblosen Öles vor, dessen spektroskopische Daten mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmten.[83] Das bisher unbekannte ^{13}C-NMR-Spektrum stand ebenfalls mit der für **173** angenommenen Struktur im Einklang.

173 wurde mit einmolarer wäßriger Natronlauge hydrolysiert. Nach Ansäuern mit HCl wurde **171** mit Aceton aus dem Reaktionsgemisch extrahiert und aus einem Essigsäureethylester-Pentan-Gemisch umkristallisiert. Fulgensäure **171** ließ sich in Form eines nahezu weißen Feststoffes mit einer Ausbeute von 28 % isolieren.

2.11.4 Fulgensäure-Disilbersalz 174

Fulgensäure **171** wurde in Wasser gelöst. Nach Neutralisation mit Natronlauge wurde **174** mit wäßriger $AgNO_3$-Lösung als schwerlösliches weißes Salz ausgefällt. **174** verfärbte sich unter dem Einfluß von Tageslicht rasch grau. Das IR-Spektrum zeigte typische Carboxylat-Banden bei 1625, 1559 cm^{-1} und bei 1388 cm^{-1}.

2.11.5 Matrixversuche

a) Pyrolyse des Fulgensäure-Disilbersalzes 174

Disilbersalz **174** wurde in einem Kolben vorgelegt und langsam erhitzt. Die flüchtigen Produkte der Feststoffpyrolyse wurden gemeinsam mit einem Überschuß Argon auf ein 12 K kaltes Matrixinnenfenster kondensiert. Bei einer Vorlagetemperatur von 110°C setzte leichte CO_2-Entwicklung ein. Daneben wurden bei einer langsamen Steigerung der Temperatur viele wenig intensive Banden beobachtet, die jedoch keinem bekannten C_4H_4-Isomeren oder Anhydrid **136** zugeordnet werden konnten.

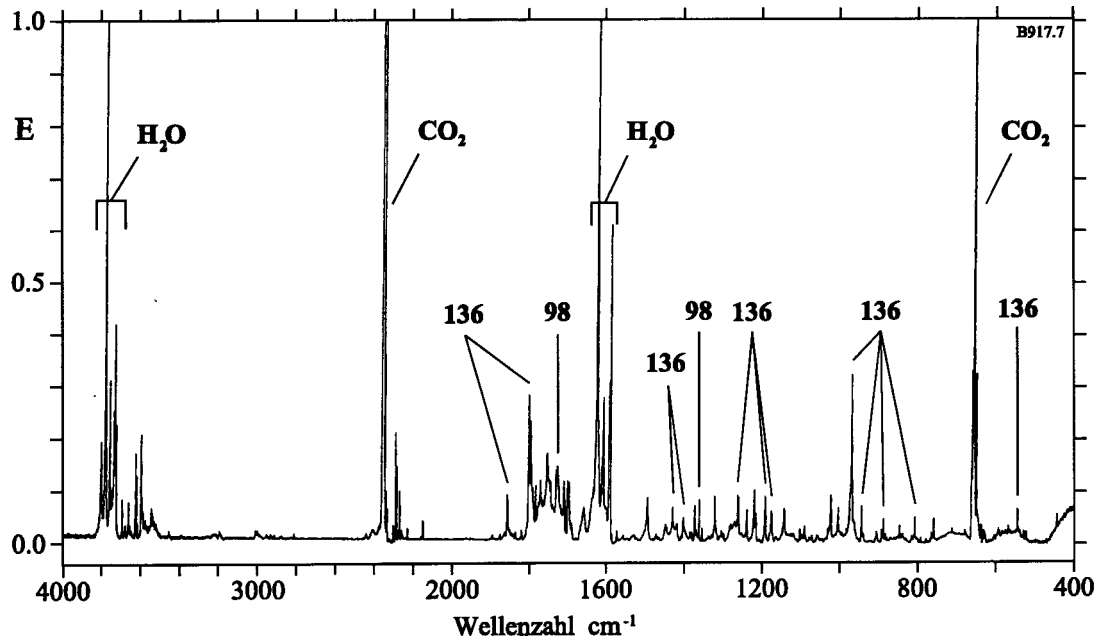


Abb. 22: Feststoffpyrolyse von Fulgensäure-Disilbersalz **174** (1 h bei 160°C).

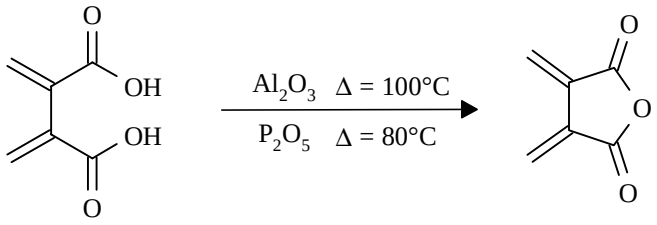
Erst bei einer Vorlagetemperatur von 160°C konnten geringe Mengen eines cyclischen Anhydrides isoliert werden. Ein Vergleich mit dem berechneten Spektrum von **136** zeigte eine gute Übereinstimmung.

b) Thermische Anhydridisierung der Fulgensäure 171 in Gegenwart dehydratisierender Reagenzien

Aufgrund der mit Silbersalz **174** gemachten Erfahrungen sollte versucht werden, Anhydrid **136** durch Feststoffpyrolyse von Fulgensäure **171** in Gegenwart dehydratisierender Reagenzien zu erzeugen und in einer Ar-Matrix zu isolieren.

Säure **171** wurde mit etwa der gleichen Menge Al_2O_3 innig vermischt und in einem Vorlagekolben auf 100°C erhitzt. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden durch ein etwa 10 cm langes, auf Raumtemperatur gehaltenes Rohr geleitet und gemeinsam mit einem Überschuß Argon auf ein gekühltes CsI-Fenster kondensiert. Dabei sublimierte aus dem Reaktionsgemisch eine größere Menge Fulgensäure **171** ab. Diese schlug sich quantitativ an der Glaswand des Rohres nieder.

Im Matrix-IR-Spektrum zeigten sich die Banden des Anhydrides **136** mit der charakteristischen Doppelbande bei 1798 und 1852 cm^{-1}. Daneben fanden sich geringe Mengen CO_2 und Aceton. Letzteres war vermutlich beim Umkristallisieren in die Fulgensäurekristalle **171** eingeschlossen worden.



171 **136**

Bei dem Erhitzen von **171** mit P_4O_{10} glückte es schon bei 80°C, Anhydrid **136** zu erzeugen und in einer Argon-Matrix abzufangen. Dabei gelang es aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur, die Menge an isoliertem Anhydrid **136** zu steigern. Im Gegenzug sank die Menge an aus dem Reaktionsgemisch absublimierter Fulgensäure **171**. Weiterhin zeigten sich im IR-Spektrum neben Aceton die charakteristischen Signale von P_4O_{10}.

Es konnte also, entgegen den Angaben von MUSSO[80], gezeigt werden, daß sich Fulgensäure **171** in Gegenwart dehydratisierender Reagenzien in das monomere Anhydrid **136** überführen und abkondensieren läßt.

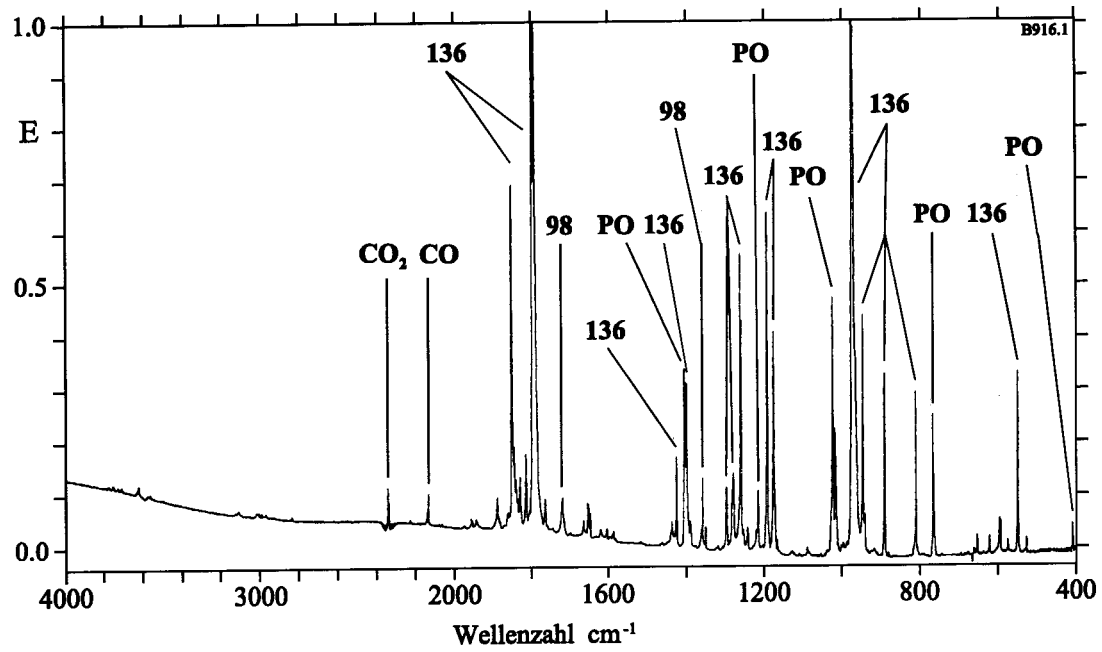


Abb. 23: Thermische Anhydridisierung von Fulgensäure **171** mit P_4O_{10} (1 h bei 80°C, PO = P_4O_{10}).

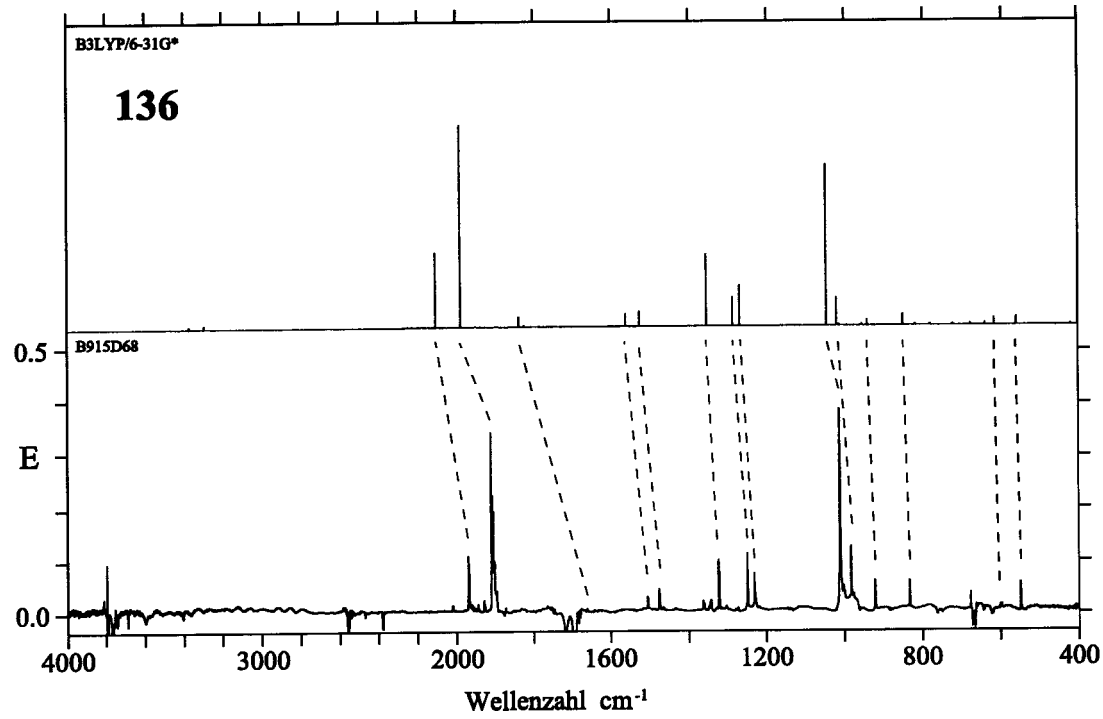


Abb. 24: Oben: Ber. Spektrum für Fulgensäureanhydrid **136** (B3LYP/6-31G*). Unten: Experimentelles Differenzspektrum der Laserbelichtung von **136** (2 h mit 248 nm, Eduktbanden nach oben).

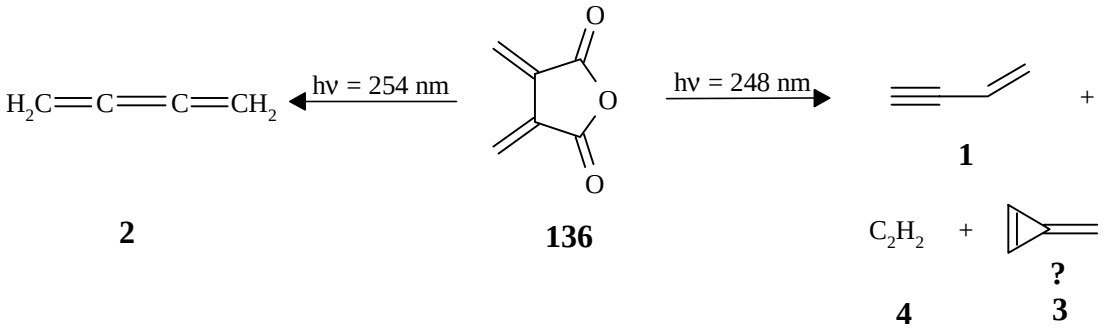
136 exp. cm^{-1}	I_{rel} [a]	**136** ber. cm^{-1}	I_{rel} [b]
1853.0	23	1926	37
1797.8	100	1867	100
1657.0	2	1729	4
1429.2	5	1476	6
1402.2	9	1444	7
1262.0	22	1285	34
1192.8	26	1223	14
1176.6	15	1207	20
973.8	71	993	79
947.6	16	978	14
891.9	7	905	2
811.2	6	822	5
598.6	6	607	3
550.0	7	555	4

[a] aus einer Abschätzung der Signalflächen.

[b] normiert auf die Bande bei 1867 cm^{-1} (abs. ber. Intensität: 465 km/mol).

Tab. 6: Vergleich der experimentellen und berechneten Bandenlagen für Fulgensäureanhydrid **136** (B3LYP/6-31G*).

Eine Belichtung von matrixisoliertem **136** mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm führte zu einer langsamen Abnahme der Intensität der Signale des Anhydrid **136**. Nach 40 h hatte die Intensität um etwa fünfzig Prozent abgenommen. Neben den Banden von CO_2 und CO waren lediglich die Absorbtionen von Butatrien **2** zu registrieren.



Ein anderes Bild bot sich bei der Laserphotolyse mit λ = 248 nm (KrF-Excimer-Laser). Neben CO_2 und CO entstand Acetylen **4** und Vinylacetylen **1**. Daneben deutete eine Bande bei 1769 cm^{-1} auf die Bildung von Methylencyclopropen **3** hin. Ein sicherer Beweis dafür konnte nicht erbracht werden, da die zweitintensivste Bande von **3** bei 756 cm^{-1} durch die des ebenfalls entstehenden Acetylen-Dimeren überdeckt wurde. Bei der Belichtung mit 248 nm konnte überraschenderweise kein Butatrien **2** nachgewiesen werden.

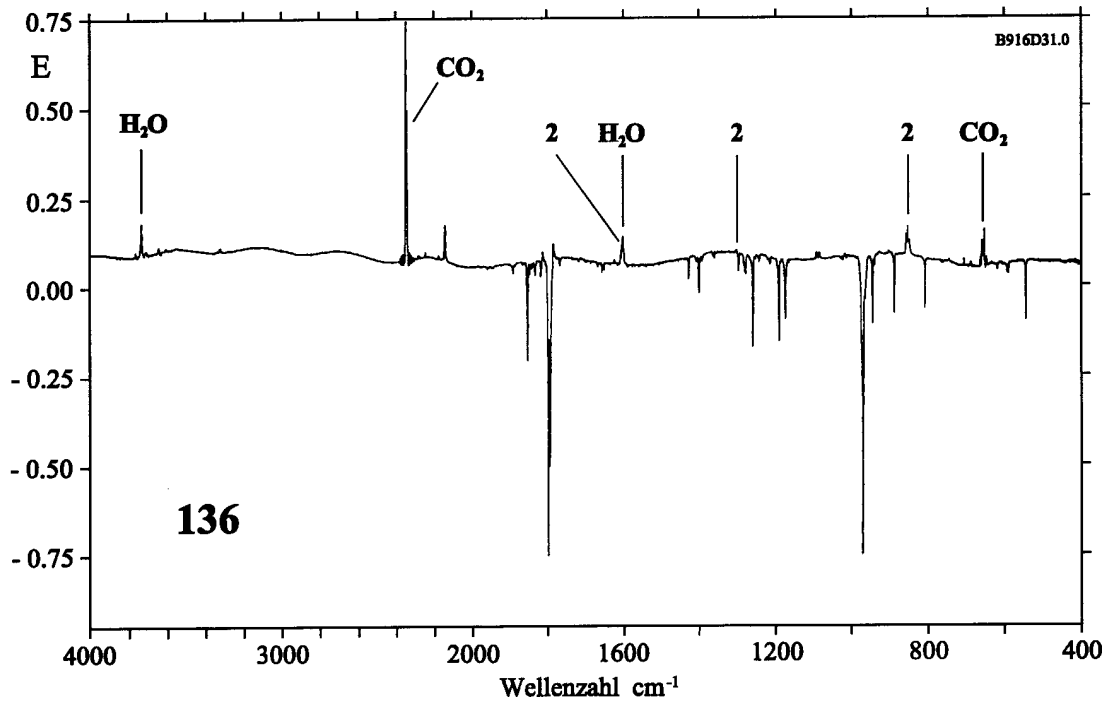


Abb. 25: Differenzspektrum der Belichtung von Fulgensäureanhydrid **136** (16 h mit λ = 254 nm, Produktbanden nach oben).

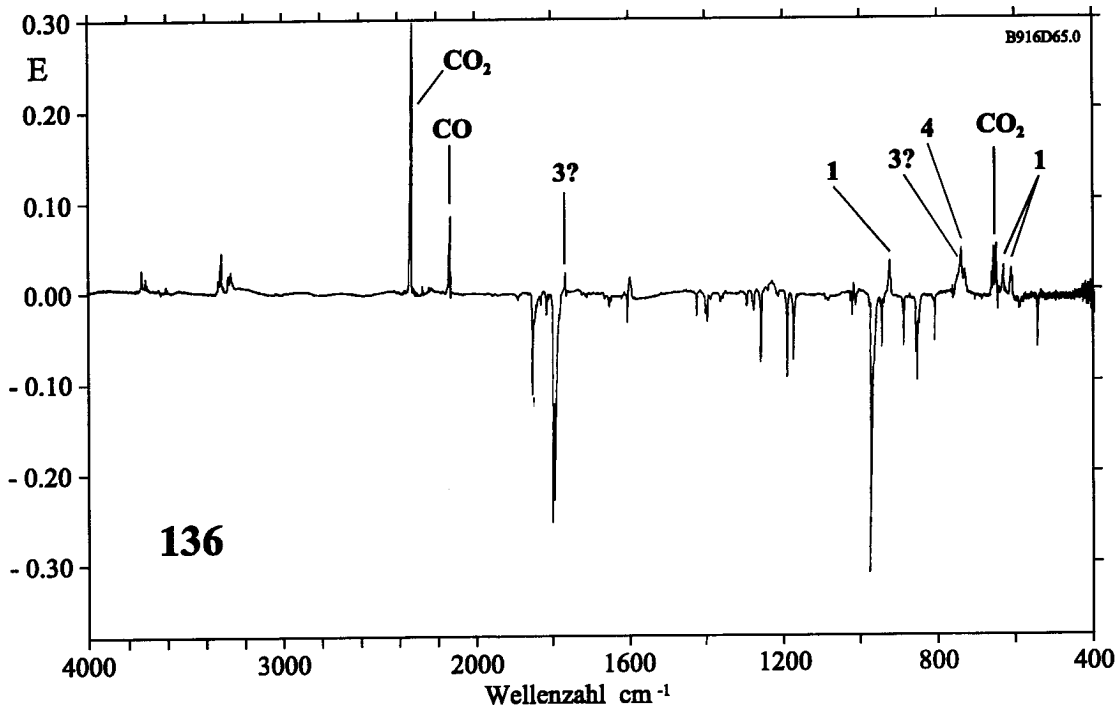
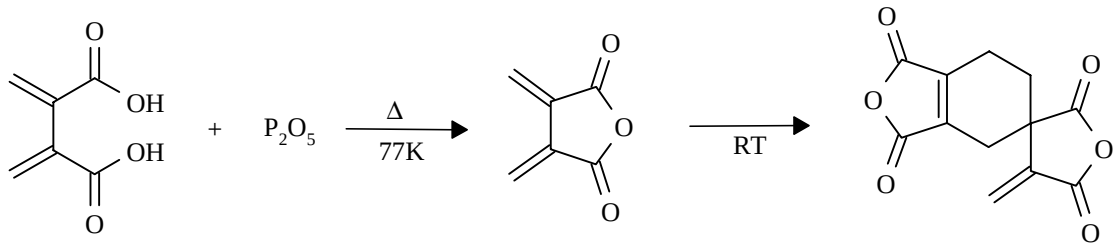


Abb. 26: Differenzspektrum der Laserbelichtung von Fulgensäureanhydrid **136** (1 h mit λ = 248 nm, Produktbanden nach oben).

2.11.6 Präparative thermische Anhydridisierung von 171

Da das monomere Fulgensäureanhydrid **136** durch thermische Anhydridisierung zugänglich war, sollte versucht werden, dieses durch präparative Pyrolysen in Substanz zu isolieren. Dazu wurde Fulgensäure **171** mit P_4O_{10} innig vermischt und im Vakuum in einem Vorlagekolben auf 80-100°C erhitzt. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden durch ein auf Raumtemperatur gekühltes Glasrohr geleitet, um die ebenfalls sublimierende Säure **171** abzutrennen. Das Anhydrid **136** wurde an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger kondensiert.

Das angefertigte IR-Spektum des Feststoffes zeigte die typische Doppelbande cyclischer Anhydride bei 1774 und 1846 cm^{-1}. Im angefertigten ^{1}H-NMR-Spektrum fanden sich neben zwei, auch für **136** zu erwartenden AB-Dubletts bei δ = 6.13 und 6.52 (J = 1Hz) noch drei weitere Multipetts zwischen δ = 2.2 und 3.3. Wie sich aus einem Vergleich mit den, von MUSSO beschriebenen, spektroskopischen Daten ergab, handelte es sich bei der isolierten Substanz um das dimere Anhydrid der Fulgensäure **172**.[80]



171 **136** **172**

2.11.7 Resümee

Die Darstellung des Fulgensäureanhydrids **136** gelang sowohl aus dem Ag-Salz **174**, als auch aus der Säure **171** in Gegenwart dehydratisierender Reagenzien. Die Struktur von **136** konnte durch Vergleich mit dem ab-initio-berechneten IR-Spektrum bestätigt werden. Der Versuch, **136** in Substanz zu gewinnen, scheiterte aufgrund seiner starken Neigung, DIELS-ALDER-Reaktionen mit sich selbst einzugehen. Als einziges Produkt konnte das schon von MUSSO beschriebene Dimere **172** nachgewiesen werden.[80]

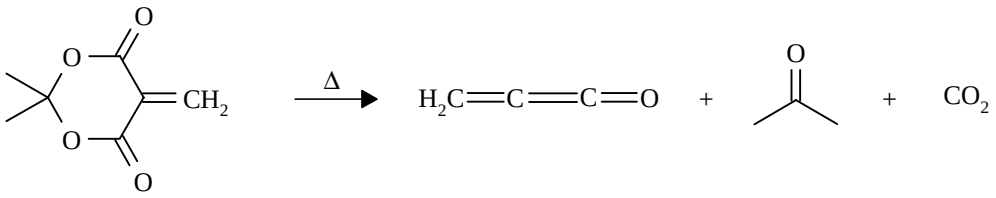
Auch das Photolyseverhalten stand mit der vermuteten Struktur in Einklang. Es gelang, durch Bestrahlung mit λ = 254 oder 248 nm die C_4H_4-Hyperfläche zu erreichen. Neben Vinylacetylen **1** und Butatrien **2** ergaben sich Hinweise für das Auftreten von Methylencyclopropen **3**.

3 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure 177

3.1 Vorbemerkungen

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen Cyclobutin **8** bzw. Cyclopropylidencarben **7** darzustellen, konnten weder **8** noch **7** isoliert bzw. identifiziert werden. Es sollte daher versucht werden, **7** aus einem weiteren, für die direkte Darstellung geeigneten Vorläufer zu synthetisieren.

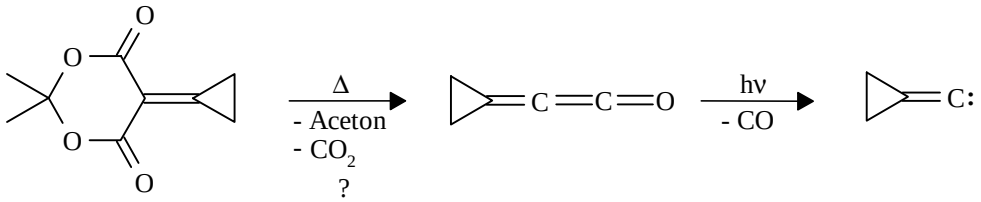
BROWN gelang es 1977, Propadienon **176** durch Pyrolyse von 5-Methylen-Meldrumsäure **175** zu erzeugen.[84] Diese Spaltung ist präparativ anwendbar und ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl substituierter Propadienone.[85]



175 **176** **98**

Aus Propadienonen wie 176 läßt sich thermisch (bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C) unter Bildung von Vinylcarbenen Kohlenmonoxid abspalten. Auch eine photolytische CO-Abspaltung ermöglicht einen Zugang zu den entsprechenden Vinylcarbenen bzw. deren Folgeprodukten.

Daher sollte untersucht werden, ob die Pyrolyse von **177** einen Zugang zu Dienon **178** ermöglicht. In einer Edelgasmatrix isoliertes **178** sollte unter photolytischer CO-Abspaltung einen Zugang zum Cyclopropylidencarben **7** ermöglichen.

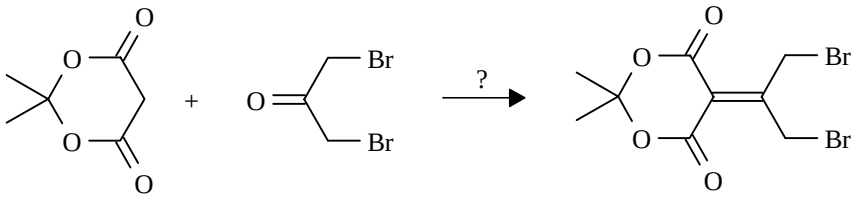


177 **178** **7**

3.2 Synthesekonzept

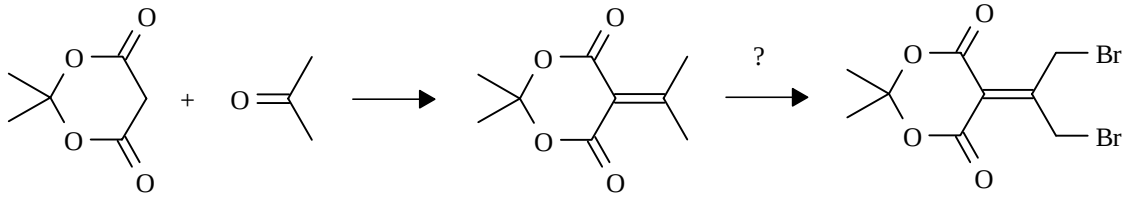
Die Synthese sollte ausgehend von Meldrumsäure (2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion) **179** erfolgen. Diese läßt sich nach der Methode von LEHNERT in Gegenwart von $TiCl_4$ und einer Base mit Aceton **98** zu 5-(1-Methyl-ethyliden)-Meldrumsäure **182** umsetzen.[86] Eine direkte Kondensation von Cyclo-propanon mit Meldrumsäure **179** zu **177** schien aufgrund der geringen Stabilität von Cyclopropanon nicht praktikabel.

Daher sollte versucht werden, zunächst **181** durch eine KNOEVENAGEL-Kondensation von **179** mit 1,3-Dibromaceton **180** darzustellen.



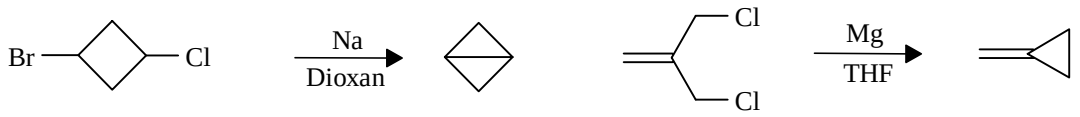
179 **180** **181**

Alternativ dazu läßt sich **182** mit N-Bromsuccinimid nach einer Vorschrift von HUNTER radikalisch zu **188** bromieren (vergl. Kap. B 3.5.1).[87] Das symetrische Dibromid **181** entsteht dabei als Nebenprodukt. Durch eine Variation der Reaktionsbedingungen sollte es jedoch als Hauptprodukt der Bromierung zugänglich sein.



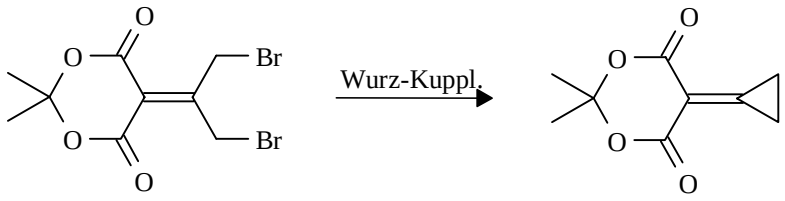
179 **98** **182** **181**

Die WURTZ-Kupplung ist eine gängige Methode zur Darstellung von Dreiringen aus 1,3-Dihalogenalkanen.[88] Sie hat sich insbesondere auch bei der Synthese noch höher gespannter Ringsysteme bewährt. So gelingt die Darstellung von Bicyclobutan **184** mit Natrium in Ausbeuten von über 90 %.[89] Die Darstellung von Methylencyclopropan **186** (ausgehend von der 1,3-Dihalogenverbindung **185**) gelang GRAGSON dagegen nur mit mäßigem Erfolg.[90]



183 **184** **185** **186**

Analog dazu sollte versucht werden, 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure **177** durch eine WURTZ-Kupplung von **181** darzustellen.



181 **177**

Als weiterer potentieller Zugang zu **177** sollte die basische 1,3-Eliminierung von Halogenwasserstoffsäuren aus **188** untersucht werden (vergl. Kap. B 3.6.5).

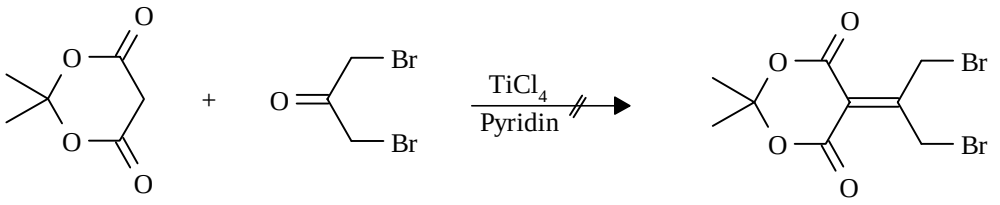
3.3 Darstellung von 5-(1-Brommethyl-2-bromethyliden)-Meldrumsäure 181

3.3.1 Darstellung von 1,3-Dibromaceton 180

Die Darstellung von **180** erfolgte durch Umsetzung von Aceton mit zwei Äquivalenten Brom in Eissessig bei 80°C.[91] Nach Abtrennen der organischen Phase wurde diese mehrfach fraktioniert destilliert. **180** wurde in einer Ausbeute von 25 % als farbloses Öl gewonnen.

3.3.2 Kondensation von Meldrumsäure 179 mit 1,3-Dibromaceton 180

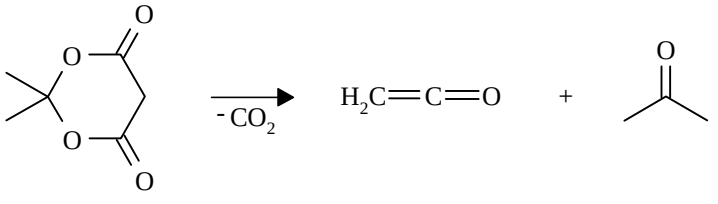
Nach der Methode von LEHNERT lassen sich Malonsäureester in guten Ausbeuten mit α,α'-Dihalogenketonen kondensieren.[86] Analog wurde versucht, **181** durch KNOEVENAGEL-Kondensation von 1,3-Dibromaceton **180** mit Meldrumsäure **179** darzustellen.



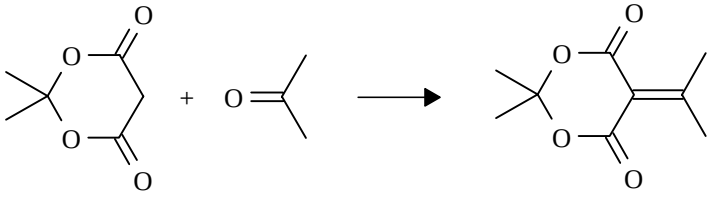
179 **180** **181**

Zunächst wurde $TiCl_4$ bei 0°C zu THF langsam getropft. Nach Bildung des $TiCl_4(THF)_2$-Adduktes in Form eines gelben Feststoffes wurden äquimolare Mengen Meldrumsäure **179** und Dibromaceton **180** zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam mit Pyridin versetzt, wobei Schwarzfärbung auftrat. Nach wäßriger Aufarbeitung und Abtrennen einer größeren Menge unlöslichen schwarzen Rückstandes wurde ein gelbes Öl isoliert, das chromatographisch gereinigt wurde.

Neben Hinweisen auf sehr geringe Mengen des gesuchten **181** wurde als Hauptprodukt dieser Umsetzung 5-(1-Methylethyliden)-Meldrumsäure **182** isoliert. Dieses zunächst überraschende Ergebnis entsprach dem bei der Blindreaktion von Meldrumsäure **179** alleine in Gegenwart von $TiCl_4(THF)_2$ gefundenen Hauptprodukt. Dabei zerfiel **179** in CO_2 , Keten **187** und Aceton **98**. **98** reagierte dann mit noch vorhandenem **179** in einer KNOEVENAGEL-Kondensation zu **182** weiter.



