

**Untersuchungen**  
**über das unsubstituierte Tetrahedran und**  
**Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran**

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche  
(Fachbereich Chemie)  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von  
**Dirk Pappusch**  
aus Pohlheim

**Gießen 2003**

Dekan:	Prof. Dr. Jürgen Janek
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Günther Maier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Askani
Tag der mündlichen Prüfung:	5. September 2003

*für Katja*



**INHALTSVERZEICHNIS**

	Seite
<b>A Einleitung</b>	<b>1</b>
1 Vorbemerkung	1
2 Substituierte Tetrahedrane	2
2.1 Tetra- <i>tert</i> -butyltetrahedran <b>2a</b> über die Cyclopentadienon-Route	2
2.2 Tetra- <i>tert</i> -butyltetrahedran <b>2a</b> und Tetrahedrane <b>2b-h</b> über die Cyclopropenyldiazomethan-Route	4
2.3 Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran <b>18</b>	9
3 Unsubstituiertes Tetrahedran <b>1</b>	11
3.1 Theoretische Vorhersagen	11
3.2 Bisherige Versuche zur Synthese von Tetrahedran <b>1</b>	14
4 Aufgabenstellung	15
<b>B Unsubstituiertes Tetrahedran 1</b>	<b>17</b>
1 Vorbemerkung	17
2 Dihydrobenzobenzvalen (Tetracyclo[4.4.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]deca-7,9-dien) <b>28</b>	18
2.1 Historisches	18
2.2 Darstellung	19
2.3 Blitzpyrolyse mit anschließender Matrixisolierung	20
2.4 Photolysen	24
2.4.1 Photolyse in einer Xenon-Matrix	24
2.4.2 Laserphotolyse in einer Xenon-Matrix	27
2.4.3 Berechnungen zur Isomerisierung von <b>28</b> zu <b>36</b>	29
2.5 Zusammenfassung	30

	Seite	
3	Dihydropyridazine <b>45</b>	31
3.1	Vorbemerkung	31
3.2	7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]deca-7,9-dien <b>45a</b>	32
3.2.1	Vorbemerkung	32
3.2.2	Darstellung	32
3.2.3	Photolyseversuche	33
3.2.4	Fazit	34
3.3	7,10-Bis(methoxycarbonyl)-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,5</sup> ]deca-7,9-dien <b>45b</b>	35
3.3.1	Vorbemerkung	35
3.3.2	Darstellung	35
3.3.3	Fazit	36
3.4	Alkylsubstituierte Dihydropyridazine <b>45c + 45d</b>	36
3.4.1	Vorbemerkung	36
3.4.2	Versuche der Darstellung	37
3.4.3	Fazit	37
3.5	Zusammenfassung	38
4	Corey-Lacton (3-Oxa-tricyclo[3.1.0.0 <sup>2,6</sup> ]hexan-4-on) <b>22</b>	39
4.1	Vorbemerkung	39
4.2	Darstellung	39
4.3	Photolysen	42
4.3.1	Photolyse in einer Argon-Matrix	42
4.3.2	Photolyse in einer Xenon-Matrix	44
4.3.3	Berechnungen zur Photolyse von <b>22</b>	50
4.4	Zusammenfassung	52

	Seite	
<b>C</b>	<b>Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran 18</b>	<b>53</b>
1	Vorbemerkung	53
2	Darstellung	54
2.1	Darstellung von Kobalt-Komplex <b>33</b>	56
2.2	Umsetzung von <b>33</b> zum Cyclobutadien <b>17</b>	58
2.2.1	NMR-Versuche zur Darstellung von Dianion <b>34</b>	58
2.2.2	Präparative Umsetzung von <b>33</b> zu Dianion <b>34</b>	62
2.2.3	Präparative Umsetzung von <b>33</b> zu Cyclobutadien <b>17</b>	63
2.3	Belichtung von Cyclobutadien <b>17</b> zum Tetrahedran <b>18</b>	64
3	Untersuchung der thermischen Stabilität von Tetrahedran <b>18</b>	68
3.1	Erhitzen von Tetrahedran <b>18</b> in Diphenylether	69
3.2	Erhitzen von Tetrahedran <b>18</b> in Tetracosan	70
4	Zusammenfassung	75
<b>D</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>E</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>82</b>
<b>F</b>	<b>Spektren</b>	<b>101</b>
<b>G</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>H</b>	<b>Formelverzeichnis</b>	<b>113</b>





## Abkürzungen

Abb.	Abbildung		
ADSE	Acetylendicarbonsäurediethylester	Ph	Phenyl
Cp	$\eta^5$ -Cyclopentadienyl	Sdp.	Siedepunkt
DPPE	Bis(diphenylphosphino)ethan	Smp.	Schmelzpunkt
DMAD	Acetylendicarbonsäuredimethylester	Tab.	Tabelle
d. Th.	der Theorie	tert	tertiär
h	Stunden	UV	Ultraviolett
Kap.	Kapitel	VIS	Visuell
IR	Infrarot	z. B.	zum Beispiel
Me	Methyl		
MeLi	Methylithium		
NMR	Kernmagnetische Resonanz		

Für die Intensitäten der IR-Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

vs	very strong (sehr stark)
s	strong (stark)
m	medium (mittel)
w	weak (schwach)
vw	very weak (sehr schwach)

Häufig verwendete Symbole zur Darstellung von Substituenten:

<i>tert</i> -Butylgruppen		-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Trimethylsilylgruppen		-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Dimethylphenylsilylgruppen		-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph
Trimethylgermylgruppen		-Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

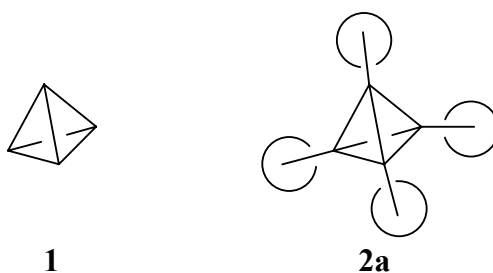


## A EINLEITUNG

### 1 Vorbemerkung

Seit jeher fasziniert eine hohe Symmetrie die Menschheit. Bereits etwa 400 Jahre vor unserer Zeitrechnung definierte Platon die fünf platonischen Körper (Tetraeder, Würfel, Oktaeder, Ikosaeder und Pentagondodekaeder) und ordnete sie den fünf Elementen Feuer, Erde, Wasser, Luft und Äther als kleinste Bausteine zu<sup>[i]</sup>.

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts versuchen sich Naturwissenschaftler in der Darstellung von Verbindungen, die in ihren Strukturen eben diesen klassischen platonischen Körpern gleichen. Am schwierigsten gestaltete sich dabei die Synthese des kleinsten dieser Kohlenwasserstoffe – des Tetrahedrans **1**. Die Ursache liegt in der hohen Spannungsenergie. Es handelt es sich bei **1** nach der BAYERSchen Spannungstheorie<sup>[ii]</sup> um den gespanntesten der formal gesättigten Kohlenwasserstoffe. Verbindungen mit diesem Kohlenstoffgrundgerüst wideretzten sich lange Zeit allen Darstellungsversuchen, bis es im Jahre 1978 MAIER et al. gelang, mit Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** das erste substituierte Tetrahedran zu isolieren<sup>[iii,iva]</sup>.

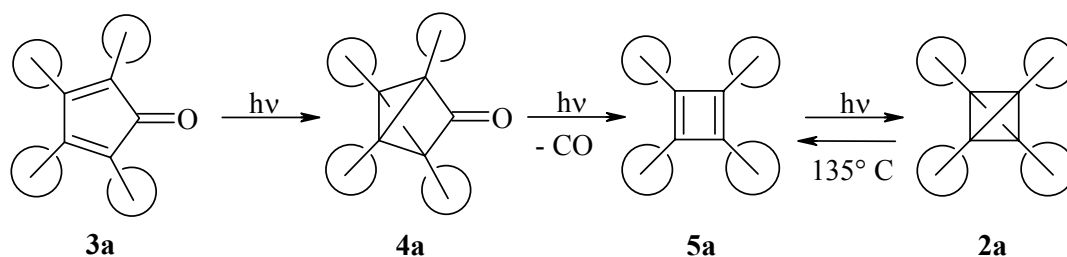


Dabei erwies sich **2a** als erstaunlich stabil, was mit dem „Korsett-Effekt“<sup>[iii]</sup> erklärt werden kann: Die im Tetraeder größtmögliche Entfernung der sperrigen *tert*-Butylreste bewirkt eine Stabilisierung des stark gespannten Tetrahedran-Grundgerüsts. Ein durch Bindungsbruch des Grundgerüsts bewirktes Auseinanderstreben zweier *tert*-Butylgruppen wird durch die zurückstoßenden Effekte der beiden anderen verhindert.