179 **187** **98**



179 **98** **182**

3.4 Darstellung von 5-(1-Methylethyliden)-Meldrumsäure 182

Nach einer Methode von LEHNERT sollte **182** durch KNOEVENAGEL-Kondensation in Gegenwart von Titantetrachlorid schonend dargestellt werden. Dazu wurde zunächst in THF das gelbe $TiCl_4(THF)_2$–Addukt dargestellt. Nach der Zugabe äquimolarer Mengen Meldrumsäure und Aceton bei 0°C wurde die Reaktionslösung langsam mit Pyridin versetzt und über Nacht aufgetaut. Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisation wurde **182** in Form farbloser Kristalle isoliert. Die Ausbeute betrug 76 %.

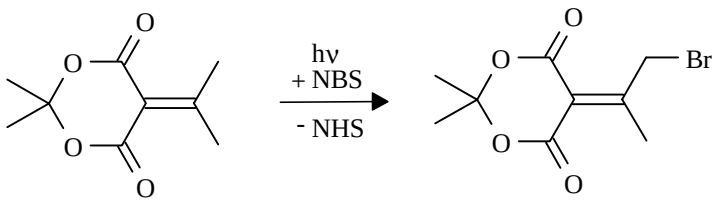
Die thermische Fragmentierung von **182** wurde von BOCK et al. untersucht. Dabei konnte die erwartete Fragmentierung unter Bildung von Dimethylpropadienon beobachtet werden.[92]

3.5 Halogenierung von 5-(1-Methylethyliden)-Meldrumsäure 182

3.5.1 Darstellung von 5-(1-Brommethylethyliden)-Meldrumsäure 188

Die Darstellung der Monobromverbindung **188** erfolgte nach einer Vorschrift von HUNTER durch radikalische Bromierung mit N-Bromsuccinimid in CCl_4.[87] Dazu wurde **179** in CCl_4 gelöst und mit einer äquimolaren Menge NBS versetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 0°C belichtet. Nach Abtrennen von nicht umgesetztem NBS sowie Succinimid und wäßriger Aufarbeitung gelang es, **188** in Form weißer Kristalle zu isolieren, die durch Umkristallisieren gereinigt wurden.

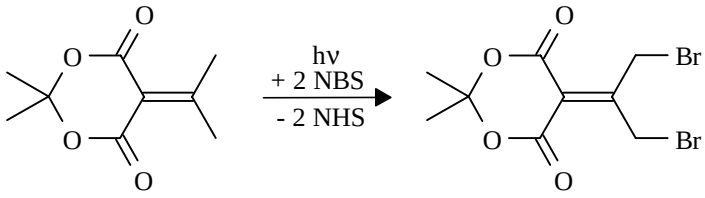
Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.[87]



182 **188**

3.5.2 Darstellung von 5-(1-Brommethyl-2-bromethyliden)-Meldrumsäure 181

Die Darstellung von Dibromaddukt **181** erfolgte analog der Darstellung von **188**. Durch eine Steigerung der Menge an N-Bromsuccinimid auf etwas über zwei Äquivalente und eine Verlängerung der Belichtungszeit gelang es, die symmetrische Dibrom-Verbindung **181** zu erhalten, wobei als Nebenprodukte geringe Mengen von **188** und höher bromierte Produkte entstanden. Nach wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisation wurde **181** in Form farbloser Kristalle mit einer Ausbeute von 59 % isoliert.



182 **181**

Das IR-Spektrum von **181** zeigte neben zwei intensiven Carbonylbanden bei 1722 und 1762 cm^{-1} auch das Signal der C=C-Valenzschwingung bei 1616 cm^{-1}. Im Massenspektrum fand sich, wie es für **188** in der Literatur beschrieben wird, statt des Molionenpeaks nur der M^+- CH_3 bei m/z = 327.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum wies zwei Singuletts bei δ = 1.77 und 4.73 im Intensitätsverhältnis drei zu zwei auf. Im ^{13}C-Spektrum führte die im Vergleich zu **188** höhere Symmetrie von **181** zu der erwarteten Vereinfachung des Spektrums auf sechs Signale.

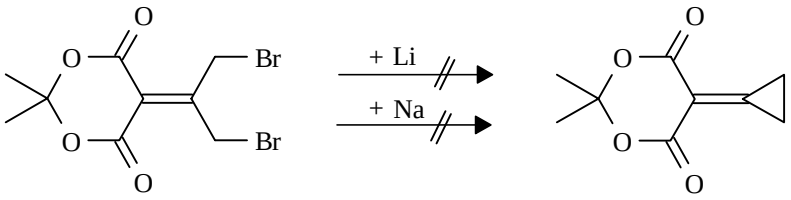
3.6 Versuche zur Darstellung von 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure 177

3.6.1 Reduktionen mit Alkalimetallen

Analog der Darstellung von Bicyclobutan **184** sollte versucht werden, **177** durch intramolekulare WURTZ-Kupplung aus **181** darzustellen. Bei den Umsetzungen mit Natrium und Lithium in THF oder Diethylether wurde meist nur eine partielle

Dehalogenierung von **181** beobachtet. Es entstand ein kompliziertes Produktgemisch, das neben dem Edukt eine Vielzahl dehalogenierter Produkte enthielt.

Durch Sublimation bzw. Chromatographie ließ sich keine 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure **177** isolieren.



181 **177**

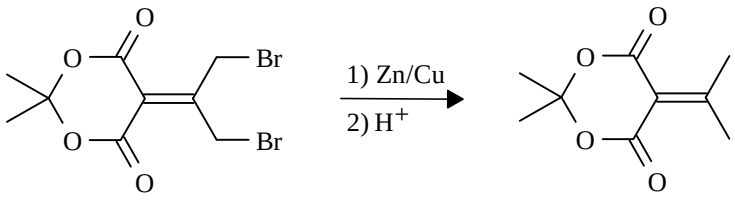
3.6.2 Reduktion mit Li-Amalgam

Während 1,3-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan durch WURTZ-Kupplung mit Na nur in geringen Ausbeuten zugänglich ist, läßt es sich durch Reaktion mit Lithium-Amalgam in 85%iger Ausbeute gewinnen.[93] Die Umsetzung von **181** mit Lithium-Amalgam (0.5%) führte allerdings zu einer unspezifischen Zersetzung. Hierbei konnte ebenfalls kein **177** isoliert werden.

3.6.3 Reduktion mit Zink

WURTZ-Reaktionen können auch mit aktiviertem Zink durchgeführt werden.[94] LE GOFF gelang die Entwicklung eines Zink-Kupfer-Paares, welches die Darstellung einer Vielzahl von Cyclopropanen durch carbenoide Addition von Dihalogenmethan an Olefine ermöglichte.[95]

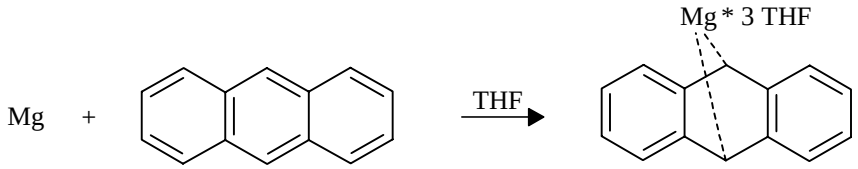
Die Darstellung des aktivierten Zn/Cu-Paares erfolgte analog der Vorschrift von LE GOFF durch Reaktion von Kupferacetat mit Zinkstaub in heißem Eisessig.[95] Der Eisessig wurde abdekantiert und das Zn/Cu-Paar mit absolutem Diethylether gewaschen. **181** wurde in DEE gelöst und mit dem aktivierten Zn/Cu-Paar umgesetzt. Nach der Aufarbeitung konnte lediglich **182** isoliert werden. Dies deutete darauf hin, daß die Reduktion zunächst in der gewünschten Weise stattgefunden hatte. Das durch zweifache Elektronenübertragung entstandene Anion wurde allerdings jeweils von dem Zn/Cu-Paar anhaftendem Eisessig oder von Wasserspuren protoniert. Versuche, die Reduktion mit getrocknetem Zn/Cu-Paar durchzuführen, führten zu einer Desaktivierung des Reduktionsmittels.



181 **182**

3.6.4 Reduktion mit Mg-Anthracen-Komplex 190

TROSS gelang die Darstellung von Methylencyclopropan **186** in guten Ausbeuten durch Umsetzung von 3-Brom-2-(brommethyl)propen mit „organisch gelöstem“ Magnesium in THF.[96] Das zur Umsetzung verwendete Magnesium wurde nach der Methode von BOGDANOVIC aktiviert.[97] Dazu wurde Mg-Pulver mit Anthracen **189** und wenig Methyliodid in THF gerührt. Nach 12 h hatte sich die zunächst farblose Lösung gelbgrün verfärbt. Dies wies auf die Entstehung des gelösten Mg-Anthracen-Komplexes **190** hin.



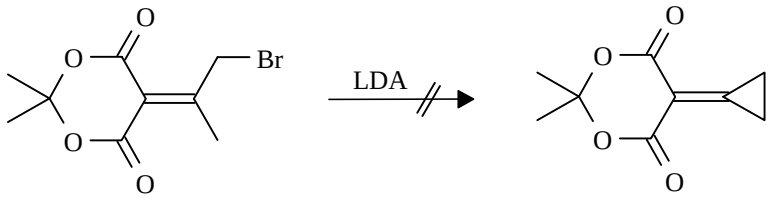
189 **190**

Die auf –78°C abgekühlte Reaktionslösung wurde mit in THF gelöstem **181** versetzt. Eine Reaktion konnte erst nach einer Erhöhung der Temperatur auf 66°C beobachtet werden, sie führte wie schon bei den vorhergehenden Reduktionen beschrieben zu einer unspezifischen Zersetzung. Eine Isolierung von **177** aus dem Reaktionsgemisch gelang nicht.

3.6.5 1,3-Eliminierungen von 5-(1-Brommethylethyliden)-Meldrumsäure 188

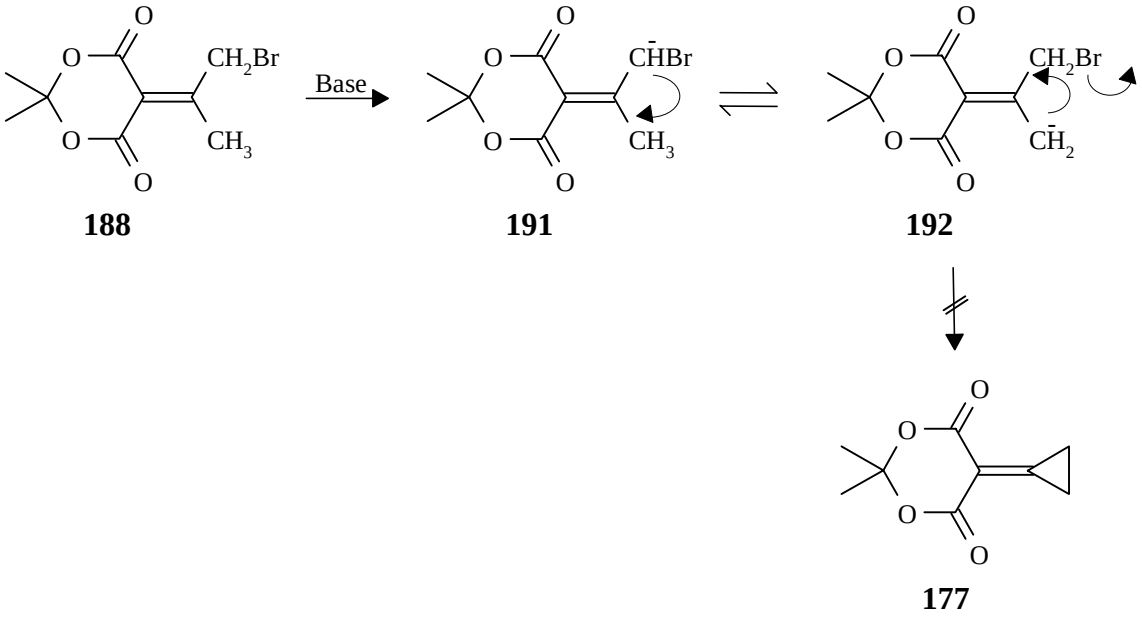
Als alternative Möglichkeit zur Darstellung von **177** diente die Umsetzung der Monobromverbindung **188** mit einer Base, um eine basisch initiierte 1,3-Eliminierung zu erreichen.[35,91]

Die Umsetzung von **188** mit Lithiumdiisopropylamid in THF führte, ebenso wie die Umsetzung mit Kalium-*tert*-butylat, zur Zersetzung des Meldrumsäure-Grundkörpers. So konnten nach Abtrennen der Lithiumsalze und des Lösungsmittels im Vakuum in dem ^{13}C-NMR-Spektrum des Rohproduktes keine Carbonylkohlenstoffe mehr nachgewiesen werden.



188 **177**

Problematisch bei der Umsetzung mit Basen ist die an der Brommethylengruppe größere Acidität der Protonen. Daher tritt vermutlich zunächst eine nicht zum Produkt führende Deprotonierung an dieser Gruppe auf. Zur Einleitung der Cyclisierung muß dann unter Deprotonierung der Methylgruppe des 5-(1-Brommethylethyliden)-Substituenten eine Umprotonierung stattfinden. Das entstehende Anion könnte anschließend unter Ausbildung des hochgespannten Cyclopropyl-Systems Bromid abspalten. Die negative Ladung in **192** ist allerdings über das Meldrumsäure-Ringsystem delokalisiert, was sowohl zur Bildung anderer Produkte als auch zu dem Zerfall des Meldrumsäuresystems führen kann.



188 **191** **192** **177**

3.7 Resümee

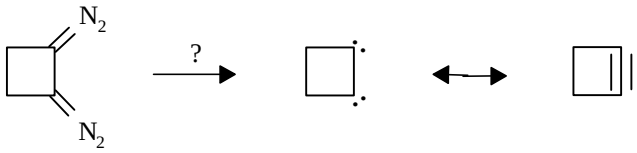
Analog der von HUNTER beschriebenen Darstellung der Monobromverbindung **188** gelang die Darstellung und Charakterisierung der 5-(1-Brommethyl-2-bromethyliden)-Meldrumsäure **181**. Versuche, aus dieser durch WURTZ-Kupplung die 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure **177** darzustellen, scheiterten ebenso wie die baseninduzierte Cyclisierung von **188**, was auf die hohe Ringspannung von **177** zurückgeführt werden kann.

C ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Vorstufen für die bisher unbekannten C_4H_4-Isomere Cyclobutin **8** und Cyclopropylidencarben **7** darzustellen und deren thermisches und photochemisches Verhalten zu untersuchen.

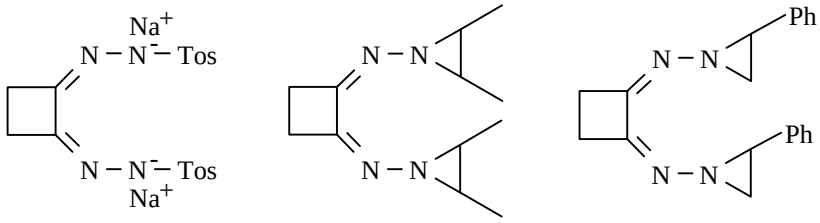
8 **7**

Die Synthese der Cyclobutin-Vorstufen folgte zwei Strategien. Zum einen sollten Derivate des Cyclobutandions **32** dargestellt werden, die zu der Bisdiazoverbindung **27** führen und nach Deazotierung einen Weg zu **8** eröffnen könnten.



27 **8**

Die Darstellung der Vorstufen **38**, **62** und **74** gelang durch Kondensation von 1,2-Cyclobutandion **32** mit Tosylhydrazid **41** bzw. den N-Aminoaziridinen **55** und **54**.

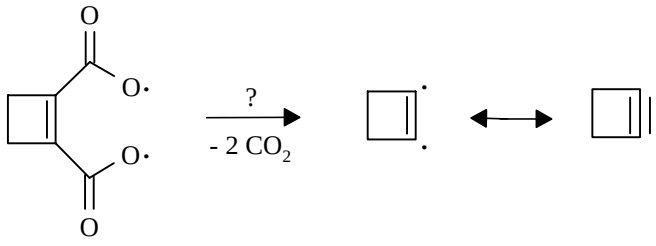


38 **62** **74**

1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **74** eignete sich aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit nicht für eine matrixspektroskopische Untersuchung. Dagegen ließen die Derivate **38** und **62** solche Untersuchungen zu.

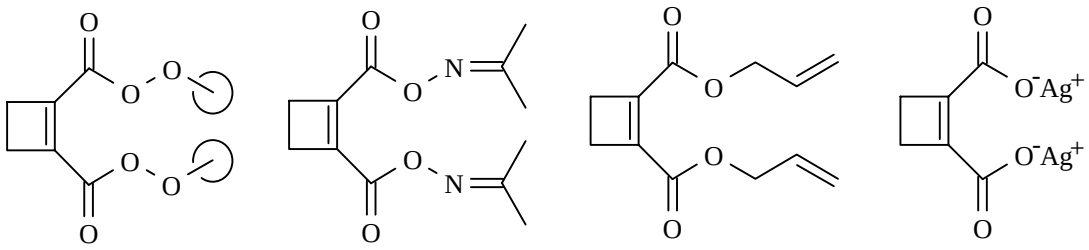
Das Fragmentierungsmuster der Verbindungen **38** und **62** wurde studiert. Dabei zeigte sich, daß 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz **38** nicht kontrolliert pyrolisiert werden konnte. In der Matrix isoliertes *rac*-, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)-cyclobutan **62** bildete bei der Photolyse über eine ESCHENMOSER-Spaltung die Monodiazoverbindung **63**. Aus dieser ließ sich photolytisch nach Spaltung der zweiten Hydrazon-Gruppierung eine weitere Diazo-Verbindung erzeugen. Durch den Vergleich mit ab-initio-Rechnungen konnte gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um das gewünschte 1,2-Bisdiazocyclobutan **27**, sondern vermutlich um die durch Stickstoffabspaltung und anschließende Ringverengung entstandene Monodiazo-Verbindung **40** handelte. Im Verlauf der weiteren Photolyse dieser Verbindung fand sich jedoch kein Indiz für das Auftreten des aus **40** zu erwartenden Cyclopropylidencarbens **7**.

Die zweite Synthesestrategie ging von Derivaten der 1,2-Cyclobutendicarbonsäure **94** aus. Deren Spaltung sollte über das Diradikal **81** und eine doppelte CO_2-Eliminierung zum Cyclobutin **8** führen.



81 **8**

Als vielversprechende neue Vorstufen für Cyclobutin **8** konnten über das Säurechlorid **95** die Derivate **92**, **131**, **139** und aus dem Dilithiumsalz **96** das Disilbersalz **170** dargestellt werden.



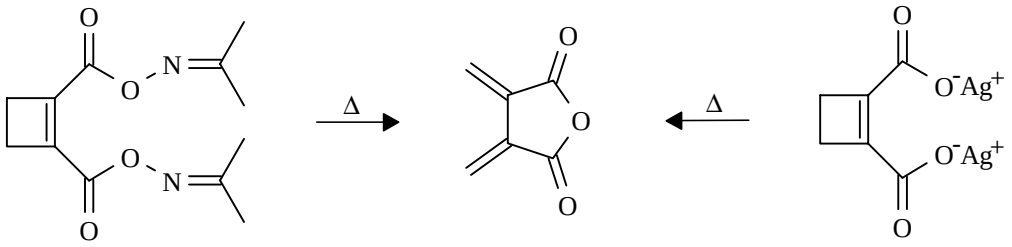
92 **131** **139** **170**

Bei den Matrixexperimenten mit Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester **92** fand sich kein Hinweis auf die Bildung eines C_4H_4–Isomeren. Die Photolyse war in allen Fällen wenig aussagekräftig, da nur stark verbreiterte Produktbanden erhalten wurden. Lediglich die Zersetzungsprodukte der Esterfunktionen konnten identifiziert werden. Auch bei der blitzpyrolytische Umsetzung von **92** konnten keine C_4H_4-Isomeren identifiziert werden.

Der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-allylester **139** erwies sich als weitgehend photostabil. Die Blitzpyrolyse lieferte neben dem Allylradikal ein photostabiles und noch eine Carbonylfunktion enthaltendes Produkt, das nicht identifiziert werden konnte.

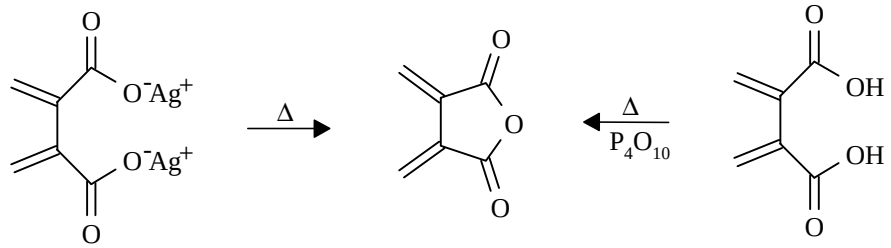
Während die Matrixphotolyse von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester **131** ebenfalls keinen Hinweis auf die Bildung eines C_4H_4–Isomeren lieferte, entstand bei der Pyrolyse das bisher nicht beschriebene monomere Fulgensäureanhydrid **136**.

Die Feststoffpyrolyse des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz **170** sollte zur Bildung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid **154** führen, welches eine ideale Cyclobutin-Vorstufe darstellen würde. Sie lieferte als Hauptprodukt jedoch unter Öffnung des Cyclobutenrings ebenfalls das Fulgensäureanhydrid **136**.



131 **136** **170**

Die Identität von Anhydrid **136** konnte durch Erzeugung von **136** aus Fulgensäure-Disilbersalz **174**, sowie durch den Vergleich seines IR-Spektrums mit ab-initio-Rechnungen bestätigt werden. Es gelang zudem, **136** durch Erhitzen von Fulgensäure **171** in Gegenwart dehydratisierender Reagenzien und Auffangen der flüchtigen Produkte in einer Argon-Matrix zu synthetisieren.

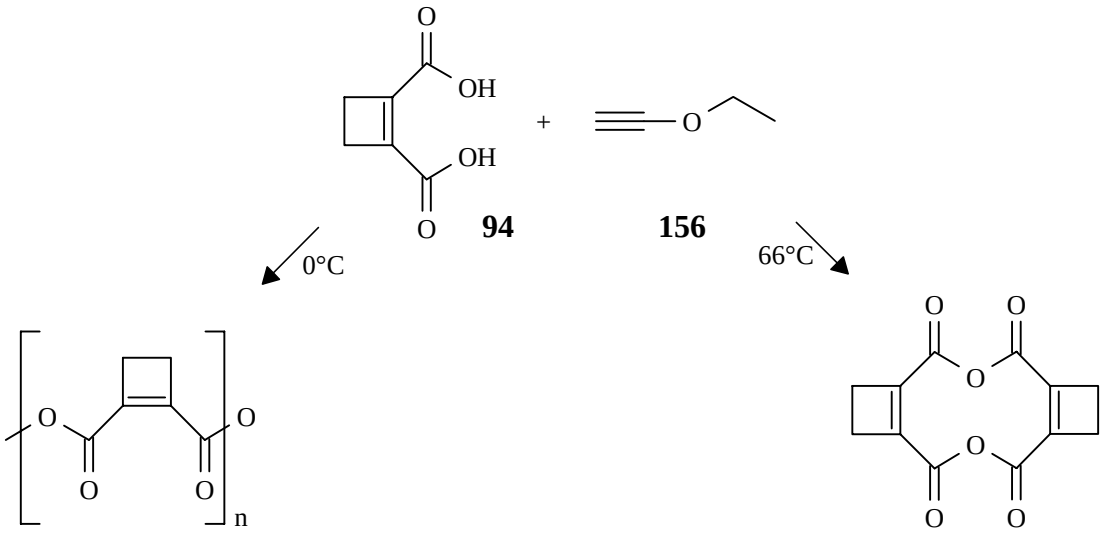


174 **136** **171**

Bei der präparativen Pyrolyse konnte lediglich das durch intermolekulare DIELS-ALDER-Reaktion entstandene dimere Anhydrid **172** isoliert werden.

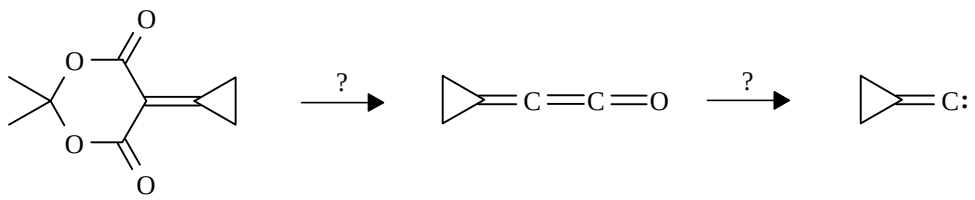
Die Matrixphotolyse von Fulgensäureanhydrid **136** führte zur Bildung von Vinylacetylen **1** und Butatrien **2**. Daneben fanden sich Hinweise auf die Bildung von Acetylen **4** und Methylencyclopropen **3**. Für die Entstehung von **8** oder **7** ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Versuche zur Darstellung des Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid **154** durch Anhydridisierung der Säure **94** scheiterten. Bei der Umsetzung mit Ethoxyacetylen **156** konnte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ein polymeres Anhydrid **161** oder aber das dimere Anhydrid **162** isoliert werden.



161 **162**

Da sich in der Vergangenheit Derivate der Meldrumsäure bei der Synthese von Kumulenen bereits bewährt hatten, wurde versucht, die 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure **177** zur Darstellung von Dienon **178** einzusetzen. Dieses sollte unter photolytischer CO-Abspaltung einen direkten Zugang zum Cyclopropylidencarben **7** ermöglichen. Das Edukt-Molekül **177** war jedoch nicht zugänglich.



177 **178** **7**

D EXPERIMENTELLER TEIL

1 Allgemeine Hinweise

1.1 Spektrometer

^{1}H-NMR:	Varian	T-60
	Bruker	AM 400
	Bruker	AC 200
^{13}C-NMR:	Bruker	AM 400
	Bruker	AC 200

Die chemischen Verschiebungen (δ-Werte) der NMR-Messungen sind in ppm angegeben und beziehen sich entweder auf Tetramethylsilan, 3-Trimethylsilylpropionsäure-Natriumsalz-d_4 oder auf die deuterierten Lösemittel als internen Standard.

MS	Varian	MAT 111
	Varian	MAT 311-A
IR	Bruker	IFS 25
	Bruker	IFS 55
UV	Hewlett-Packard 8452 A	
GC	Carlo Erba Fractovap 2900	
GC-MS	Finnigan Mat ITD kombiniert mit Carlo Erba GC 6000	

1.2 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi

1.3 Chromatographiematerialien

DC, analytisch	POLYGRAM SIL G/UV_{254} POLYGRAM ALOX N/UV_{254}
DC, präparativ	Selbstbeschichtete Platten (1-2 mm) KIESELGEL 60PF_{254} der Fa. Merck, Darmstadt Binder ACRONAL 250D (50 %) der Fa. BASF, Ludwigshafen.

1.4 Gaschromatographen

analytisch	Carlo-Erba Fractovap 2900, 10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0,3 mm, Dimethylpolysiloxanphase (OV 101), FID.
präperativ	Varian Aerograph Series 2700, 2 m Glassäule, Innendurchmesser 6 mm, Dimethylpolysiloxanphase (OV 101) auf Chromosorb GAW-DMCS, WLD.

1.5 Schutzgas

Argon (99,99 %) der Fa. Messer-Griesheim.

1.6 Belichtungsapparaturen

Hg-Niederdrucklampe	Spirallampe 254 nm, 150 W (Vycorfilter) der Firma Gräntzel, Karlsruhe.
	Hg-Höchstdrucklampe Osram HBO 200 mit Gittermonochromator oder Kantenfilter.
	Laser Excimer-Laser LPX105MC der Firma Lambda Physik GmbH, Göttingen.

1.7 Apparaturen für Matrix-Experimente

	Kryostat Diplex-Closed-Cycle Refrigerator, System CSA 202 der Firma Air Products, erreichbare min. Temp.: ca 10 K.
Pyrolyseofen	Selbstkonstruierter röhrenförmiger Stahlofen mit Wasserkühlung und Quarzrohr als Innenverkleidung, Länge der Heizzone ca. 5 cm, maximale Temperatur ca 1000°C.

1.8 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung wie folgt gereinigt bzw. getrocknet:

Dichlormethan	2 h über P_4O_{10} gekocht (20 g/l) und anschließend destilliert, Aufbewahrung über Molekularsieb (4 Å).
Diethylether	Vortrocknung mit KOH, Destillation, Kochen über frisch eingepreßtem Na-Draht bis die Benzophenon-Ketyl-Reaktion positiv war, Destillation (Sdp. 35°C), Aufbewahrung über Na-Draht.
Dimethylformamid	4 h über CaH_2 gekocht und destilliert (Sdp. 54°C), Aufbewahrung unter Lichtausschluß.
Dimethylsulfoxid	3 h über CaH_2 gekocht, anschließend bei 20 Torr destilliert.
Methanol	Trocknung über Mg und anschließende Destillation (Sdp. 65°C).
Pentan	2 h über Na-Draht gekocht und destilliert (Sdp. 36°C), Aufbewahrung über Na-Draht.
Pyridin	3 h über festem KOH gekocht und destilliert (Sdp. 114°C).
Tetrachlormethan	Destillation über Sicapent (Merck).

Tetrahydrofuran	Stehenlassen über KOH, anschließend über Natrium/Benzophenon gekocht und abdestilliert.
Toluol	Azeotrope Destillation zur Entfernung von Wasser, 3 h über frisch eingepreßtem Na-Draht gekocht und destilliert (Sdp. 110°C).

2 Beschreibung der Versuche

(Die Numerierung folgt der im Allgemeinen Teil)

1 1,2-Cyclobutandion-Derivate

1.1 Darstellung von 1,2-Cyclobutandion **32**

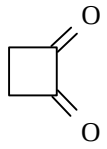
Die Darstellung von Cyclobutan-1,2-dion **32** erfolgte ausgehend von 1,2-Bis(trimethylsiloxy)cyclobuten **29** nach einer Vorschrift von J. P. BARNIER et al..[98]

1.1.1 1,2-Bis(trimethylsiloxy)cyclobuten **29**

In einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 1000 ml Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter versehen war, wurden 47 g (2.05 mol) Na in 600 ml Toluol suspendiert. Dieser Suspension wurden 239 g (2.2 mol) Chlortrimethylsilan hinzugefügt. In die Reaktionslösung wurden nun bei 30°C 115 g (0.5 mol) Bernsteisäuredi-n-butylester langsam eingetropft. Nach dem Start der Reaktion siedete das Gemisch zunächst heftig. Zum Abreagieren wurde weitere 12 h bei RT gerührt. Das ausgefallene NaCl wurde abgefrittet und mit Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden einer fraktionierten Destillation bei 0.05 Torr und 50°C unterworfen. Es wurden 82 g (0.36 mol) **29** als farbloses Öl erhalten. Die Ausbeute der Reaktion betrug 71 % (Lit.: 81 %)[18].

1.1.2 Cyclobutan-1,2-dion **32**

In einem ausgeheizten, mit einem Tropftrichter versehenen und mit Argon gespülten 500 ml Kolben wurden 73 g (0.32 mol) **29** in 160 ml Pentan vorgelegt und auf -60°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von zwei Stunden 51 g (0.32 mol) Brom in 140 ml Pentan zugetropft, wobei unter strengem Lichtausschluß gearbeitet wurde. Die Reaktionslösung wurde anschließend 12 h bei RT gerührt und 2 h auf 40°C erwärmt. Nach Abziehen von 220 ml Pentan wurde die Mutterlauge auf -60°C abgekühlt und das dabei ausfallende **32** abfiltriert. Dieses wurde anschließend fünfmal mit je 20 ml auf -60°C abgekühltem Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man 13.7 g (0.16 mol) Dion **32** als gelben Feststoff, der durch Sublimation (40°C, 0,5Torr) gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 51 % (Lit.: 70 %).[98] Die spektroskopischen Daten stimmten, soweit sie bekannt waren mit der Literatur überein.



32

Gelbe Kristalle

Smp.: 80 °C (Lit.[98]: 65 °C)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.05 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 41.7 (CH_2)
207.1 (C=O)

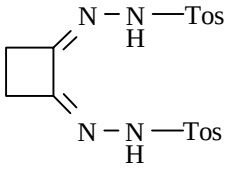
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2923 (ν_{CH}), 1781, 1712 ($\nu_{C=O}$)

MS (70 eV) m/z = 84 (M^+), 56 (M^+ - CO)
42 (56 – CH_2)

1.2 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz **38**

1.2.1 Darstellung von 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon **42**

In einem 20 ml Kolben wurden 160 mg (1.90 mmol) sublimiertes Dion **32**, 715 mg (3.84 mmol) Toluol-4-sulfonsäurehydrazid **41** und 10 mg p-Toluolsulfonsäure in 10 ml Methanol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde kurz auf 40 °C erwärmt und anschließend 10 h bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde das ausgeflockte, schwerlösliche Osazon **42** abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Es wurden 151 mg (0.36 mmol) **42** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten (19 %).



42

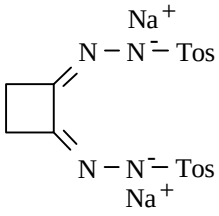
Farbloser Feststoff

Smp.: 160°C (Zers.)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3223 (ν_{NH}), 1597 ($\nu_{C=N}$), 1413, 1354, 1340 (ν_{SO}), 1163 (ν_{SO}), 1083, 1025, 899,817, 713, 665, 546

1.2.2 Darstellung von 1,2-Cyclobutandionbistosylhydrazon-Dinatriumsalz **38**

Eine Suspension von 150 mg (0.36 mmol) Bistosylhydrazon **42** in 3 ml Methanol wurde auf 0°C abgekühlt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden 39.4 mg (0.729 mmol) $NaOCH_3$ in 0.75 ml Methanol zugetropft. Es wurde 12 Stunden bei 0°C gerührt, wobei innerhalb etwa einer Minute eine klare Lösung entstand, aus der sich nach und nach ein farbloser Niederschlag von Dinatriumsalz **38** bildete. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf -24°C wurde der Niederschlag abgesaugt, mit -24°C kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Die Ausbeute betrug 70 mg (0.15 mmol), entsprechend 42 %.