## 2 Substituierte Tetrahedrane

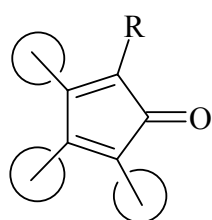
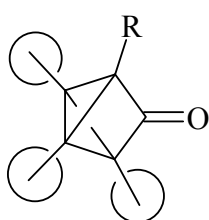
### 2.1 Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** über die Cyclopentadienon-Route


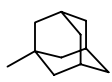

Die Synthese von Tetrahedran **2a** bestätigte eindrucksvoll das Konzept der Stabilisierung hochgespannter Ringsysteme durch raumfüllende Substituenten. Tetrahedran **2a** kann durch Belichtung von Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon **3a** erhalten werden. Das entstandene Tricyclopentanon **4a** spaltet bei weiterer Belichtung Kohlenmonoxid ab und bildet Cyclobutadien **5a**, welches dann zu **2a** photoisomerisiert werden kann<sup>[iii,iva]</sup>.



Besonders beeindruckend ist dabei, wie stark **2a** durch den Korsett-Effekt stabilisiert wird. Bis zu einer Temperatur von  $135^\circ\text{C}$  ist dieses Tetrahedran-Derivat stabil und isomerisiert erst dann zum Cyclobutadien **5a**. Auch die chemische Stabilität ist bemerkenswert. Während alle Cyclobutadiene extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, ist **2a**, trotz der sehr hohen Spannungsenergien im Grundkörper, gegen äußere Einflüsse inert.

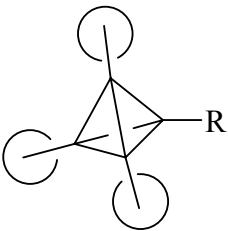


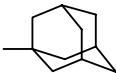


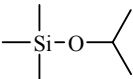


Lange Zeit blieb **2a** das einzig bekannte Tetraeder-Derivat, obwohl zahlreiche Syntheseveruche zur Darstellung weiterer substituierter Tetraedrane durchgeführt wurden. Die Cyclopentadienon-Route blieb allerdings der Synthese von **2a** vorbehalten, da die entsprechenden Vorstufen **3b-d** oder **4b-d** sich entweder als photostabil erwiesen oder andere Produkte lieferten, nicht jedoch das gewünschte Cyclobutadien<sup>[v]</sup>.

**3b-d****4b-d**

R			
	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
	<b>4b</b>	<b>4c</b>	<b>4d</b>

## 2.2 Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** und Tetrahedrane **2b-h** über die Cyclopropenyldiazomethan-Route

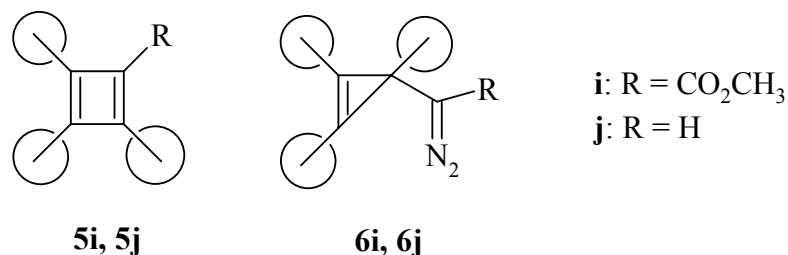
Die Synthese der bisher bekannten Tetrahedrane **2a-h** (siehe Tabelle 1) gelang erst Jahre später, nachdem ein neuer Zugang zu substituierten Cyclobutadienen gefunden worden war.

	R =	<b>2</b>	
		<b>a</b>	PFRIEM, 1978 <sup>[3a, 4a]</sup> FLEISCHER, 1993 <sup>[4c,vi]</sup>
		<b>b</b>	BORN, 1989 <sup>[4b,vii]</sup>
		<b>c</b>	FLEISCHER, 1993 <sup>[4c,viii]</sup>
		<b>d</b>	FLEISCHER, 1993 <sup>[4c,8]</sup>
		<b>e</b>	WOLF, 1993 <sup>[4d,ix]</sup>
		<b>f</b>	WOLF, 1993 <sup>[4d,9]</sup>
		<b>g</b>	WOLF, 1993 <sup>[4d,10]</sup>
		<b>h</b>	WOLF, 1993 <sup>[4d,9]</sup>

**Tab. 1:** Bisher bekannte Tetrahedrane **2a-h**

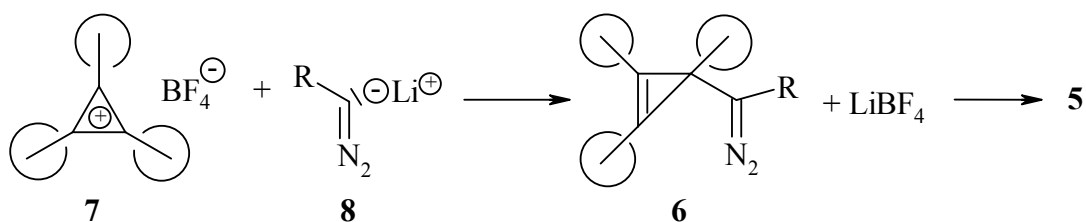
### Synthese der Diazo-Verbindungen und Cyclobutadiene

MASAMUNE et al. gelang die Synthese der Cyclobutadiene **5i** und **5j** durch Photolyse der Cyclopropenyldiazo-Verbindungen **6i** und **6j**<sup>[11]</sup>.



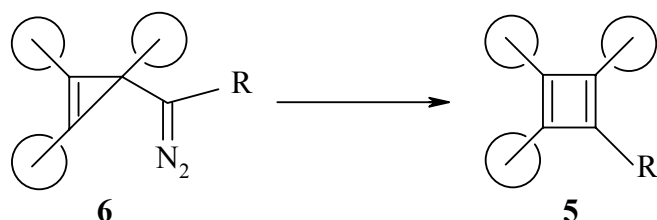
Diese Cyclobutadiene **5i** und **5j** lassen sich jedoch nicht zu Tetrahedranen isomerisieren. Dieser Befund geht auf Beobachtungen von MAIER et al. zurück, die Cyclobutadien **5j** gleichzeitig und unabhängig von MASAMUNE auf anderem Wege synthetisiert und anschließend bestrahlt hatten<sup>[12]</sup>. Damit wird die Aussage des Korsett-Effektes bestätigt, wonach alle vier Substituenten ähnlich raumerfüllend sein müssen.

Die Darstellung der Diazo-Verbindungen **6** erfolgt durch die Umsetzung von Tri-*tert*-butylcyclopropenylium-tetrafluorborat **7** mit dem Anion **8**, welches aus entsprechend substituierten Diazomethan und Methyllithium einfach zugänglich ist.

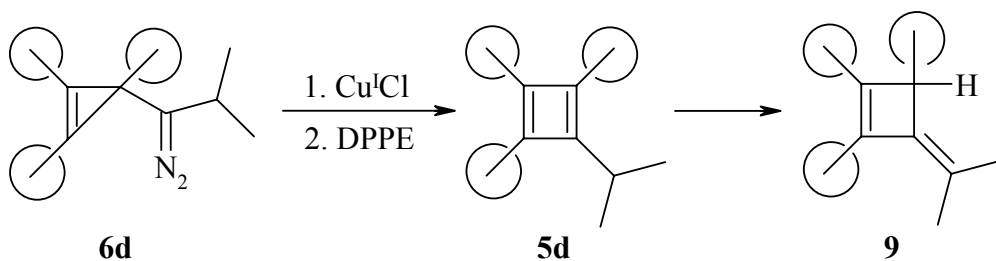


Nachdem in unserer Arbeitsgruppe die Synthese von **7** optimiert werden konnte, wurden in zahlreichen Umsetzungen mit **8** unter Variation des Restes eine Reihe dreifach *tert*-butylsubstituierter Cyclobutadiene hergestellt. Beispiele sind die Cyclobutadiene **5a-c** und **5e-g**.