38

Farbloses Salz

Zersetzung: 60°C

^{1}H-NMR (D_2O):	δ =	2.33	(s, 6 H, CH_3)
		2.65	(s, 4 H, CH_2)
		7.20-7.65	(m, 8 H, CH)
^{13}C-NMR (D_2O):	δ =	23.3	(CH_3)
		29.8	(CH_2)
		129.5	(arom. C)
		132.2	(arom. C)
		141.9	(arom. C)
		145.5	(arom. C)
		155.1	(C=N)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	3472 (sehr breit), 2922 (ν_{CH}), 1623 ($\nu_{C=N}$), 1599, 1494, 1239, 1129, 1086, 1024, 1012	
MS (70 eV)	m/z =	155 ($C_7H_7SO_2^+$), 139 ($C_7H_7SO^+$), 108 ($C_4H_4N_4^+$), 91 ($C_7H_7^+$)	

1.4 *rac*-, *meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **62**

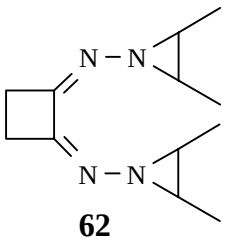
1.4.1 Darstellung von *rac*-,*meso*-1-Amino-2,3-dimethylaziridin **55**

Ausgehend von *rac*-, *meso*-2,3-Butandiol **60**, wurde zunächst das Dimesylat **61** durch Umsetzung mit Methansulfochlorid in Pyridin dargestellt und isoliert.[22]

In einem 100 ml Kolben wurden dann 22 g (89.4 mmol) **61** mit 50 ml Hydrazinhydrat versetzt und 3 h unter Rühren auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden 20 ml Flüssigkeit von der Reaktionslösung abdestilliert (15 Torr, 34°C) und das Destillat mit KOH gesättigt. Dabei entstanden zwei Phasen, wobei das Aziridin **55** die leichtere Phase bildete. Dieses wurde abgetrennt, fünfmal mit 2 ml gesättigter wäßriger KOH-Lösung gewaschen und über festem KOH getrocknet. Es wurden 270 mg (3.1 mmol) Aziridin **55** erhalten, dies entspricht 3.5 %.

1.4.2 Darstellung von *rac*-,*meso*-1,2-Bis(2,3-dimethylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **62**

In einem ausgeheizten 10 ml Kolben wurden 170 mg (2.02 mmol) Dion **32** in 4 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt, mit 350 mg (4.06 mmol) Aziridin **55** versetzt und 7 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei -24°C mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abtrennen des $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand im Vakuum (0.005 Torr, 40°C) sublimiert. Dabei wurden 101mg (0.5 mmol) **62** als hellgelbes, zähes Öl erhalten (23%).



62

Hellgelbes, zähes Öl

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ =	1.22 - 1.30	(m, 12 H, CH_3)
		2.11 - 2.33	(m, 4 H, C<u>H</u>CH_3)
		2.76 - 3.00	(m, 4 H, CH_2)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =	11.92	(CH_3)
		26.32; 27.91;	
		28.71; <u>28.98</u>	(CH_2)
		42.68; <u>42.93</u>;	
		43.42; 43.59	(<u>C</u>HCH_3)
		164.63	(C=N)

Infolge der verschiedenen Stereoisomeren sollten alle Signale Multipletts darstellen. Diese Aufspaltungen sind jedoch, aufgrund der geringen Intensität einzelner Signale oder der geringen Verschiebungsdifferenz, z.T. nicht sichtbar. Unterstrichen sind die Hauptsignale.

IR (Film)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	2962, 2927, 2872 (ν_{CH}), 1737, 1674, 1621, 1456, 1404, 1383, 1229, 1151, 1090, 1005, 825, 781, 753, 641
MS (70 eV)	m/z =	220 (M^+), 164 (M^+ - Buten) 154 (M^+ - Aziridin), 108 (M^+ - 2·Buten) 52 (C_4H_4)
$C_{12}H_{20}N_4$ (220.2 g/mol)		Ber.: 220.1688 Gef.: 220.1685 (hochaufgelöstes MS)

1.5 1,2-Bis(*trans*-2,3-diphenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **72**

1.5.1 Darstellung von *trans*-2,3-Diphenyl-1-aminoaziridin **53**

27.7 g (153 mmol) *trans*-Stilben **70** und 5 g (30 mmol) N-Aminophthalimid **50** wurden in 77 ml trockenem CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und bei RT innerhalb von 10 min portionsweise mit 15 g (30 mmol) Bleitetraacetat (85-90 %, angefeuchtet mit Essigsäure) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 min gerührt und anschließend durch Kieselgel filtriert. Nach Zugabe von 77 ml Pentan kristallisierten 6 g (18 mmol) 1-Phthalimido-*trans*-2,3-diphenylaziridin in gelben Nadeln aus, die noch mit etwas Stilben **70** verunreinigt waren. Die Ausbeute betrug 60 % (Lit.: 73 %).[22]

6 g (17.6 mmol) 1-Phthalimido-*trans*-2,3-diphenylaziridin wurden in 60 ml Ethanol bei RT aufgeschlämmt und mit 60 ml Hydrazinhydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 45 min bei 45°C gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Diese Mischung wurde viermal mit 50 ml Ether extrahiert und die Etherphase zweimal mit 60 ml H_2O gewaschen. Nach Ausethern der wäßrigen Phase wurden die vereinigten org. Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Einengen der etherischen Phase auf etwa 100 ml wurden 100 ml Pentan zugegeben. Dabei kristallisierten 2.11 g (10.0 mmol) Aminoaziridin **53** in Form farbloser Kristalle aus. Die Ausbeute betrug 57 % (Lit.: 82 %).[22]

1.5.2 Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis(*trans*-2,3-diphenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **72**

Zu einer Suspension von 1.02 g (5.5 mmol) **53** in 20 ml Diethylether wurden bei 0°C 0.21 g (2.5 mmol) Dion **32** gegeben. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt wurde. Zur

chromatographischen Aufarbeitung wurde der Feststoff in THF gelöst und an mit Al_2O_3 beschichteten Platten chromatographiert. Dabei konnte jedoch lediglich *trans*-Stilben **70** isoliert und identifiziert werden.

1.6 1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **74**

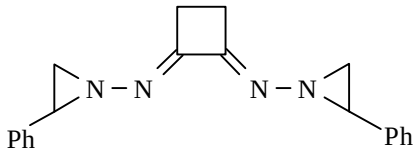
1.6.1 Darstellung von 1-Amino-2-phenylaziridin **54**

Ausgehend von 1-Phenyl-1,2-ethandiol **76** wurde zunächst mit Methansulfochlorid in Pyridin das Dimesylat **77** dargestellt.[22]

20g (68 mmol) des Dimesylates **77** wurden bei RT mit 50 ml $N_2H_4*H_2O$ (1.03 mol) versetzt und mit 30 ml Pentan überschichtet. Das zweiphasige Gemisch wurde 48 h so langsam gerührt, daß sich keine Emulsion bildete. Das Ende der Reaktion wurde durch das Auflösen des im Hydrazin suspendierten Dimesylates **77** angezeigt. Die Pentan Phase wurde abgetrennt und zur Entfernung des überschüßigen Hydrazins durch Watte filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde Aziridin **54** in einer Kugelrohrdestille gereinigt (0.01Torr, 65°C). Die Ausbeute an farblosem Öl betrug 6.35 g (47.5 mmol), oder 70 % (Lit.:83 %).[22]

1.6.2 Darstellung von 1,2-Bis(2-phenylaziridin-1-ylimino)cyclobutan **74**

In einem ausgeheizten 10 ml Kolben wurden unter Argon 150 mg (1.8 mmol) Dion **32** in 2 ml getrocknetem CH_2Cl_2 gelöst. Diese Lösung wurde bei –6°C mit in 6 ml CH_2Cl_2 gelöstem Aziridin **54** (0.52 g, 3.9 mmol) versetzt. Nach 16 h Rühren bei 0°C wurde die orangegelbe Lösung mit Molsieb 4 Å versetzt und 12 h bei –24°C gelagert. Nach Abzihen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Methylenchlorid / Pentan 1:1 bei 0°C umkristallisiert. Dabei fielen 0.170 g (0.5 mmol) Bisimin **74** in Form gelber Kristalle an. Die Ausbeute betrug 30 %.



74

Hellgelber Feststoff

Smp.: 104°C (Zersetzung)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ =	2.4-2.45	(m, 2 H, N-CH_2)
		2.56-2.61	(m, 2 H, N-CH_2)
		2.86	(s, 4 H, CH_2)
		3.08-3.13	(s, 2 H, N-CH)
		7.10-7.40	(m, 10 H, arom. H)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =	29.3	(CH_2)
		40.9	(N-CH_2)
		44.8	(N-CH)
		126.4	(arom. C)
		127.3	(arom. C)
		128.4	(arom. C)
		139.2	(arom C.)
		166.5	(C=N)

Infolge der verschiedenen möglichen Stereoisomeren sollten alle Signale aufspalten. Die NMR-Spektren zeigten jedoch das Vorliegen nur eines Isomeren. Aus sterischen Gründen lag es nahe, daß es sich dabei um das E,E-Isomer **74a** handelte.

Die Zuordnung der Benzylkohlenstoffe erfolgte durch Vergleich mit den Verschiebungen des Benzylamins.[99]

IR (Film)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	3061.6, 3030.9, 2987.2, 2936.0 (ν_{CH}); 1664.0, 1605.0, 1496.4, 1457.1, 1379.3; 748.5, 698.2 (ν_{Phenyl})
MS (70 eV)	m/z =	212 (M^+- Stilben), 108 (212 – Stilben), 104 (Stilben), 80 ($C_4H_4N_2$), 52 (C_4H_4)

2 Cyclobutendicarbonsäure-Derivate

2.1 Darstellung von 1,2-Cyclobutendicarbonsäure-dimethylester **86**

Die Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester **86** wurde nach einer Vorschrift von Mc DONALD und REITZ ausgehend von Adipinsäure durchgeführt.[35]

2.1.1 Darstellung von Adipinsäuredichlorid

In einem 500 ml Dreihalskolben mit 250 ml Tropftrichter, Rückflußkühler, KPG-Rührer und Blasenzähler wurden 146 g (1.00 mol) Adipinsäure vorgelegt. Unter Argon wurden 300 g Thionylchlorid bei 0°C zügig zugetropft. Die Suspension wurde auf 100°C erwärmt und vier Stunden bis zum Ende der HCl-Entwicklung, gerührt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurden 175 g (0.96 mol) Adipinsäuredichlorid als hellbraunes Öl erhalten. Die Ausbeute betrug 96 %.

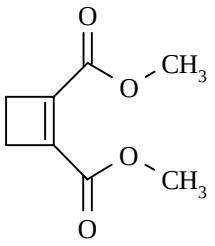
2.1.2 Darstellung von α,α'-Dibromadipinsäure-dimethylester **85**

In einem 500 ml Dreihalskolben mit mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Blasenzähler wurden 175 g (0.96 mol) Adipinsäuredichlorid bei 100°C vorgelegt. Unter Belichtung der Reaktionslösung mit zwei Photolampen (200 Watt) wurden 375 g (2.34 mol) trockenes Brom in 10 h zugetropft. Es wurde eine weitere Stunde belichtet. Nach Abschluß der Bromierung wurde die noch warme Lösung in dünnem Strahl in 700 ml getrocknetes Methanol gegossen und vier Tage bei 4°C im Kühlschrank belassen. Dabei fielen 223 g (0.67 mol) Dibromid **85** als nadelförmige, farblose Kristalle aus, die mehrfach aus Methanol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 70 % (Lit.: 91%).[36]

2.1.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester **86**

Eine Lösung von 94 g (0.29 mol) **85** in 750 ml trockenem DMF wurde in einem 2000 ml Dreihalskolben (Vorsicht Schaumbildung!) mit Rückflußkühler unter Argon vorgelegt. Nach Abkühlen der Lösung auf 0°C wurde die Kühlung entfernt und 24 g (0.60 mol) NaH-Suspension (60 % in Mineralöl) wurden zugegeben. Nach einigen Minuten setzte eine heftige Wasserstoffentwicklung ein. Stieg die Temperatur der Reaktionsmischung über 40°C an wurde mit einem Eisbad auf RT abgekühlt. Nach etwa vier Stunden war die Wasserstoffentwicklung abgeklungen. Darauf wurde die

gelbbraune Reaktionslösung auf 500 ml Diethylether gegossen und ausgefallenes NaBr sowie überschüssiges NaH wurden durch Abfritten entfernt. Das Filtrat wurde viermal mit 150 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die Waschwasser wurden mehrfach ausgeethert und die vereinigten Etherextrakte über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbbraunes Öl zurück, daß fraktioniert destilliert wurde. Der Dimethylester **86** ging bei 52°C (0.001 Torr) als farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 40 % (Lit.: 68 %).[35] (Zum Vergleich werden die literaturbekannten spektroskopischen Daten untenstehend aufgeführt.)



86

Farblose Kristalle

Smp.: 44°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.77 (s, 4 H, CH_2)
3.77 (s, 6 H, OCH_3)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 27.2 (CH_2)
51.9 (OCH_3)
142.5 (C=C)
161.6 (C=O)

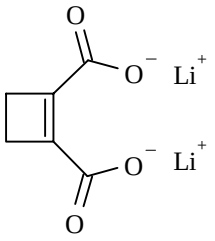
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3013, 2979, 2969 (ν_{CH})
1738, 1721 ($\nu_{C=O}$), 1639 ($\nu_{C=C}$),
1436, 1328, 1302, 1267, 1218, 1134, 1032

MS (70 eV) m/z = 170 (M^+), 139 (M^+ - OCH_3),
111 (139 - CO), 83 (111 - CO),
52 (C_4H_4)

2.2 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylester **92**

2.2.1 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Dilithiumsalz **96**

1.00 g (5.9 mmol) Diester **86** wurden mit einer Lösung von 290 mg (12.11 mmol) LiOH in 50 ml H_2O versetzt und 24 h bei 70°C gerührt. Das Wasser wurde im Vakuum entfernt und der aus **96** bestehende Rückstand mit Ether gewaschen. Anschließend wurde das Dilithiumsalz **96** 24 Stunden im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Die Ausbeute betrug 826 mg (5.4 mmol); dies entsprach 91.3 %.



96

Blaßgelbes Pulver

^{1}H-NMR (D_2O): δ = 2.55 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C-NMR (D_2O): δ = 27.6 (CH_2)
145.6 (C=C)
172.8 (C=O)

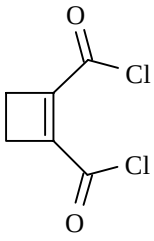
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2993, 2931 (ν_{CH}), 1560 ($\nu_{as'}$, CO_2)
1405 ($\nu_{sym'}$,CH_2)

2.2.2 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dichlorid **95**

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben wurden 430 mg (2.79 mmol) **96** vorgelegt. Dazu wurden innerhalb von 30 Minuten unter Eiskühlung 15 ml frisch destilliertes $SOCl_2$ zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei RT gerührt und anschließend ausgefallenes LiCl mit Hilfe einer Fritte entfernt.

Überschüssiges Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert. Es wurden 320 mg (1.8 mmol) Disäurechlorid **95** erhalten (64.2 %).

Das als gelbes Öl zurückbleibende **95** wurde ohne weitere Reinigung für die folgenden Umsetzungen verwendet. Soweit die spektroskopischen Daten bekannt waren stimmten sie mit der Literatur überein.



95

Gelbes Öl

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.85 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 28.3 (CH_2)
145.5 (C=C)
159.1 (COCl)

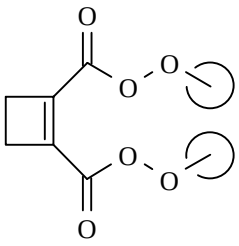
IR (Film) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2943 (ν_{CH}), 1780 ($\nu_{C=O}$)

MS (70 eV) m/z = 179/ 181 (M^+), 143/ 145 (M^+ - Cl),
115/ 117 (M^+ - COCl),
87/ 89 (115 - CO), 51 (87 - HCl)

2.2.3 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-di-*tert*-butylperester **92**

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben wurden 1.25 g (7 mmol) **95** in 9 ml trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt. Bei 0°C wurde innerhalb von 3 h 1.5 g *tert*-Butylhydroperoxid (80 % in Di-*tert*-butylhydroperoxid, 13.3 mmol) und 1.2 g (15.1 mmol) Pyridin, gelöst in 9 ml CH_2Cl_2, zugetropft. Dabei war es wichtig, ständig mit einem Unterschuß von *tert*-Butylhydroperoxid zu arbeiten, da der Perester **92** sonst sofort oxidiert wurde. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden bei RT gerührt, wobei sie sich gelb verfärbte. Anschließend wurde die Lösung zur Entfernung des entstandenen Pyridiniumchlorids viermal mit 20 ml H_2O und zweimal mit 20 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in wenig DEE gelöst, mit der

gleichen Menge Pentan versetzt und langsam auf –78°C abgekühlt. Dabei fiel **92** als hellgelber, fast weißer Feststoff aus, der bei –78°C mittels einer Fritte abfiltriert wurde. Die Ausbeute betrug 250 mg (0.8 mmol, 11%).



92

Hellgelber Feststoff

Schmelzpunkt: 48°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.35 (s, 18 H, CH_3)
2.77 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 26.1 (CH_3)
27.9 (CH_2)
84.4 (C-O)
139.7 (C=C)
158.6 (C=O)

IR (Ar, 10 K) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1780, 1764 ($\nu_{C=O}$), 1647, 13671187, 1106, 983

MS (70 eV) m/z = kein M^+, 197 (M^+- $OOC(CH_3)_3$), 153 (197 – CO_2), 73 ($OC(CH_3)_3$)

$C_{14}H_{22}O_6$ (286.32 g/mol)

Da kein M^+ detektiert wurde, wurde der $M^+ – O_2C_4H_9$ hoch aufgelöst.

$C_{10}H_{13}O_4$ (197.08 g/mol) Ber.: 197.0814
Gef.: 197.0784 (hochaufgelöstes MS)

2.3 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureperanhydrid **103**

2.3.1 Umsetzung von Disäure **94** mit H_2O_2

3 g (15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid wurden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei –10°C mit 8 ml einmolarer etherischer H_2O_2-Lösung versetzt. Innerhalb von 6 h wurden zu dieser Lösung bei –10°C 710 mg (5 mmol) Dicarbonsäure **94**, gelöst in 40 ml DEE / CH_2Cl_2 (1:1), zugetropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels zeigte das Rohprodukt im ^{1}H-NMR-Spektrum neben den Signalen für DCC und Dicyclohexylharnstoff ein schwaches Signal bei δ = 2.71, welches den Ringprotonen des Cyclobuten-Systemes zugordnet werden könnte. Versuche, dieses durch Blitzchromatographie mit DEE an SiO_2 anzureichen, scheiterten. Bei Versuchen **103** nach wäßriger Aufarbeitung chromatographisch anzureichern, konnte nur DCC und DCH isoliert werden.

2.3.2 Umsetzung des Dichlorid **95** mit H_2O_2 und Pyridin

In einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Apparatur wurden 1.43 g (8 mmol) Dichlorid **95** und 1.6 g (20 mmol) Pyridin in 25 ml abs. DEE vorgelegt. Die Lösung wurde auf -10°C abgekühlt. Innerhalb von 1 h wurden 50 ml etherischer H_2O_2–Lösung (1 M) zugetropft. Nach 3 h Rühren bei 0°C wurde die Reaktionslösung zweimal mit eiskalter gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und zweimal mit ges. NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen der org. Phase über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Das Rohprodukt zeigte im NMR-Spektrum neben den Signalen für Pyridin und Pyridiniumsalzen ein schwaches Signal bei δ = 2.71, welches von den Ringprotonen des Cyclobutenringes stammen könnte. Versuche zur chromatographischen Anreicherung dieser Verbindung scheiterten.

2.3.3 Umsetzung des Dichlorid **95** mit Na_2O_2 in wäßriger Lösung

170 mg (2.18 mmol) Na_2O_2 wurden zusammen mit 280 mg NaH_2PO_4 und 280 mg Na_2HPO_4 in 9.5 ml H_2O gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 300 mg (1.68 mmol) Dichlorid **95** in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 5°C gerührt, die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mehrfach mit DEE ausgeschüttelt. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 0°C abkondensiert. Das Rohprodukt wurde zur Abtrennung entstandener Disäure **94** mit kalter $CDCl_3$ digeriert. Die so gewonnene Lösung bestand hauptsächlich aus dem Dichlorid **95**, daneben ergaben sich Hinweise auf das Vorliegen geringer Mengen **103**. Versuche, dieses chromatographisch abzutrennen, führten zur Zersetzung. Es konnten nur geringe Mengen der Disäure **94** isoliert werden.

2.4 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisessigsäureperanhydrid **107**

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Kolben wurden 880 mg (4.9 mmol) Säurechlorid **95**, in 6 ml getrocknetem CH_2Cl_2 gelöst, vorgelegt. Zu der auf 0°C abgekühlten Reaktionslösung wurden 920 mg (11.6 mmol) Pyridin und 2 ml 4.5-molare (9 mmol) Peressigsäure-Methylenchlorid-Lösung in 6 ml CH_2Cl_2 zügig zugegeben. Nach 15 h bei 0°C wurde die Reaktionslösung über bas. Al_2O_3 filtriert. Es gelang weder durch Blitzchromatographie, noch durch fraktionierte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch ein Anhydrid zu isolieren.

2.5 Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisthioperoxymethylester **116**

2.5.1 Darstellung von Methansulfenylchlorid **114**

Die Darstellung von **114** erfolgte nach einer Vorschrift von GOLDING.[59] In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur wurden 18.8 g (0.2 mol) Dimethyldisulfid **117** in 160 ml CH_2Cl_2 bei 0°C vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden über ein Septum zügig 27 g (0.2 mol) Sulfurylchlorid zugegeben. Nach 50 min Rühren bei 0°C wurde die Lösung innerhalb von 13 h auf RT erwärmt. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde am Rotationsverdampfer entfernt. **114** wurde durch fraktionierte Destillation bei 52°C abgetrennt. Die Ausbeute an orangem Öl betrug 5.6 g (68 mmol) oder 34 % (Lit.: 85 %).[59]

2.5.2 Versuche zur Darstellung von Essigsäure-thioperoxymetylester **115**

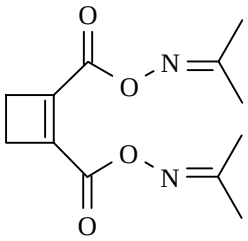
In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur wurden 750 mg (9 mmol) getrocknetes Natriumacetat **113** in 10 ml getr. CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei RT 820 mg (10 mmol) CH_3SCl **114** gegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 d bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren von nicht umgesetztem **113** und NaCl wurde das Lösungsmittel im Vakkum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl gaschromatographisch getrennt. Dabei konnten jedoch nur Disulfid **117** und Thiosulfonsäureester **121** isoliert und identifiziert werden.

2.5.3 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bisthioperoxy-methylester **116**

Das Li-Salz **96** wurde bei 90°C (15 Torr) getrocknet. Anschließend wurden 1380 mg (9 mmol) **96** in einer ausgeheizten und mit Ar gespülten Apparatur in 10 ml DEE vorgelegt und mit 820 mg (10 mmol) **114** versetzt. Nach 2 d Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung von unumgesetztem **96** und ausgefallenem NaCl abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl enthielt eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten. Neben Thiosulfonsäureester **121** konnte Dimethyldisulfid **117** identifiziert werden. Versuche, das Reaktionsgemisch durch Plattenchromatographie mit DEE an SiO_2 weiter aufzutrennen, scheiterten.

2.6 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-bis(acetonoxim)ester **131**

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Kolben wurden 660 mg (9 mmol) Acetonoxim **130** und 711 mg (9 mmol) Pyridin in 6 ml trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 7 min 800 mg (4.47 mmol) Säurechlorid **95** in 6 ml Methylenchlorid zugetropft. Das Reaktions-gemisch wurde 12 h bei RT gerührt, die Reaktionslösung viermal mit 30 ml H_2O gewaschen und die wäßrige Phase dreimal mit 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel wurden abkondensiert. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus Ether umkristallisiert, wobei 117 mg (0.5 mmol) Bisoximester **131** in Form gelblichweißer Kristalle gewonnen wurden. Die Ausbeute betrug 11%.



131

Gelbweiße Kristalle

Smp.: 79 °C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.07 (s, 12 H, CH_3)
2.77 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 17.2 (CH_3)
21.8 (CH_3)
27.4 (CH_2)
141.6 (C=C)
158.4 (C=N)
165.2 (C=O)

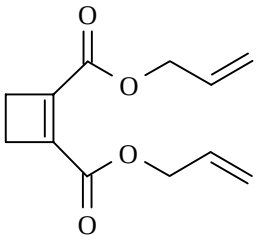
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2946 (ν_{CH}), 1746, 1733 ($\nu_{C=O}$)
1641, 1628 ($\nu_{C=N}$)

MS (70 eV) m/z = 252 (M^+, klein),
180 (M^+ - $ONC(CH_3)_2$),
108 (180 - $ONC(CH_3)_2$),
80 (108 - CO), 52 (C_4H_4)

$C_{12}H_{16}N_2O_4$ (252.3 g/mol) Ber.: 252.1110
Gef.: 252.1158 (hochaufgelöstes MS)

2.7 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-diallylester **139**

Die Darstellung des Diallylesters erfolgte analog einer Vorschrift von BELLUS et al. durch Umsetzung von **95** mit Allylalkohol **140**.[34] Dazu wurden in einem ausgeheizten Kolben 850 mg (4.7 mmol) Dichlorid **95** in 6 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei 0°C 580 mg (10 mmol) Allylalkohol **140** und 710 mg (9 mmol) Pyridin in 6 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 16 h Rühren bei RT wurde die Lösung mehrfach sowohl mit ges. Na_2CO_3–Lösung als auch mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO und Abtrennen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch mehrfaches Umkristallisieren aus DEE / Pentan (1:1) bei –78°C gereinigt. Die Ausbeute an Allylester **139** betrug 28% (Lit.[34]: 94 %). Soweit sie aus der Literatur bekannt waren, stimmten die spektroskopischen Daten überein.



139

Farbloses Öl

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ =	2.69	(s, 4 H, CH_2 Ring)
		4.69	(d, 4.5 Hz, 4 H, CH_2 Allyl)
		5.26	(dd, 10.5, 1 Hz, 2 H, =CH_2 trans)
		5.38	(dd, 17.0, 1.5 Hz, 2 H, =CH_2 cis)
		5.9-6.0	(m, 2 H, CH Allyl)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =	27.1	(CH_2 Ring)
		65.4	(CH_2 Allyl))
		118.0	(=CH_2)
		131.7	(CH Allyl)
		142.4	(=C Ring)
		160.8	(C=O)
IR (Film)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	1738, 1677 ($\nu_{C=O}$); 1635 ($\nu_{C=C}$); 1211, 1134 (ν_{C-O})	
MS (70 eV)	m/z =	223 (M^++1, schwach), 181 (M^+- Allyl), 165 (M^+- OC_3H_5), 52 (C_4H_4)	

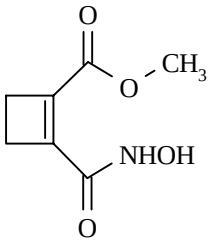
$C_{12}H_{14}O_4$ (222.24 g/mol)

Aufgrung der geringen Intensität des M^+ wurde der M^+- OC_3H_5 hoch aufgelöst.

$C_9H_9O_3$ (165.18 g/mol)	Ber.: 165.0551	
	Gef.: 165.0549 (hochaufgelöstes MS)	

2.8 Versuche zur Darstellung von Oxazin-3,6-dion **144**

850 mg (5 mmol) Dimethylester **86** wurden in einem ausgeheizten, mit Ar gespülten Kolben in 10 ml Methanol gelöst und mit 360 mg (5.2 mmol) $NH_2OH \cdot HCl$ versetzt. Zu der Reaktionsmischung wurden 4 ml (8 mmol) zweimolare $NaOCH_3$-Lösung bei RT zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung unter Bildung von Hydroxylamin intensiv gelb. Nach 72 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 ml H_2O aufgenommen und zur Entfernung von noch vorhandenem Edukt mit DEE ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der wäßrigen Phase mit konz. HCl wurde diese dreimal mit 25 ml DEE ausgeschüttelt. Die vereinigten DEE-Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abkondensieren des DEE wurde der Rückstand an einer mit SiO_2 beschichteten Dünnschichtplatte mit DEE als Laufmittel chromatographiert. Dabei konnten jedoch nur 250 mg (1.5 mmol) der Hydroxamsäure **151** isoliert werden (29%).



151

Farbloser Feststoff

Smp.: 101°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ =	2.65- 2.75	(m, 4 H, CH_2 Ring)
		3.84	(s, 3 H, CH_3)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =	26.3	(CH_2 Ring)
		26.6	(CH_2 Ring)
		52.1	(CH_3)
		136.7	(C=C)
		148.4	(C=C)
		158.0	(O=C-N)
		163.7	(O=C-O)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	3440 br. ($\nu_{NH, OH}$); 1734 (ν_{COO});	
		1676 (ν_{CON}), 1447, 1295, 1240, 1034	

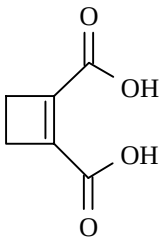
MS (70 eV) m/z = 171 (M^+), 139 (M^+ – CH_3OH), 111 (139- C_2H_4)
83 (139- CO)

$C_7H_9NO_4$ (171.15 g/mol) Ber.: 171.0532
Gef.: 171.0534 (hochaufgelöstes MS)

2.9 Versuche zur Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid **154**

2.9.1 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure **94**

1.00 g (5.9 mmol) **86** wurden in 6 ml 30 %iger wäßriger H_2SO_4 gelöst und 14 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde fünfmal mit 15 ml Ether extrahiert. Anschließend wurde die wäßrige Phase mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 stärker angesäuert und dreimal mit 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der dabei zurückbleibende graubraune kristalline Rückstand wurde in heißem H_2O aufgenommen, mit Aktivkohle versetzt und heiß filtriert. Nach Abkühlen und Einengen der Lösung im Vakuum fielen 302 mg (2.1 mmol) Dicarbonsäure **94** in Form farbloser Kristalle aus. Diese enthielten auch nach Trocknung über P_4O_{10} noch Kristallwasser. Die Ausbeute betrug 36 %. Die aus der Literatur bekannten spektroskopischen Daten werden zum Vergleich nochmals aufgeführt.



94

Farblose Kristalle

Smp.: 179°C

^{1}H-NMR: δ = 2.55 (s, 4 H, CH_2)
(DMSO-d_6) 7.7 (breites s, 2 H, OH)

^{13}C-NMR: (DMSO-d_6)	δ =	26.3 (CH_2) 144.1 (C=C) 163.0 (C=O)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	2990 - 2481 (ν_{OH}), 1699 ($\nu_{C=O}$), 1647, 1590
MS (70 eV)	m/z =	142 (M^+), 124 (M^+ - H_2O), 98 (M^+ - CO_2), 80 (M^+ - H_2O, - CO_2)
$C_6H_6O_4$ (142.1 g/mol)		Ber.: 142.0266 Gef.: 142.0271 (hochaufgelöstes MS)

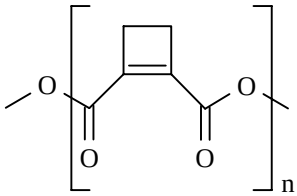
2.9.2 Umsetzung mit Acetanhydrid

710 mg (5 mmol) der Säure **94** wurden bei RT in 15 ml Acetanhydrid suspendiert. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches löste sich die Säure innerhalb weniger Minuten unter Dunkelfärbung der Lösung auf. Nach 30 min bei 100 °C wurde die schwarze Lösung im Vakuum eingeengt. Als Produkt wurde lediglich Zersetzungsprodukte in Form eines schwarzen, schwerlöslichen Feststoffs isoliert.

2.9.3 Umsetzungen mit Ethoxyacetylen **156**

a) Umsetzung bei RT

In einer ausgeheizten, mit Ar gespülten und mit einem Septum versehenen Apparatur wurden 0.5 g (3.5 mmol) der Disäure **94** in 10 ml abs. THF gelöst vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden bei RT 1 ml (5.2 mmol) Ethoxyacetylen **156** (50% in Hexan) in 5 ml THF gelöst zugetropft. Aus dieser klaren Lösung bildete sich beim Rühren innerhalb von 12 h ein weißer schwerlöslicher Niederschlag. Dieser wurde über eine Fritte abfiltriert. Die Auswertung des IR-Spektrums, wie auch des MS-Spektrums, wiesen darauf hin, daß es sich dabei um das polymere Anhydrid **161** handelte. Nach 12 h Rühren in DMSO-d_6 hatte sich das Polymer partiell gelöst. Das angefertigte NMR-Spektrum zeigte, daß sich dabei die Disäure **94** zurück gebildet hatte.



161

Weißes Polymer

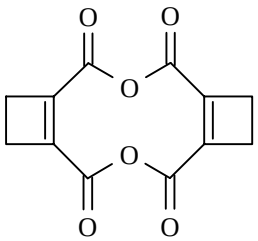
Smp.: 195°C (Zersetzung)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1803, 1735 ($\nu_{CO\text{-}O\text{-}CO}$); 1625, 1259, 1185, 1042, 941

MS (70 eV) m/z = 496 (M^+ Tetramer), 372 (M^+ Trimer), 248 (M^+ Dimer), 124 (M^+ Monomer)

b) Umsetzung bei 66°C

In einer ausgeheizten, mit Argon gespülten und mit einem Septum versehenen Apparatur wurde 1 ml (5.2 mmol) Ethoxyacetylen **156** (50 % in Hexan) in 25 ml THF vorgelegt. Unter Rückfluß wurden zu dieser Lösung innerhalb von 10 min 0.57 g (4 mmol) Disäure **94**, gelöst in 25 ml abs. THF, zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung gelb. Nach 1.5 h unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel bei RT abkondensiert. Der zurückbleibende beige Feststoff bestand hauptsächlich aus dem dimeren Anhydrid **162**. Der Versuch, **162** durch Chromatographie in $CHCl_3$ an SiO_2 zu reinigen, scheiterte. Bei dem Versuch, **162** abzusublimieren (100°C, 0.005 Torr), gelang es lediglich, kleine Mengen an Zersetzungsprodukten abzukondensieren.