Die Abspaltung des Stickstoffs aus den Diazo-Verbindungen erfolgt durch Bestrahlung oder thermisch (mit oder ohne Katalyse). Welche Variante eingesetzt wird, hängt von dem Substituenten R ab. So kann durch photochemische oder thermische Umsetzung von **6a** Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **5a** hergestellt werden<sup>[4c,6,8]</sup>. Die silylsubstituierten Cyclobutadiene **5b**, **5e** und **5f**<sup>[4d,9]</sup> sowie das trimethylgermylsubstituierte Cyclobutadien **5g** gewinnt man durch Reaktion der zugehörigen Diazo-Verbindungen mit Kupfer(I)chlorid und anschließende Reaktion mit Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE)<sup>[4d,10]</sup>.



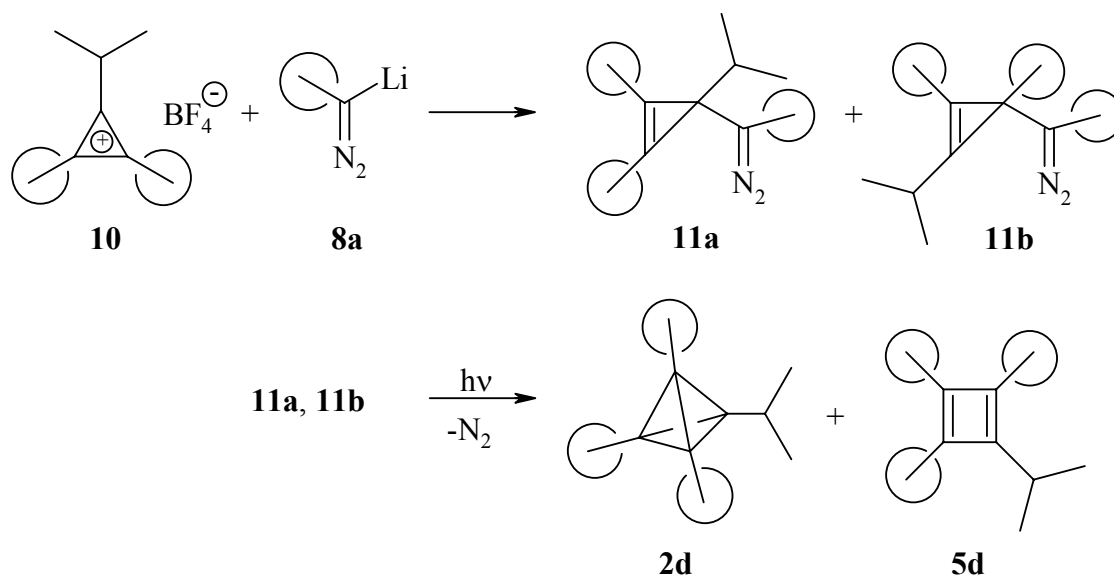
Eine Ausnahme bildet Cyclobutadien **5d**. Zu seiner Darstellung benötigt man einen anderen Vorläufer, da aus Cyclobutadien **5d** sehr schnell Methylen-cyclobuten **9** entsteht<sup>[4c,8]</sup>.



*Synthese der Tetrahedrane*

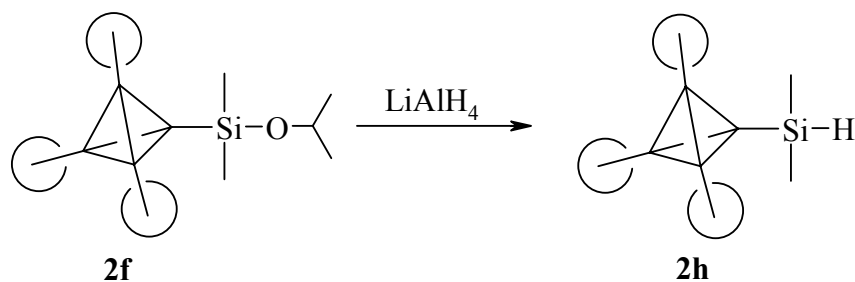
Mit Ausnahme von **2d** und **2h** kann man alle in Tabelle 1 aufgeführten Tetrahedrane als bei Raumtemperatur stabile Verbindungen durch Photoisomerisierung aus den entsprechenden Cyclobutadienen **5a-c** und **5e-g** gewinnen.