162

Smp.: 165°C (Zersetzung)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.75 (s, 8 H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 27.8 (CH_2)
143.9 (C=C)
155.6 (C=O)

IR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1780, 1739 ($\nu_{CO\text{-}O\text{-}CO}$);
($CDCl_3$-Lösung) 1627, 1236, 1191, 1092

MS (70 eV) m/z = 248 (M^+), 220 (M^+- CO),
204 (M^+-CO_2), 176 (204- CO),
132 (176- CO_2), 108 ($C_6H_4O_2$),
104 (C_8H_8), 52 (C_4H_4)

$C_{12}H_8O_6$ (248.19 g/mol) Ber.: 248.0321
Gef.: 248.0344 (hochaufgelöstes MS)

c) Abfangreaktion mit Dimethylbutadien 163

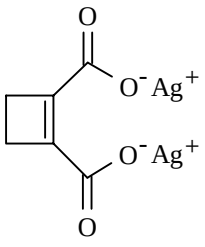
In einer ausgeheizten, mit Argon gespülten und mit einem Septum versehenen Apparatur wurde 1 ml (5.2 mmol) Ethoxyacetylen **156** (50 % in Hexan) in 25 ml THF vorgelegt. Unter Rückfluß wurden zu dieser Lösung innerhalb von 15 min 0.57 g (4 mmol) der Disäure **94**, gelöst in 25 ml abs. THF, zugetropft. Nach 1 h unter Rückfluß wurden 1 ml (9 mmol) 2,3-Dimethylbutadien **163** in 5 ml THF zugegeben. Die Lösung wurde weitere 5 min unter Rückfluß gekocht und dann auf RT abgekühlt. Nach 2 h Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff enthielt neben **164** (spektroskopische Daten siehe B 2.9.6), dem DIELS-ALDER-Abfangprodukt des monomeren Anhydrids **154**, noch das gleiche Produktgemisch wie bei der Reaktion ohne Abfänger.

2.9.4 Umsetzung mit Furan

2 g (11.8 mmol) wurden in 20 ml Furan gelöst und bei RT gerührt. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei konnte innerhalb von 14 d keinerlei Adduktbildung beobachtet werden.

2.10 Darstellung von Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-Disilbersalz **170**

770 mg (5 mmol) Li-Salz **96** wurden in 20 ml Wasser gelöst und bei 0°C langsam mit 1.87 g (11 mmol) $AgNO_3$ in 10 ml H_2O versetzt. Dabei fiel sofort **170** in Form eines dicken, schwerlöslichen weißen Niederschlages aus, der abgesaugt und mehrfach mit H_2O und Methanol gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 900 mg (2.5 mmol) oder 50 %. Das Silbersalz verfärbte sich am Tageslicht schnell grau.



170

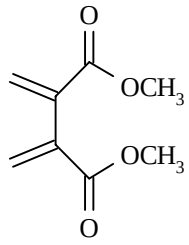
Smp.: 165°C (Zers.)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1598, 1570 (ν, CO_2); 1390, 1253, 730

2.11 Fulgensäureanhydrid **136**

2.11.1 Darstellung von Fulgensäuredimethylester **173**

Die Darstellung des Fulgensäureesters **173** erfolgte nach einer Vorschrift von GRUNDKE und HOFFMANN durch Hochtemperatur-Blitzpyrolyse aus dem Cyclobutenester **86**.[83] 2000 mg (11.8 mmol) **86** wurden in der Vorlage bei 56°C (0.02 Torr) verdampft und während 2.5 h durch ein auf 400°C geheiztes Quarzrohr (∅ = 1 cm, Länge 6 cm), welches mit wenig Quarzwolle versehen war, geleitet. Die Pyrolyseprodukte wurden zusammen mit DEE an einen mit fl. Stickstoff gekühlten Kühlfinger kondensiert. Nach Auftauen und Entfernen des Lösungsmittels blieben 1740 mg (10.3 mmol) des Fulgensäureesters **173** in Form eines farblosen Öles zurück. Die Ausbeute betrug 87 % (Lit.: > 85 %).[34] Aufgrund der hohen Reinheit (laut GC > 95 %) wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Soweit bekannt stimmten die spektroskopischen Daten mit der Literatur überein.



173

Farbloses Öl

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.76 (s, 6 H, CH_3)
5.82 (d, 1 Hz, 2 H, CH_2)
6.27 (d, 1 Hz, 2 H, CH_2)

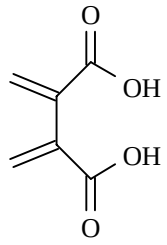
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 51.9 (CH_3)
127.5 (CH_2)
138.3 (=C)
165.9 (C=O)

IR (Film) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3000, 2954, 2848,
1731 ($\nu_{C=O}$); 1619 ($\nu_{C=C}$);
1438, 1330, 1212, 994, 958, 820

MS (70 eV) m/z = 170 (M^+), 139 (M^+ - OCH_3),
111 (139 - CO), 83

2.11.2 Darstellung von Fulgensäure **171**

Die Hydrolyse des Fulgensäureesters **173** erfolgte analog einer Vorschrift von MUSSO.[80] 1600 mg (9.4 mmol) **173** wurden in 95 ml 1 molarer NaOH suspendiert und 3 h unter Rühren auf 50°C erwärmt. Dabei verfärbte sich die klare Lösung orange-braun. Nach weiteren 12 h Rühren bei RT wurde die Lösung mit verd. HCl auf pH = 1 angesäuert, wobei ein Farbumschlag nach gelb erfolgte. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Rotationsverdampfer bei 15 Torr und 40°C entfernt. Aus dem braungelben Rückstand wurde **171** durch Digerieren mit Aceton herausgelöst. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wurde **171** durch Umkristallisieren aus Essigsäureethylester gereinigt. Die Ausbeute an farbloser Fulgensäure **171** betrug 900 mg (6.3 mmol) bzw. 67 % (Lit.: 40 %).[80] Soweit bekannt stimmten die spektroskopischen Daten mit der Literatur überein.



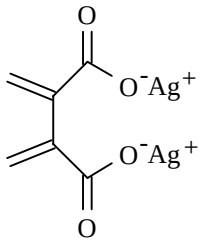
171

Smp: 182°C (Zers.) (Lit.[80]: 186-188°C)

^{1}H-NMR:	δ =	5.80	(d, 1 Hz, 2 H, CH_2)
(Aceton-d_6)		6.14	(d, 1 Hz, 2 H, CH_2)
^{13}C-NMR:	δ =	127.5	(CH_2)
(Aceton-d_6)		140.7	(=C)
		167.0	(C=O)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	3600-2400 (ν_{OH}); 1675 ($\nu_{C=O}$); 1615 ($\nu_{C=C}$); 1439, 1287, 1126, 985, 911	
MS (70 eV)	m/z =	142 (M^+), 124 ($M^+ - H_2O$), 98 ($M^+ - CO_2$), 80	

2.11.3 Darstellung von Fulgensäure-Disilbersalz **174**

1400 mg (1 mmol) Fulgensäure wurden in 20 ml H_2O gelöst und mit verd. NaOH neutralisiert. Zu dieser Lösung wurden 380 mg (2.2 mmol) $AgNO_3$ in 10 ml H_2O bei 0°C langsam zugetropft. Dabei bildete sich ein dicker weißer Niederschlag, der sich am Licht grau verfärbte. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen. Das Ag-Salz **174** wurde im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Die Ausbeute betrug 190 mg (0.53 mmol) oder 53 %.



174

Smp.: 165°C (Zers.)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1625, 1559 (ν_{CO2-}); 1388, 935, 924, 846, 837

2.11.4 Versuche zur Isolierung von Fulgensäureanhydrid **136**

100 mg (0.28 mmol) Silbersalz **174** wurden in einem Vorlagekolben 3 h auf 160-170°C erhitzt. Die flüchtigen Pyrolyseprodukte wurden bei 0.005 Torr auf einen mit fl. Stickstoff gekühlten Finger kondensiert. Dabei wurde eine sehr geringe Menge eines weißen Feststoffes aufgefangen. Auf diesen wurde Aceton-d_6 kondensiert. Nach dem Auftauen konnten in dem angefertigten ^{1}H-NMR und im IR-Spektrum neben Aceton und Wasser nur die Signale des dimerisierten Anhydrids **172** identifiziert werden.[80]

3 Meldrumsäure-Derivate

3.3.1 Darstellung von 1,3-Dibromaceton **180**

Die Darstellung von **180** erfolgte nach einer Vorschrift von ROEDIG, durch saure Bromierung von Aceton.[100] 250 ml (3.4 mol) Aceton wurden in 800 ml H_2O und 186 ml Eisessig bei 70°C vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden innerhalb von 2 h 325 ml (6.34 mol) Brom getropft. Nachdem die Lösung auf 10°C abgekühlt war, wurde sie durch Einbringen von festem Na_2CO_3 neutralisiert. Die entstehende organische Phase wurde abgetrennt und über $CaCl_2$ getrocknet. Durch doppelte fraktionierte Destillation (22 Torr, 97°C) wurden 180 g (0.83 mol) 1,3-Dibromaceton **180** gewonnen. Die Ausbeute an farblosem, tränenreizendem **180** betrug 24 % (Lit.: 33 %).[100]

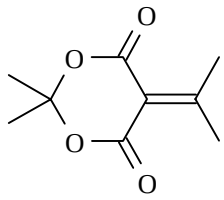
3.3.2 Versuche zur Kondensation von Meldrumsäure mit **180**

In 66 ml THF wurden bei 0°C 6.23 ml (33 mmol) TiCl, in 8 ml CCl gelöst, zugetropft. Dabei bildete sich ein gelber flockiger Niederschlag des $TiCl_4$*2THF Adduktes. Zu der auf 0°C gekühlten Reaktionsmischung wurden 2.52 g (17.5 mmol) Meldrumsäure **179** und 3.77 g (17.5 mmol) Dibromaceton **180** gegeben. Innerhalb einer Stunde wurden, unter Schwarzfärbung der Lösung, 5.2 g (66 mmol) Pyridin in 12 ml THF zugetropft. Die Lösung wurde 12 h bei 0°C und weitere 3 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H_2O und 20 ml DEE wurde die org. Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit DEE ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl, $NaHCO_3$ und nochmals mit NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der zurückbleibende Rückstand mit DEE ausgezogen. Nach Entfernen des DEE blieb ein beiger Rückstand, der jedoch keine signifikanten Mengen an dibromiertem Kondensations-Produkt **181** enthielt.

3.4 Darstellung von 5-(1-Methylethyliden)-Meldrumsäure **182**

Die Darstellung von **182** erfolgte analog einer Vorschrift von LEHNERT durch Kondensation von Meldrumsäure **179** mit Aceton **98**.[86] In 100 ml THF wurden bei 0°C 5.5 ml (50 mmol) TiCl, in 12 ml CCl gelöst, zugetropft. Dabei bildete sich ein gelber flockiger Niederschlag des $TiCl_4$·2THF-Adduktes. Zu der auf 0°C gekühlten Reaktionsmischung wurden 3.3 g (23 mmol) Meldrumsäure **179** und 1.45 g (25 mmol) Aceton **98** gegeben. Innerhalb 30 min wurden 7.85 g (100 mmol) Pyridin in 20 ml THF zugetropft. Die Lösung wurde 12 h bei 0°C und weitere 2 h bei RT gerührt. Nach

Zugabe von 25 ml H_2O und 25 ml DEE wurde die org. Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit DEE ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-, $NaHCO_3$- und nochmals mit NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel abrotiert und der zurückbleibende Rückstand aus DEE / Petrolether umkristallisiert. Dabei kristallisierten 3.21 g (17.4 mmol) **182** in Form farbloser Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 74%. Zum Vergleich mit **181** werden die literaturbekannten spektroskopischen Daten untenstehend aufgeführt.



182

Smp.: 75°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.72 (s, 6 H, ges. CH_3)
2.50 (s, 6 H, olef. CH_3)

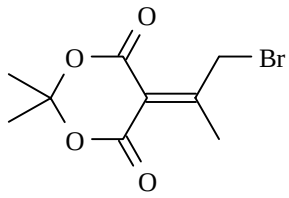
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 26.7 (ges. CH_3)
27.1 (olef. CH_3)
103.4 (O-C-O)
116.1 (C=C)
161.0 (C=C)
176.9 (C=O)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2998, 2949; 1750, 1718 ($\nu_{C=O}$);
1604 ($\nu_{C=C}$); 1396, 1386, 1286,
1203, 1098, 1022, 1007, 931, 808

MS (70 eV) m/z = kein M^+, 169 (M^+ - CH_3), 126 (M^+ - Aceton),
98 (126 – CO), 82 (126 – CO_2)

3.5.1 Darstellung von 5-(1-Brommethylethyliden)-Meldrumsäure **188**

Die Darstellung von **188** erfolgte nach einer Vorschrift von HUNTER durch radikalische Bromierung mit NBS.[87] In einer ausgeheizten und mit Ar gespülten Apparatur wurde 1 g (5.4 mmol) Meldrumsäureacetonaddukt **182** in 25 ml CCl_4 vorgelegt und mit 1.05 g (5.9 mmol) NBS versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C abgekühlt und unter Rühren 10 h mit 300 Watt (Osram Vitalux) belichtet. Nach Einengen und Abfiltrieren von NBS und NHS wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus DEE mehrfach umkristallisiert. Dabei kristallisierten 770 mg (2.9 mmol) **188** in Form farbloser Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 53 % (Lit.: 81 %).[87] Zum Vergleich mit **181** werden die literaturbekannten spektroskopischen Daten untenstehend aufgeführt.



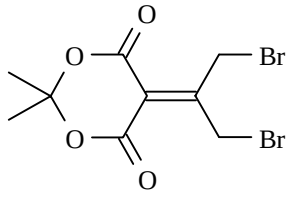
188

Smp.: 79°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):	δ =	1.77	(s, 6 H, ges. CH_3)
		2.60	(s, 3 H, olef. CH_3)
		4.67	(s, 2 H, CH_2)
^{13}C-NMR ($CDCl_3$):	δ =	23.3	(olef. CH_3)
		27.2	(ges. CH_3)
		31.4	(CH_2)
		104.3	(O-C-O)
		117.8	(C=C)
		160.3	(C=O)
		160.6	(C=O)
		168.9	(C=C)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =	1752, 1723 ($\nu_{C=O}$), 1612 ($\nu_{C=C}$), 1288, 1204, 1024, 928	
MS (70 eV)	m/z =	262 / 264 (M^+), 247 / 249 (M^+ - CH_3)	

3.5.2 Darstellung von 5-(1-Brommethyl-2-bromethyliden)-Meldrumsäure **181**

Die Darstellung von **181** erfolgte analog der Darstellung von **188** durch eine Verdopplung der eingesetzten NBS Menge. In einer ausgeheizten und mit Ar gespülten Apparatur wurden 2 g (10.9 mmol) Meldrumsäure-Derivat **182** in 100 ml CCl_4 vorgelegt und mit 4.2 g (23.6 mmol) NBS versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C abgekühlt und unter Rühren 12 h mit 300 Watt (Osram Vitalux) belichtet. Nach Einengen und Abfiltrieren von NBS und NHS wurde das überschüssige CCl_4 der gelb-orangen Lösung im Vakuum abkondensiert und der Rückstand aus DEE mehrfach umkristallisiert. Dabei kristallisierten 2.21 mg (6.5 mmol) **181** in Form farbloser Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 59 %.



181

Smp.: 109°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.77 (s, 6 H, CH_3)
4.73 (s, 4 H, CH_2)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 27.4 (CH_3)
28.1 (CH_2)
105.0 (O-C-O)
118.3 (C=C)
159.8 (C=O)
162.3 (C=C)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3079, 2999; 1762, 1722 ($\nu_{C=O}$);
1616 ($\nu_{C=C}$); 1437, 1391, 1382,
1310, 1200, 1028, 925

MS (70 eV) m/z = 325 / 327 / 329 (M^+ - CH_3),
282 / 284 / 286 (M^+ - Aceton),
203 / 205 (282 / 284 / 286 – Br),
175 / 177 (203 / 205 – CO),
131 / 133 (175 / 177 – CO_2)

3.6 Versuche zur Darstellung von 5-Cyclopropyliden-Meldrumsäure **177**

3.6.1 Reduktionen von **181** mit Alkalimetallen

a) Reduktion mit Natrium

In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur wurden 0.5 g (22 mmol) Na in 12 ml Toluol geschmolzen. Nach dem Abkühlen der Lösung auf RT wurde das Toluol von der Natrium-Suspension abgetrennt und durch 12 ml abs. DEE ersetzt. Zu der Na-Suspension wurden bei 0°C 1.5 g (4.4 mmol) **181**, in 30 ml DEE gelöst, gegeben. Nach 16 h wurde die Reaktionslösung vom Na abgetrennt und das Lösungsmittel im Membranpumpen-Vakuum abgezogen. Aus dem zurückbleibendem braunen Öl konnte lediglich nicht umgesetztes **181** isoliert werden.

b) Reduktion mit Lithium

In einer ausgeheizten, mit Argon gespülten Apparatur wurden 0.1 g (15.2 mmol) Li-Pulver vorgelegt und bei –78°C mit 0.5 g (1.5 mmol) **181**, in 20 ml abs. DEE, versetzt. Nach 4 h Rühren bei dieser Temperatur hatte sich wenig weißer Niederschlag aus LiBr gebildet. Dieser wurde zusammen mit unumgesetztem Li-Pulver abfiltriert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde aus dem Rückstand eine sehr geringe Menge eines gelben Öls abkondensiert (65°C, 0.05 Torr), dessen spektroskopische Daten sich jedoch nicht mit **177** in Einklang bringen ließen. Der Rückstand der Sublimation bestand hauptsächlich aus Edukt **181**.

3.6.2 Reduktion von **181** mit Li-Amalgam

In einer ausgeheizten, mit Argon gespülten Apparatur wurden 15g Li-Amalgam (0.5 %, 12 mmol) vorgelegt und mit 1.7 g (5 mmol) **181** in 80 ml DEE versetzt. Nach 8 h Rühren bei –5 - 0°C konnte in dem Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch nur unverbrauchtes **181** identifiziert werden. Auch eine weitere zweistündige Umsetzung im Ultraschallbad führte lediglich zur unspezifischen Zersetzung von **181**. Die Bildung von **177** konnte nicht beobachtet werden.

3.6.3 Reduktion von **181** mit Zink

a) Darstellung von aktiviertem Zink

Die Darstellung des aktiviertem Zink erfolgte nach einer Vorschrift von LE GOFF.[95] 0.5 g $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ wurden in 12 ml heißem Eisessig gelöst. Zu dieser blauen Lösung wurden unter Rühren 9 g (138 mmol) Zn-Staub gegeben. Nach 30 s ließ man den entstandenen Zn-Cu-Komplex sedimentieren. Die überstehende farblose Lösung wurde abdekantiert. Der Zn-Cu-Komplex wurde einmal mit 15 ml Eisessig und dreimal mit 25 ml DEE gewaschen. Für jede Umsetzung wurde frisch aktiviertes Zink eingesetzt.

b) Reduktion von **181**

Zu dem aktivierten Zink in 25 ml DEE wurden bei RT 3 g (8.8 mmol) **181**, in 10 ml DEE gelöst, zügig zugegeben. Bei der Zugabe siedete der Ether auf. Es wurde 2 h bis zur Beendigung der Reaktion gerührt. Nach Abtrennen des noch vorliegenden Zinks wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende feste Rückstand bestand zum größten Teil aus Aceton-Derivat **182**.

Um die Protonierung während der reduktiven Eliminierung zu verhindern, wurde die Umsetzung mit bei 100°C getrocknetem aktiviertem Zink durchgeführt. Dieses reagierte aufgrund von bei der Trocknung erfolgter Desaktivierung jedoch nicht mit **181**.

3.6.4 Reduktion von **181** mit Mg-Anthracen-Komplex

In einer ausgeheizten, mit Argon gespülten Apparatur wurden 0.4 g (16 mmol) Mg-Pulver in 30 ml abs. THF vorgelegt.[93] Nach Zugabe von 0.1 g (0.5 mmol) Anthracen **189** und einem Tropfen Methyliodid wurde für etwa 12 h bei RT gerührt. Unter Bildung des Komplexes **190** färbte sich die Reaktionslösung gelb-grün.

Bei –78°C wurden zu dieser Suspension 3 g (8.8 mmol) **181** in 10 ml abs THF langsam zugetropft. Nach 16 h bei dieser Temperatur konnte keine Reaktion beobachtet werden. Nach einer sukzessiven Temperaturerhöhung konnte erst nach Kochen unter Rückfluß für 2 h eine Reaktion beobachtet werden. Diese führte jedoch zu einer unspezifischen Zersetzung von **181**.

3.6.5 1,3-Eliminierungen von **188** mit Basen

a) Eliminierung mit LDA

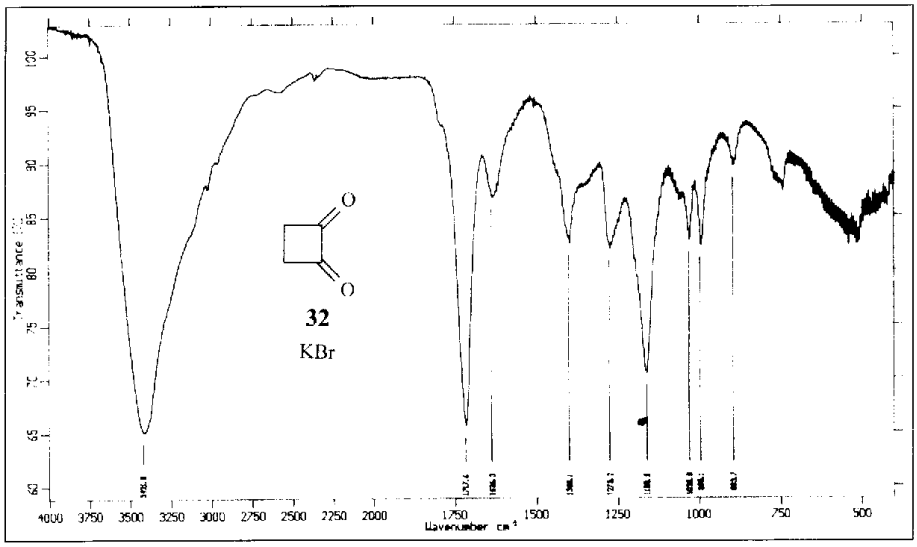
In einer ausgeheizten, mit Argon gespülten Apparatur wurden 3.5 g (34.2 mmol) Diisopropylamin in 50 ml abs. THF vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 27 ml (1.28 M) n-BuLi (Lösung in n-Hexan) bei 0°C zugetropft. Zu 11.5 ml der auf –78°C abgekühlten LDA-Lösung (≅ 4.9 mmol) wurden 1.2 g (4.6 mmol) **188**, in 20 ml THF gelöst, zugetropft. Die Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 2 h auf RT erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der gelbe Rückstand mit DEE digeriert, um die Li-Salze zu entfernen. In dem Etherauszug fanden sich keine Hinweise auf die Bildung von Cyclopropyliden-Produkt **177** oder auf das Vorliegen eines anderen Meldrumsäure-Derivates.

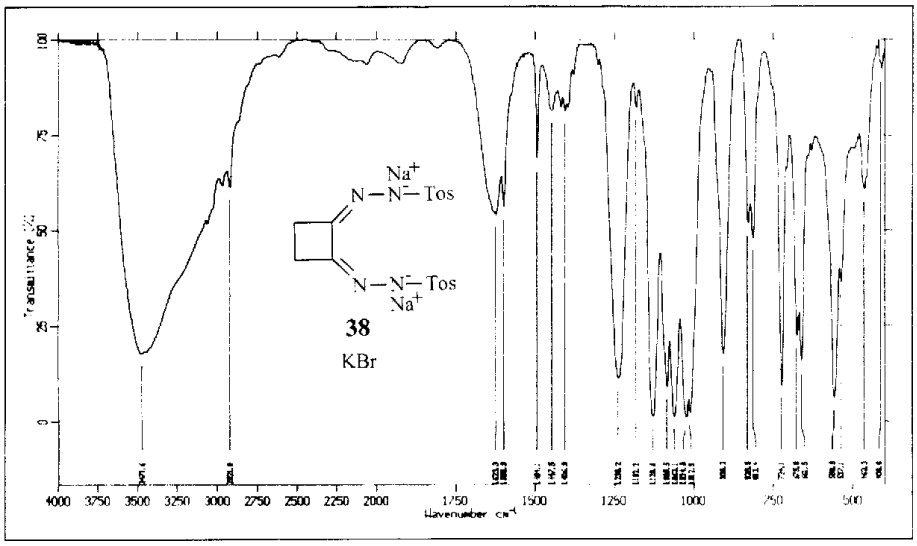
b) Eliminierung mit K-*tert*-butylat

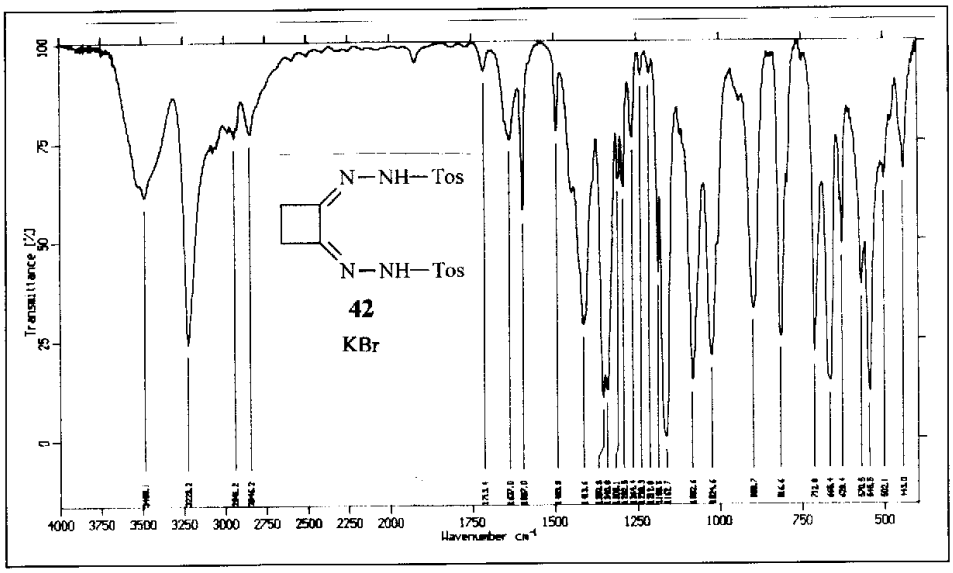
In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur wurde 1 g (3.8 mmol) Monobromid **188** in 40 ml abs. DEE gelöst. Nach Zugabe von 400 mg (3.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurde 3 h bei RT gerührt. Das ausgefallene KBr wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol an mit Al_2O_3 beschichteten Platten chromatographiert. Dabei gelang es, geringe Mengen des Eduktes zurückzugewinnen. Für das Auftreten von Dreiring-Derivat **177** fanden sich keine Hinweise.

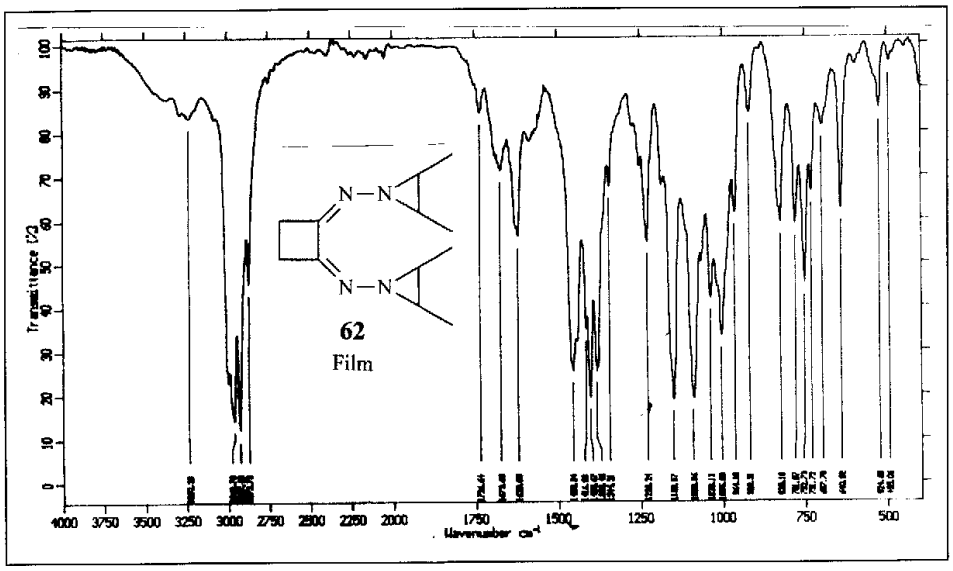
E Spektren

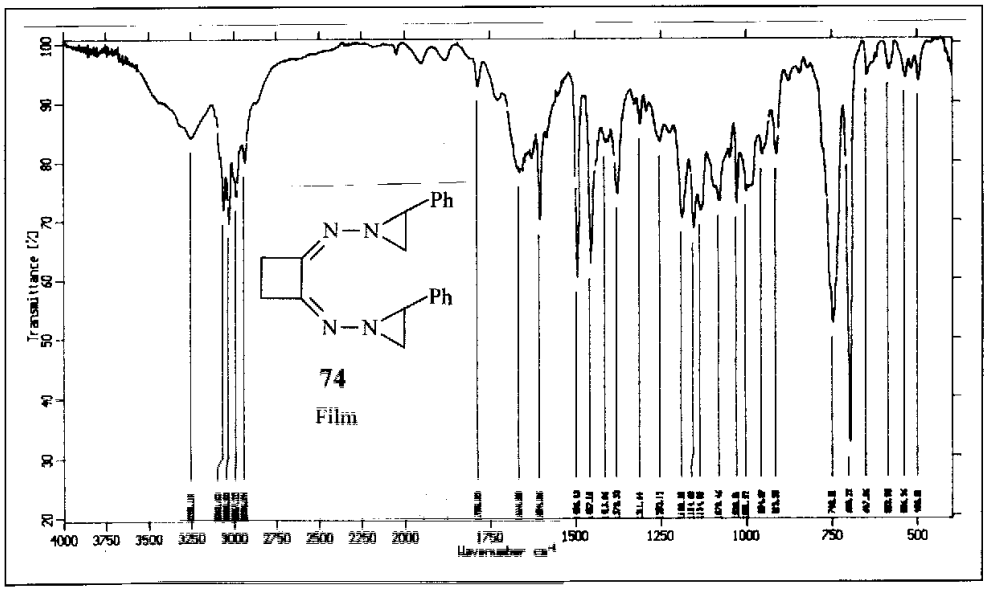
1 IR-Spektren

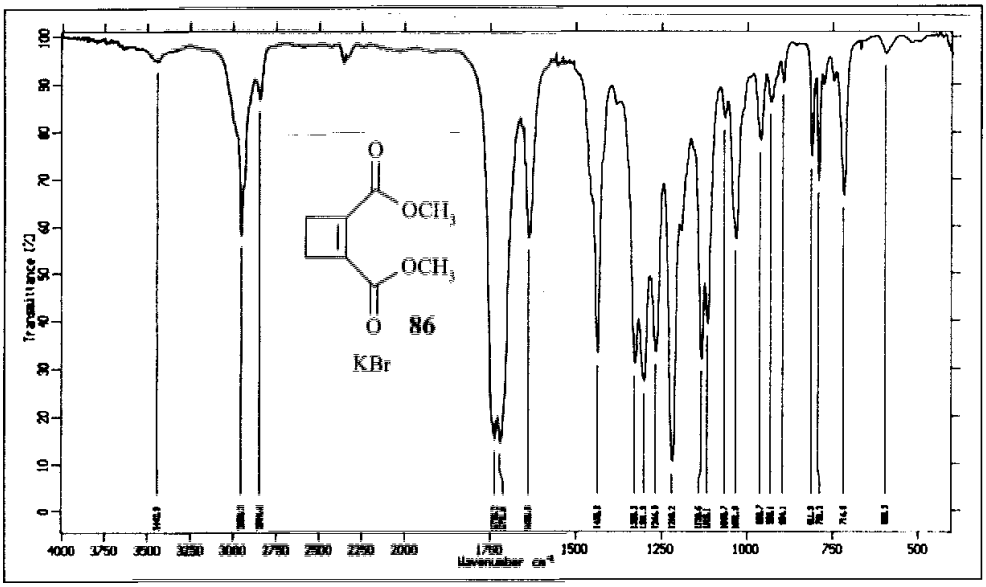


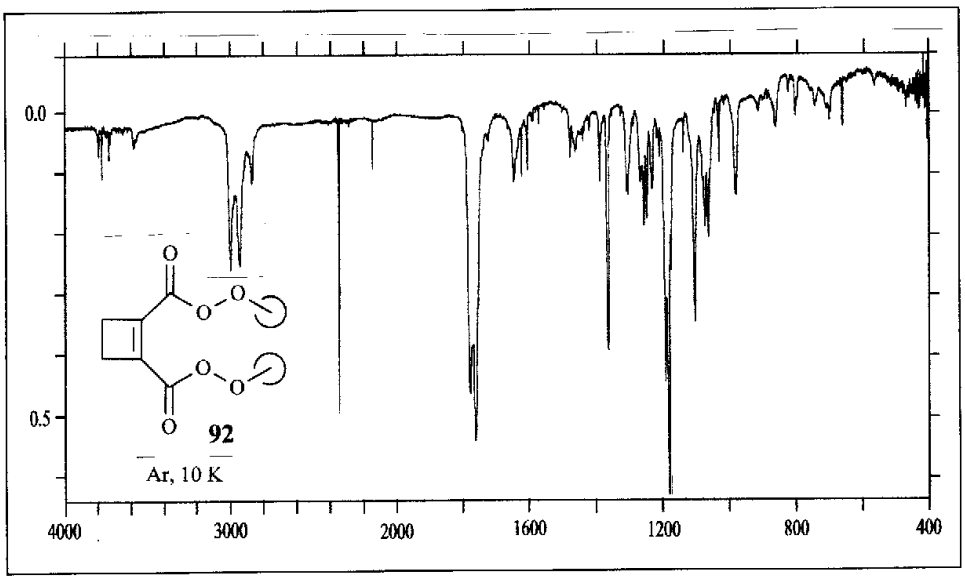


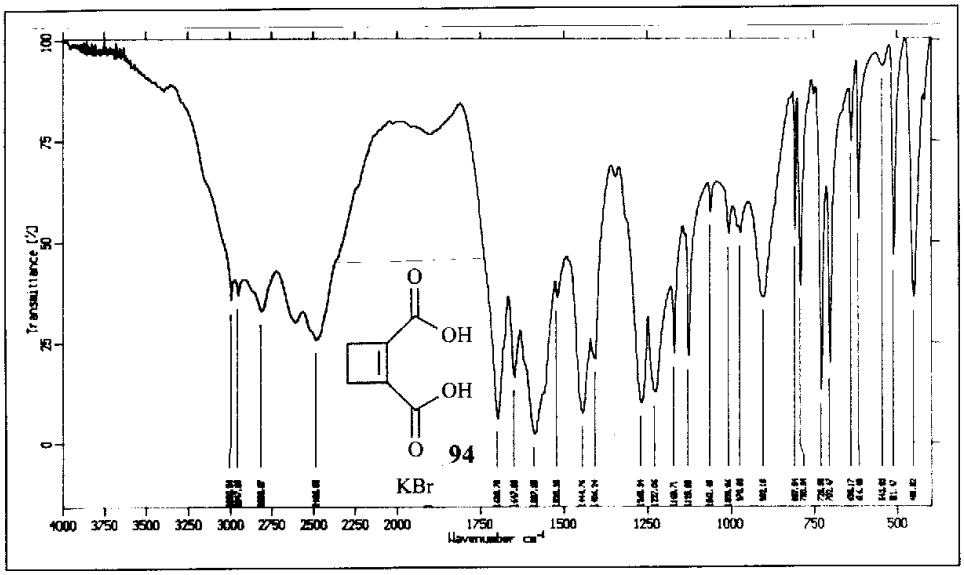

N—NH—Tos
N—NH—Tos
42
KBr
Transmittance [%]
Wavenumber cm-1

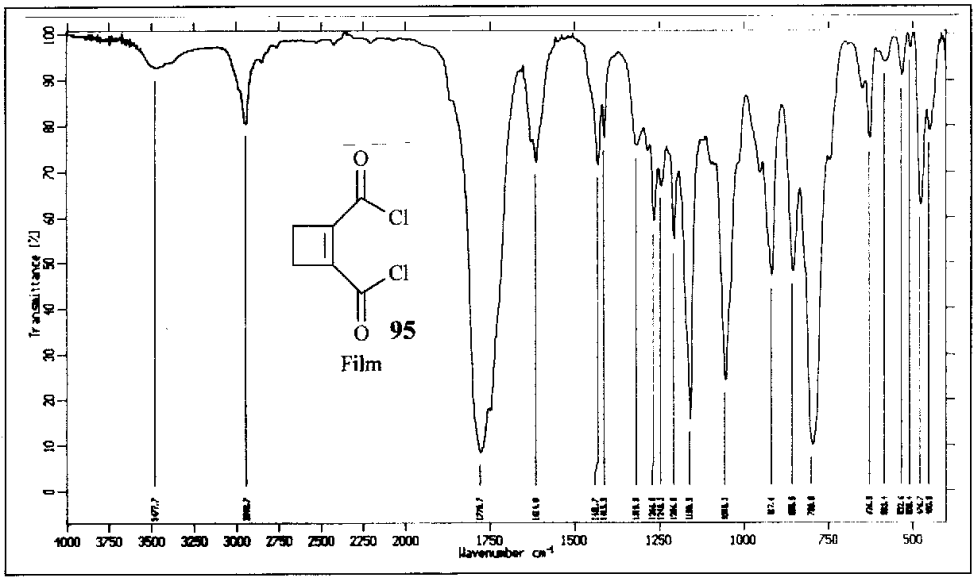

N—N
N—N
62
Film
Transmittance [%]
Wavenumber cm-1

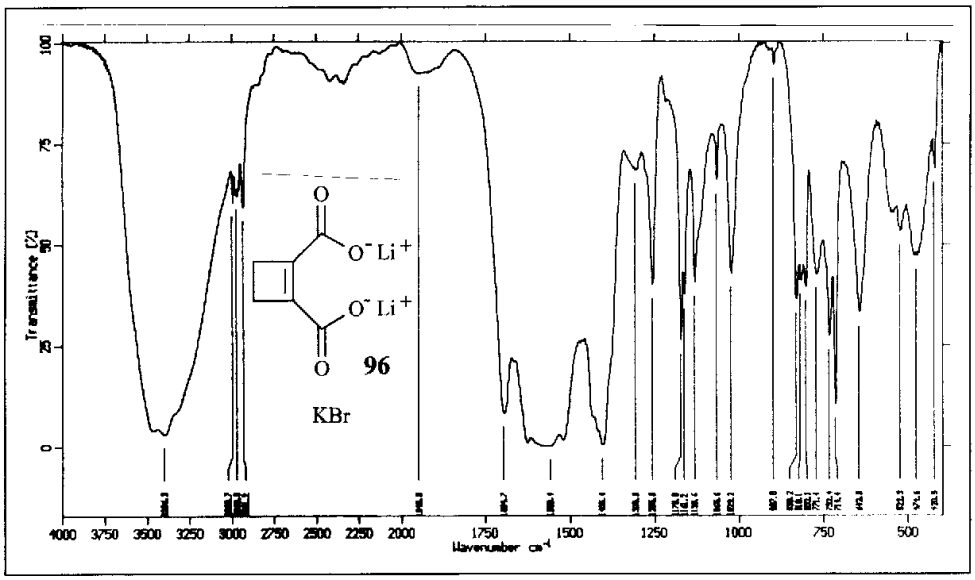

Ph
N–N
Ph
N–N
74
Film
Transmittance [%]
Wavenumber cm⁻¹

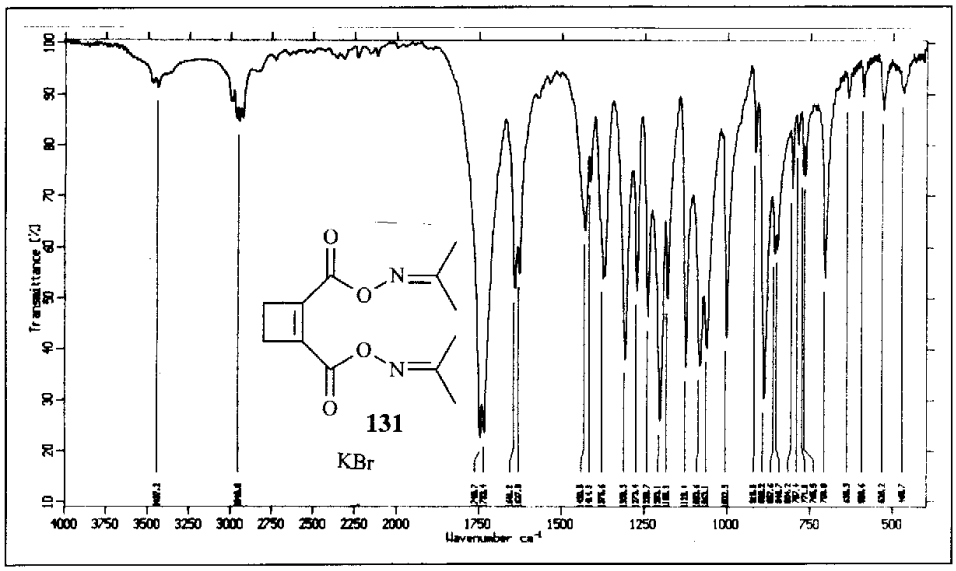

O
OCH3
OCH3
O
86
KBr
Transmittance [%]
Wavenumber cm⁻¹

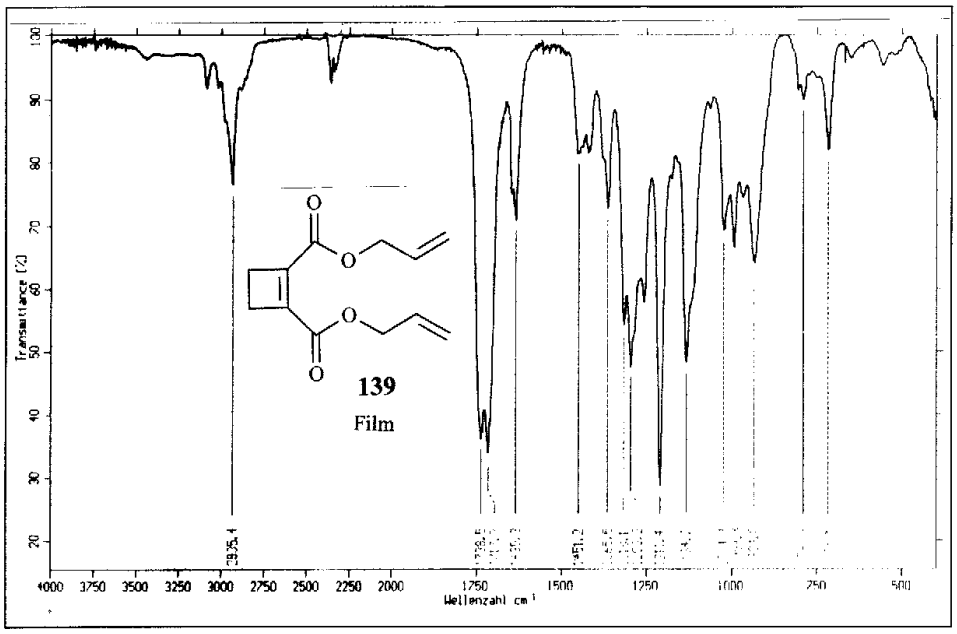

0.0
0.5
O
O
O
O
O
O
92
Ar, 10 K
4000
3000
2000
1600
1200
800
400

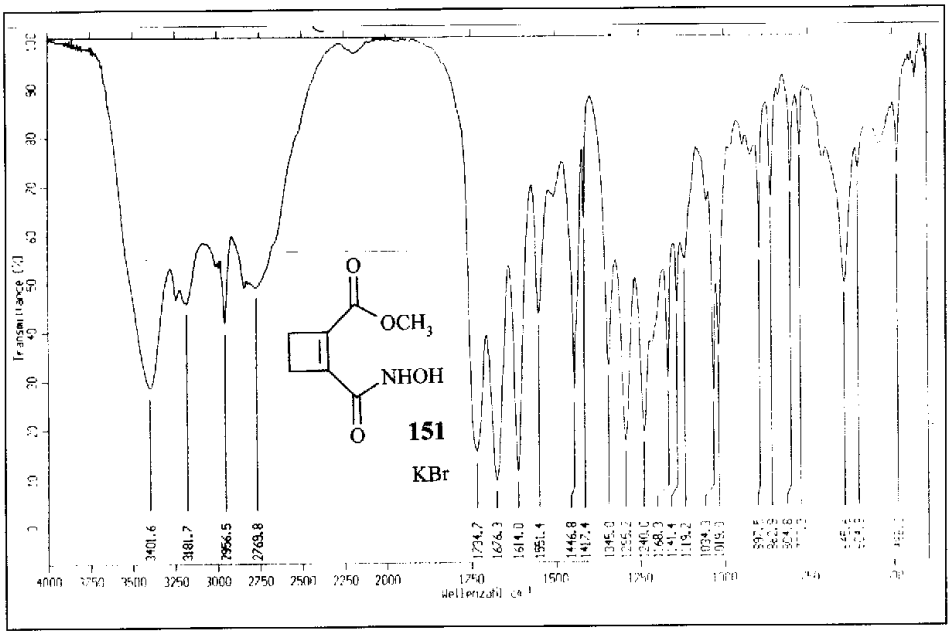

Transmittance [%]
100
75
50
25
0
O
OH
OH
O
94
KBr
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
Wavenumber cm-1

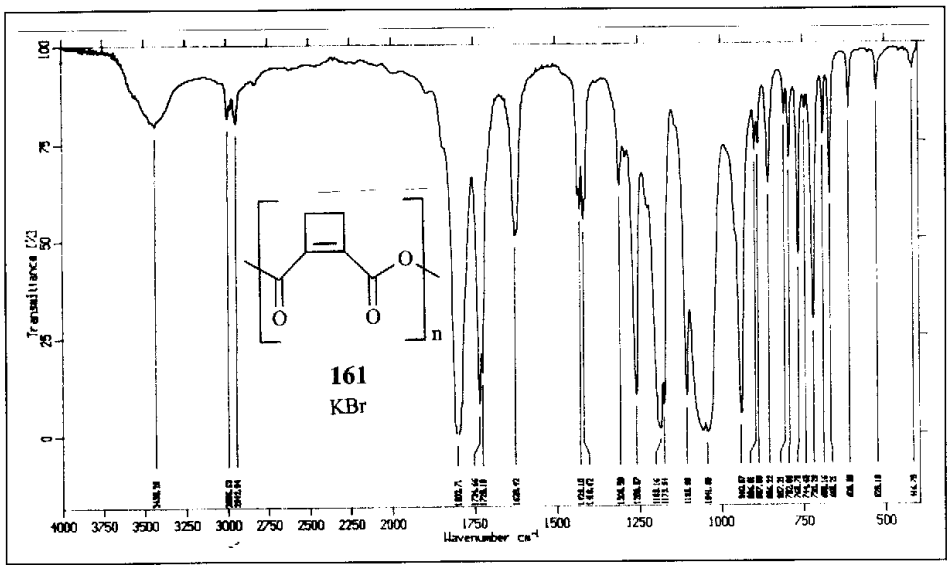

O
Cl
Cl
O
95
Film
Transmittance [%]
Wavenumber cm-1

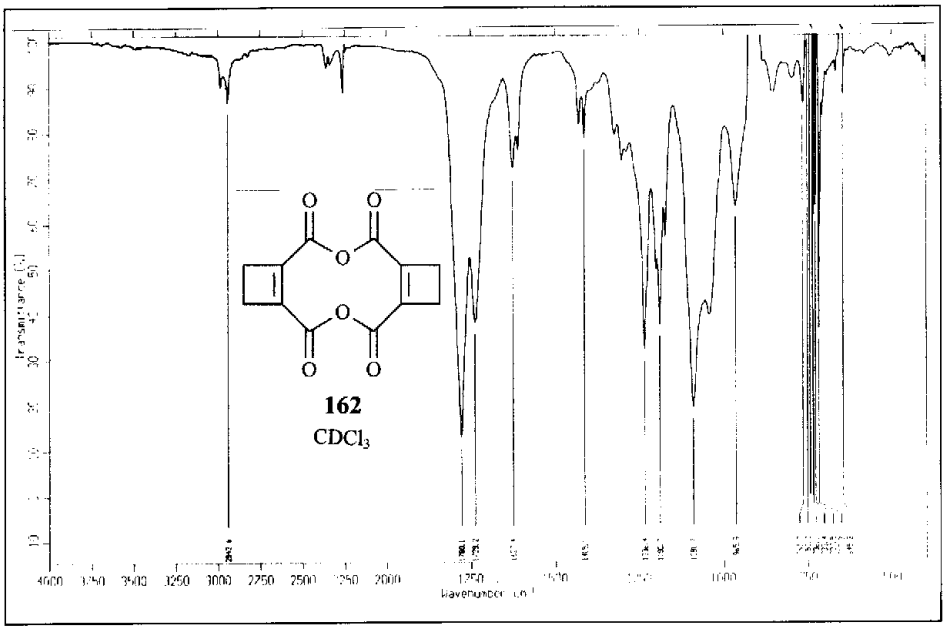

O
O⁻ Li⁺
O⁻ Li⁺
O
96
KBr
Transmittance [%]
Wavenumber cm-1

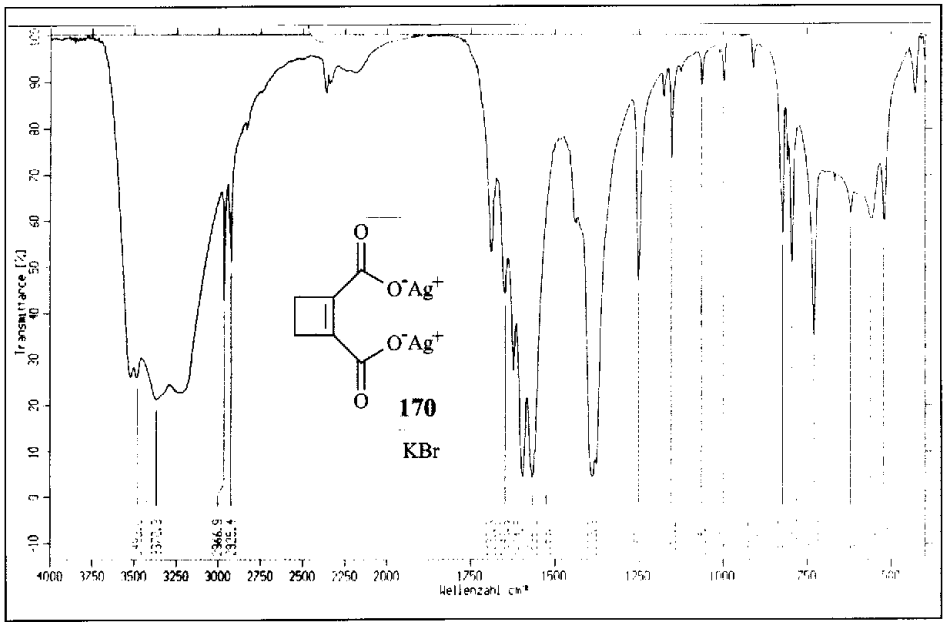

Transmittance [%]
Wavenumber cm-1
4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 2250 2000 1750 1500 1250 1000 750 500
131
KBr

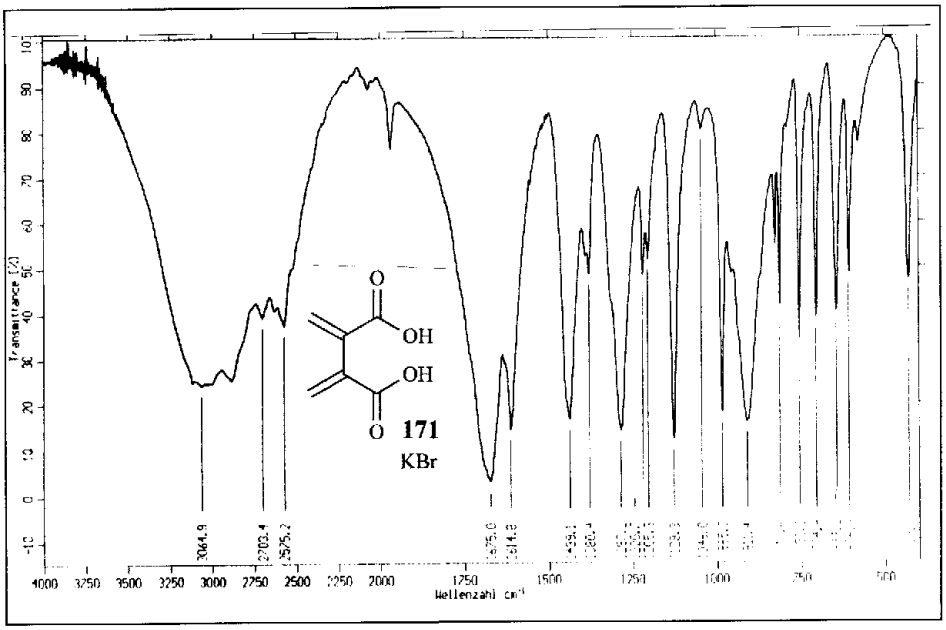

Transmittance [%]
Wellenzahl cm-1
4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 2250 2000 1750 1500 1250 1000 750 500
3335.4
1645.2
139
Film

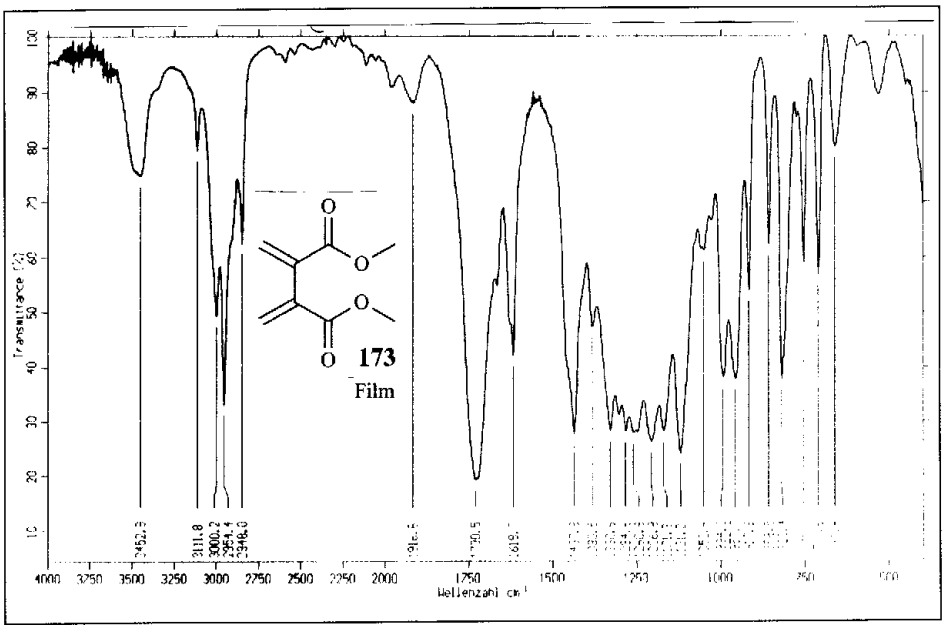

OCH3
NHOH
O
O
151
KBr
3401.6
3181.7
2956.5
2763.8
1734.7
1676.3
1614.0
1551.4
1446.8
1417.4
Transmittance [%]
Wellenzahl cm-1

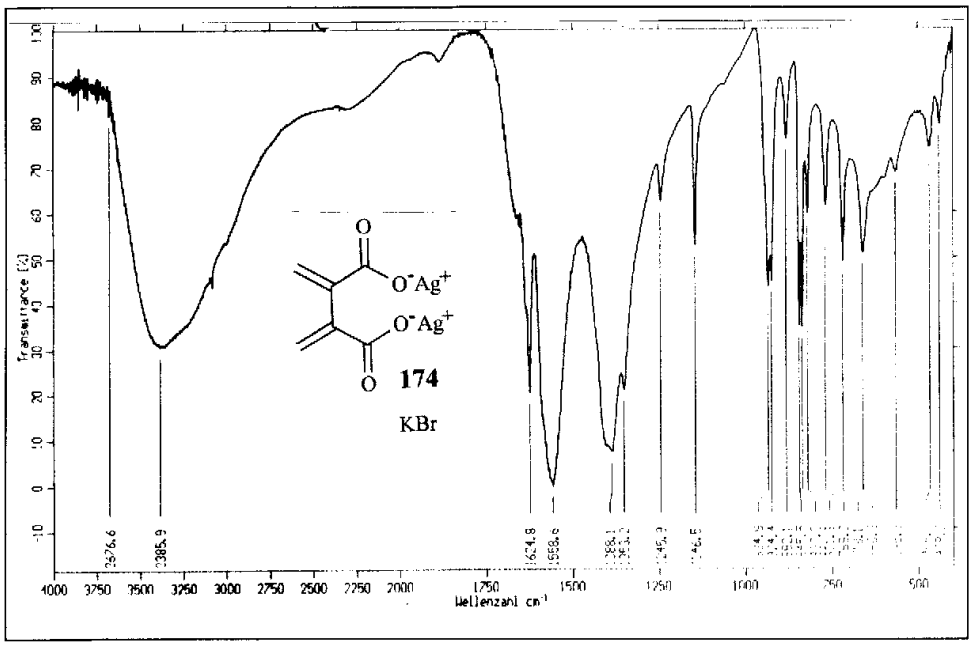

O
O
O
O
n
161
KBr
Transmittance [%]
Wavenumber cm-1

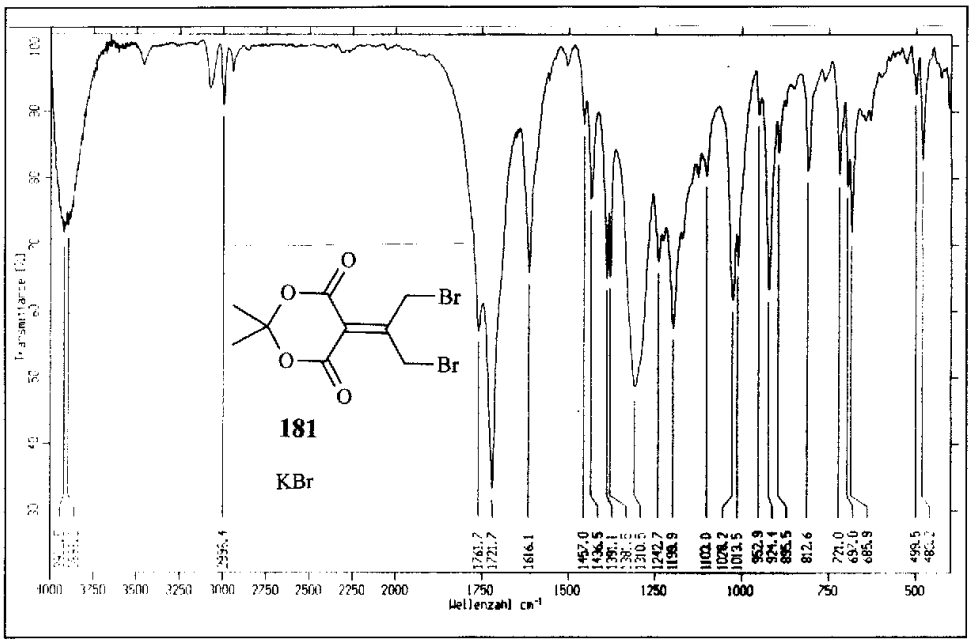

O
O
O
O
O
O
162
CDCl3
4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 2250 2000
1750
1500
1250
1000
750

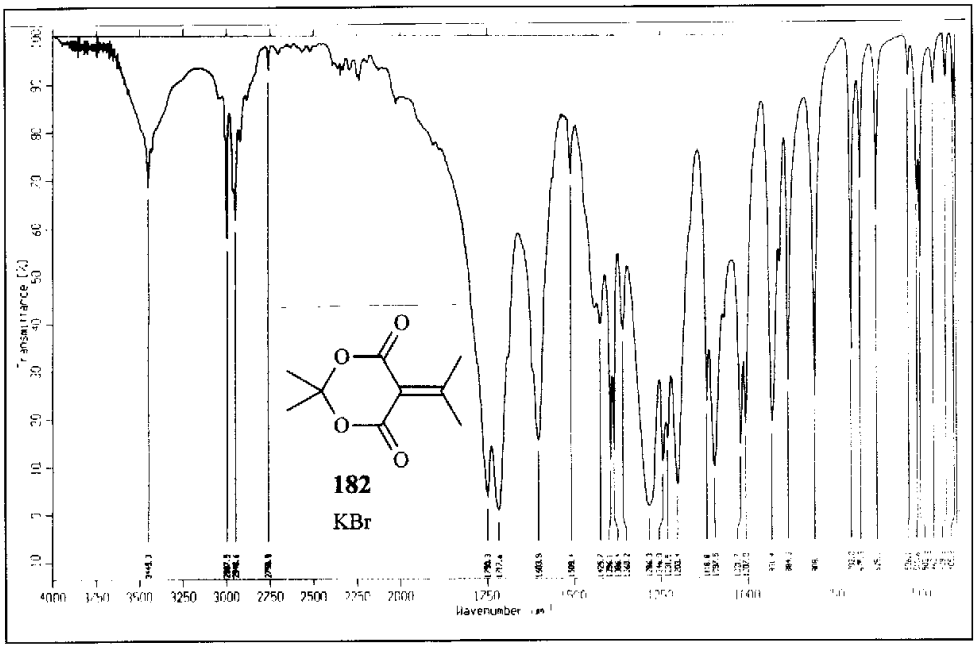

O
O⁻Ag⁺
O⁻Ag⁺
O
170
KBr
Transmittance [%]
4000 3750 3500 3250 3000 2750 2500 2250 2000
1750
1500
1250
1000
750
Wellenzahl cm⁻¹