Das Isopropyl-Derivat **2d** erhält man direkt aus der Belichtung von Cyclopropenyl-Diazomethan **11a** bzw. **11b**, welche aus der Umsetzung von Tetrafluoroborat **10** mit **8a** entstehen<sup>[4c,8]</sup>.

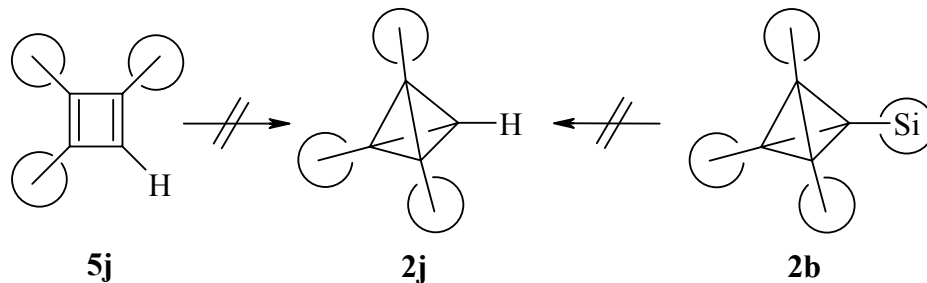


Das durch Stickstoffabspaltung aus **11a** oder **11b** entstehende Carben inseriert dabei direkt in die Doppelbindung des Cyclopropens und bildet so neben Cyclobutadien **5d** auch Tetrahedran **2d**. Allerdings ist **2d** bereits bei Raumtemperatur instabil.

Ähnlich labil ist Tri-*tert*-butyl(dimethylsilyl)tetrahedran **2h**<sup>[4d,9]</sup>. Man erhält **2h** aus Tetrahedran **2f** durch Umsetzung mit LiAlH<sub>4</sub>. Hierbei wird die allgemein bekannte Substitution von Alkoxy substituenten am Silicium auf Tetrahedran **2f** übertragen.



Versuche, Cyclobutadien **5j** zu Tetrahedran **2j** zu isomerisieren schlugen genauso fehl wie Versuche, **2b** mit TBAF oder ähnlichen Reagenzien zu desilylieren<sup>[ivd]</sup>.

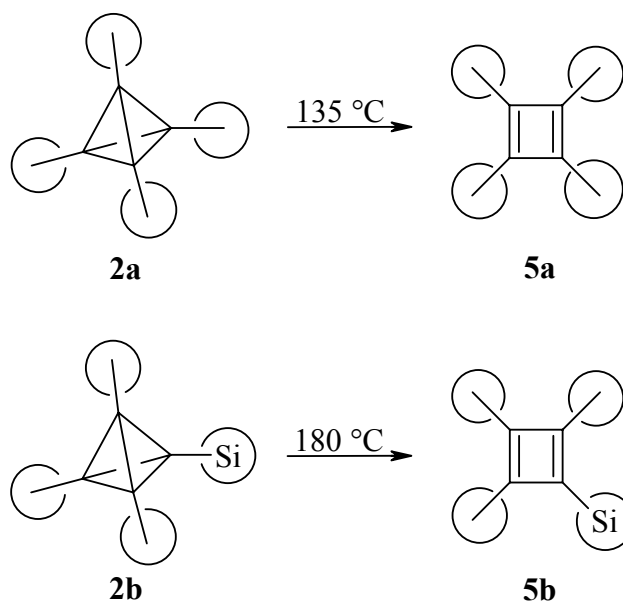


Mit der räumlichen Verkleinerung auch nur eines Substituenten scheint man mit den Tetrahedranen **2d** und **2h** im Grenzbereich des Möglichen zu sein. Eine weitere Verringerung der Größe dieses Restes macht den Einfluß des Korsett-Effektes unwirksam und verhindert die Bildung eines stabilen Tetrahedrans.