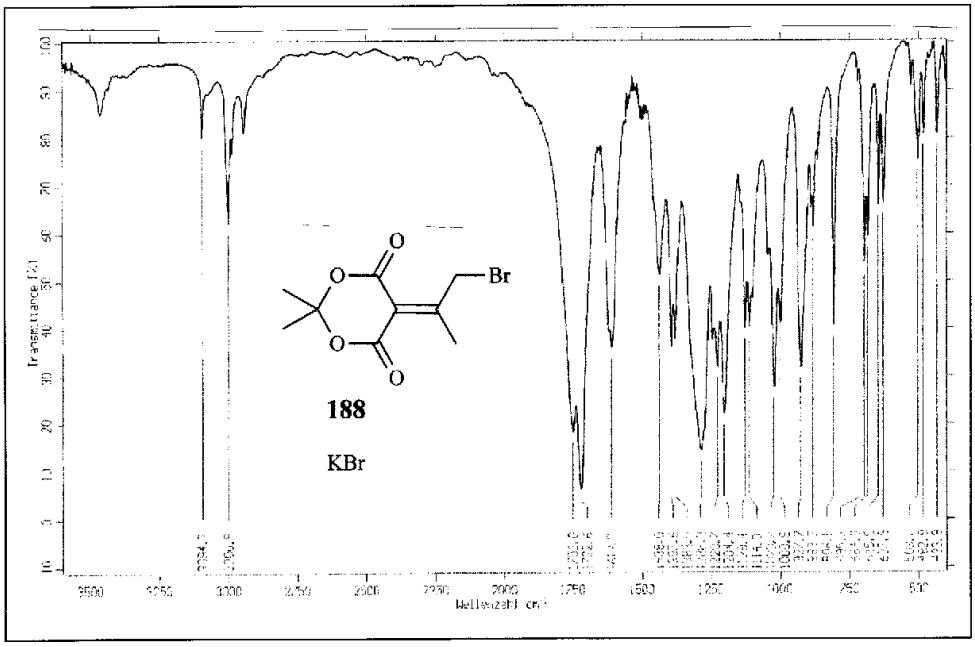

OH
OH
O
171
KBr
Transmittance [%]
Wellenzahl cm⁻¹


O
O
O
O
173
Film
Transmittance [%]
Wellenzahl cm⁻¹

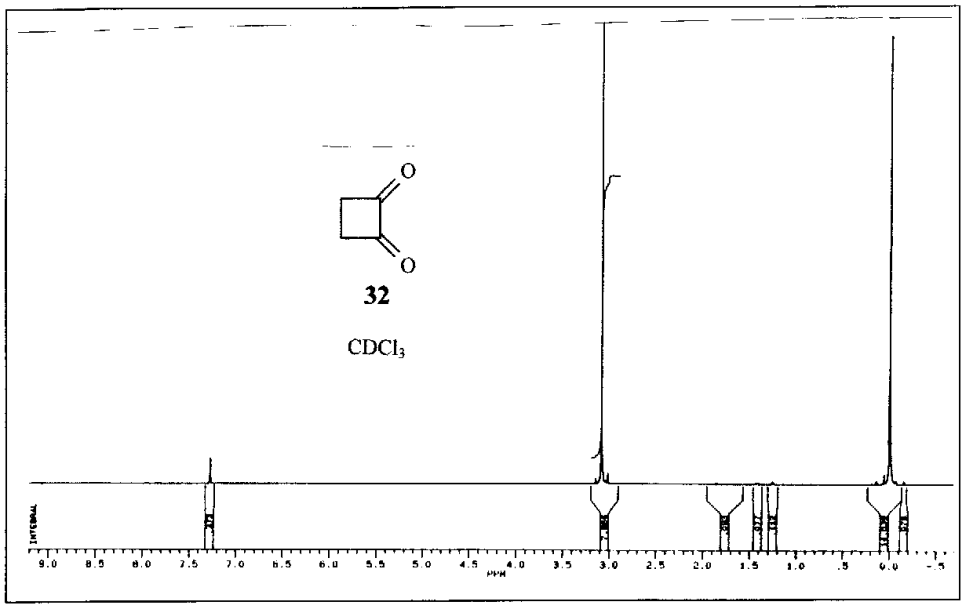

O
O⁻Ag⁺
O⁻Ag⁺
O
174
KBr
Transmittance [%]
Wellenzahl cm⁻¹

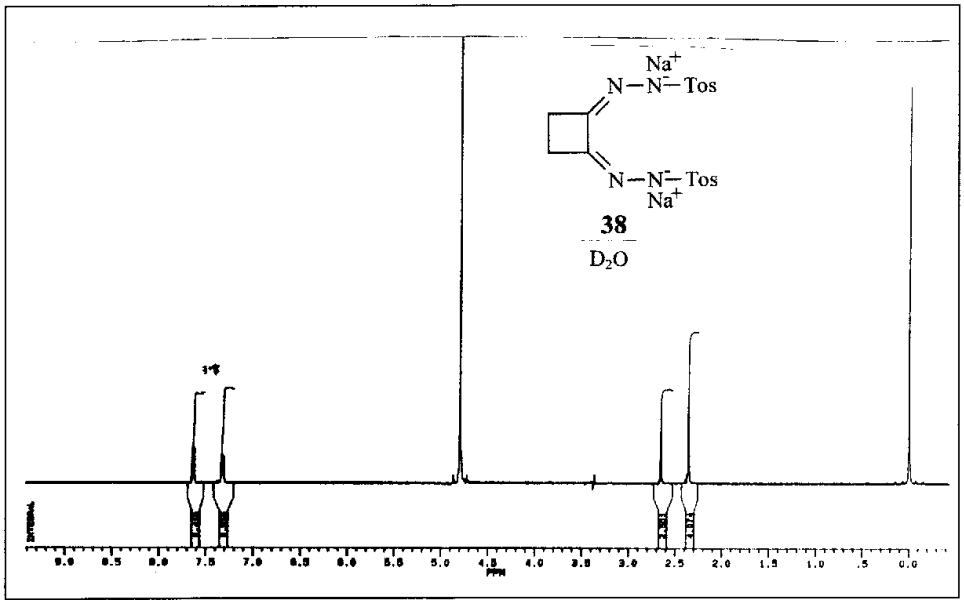

O
O
O
O
Br
Br
181
KBr
Transmittance [%]
Wellenzahl cm⁻¹

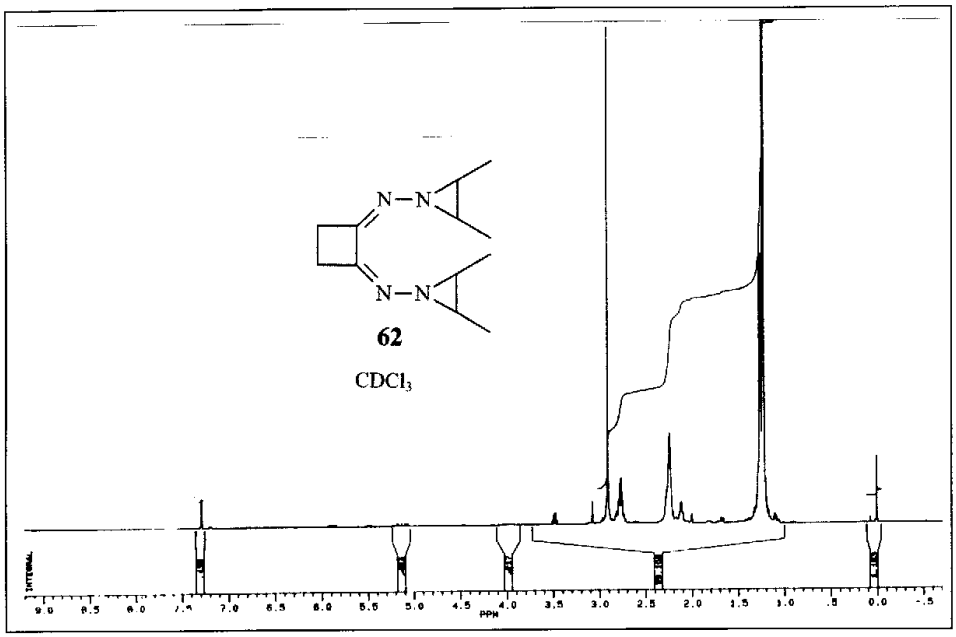

182
KBr

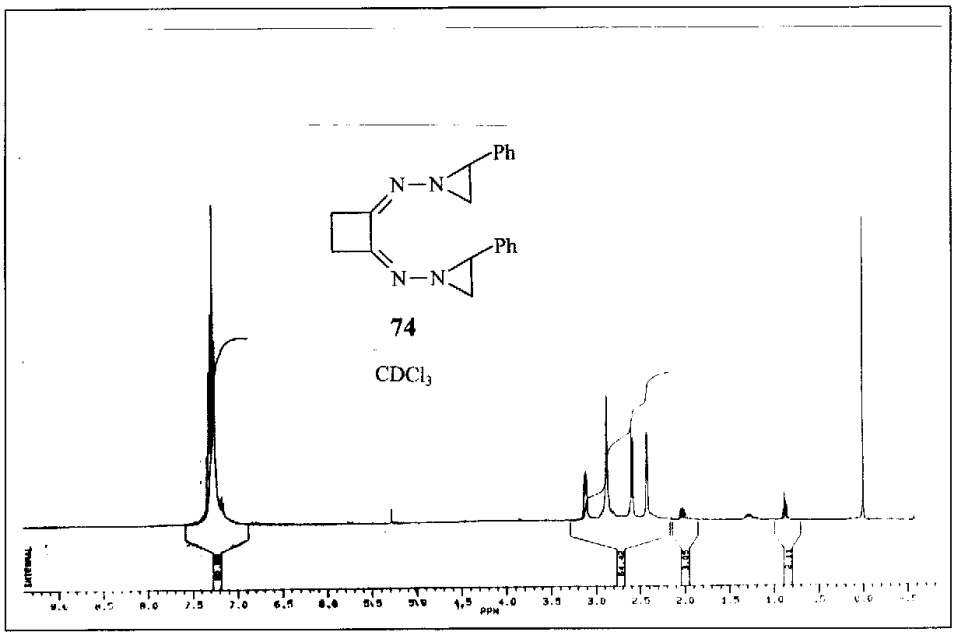

Br
188
KBr

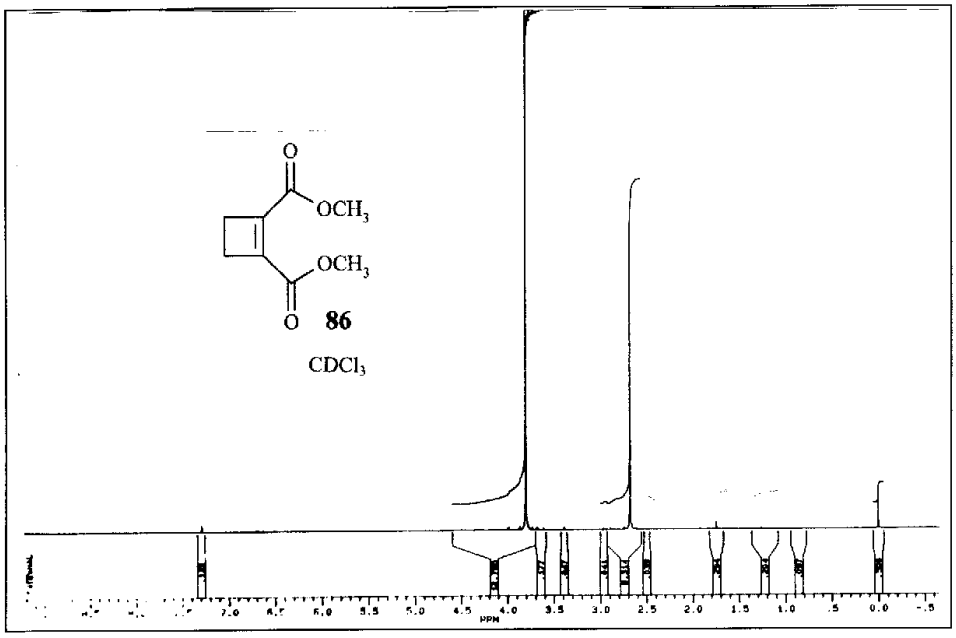
2 ^{1}H-NMR-Spektren

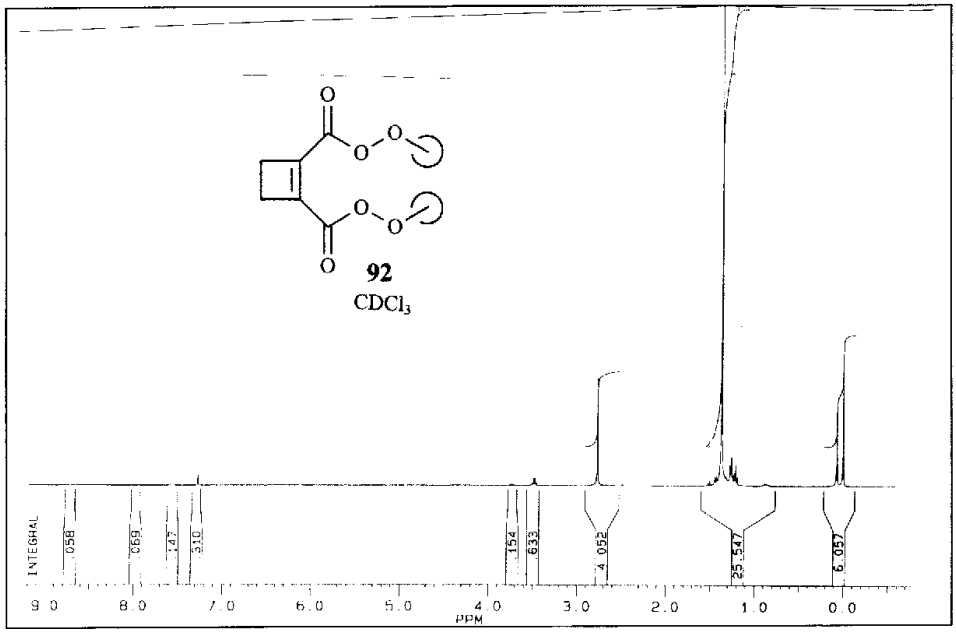


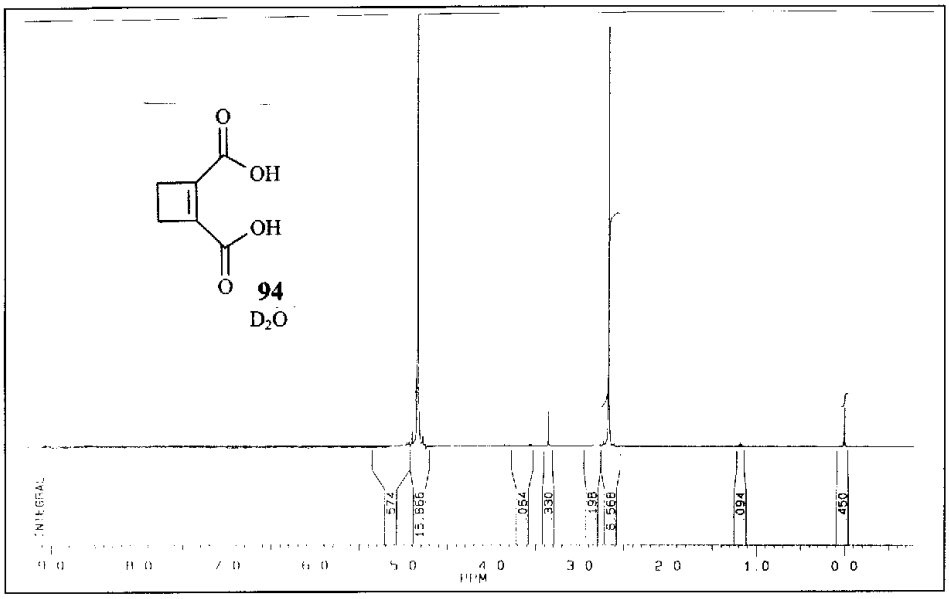


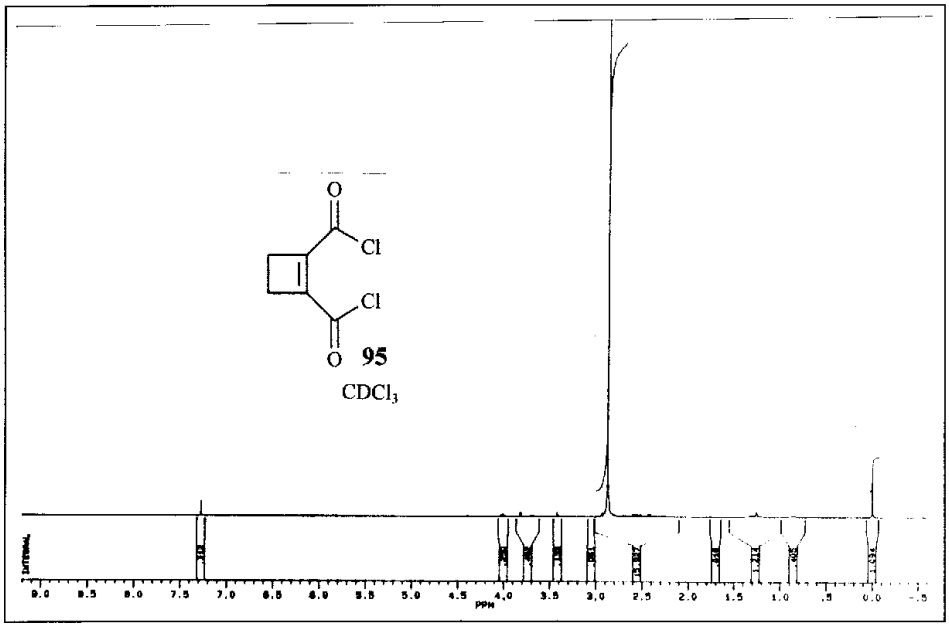

N—N
N—N
62
CDCl3
PPM

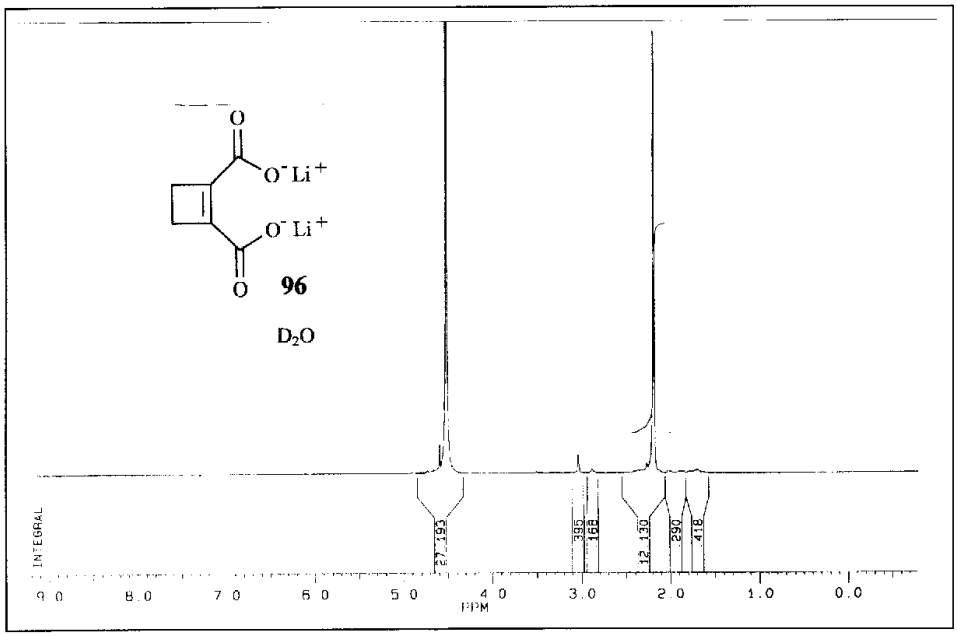

Ph
N—N
Ph
N—N
74
CDCl3
PPM

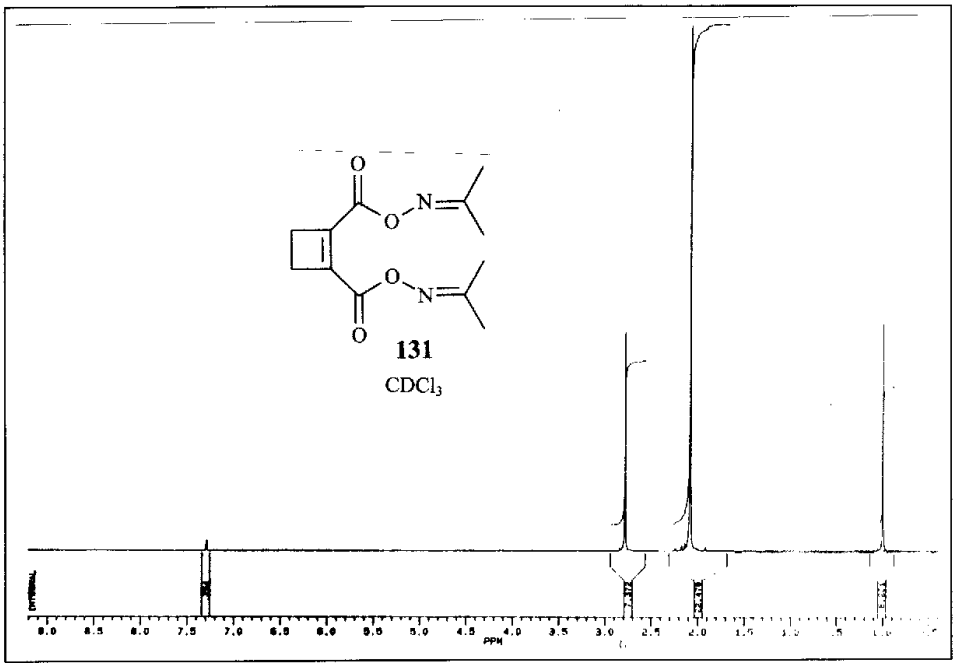

O
OCH3
OCH3
O
86
CDCl3
PPM

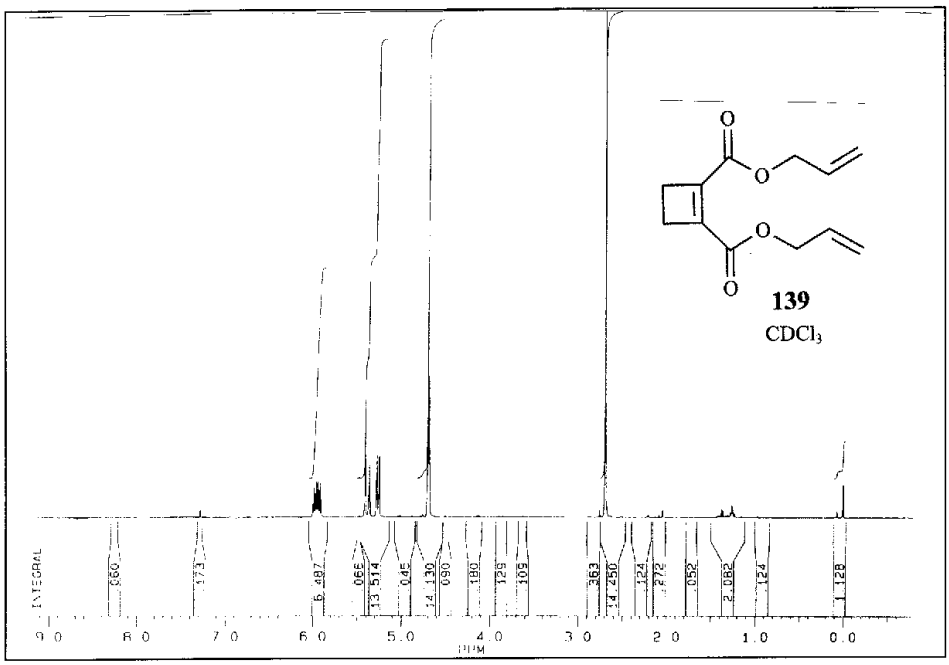

O
O
O
O
O
O
92
CDCl3
INTEGRAL
.058
.069
.127
.310
.154
.633
4.052
25.547
6.057
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

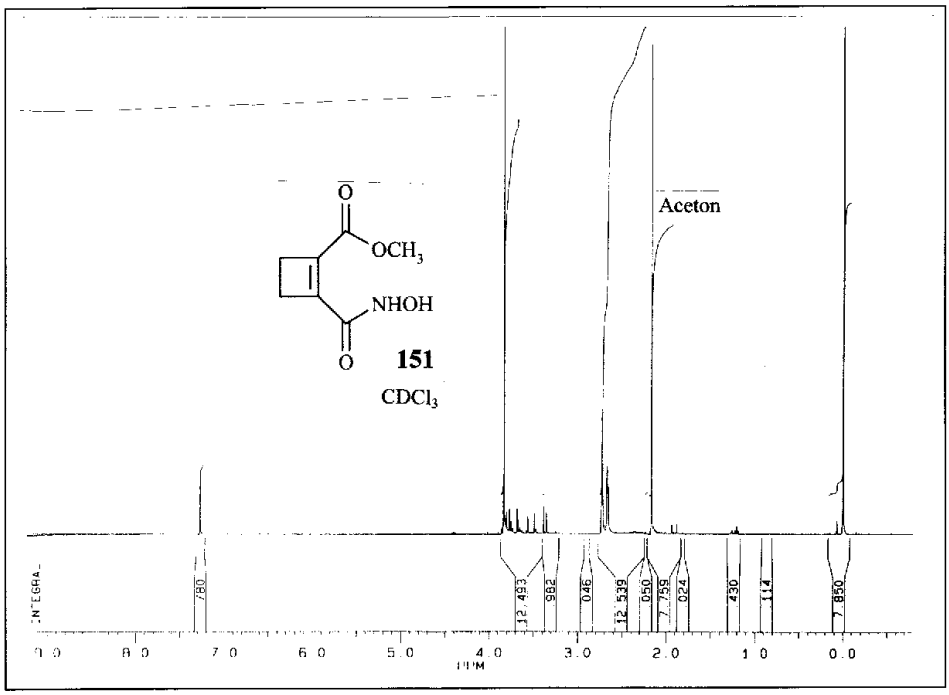

O
OH
OH
O
94
D2O
INTEGRAL
5.74
15.866
.954
3.30
1.98
5.568
.924
4.50
PPM

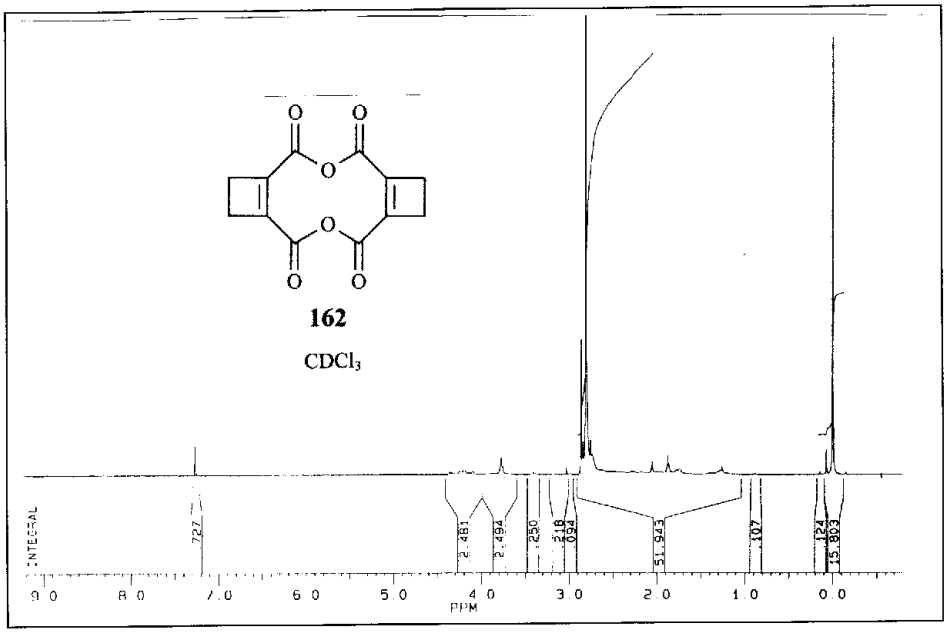

O
Cl
Cl
O
95
CDCl3
PPM

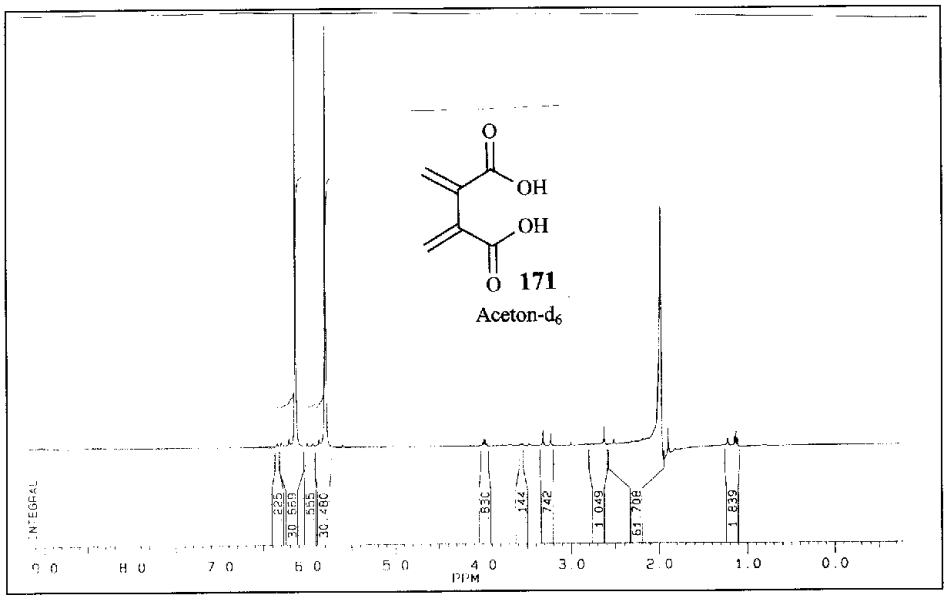

O
O⁻ Li⁺
O⁻ Li⁺
O
96
D2O
INTEGRAL
27.193
3.95
1.68
12.130
2.90
4.18
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

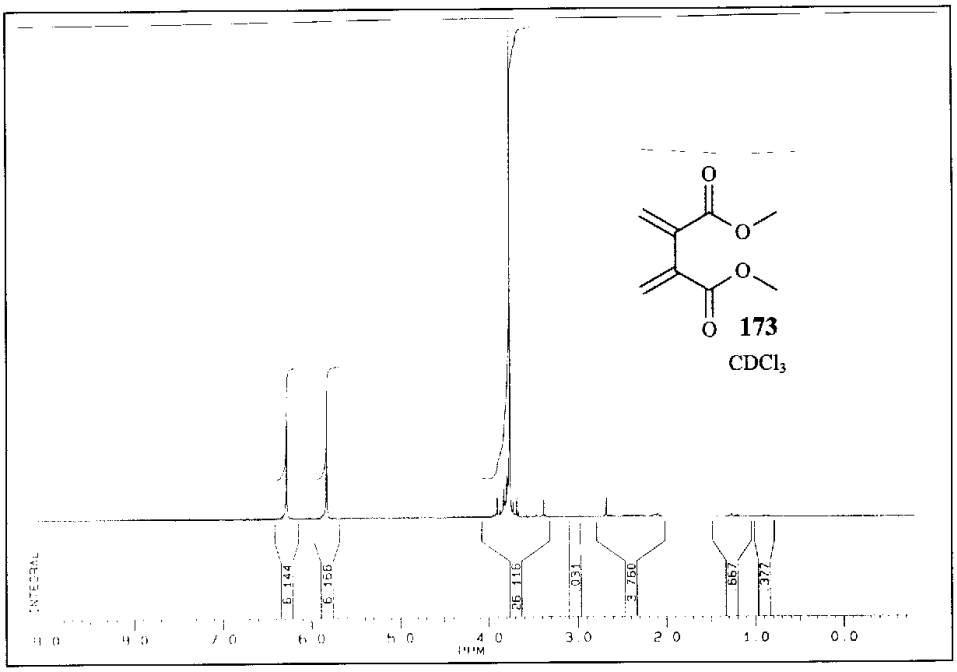

O
O
N
O
O
N
O
131
CDCl3
PPM

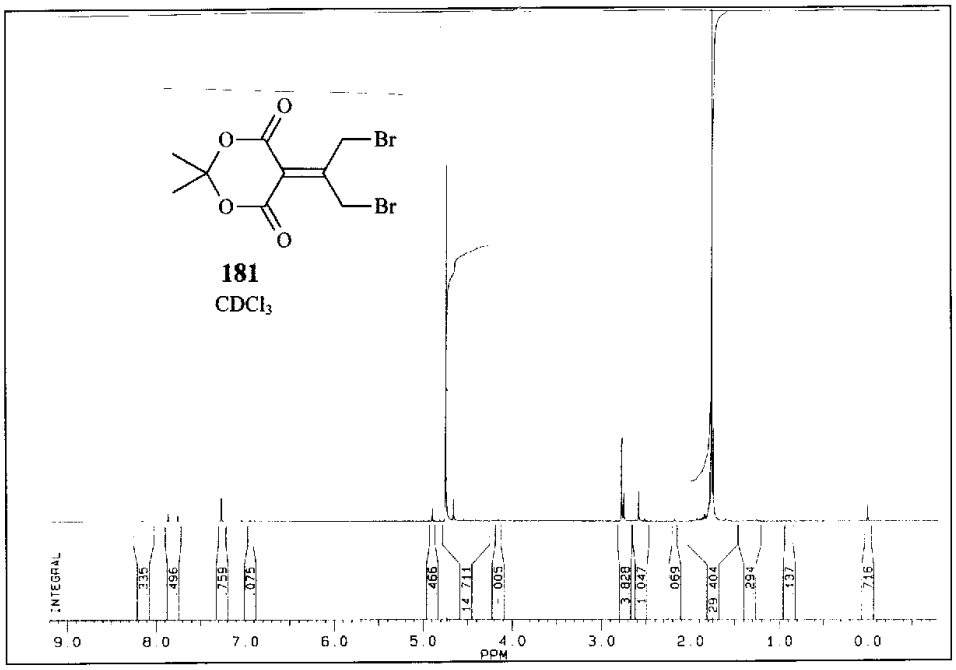

O
O
O
O
139
CDCl3
INTEGRAL
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

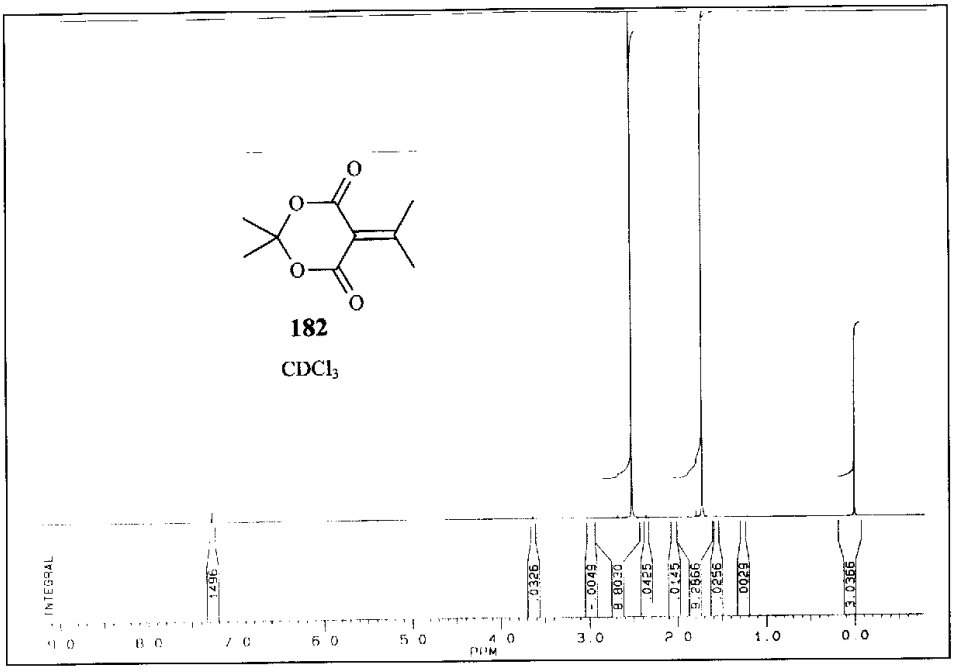

O
OCH3
NHOH
O
151
CDCl3
Aceton
INTEGRAL
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

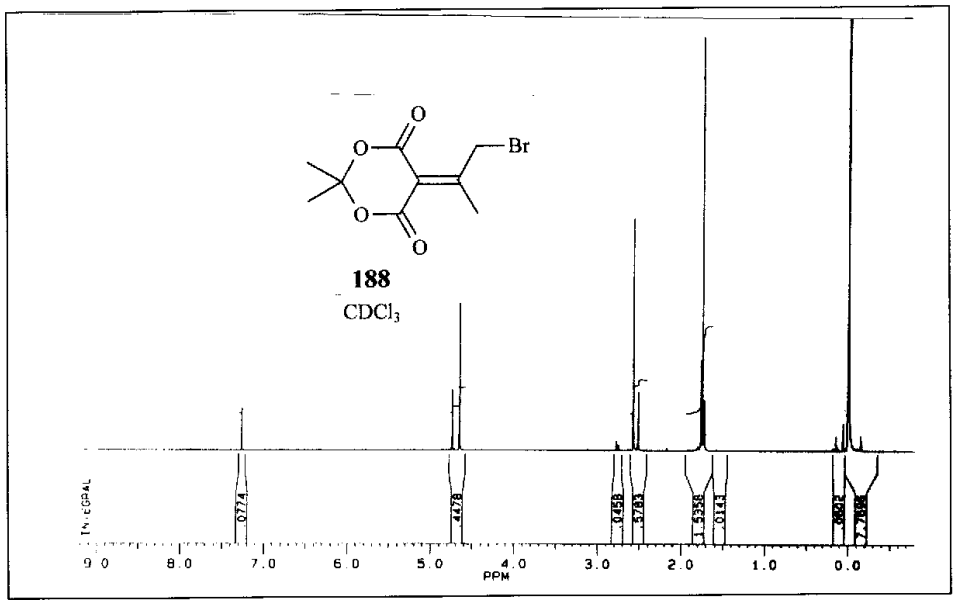

O
O
O
O
O
O
162
CDCl3
INTEGRAL
727
2.481
2.494
.250
.218
.094
51.943
.107
.824
15.863
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM


O
OH
OH
O
171
Aceton-d6
INTEGRAL
2.25
30.550
5.55
30.480
8.36
1.44
7.42
1.049
61.708
1.839
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

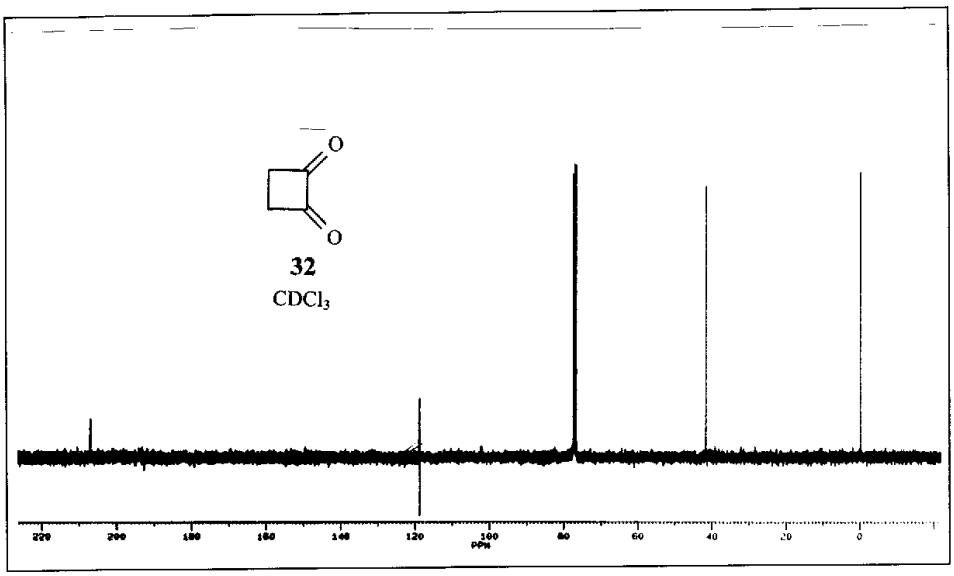

O
O
O
O
173
CDCl3
INTEGRAL
6.144
6.166
26.116
.031
3.760
.667
.377
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