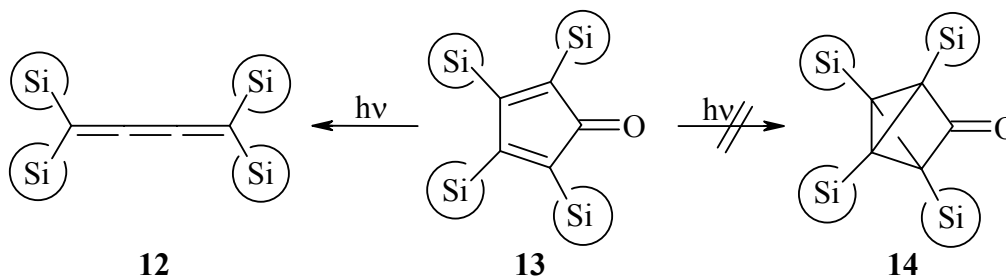
### 2.3 Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18**

Silylsubstituenten lassen durch ihre  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften<sup>[13]</sup> eine Stabilisierung des gespannten Grundgerüsts erwarten<sup>[14]</sup>. Gegen eine Stabilisierung spricht andererseits, daß die Kohlenstoff-Silicium-Bindung länger ist als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, so daß der Korsett-Effekt weniger effektiv wirken kann. Vergleicht man die thermische Stabilität von Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** und Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran **2b**, so stellt man fest, daß die elektronischen Wechselwirkungen der Trimethylsilylgruppe sehr stark sein müssen. Tetrahedran **2a** schmilzt bei 135 °C, **2b** erst bei einer Temperatur von 180 °C. Beide Tetrahedrane isomerisieren beim Schmelzen zu den Cyclobutadienen **5a** bzw. **5b**.

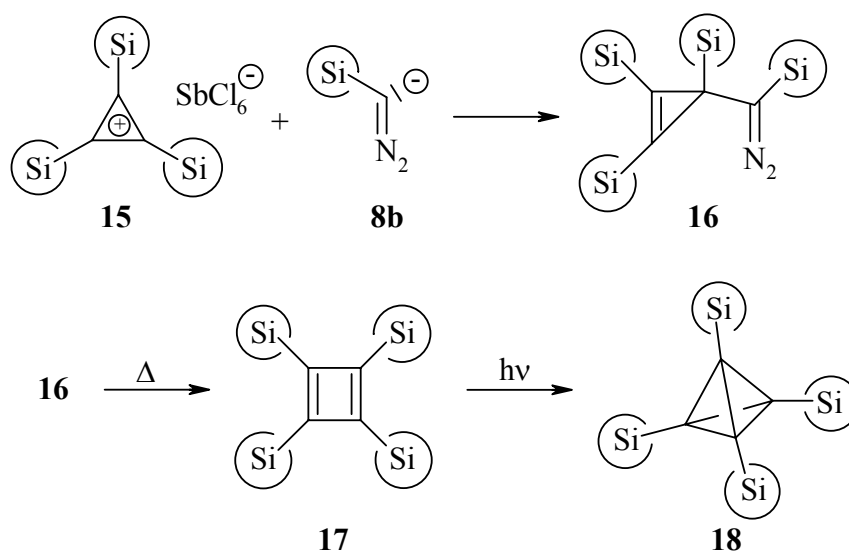


Folgt man diesem Gedanken, ist für ein mit vier Trimethylsilylgruppen substituiertes Tetrahedran eine sehr hohe thermische Stabilität zu erwarten. Aus diesem Grund wurden viele Versuche unternommen, Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18** zu isolieren.

Dabei erwies sich die „Cyclopentadienon-Route“ als ungeeignet, da Cyclopentadienon **13** völlig andere Eigenschaften als **3a** hat<sup>[15]</sup>. Eine Belichtung ergab Butatrien **12**, nicht jedoch das erhoffte Tricyclopentanon **14**.