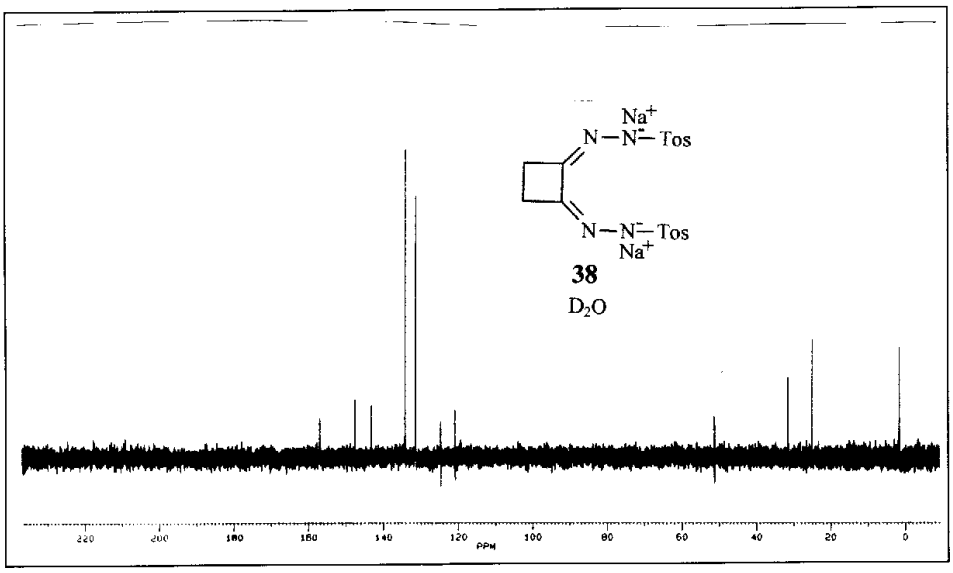

O
O
O
O
Br
Br
181
CDCl3
INTEGRAL
.335
.496
.259
.075
.466
14.711
.005
3.828
1.047
.069
29.404
.294
.137
.716
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

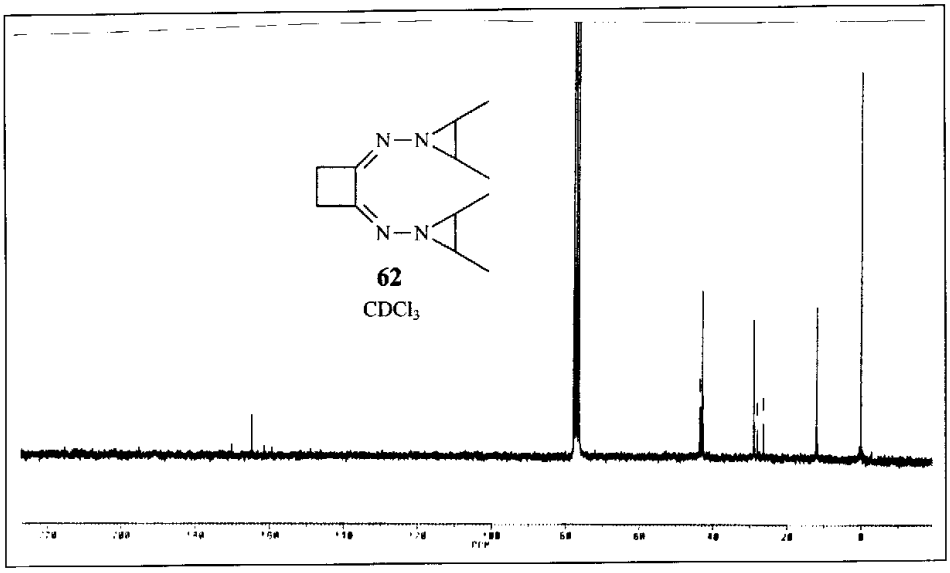

O
O
O
O
O
182
CDCl3
INTEGRAL
1.296
0.326
0.049
8.8030
0.425
0.145
9.2665
0.256
0.029
3.0366
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM


O
O
O
O
Br
188
CDCl3
INTEGRAL
0.774
4.478
0.458
5.783
1.5358
0.143
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
PPM

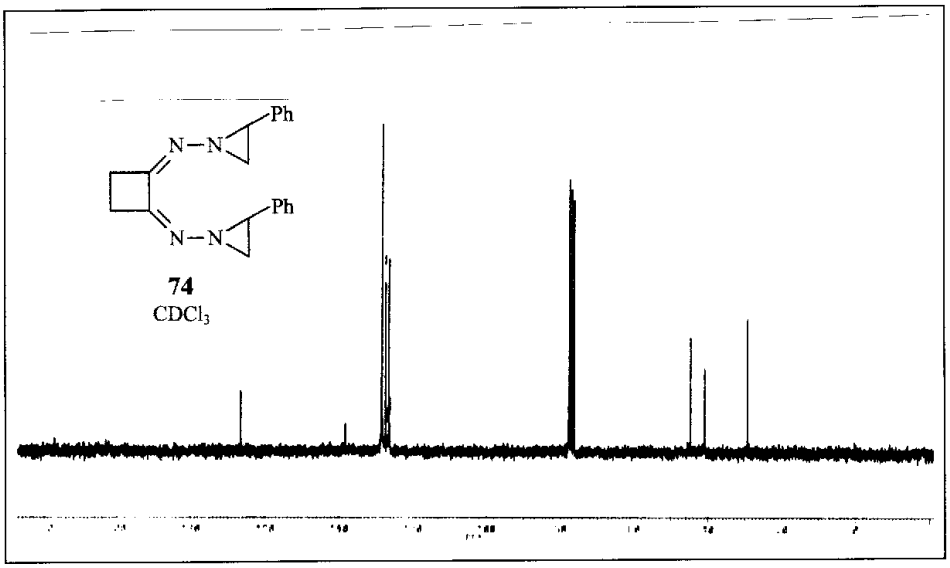
3 ^{13}C-NMR-Spektren



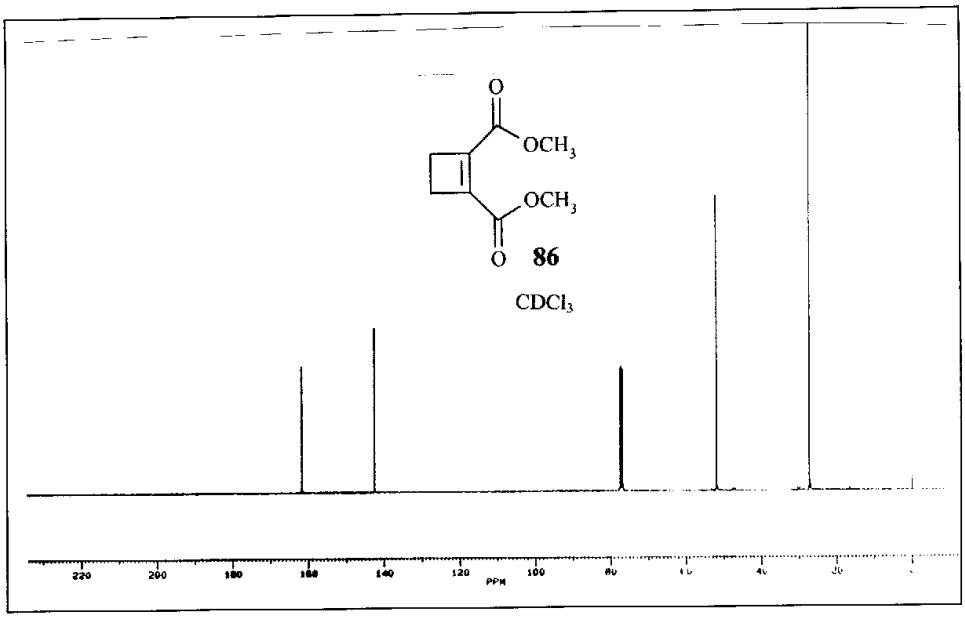


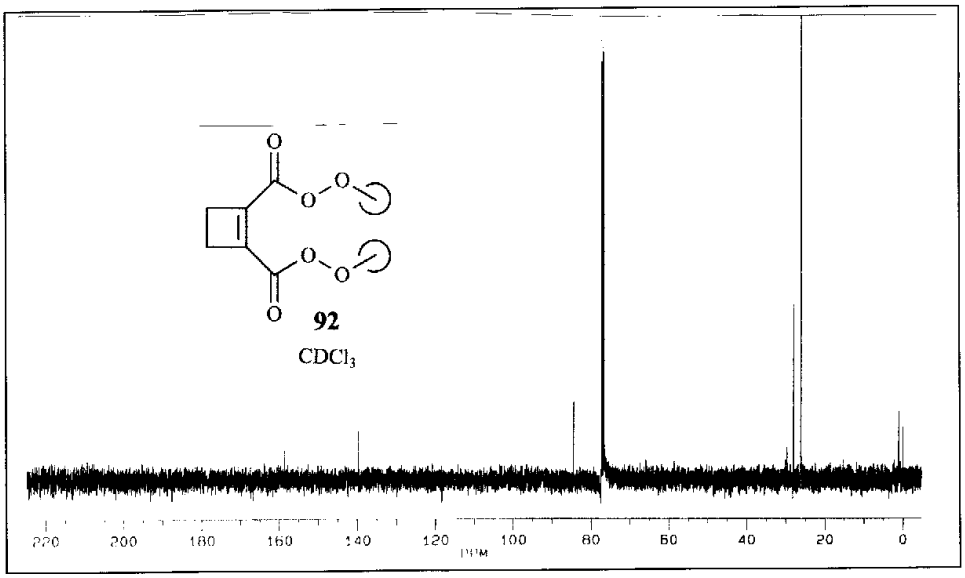


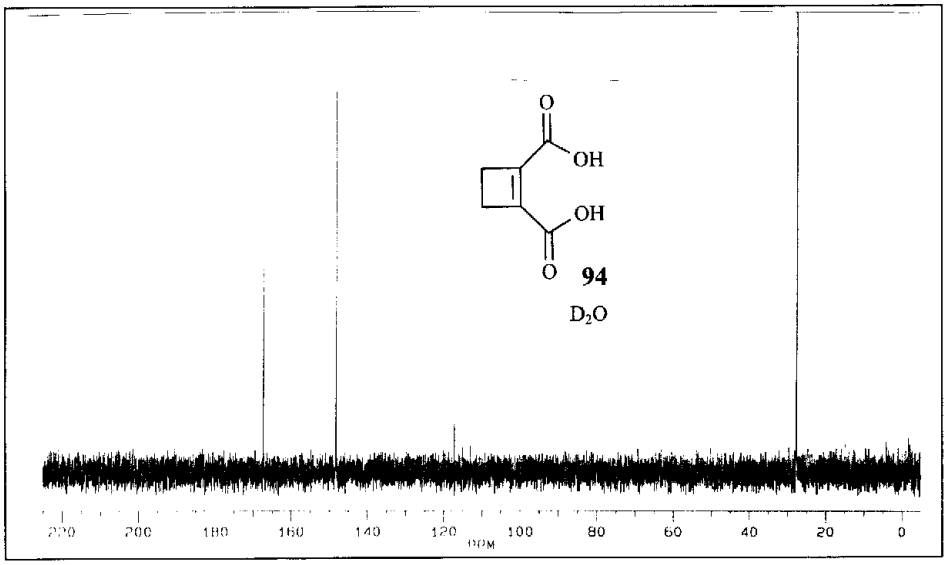
62
$CDCl_3$

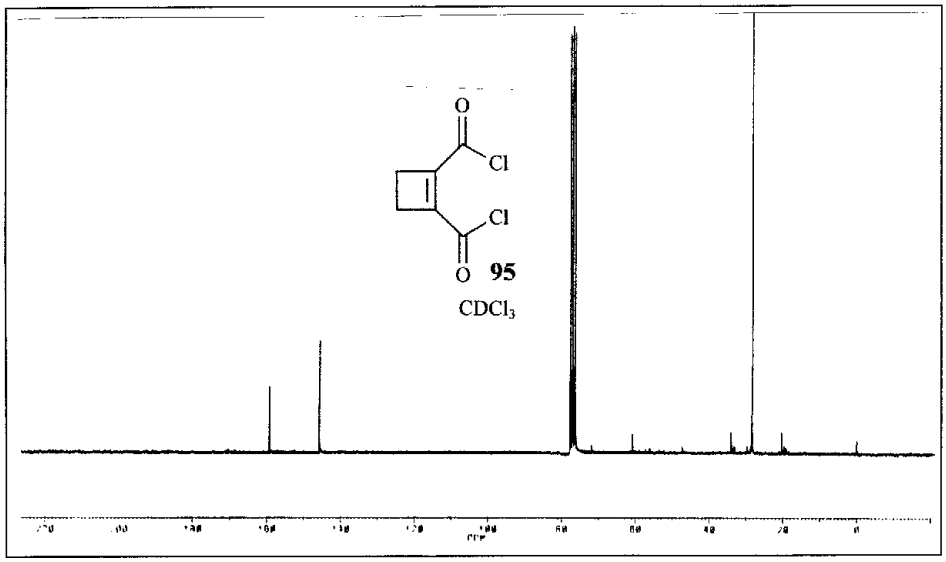


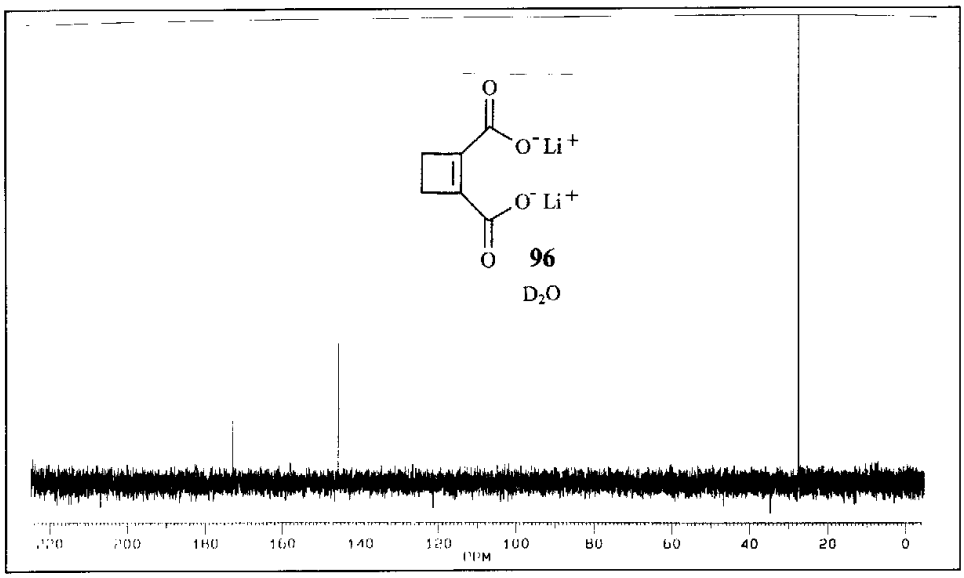
74
$CDCl_3$

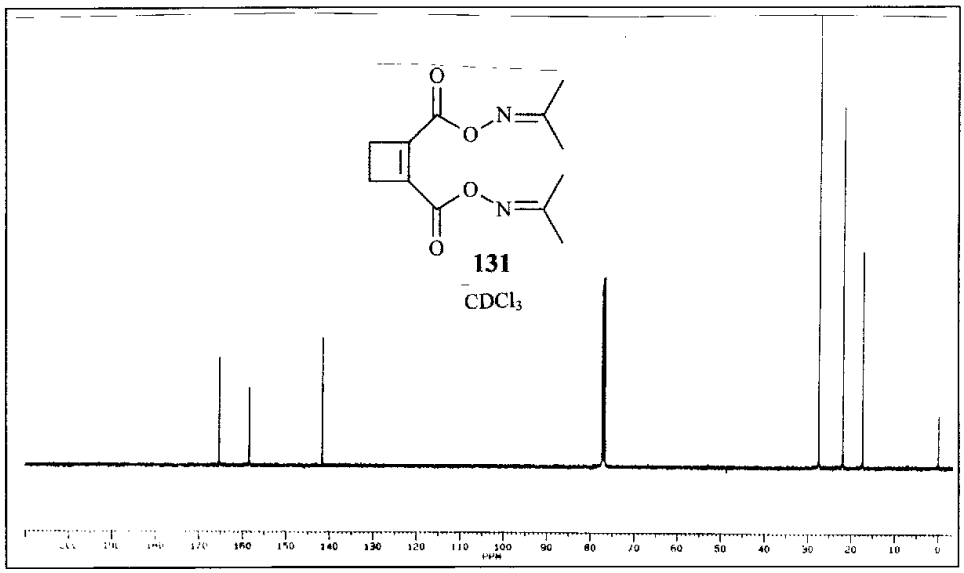

O
OCH3
OCH3
O
86
CDCl3
220
200
180
160
140
120
100
80
PPM

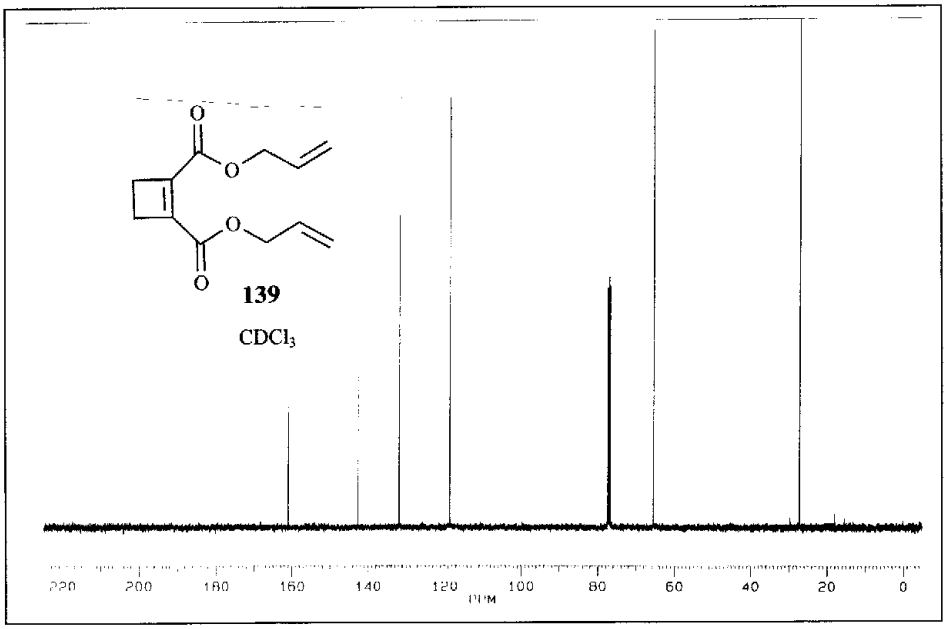

O
O
O
O
O
O
92
CDCl3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

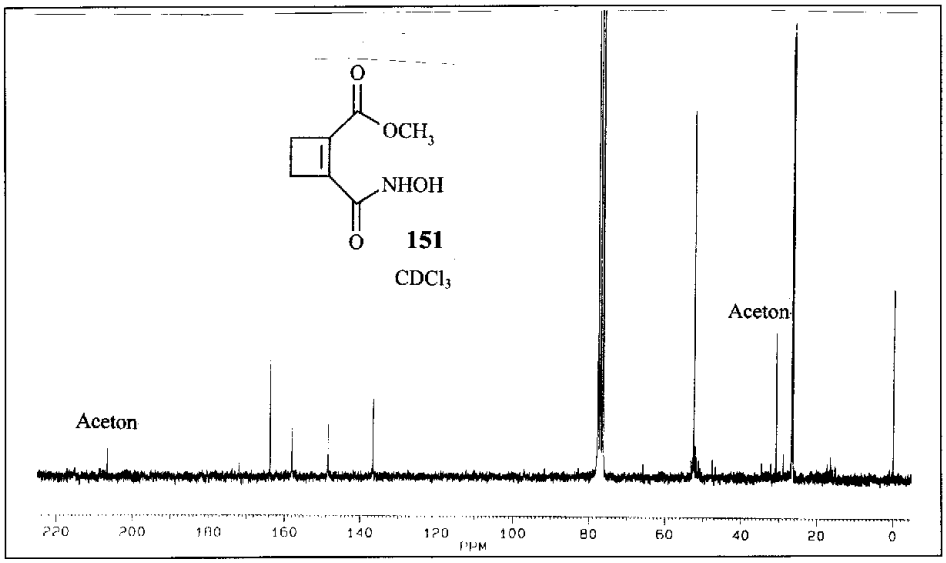

O
OH
OH
O
94
D_2O
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

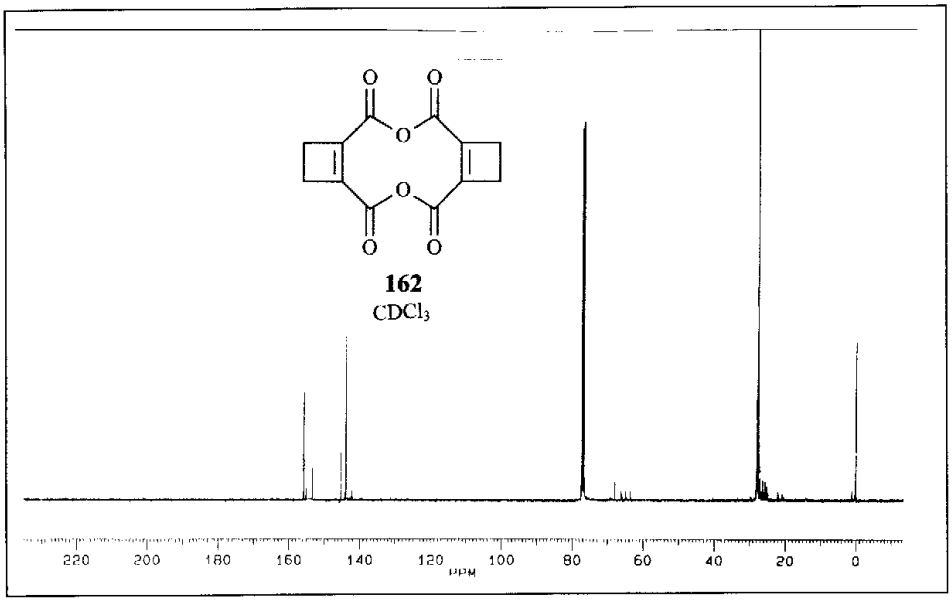

O
Cl
Cl
O
95
$CDCl_3$

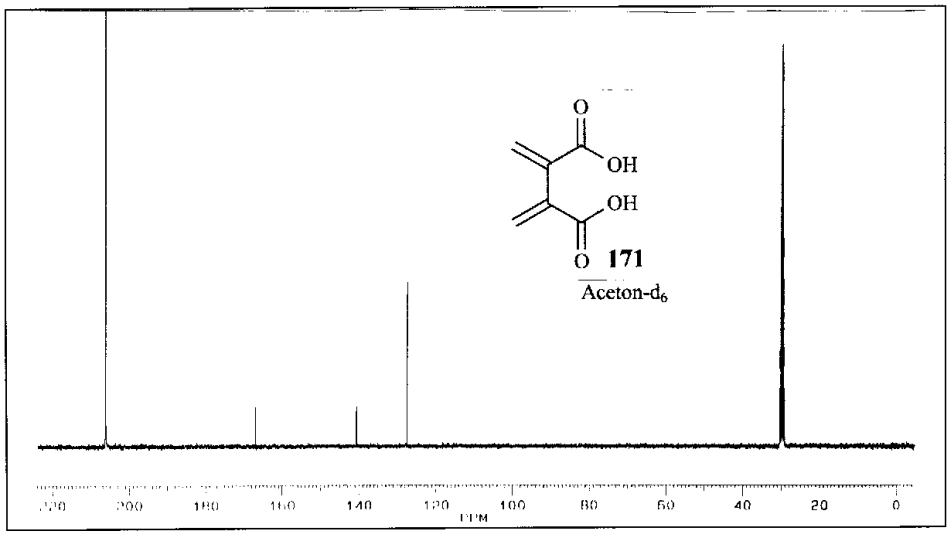

O
O⁻ Li⁺
O⁻ Li⁺
O
96
D2O
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

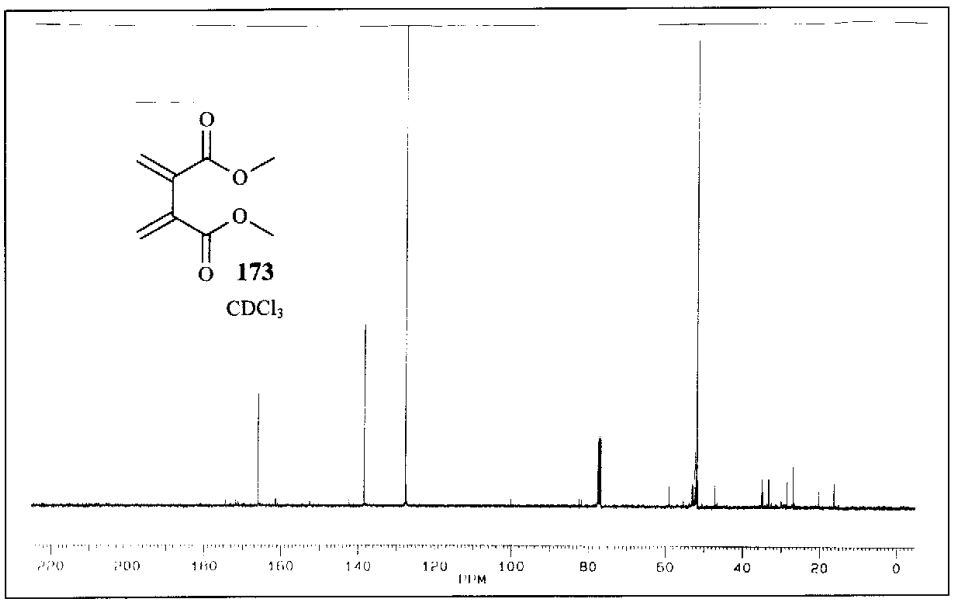

O
O
N
O
O
N
O
131
CDCl3
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

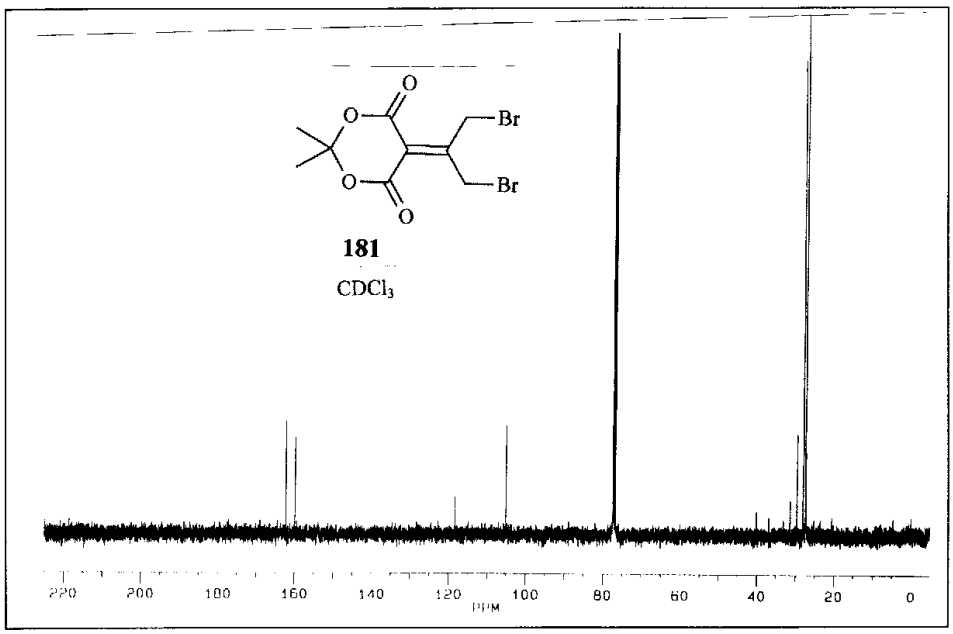

O
O
O
O
O
139
CDCl3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

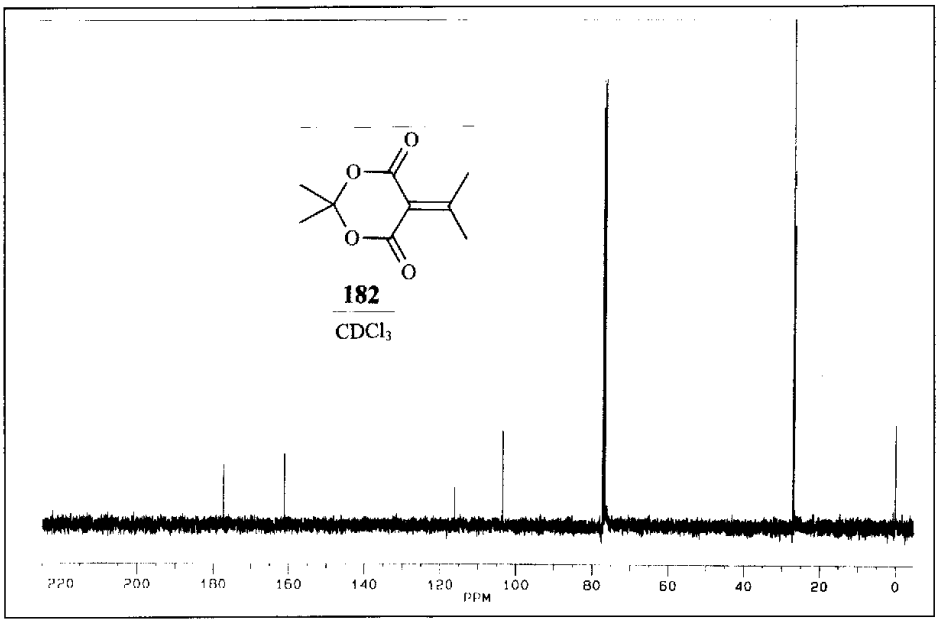

O
OCH3
NHOH
O
151
CDCl3
Aceton
Aceton
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM


O
O
O
O
O
O
162
CDCl3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM


O
OH
OH
O
171
Aceton-d6
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM

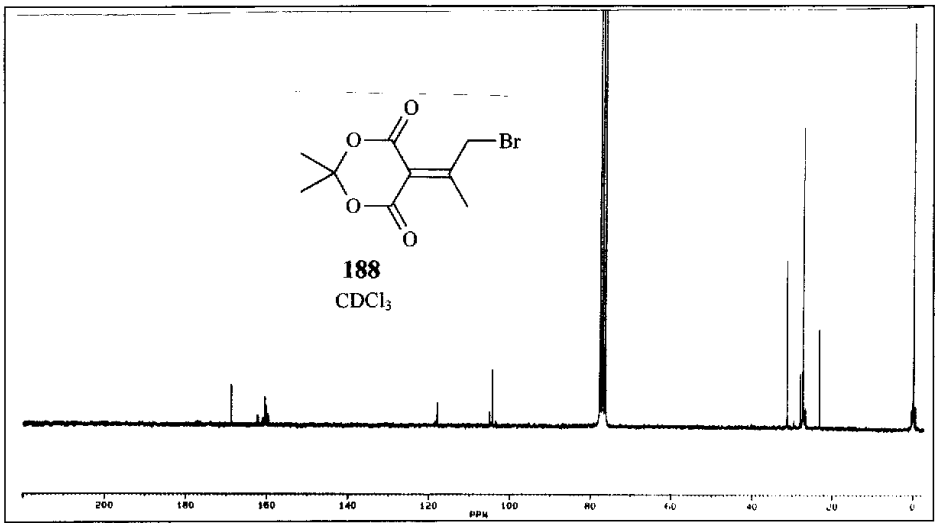

O
O
O
O
O
173
CDCl3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM


O
O
O
O
Br
Br
181
CDCl3
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
PPM



182

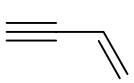
$CDCl_3$



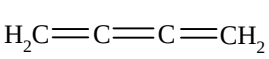
188

$CDCl_3$

F Formelsammlung



1



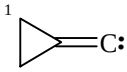
2

3

4

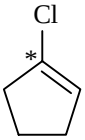
5

6



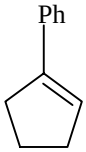
7

8

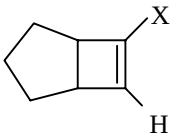


9

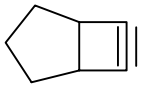
10



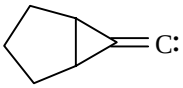
11



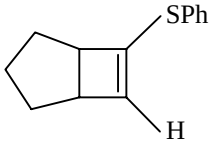
12



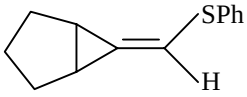
13



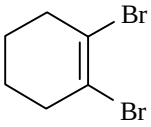
14



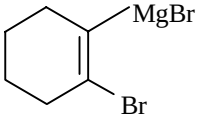
15



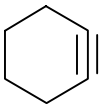
16



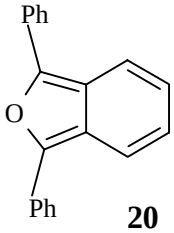
17



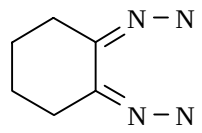
18



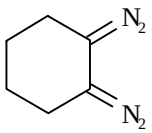
19



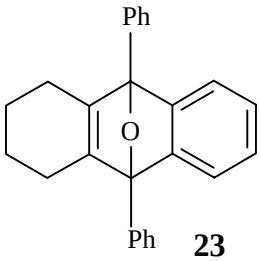
20



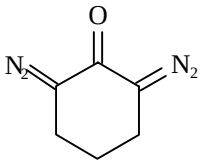
21



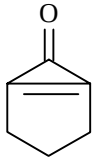
22



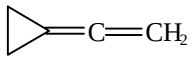
23



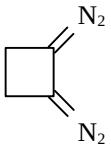
24



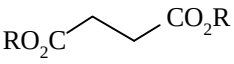
25



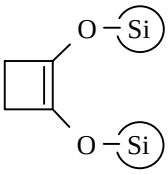
26



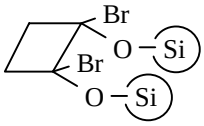
27



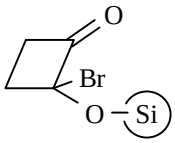
28



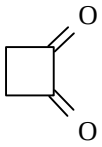
29



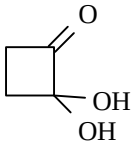
30



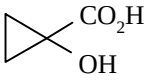
31



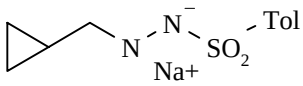
32



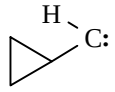
33



34

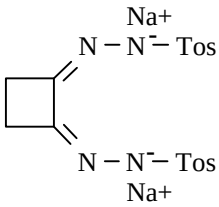


35

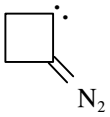


36

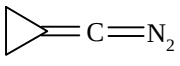
37



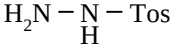
38



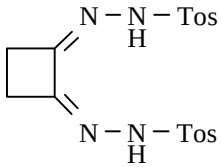
39



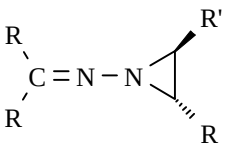
40



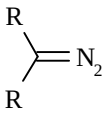
41



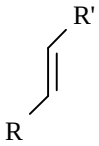
42



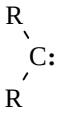
43



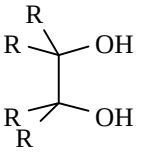
44



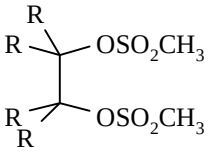
45



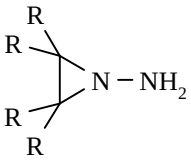
46



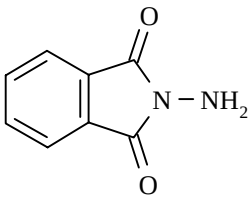
47



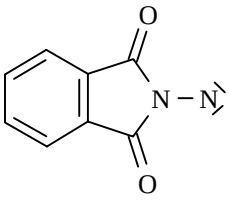
48



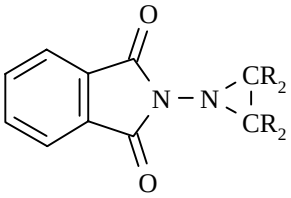
49



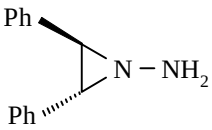
50



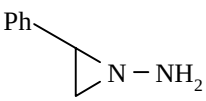
51



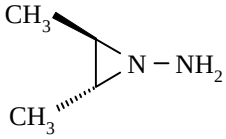
52



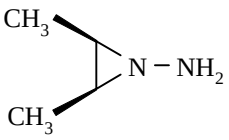
53



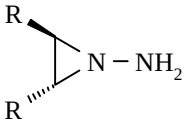
54



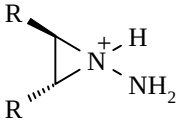
55a



55b



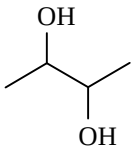
56



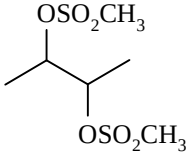
57

58

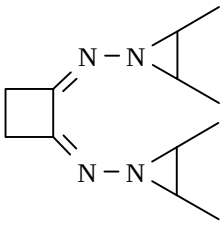
59



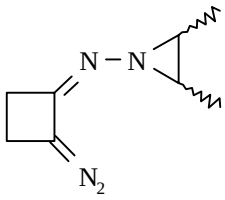
60



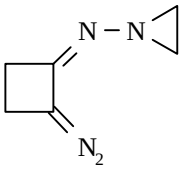
61



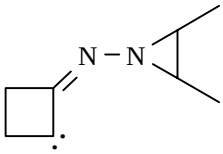
62



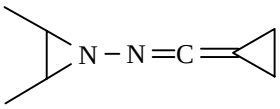
63



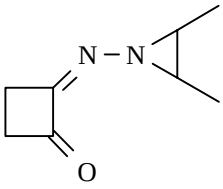
64



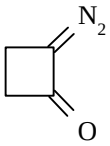
65



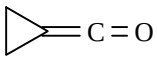
66



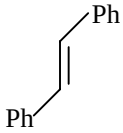
67



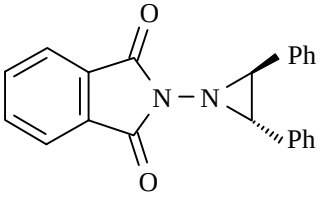
68



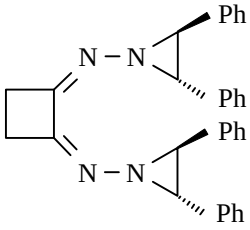
69



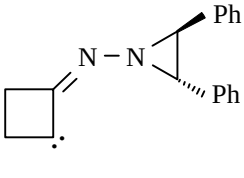
70



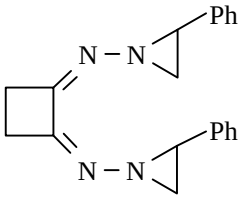
71



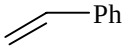
72



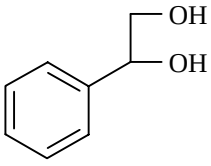
73



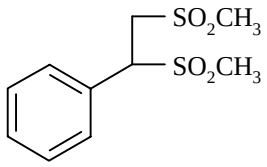
74



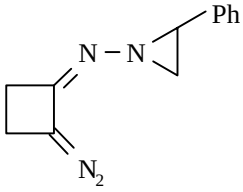
75



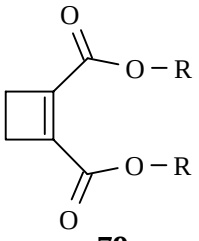
76



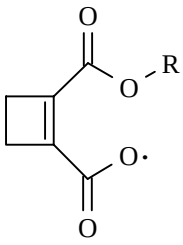
77



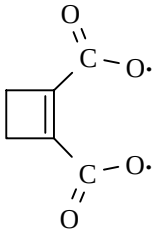
78



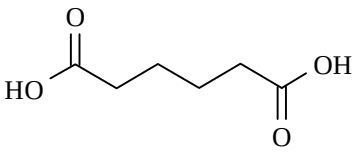
79



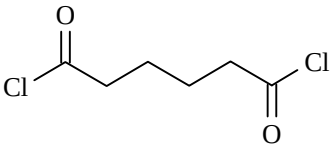
80



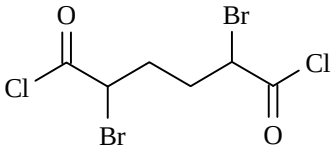
81



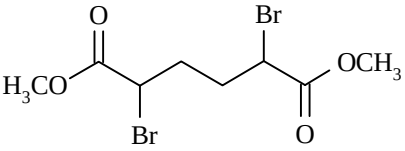
82



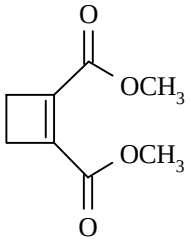
83



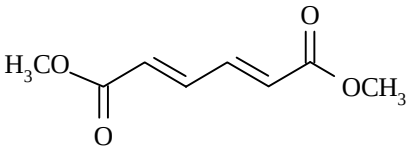
84



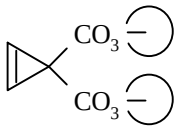
85



86

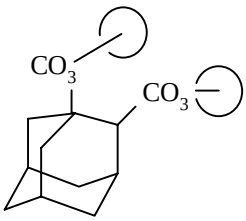


87

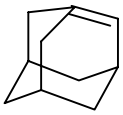


88

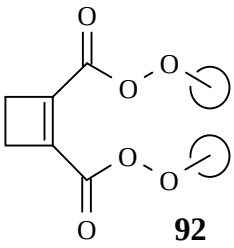
89



90

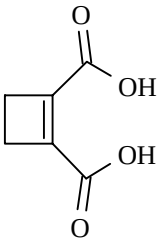


91

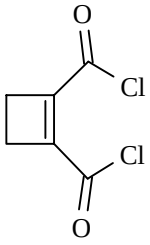


92

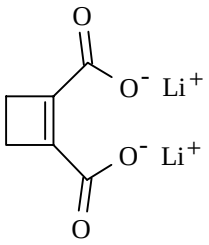
93



94



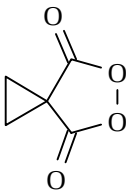
95



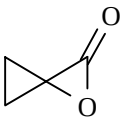
96

97

98

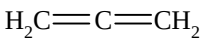


99

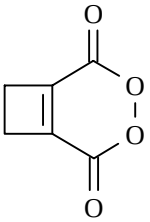


100

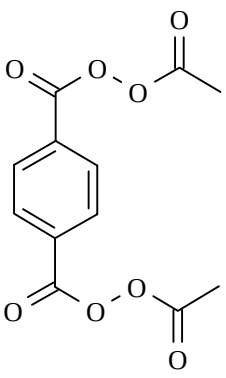
101



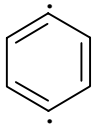
102



103

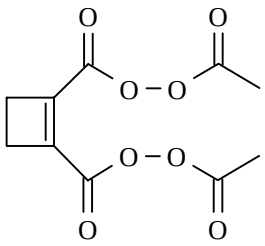


104

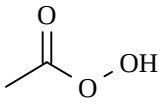


105

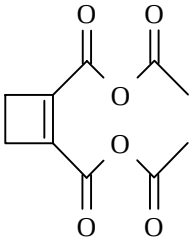
106



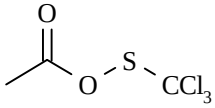
107



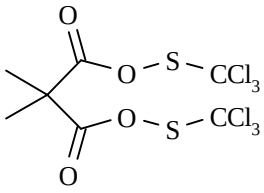
108



109

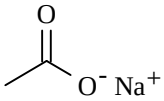


110

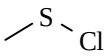


111

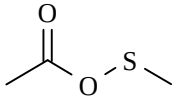
112



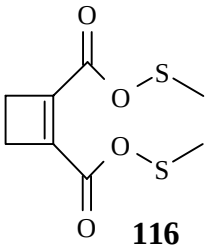
113



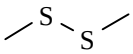
114



115

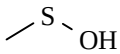


116

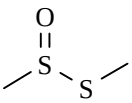


117

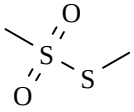
118



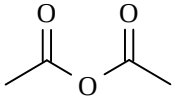
119



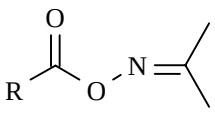
120



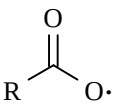
121



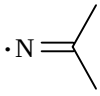
122



123

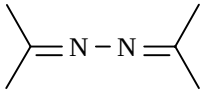


124

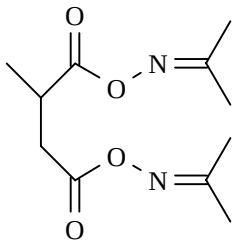


125

126

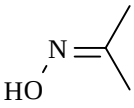


127

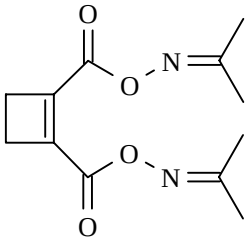


128

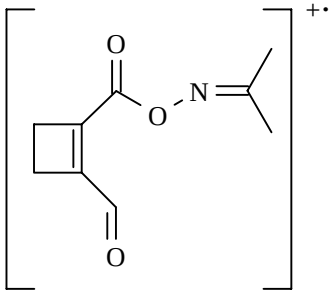
129



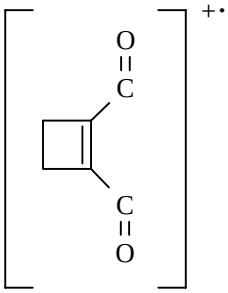
130



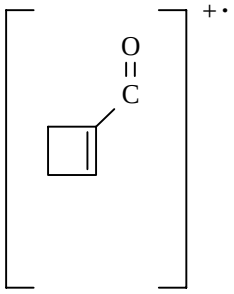
131



132



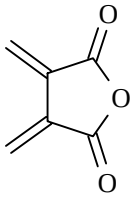
133



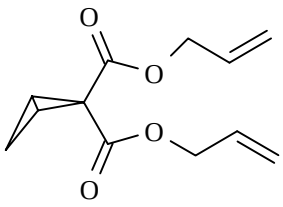
134

$C_4H_4^+$

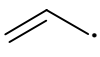
135



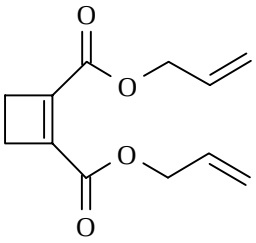
136



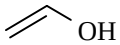
137



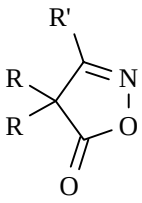
138



139

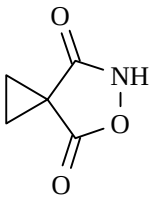


140

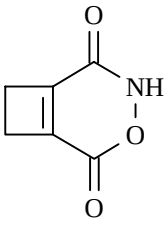


141

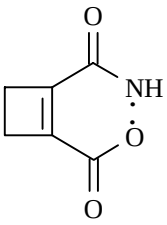
142



143



144

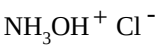


145

146

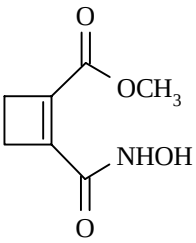
147

148

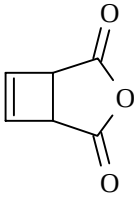


149

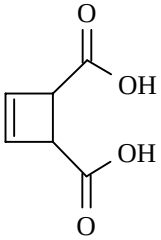
150



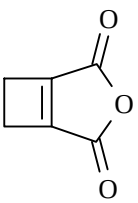
151



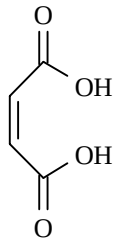
152



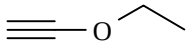
153



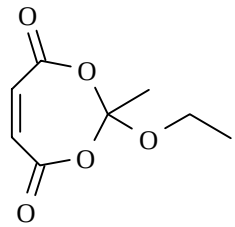
154



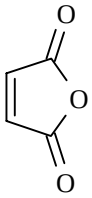
155



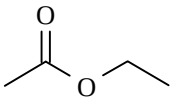
156



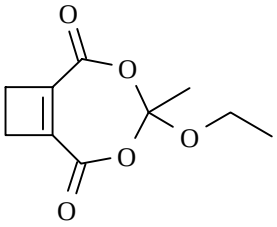
157



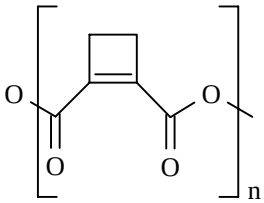
158



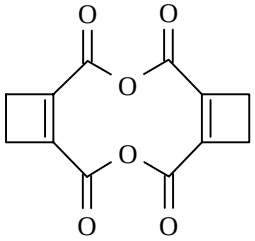
159



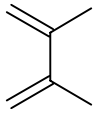
160



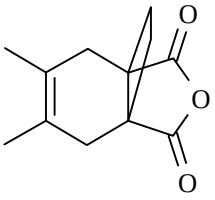
161



162

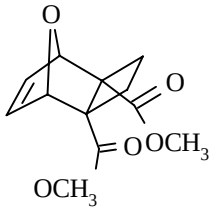


163

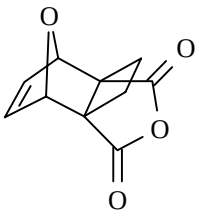


164

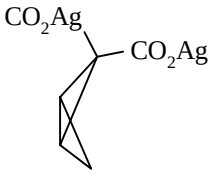
16



166

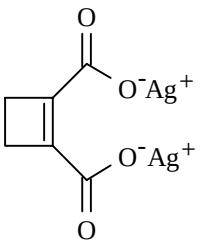


167

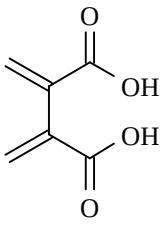


168

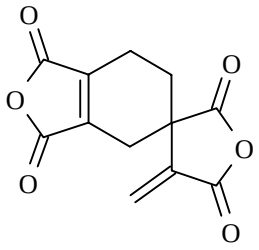
169



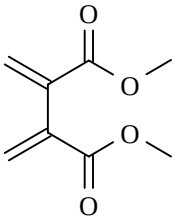
170



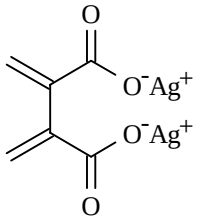
171



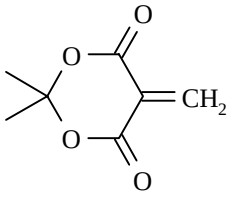
172



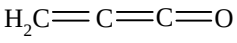
173



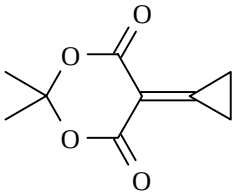
174



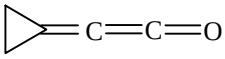
175



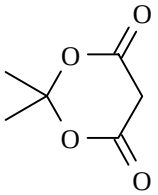
176



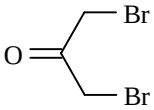
177



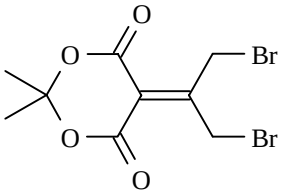
178



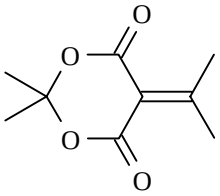
179



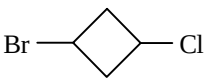
180



181

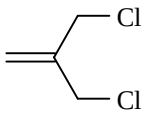


182



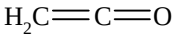
183

184

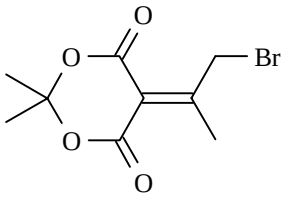


185

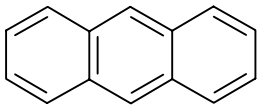
186



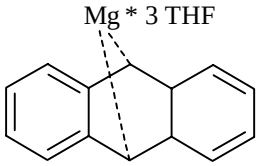
187



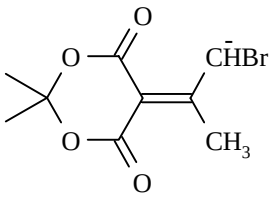
188



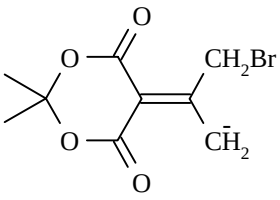
189



190



191



192

G Literaturverzeichnis

[1] a) S. MASAMUNE, T. BALLY, *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 343-370.
b) G. MAIER, *Angew. Chem*. **1974**, *86*, 491-505.
c) G. MAIER, *Angew. Chem*. **1988**, *100*, 317-341.

[2] C. LAUTZ, *Privat*, Univ. Gießen.

[3] H. KOLLMAR, F. CARRION, M.J.S. DEWAR, R.C. BINGHAM, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5292-5303.

[4] W. E. BILLUPS, L.-J. LIN, E. W. CASSERLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698-3699.

[5] a) O.L. CHAPMAN, C. L. MCINTOSH, J. PACANSKY, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 614.
b) O.L. CHAPMAN, D. DE LA CRUZ, R. ROTH, J. PACANSKY, *ibid*, **1973**, 95, 1337.
c) A. KRANZ, C.Y. LIN, M.D. NEWTON, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2744.
d) S. MASAMUNE, M. SUDA, H. ONA, L. M. LEICHTER, *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **1972**, 1268-1269.
e) G. MAIER, B. HOPPE, *Tetrahedron Lett*. **1973**, 11, 861-864

[6] H.F. SCHAEFER III, H.A. CARLSON, G.E. QUELCH, *J. Am .Chem. Soc*. **1992**, *114*, 5344-5348.

[7] G. FITZGERALD, P. SAXE, H.F. SCHAEFER III, *J. Am. Chem. Soc*. **1983**, 690-695.

[8] R.P. JOHNSON, K.J. DAOUST, *J. Am. Chem. Soc*. **1995**, *117*, 362-367.

[9] a) F. SCARDIGLIA, J.D. ROBERTS, *Tetrahedron* **1957**, *1*, 343-344.
b) L.K. MONTGOMERY, J.D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4750-4751.

[10] K.D. BAUMGART, G. SZEIMIES, *Tetrahedron Lett*. **1984**, *25*, 737-740.

[11] a) G. WITTIG, U. MAYER, *Chem. Ber*. **1963**, 329-341.
b) G. WITTIG, U. MAYER, *Chem. Ber*. **1963**, 343-348.
c) G. WITTIG, E.R. WILSON, *Chem. Ber*. **1965**, 451-457.
d) G. WITTIG, J. WEINLICH, E.R. WILSON, *Chem. Ber*. **1965**, 459-470.
e) G. WITTIG, J. WEINLICH, *Chem. Ber*. **1965**, 471-479.

[12] O.L. CHAPMAN, J. GANO, P.R. WEST, *J. Am. Chem. Soc*. **1981**, *103*, 7033-7036.

[13] a) E. WHITTLE, D. A. DOWS, G.C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys*. **1954**, *22*, 1943.
b) I. NORMAN, G. PORTER, *Nature* **1954**, *174*, 508-509.

[14] W. KIRMSE, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim **1969**.

[15] W. SANDER, G. BUCHER, S. WIERLACHER, *Chem. Rev*. **1993**, 1583-1621.

[16] H.-D. SCHARF, W. DROSTE, R. LIEBIG, *Angew. Chem*. **1968**, 194-196.

[17] a) H.-G. HEINE, *Chem. Ber*. **1971**, *104*, 2869-2872.
b) J.M. CONIA, J.M. DENIS, *Tetrahedron Lett*. **1971**, 2845-2846.
c) J.B. BARNIER, J.M. DENIS, J. SALAUN, J.M. CONIA, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1405-1411.

[18] K. RÜHLMANN, *Synthesis* **1971**, 236-253.

[19] HOUBEN-WEYL, *„Methoden der Organischen Chemie“*, Carbene/Carbine, Teil *1*, 225-247.

[20] a) L. FRIEDMANN, H. SCHECHTER, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1002-1003.
b) R.H. SHAPIRO, *Organic Reactions* **1976**, *23*, 405-507.

[21] F. RAMIREZ, R.J. BELLET, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 491-493.

[22] a) D. FELIX, J. SCHREIBER, A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1461-1465.
b) R.K. MÜLLER, D. FELIX, J. SCHREIBER, A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1479-1484.
c) R.K. MÜLLER, R. JOOS, D. FELIX, J. SCHREIBER, C. WINTNER, A. ESCHENMOSER, *Org. Synth.* **1973**, *53*, 191.
d) D. FELIX, C. WINTNER, A. ESCHENMOSER, *Org. Synth.* **1976**,*55* , 52-56.

[23] P.M. LAHTI, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2339-2392.

[24] a) L.A. CARPINO, R.K. KIRKLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1784-1786.
b) 20 b) R.K. MÜLLER, D. FELIX, J. SCHREIBER, A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1479-1484.

[25] J. GEBHARDT, *Dissertation*, Gießen 1989.

[26] a) H. PAULSEN, D. STOYE, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 820-833.
b) H. PAULSEN, D. STOYE, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 120-121.

[27] a) D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL, C.W. RESS, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 576-582.
b) D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, C.W. RESS, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 147.

[28] a) 21 a) P.M. LAHTI, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2339-2392.
b) 22 a) L.A. CARPINO, R.K. KIRKLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1784-1786.

[29] D. FELIX, R.K. MÜLLER, U. HORN, R. JOOS, J. SCHREIBER, A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* **1972**,*55*, 1276-1319.

[30] a) S. HILLERS, E. LIEPIN, A.V. EREMEEV, I. KALVINS, KOLODNIKOW, V.A. PESTUNOVICH, *Khim. Geterotsikl. Soedin* **1971**,*7*, 1337.
b) S.J. BROIS, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5997-6000.
c) S.J. BROIS, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **1969**, *31*, 931.
d) H. PAULSEN, W. GREWE, *Chem. Ber.* **1970**,*103*, 486-495.

[31] a) H.O. KALINOWSKI, H. KESSLER, *Topics in Stereochemistry* **1973**, *7*, 295-383.
b) S. HILLER, A.V. EREMEEV, M. LIDAKS, V.A. PESTUNOVICH, E. LIEPIN, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1971**, *7*, 45.

[32] a) REDMORE, GUTSCHE, *Adv. Alicyclic Chem.* **1971**, *3*, 125-136.
b) KOROBITSYNA, RODINA, SUSHKO, *J. Org. Chem. USSR* **1968**, *4*, 165.
c) M. JONES, W. ANDO, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2200-2201.

[33] D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL, C.W. REES, *J. chem. Soc. (C)* **1970**, 576-582.

[34] a) D. BELLUS, K.v. BREDOW, H. SAUTER, C.D. WEIS, *Helv. Chim. Acta* **1973**,

56, 3004-3038.
b) E. VOGEL, O. ROOS, K.H. DISCH, *Liebigs, Ann. Chem*. **1962**, *653*, 55-66.
[35] R.N. MC DONALD, R.R. REITZ, *J. Org. Chem*. **1972**, *37*, 2418-2421.
[36] P.C. GUHA, D.K. SANKARAN, *Org. Synth. Col. Vol.* **1960**, *3*, 623-625.
[37] F.B. KIPPING, J.J. WREN, *J. Chem. Soc*. **1957**, *17*, 1733-1740.
[38] G. MAIER, H.-P. REISENAUER, W. SCHWAB, P. CARSKY, B.A. HESS, Jr., L.J. SCHAAD, *J. Am. Chem. Soc*. **1987**, *109*, 5183-5188.
[39] A.H. ALBERTS, J. STRATING, H. WYNBERG, *Tetrahedron Lett*. **1973**, 3047-3050
[40] C. RÜCHARDT, *Fortschr. Chem. Forsch*. **1966**, *6*, 251-300.
[41] a) D. SWERN, *„Organic Peroxides“*, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, **1970**, S. 265 ff.
b) G.S. SOSNOVSKY, S.-O. LAWESSON, *Angew. Chem*. **1964**, *76*, 218-225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1964**, *3*, 269.
[42] J. NEUDERT, *Dissertation*, Giessen **1992**.
[43] O.L. CHAPMAN, P.W. WOJTKOWSKI, W. ADAM, O. RODRIGUEZ, R. RUCKTÄSCHEL, *J. Am. Chem. Soc*. **1972**, *94*, 1365-1367.
[44] F.D. GREENE, *J. Org. Chem*. **1956**, *78*, 2246-2250.
[45] a) N.A. MILAS, A. MCALEVY, *J. Am. Chem. Soc*. **1933**, *55*, 349-352.
b) N.A. MILAS, I.S. CLIFF, *J. Am. Chem. Soc*. **1933**, *55*, 352-355.
c) N.A. MILAS, P.C. PANAGIOTAKOS, *J. Am. Chem. Soc*. **1946**, *68*, 534.
[46] F. WILLE, *Annalen* **1939**, *538*, 237-260.
[47] F.D. GREENE, *J. Am. Chem. Soc*. **1955**, *78*, 2250-2254.
[48] GMELIN, *Handbuch der Anorg. Chemie*, Sauerstoff *3*, 2156-2162.
[49] M. SCHMIDT, P. BORNMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem*. **1964**, *330*, 309-310.
[50] W. SCHWAB, *Dissertation*, Gießen **1987**.
[51] K.E. RUSSEL, *J. Am. Chem. Soc*. **1955**, *77*, 4814-4815.
[52] a) J. PACANSKY, J. BARGON, *J. Am. Chem. Soc*. **1975**, *97*, 6896-6897.
b) J. PACANSKY, J.S. CHANG, D.W. BROWN, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 257-260.
c) J. PACANSKY, W. KOCH, M.D. MILLER, *ibid* **1991**, *113*, 317-328.
[53] R. MARQUARDT, A. BALSTER, W. SANDER, E. KRAKA, D. CREMER, J.G. RADZISZEWSKI, *Angew. Chem*. **1998**, *110*, 1001-1005.
[54] R.E. PUTNAM, W.H. SHARKEY, *J. Am. Chem. Soc*. **1957**, *79*, 6526-6529.
[55] A. HAAS, D.Y. OH, *Chem. Ber*. **1969**, *102*, 77-82.
[56] U. BRÜCK, *Diplomarbeit*, Giessen, **1989**.
[57] A. HAAS, M. LIEB, Y. ZHANG, *J. Fluorine Chem*. **1985**, *29*, 297.
[58] Y. MASAKI, K. SAKUMA, K. KAJI, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, 1171-1175.
[59] D.C. BILLING, B.T. GOLDING, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 1283-1290.
[60] I.B. DOUGLAS, *J. Org. Chem*. **1959**, *24*, 2004-2006.
[61] T. MORISHITA, N. FURUKAWA, S. OAE, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2539-2546.
[62] T. OKADA, M. KAWANISI, H. NOZAKI, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1969**, *42*, 2981.
[63] a) M. HASEBE, K. KOGAWA, T. TSUCHIYA, *Tetrahedron Lett*. **1984**, 3887-3890.

b) M. HASEBE, T. TSUCHIYA, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 3239-3242.
c) M. HASEBE, T. TSUCHIYA, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 6207-6210.
d) M. HASEBE, T. TSUCHIYA, *Tetrahedron Lett. 1988*, 6287-6290.

[64] J. BRÜCK, *Dissertation*, Gießen **1991**.

[65] G. MAIER, H.P. REISENAUER, B. ROHDE, K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 732-740.

[66] W. SCHWAB, *Dissertation*, Gießen **1987**.

[67] H. HENECKA, *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. *8*, 541ff. Thieme Verlag, Stuttgart **1952**.

[68] A. RUBO, *Dissertation*, Gießen **1989**.

[69] C. WENTRUP, P. KAMBOURIS, R.A. EVANS, D. OWEN, G. MACFARLANE, J. CHUCHE, J.C. POMMELET, A.B. CHEIKH, M. PLISNIER, R. FLAMMANG, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3130-3135.

[70] M. HEIDER, *Dissertation*, Gießen, **1992**.

[71] a) K. MICHEL, H. GERLACH-GERBER, C. VOGEL, M. MATTER, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1973-1983.
b) G. ZINNER, R. MOLL, *Arch. Pharm* **1966**, *299*, 562-568.
c) G. ZINNER, H. RUTHE, D. BÖSE, *Pharmazie* **1974**, *29*, 16-20.
d) G. ZINNER, O. HANTELMANN, *Arch Pharm.* **1975**, *308*, 321-325.

[72] HOLLEMANN, WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter Verlag, **1985**.

[73] J. NEUDERT, *Dissertation*, Gießen, **1992**.

[74] K. LANZ, *Dissertation*, Gießen. **1985**.

[75] W.H. PERKIN jun., *J. Chem. Soc.* **1894**, *65*, 950-978.

[76] F.B. KIPPING, J.J. WREN, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1733-1740.

[77] ARENS, MODERMANN, *Proc. Kon. Akad. Wetensch* **1950**,*53*, 1163.

[78] G. EGLINTON, E.R.H. JONES, B.L. SHAW, M.C. WHITING, *J. Chem. Soc.* **1954**, *28*, 1860-1865.

[79] C.V. WILSON, *Org. Reactions* **1957**, *9*, 332-387.

[80] U.I. ZAHORSZKY, H. MUSSO, *Annalen* **1973**, *116*, 1777-1788.

[81] A.L. BARNEY, H.B. STEVENSON, US-Pat. 2870196, 20.01.59
[nach: C.A. 1959, *53*, 11237 f]

[82] E. VOGEL, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 189.

[83] C. GRUNDKE, H.M.R. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1461-1462.

[84] R.F.C. BROWN, F.W. EASTWOOD, G.L. MCMULLEN, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 179-193.

[85] R.F.C. BROWN, *Pyrolytic methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York **1980**.

[86] a) W. LEHNERT, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 635-638.
b) E. CAMPAIGNE, J.C. BECKMAN, *Synthesis* **1978**, 385-388.

[87] N.R. HUNTER, N.A. GREEN, D.M. MCKINNON, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*,

4589-4592.
[88] *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York **1987**.
[89] K.B. WIBERG, G.M. LAMPMAN, *Tetrahedron Lett*. **1963**, 2173-2175.
[90] J.T. GRAGSON, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3344.
[91] a) O.E. CURTIS, J.M. SANDRI, R.E. CROCKER, H. HART, *Org. Synth. IV* **1963**, 278-280.
b) H. HART, O.E. CURTIS, *J. Am. Chem. Soc*. **1956**, *78*, 112-116.
c) J.H. BABLER, *Tetrahedron Lett*. **1975**, *25*, 2045-2048.
[92] S. MOHMAND, T. HIRABAYASHI, H. BOCK, *Chem. Ber*. **1981**, *114*, 2609-2621.
[93] K. GRIESBAUM, P.E. BUTLER, *Angew. Chem*. **1967**, *79*, 467-468.
[94] F. ASINGER, H.H. VOGEL, *Houben Weyl, Methoden der org. Chemie 5/1a*, 480- 484.
[95] E. LEGOFF, *J. Org. Chem*. **1964**, *29*, 2048-2050.
[96] R. TROSS, *Dissertation*, Giessen **1994**.
[97] a) B. BOGDANOVIC, S.T. LIAO, M. SCHWICKARDI, P. SIKORSKY, B. SPLIETHOFF, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 845-846.
b) H. BÖNNEMANN, B. BOGDANOVIC, R. BRINKMANN, D. He, B. SPLIETHOFF, *Angew. Chem*. **1983**, *95*, 749-750.
[98] J.P. BARNIER, J.M. DENIS, J. SALAUN, J.M. CONIA, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1405-1410.
[99] H.O. KALINOWSKI, S. BERGER, S. BRAUN, *^{13}C-NMR-Spektroskopie*, 1. Auflage Georg Thieme Verlag Stuttgart New York **1984**.
[100] A. ROEDIG, Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Halogenverbindungen 5.4*, 174ff.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis August 1999 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung und die bei dieser Arbeit stets gewährte Unterstützung durch wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen.

Herrn Dr. H. P. Reisenauer und Frau Brigitte Weinl-Boulakhrouf danke ich für die Durchführung der Matrixexperimente.

Katja Eisel, und Dr. Jörg Endres danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die schöne Zeit im sechsten Stock danke ich meinen Laborkollegen Werner Mühlpfordt, Dirk Pappusch, Daniel Lang und Michael De Marco, sowie Michael Cibulka, Jörg Endres, Armin Kratt und Christian Hermann. In diesem Kreis war immer Antwort und Hilfe auf fachliche und allgemeine Fragen zu finden.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Instituts für Organische Chemie sowie allen, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem möchte ich mich bei meiner Freundin Claudia Hümer und meiner Familie für ihre große Geduld und für alles, was sie für mich getan haben, bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Andreas Bernd Pfeiffer
Geburtsdatum:	10.11.1968
Geburtsort:	Herborn

Schulausbildung

1975 – 1979	Mittelpunktschule Beilstein
1979 – 1988	Johanneum-Gymnasium Herborn

Zivildienst

1988 – 1990	Freizeitheim Rodenroth

Studium

04.1990 – 09.94	Chemiestudium an der Justus-Liebig-Universität
09-1992	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
06.1995	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
07.1995 – 03.1996	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der JLU Gießen (Prof. Günther Maier)
04.1996 – 08.1999	Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie der JLU Gießen (Prof. Günther Maier)

Berufliche Tätigkeit

10.1995 – 04.1996	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie
05.1996 – 08.1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie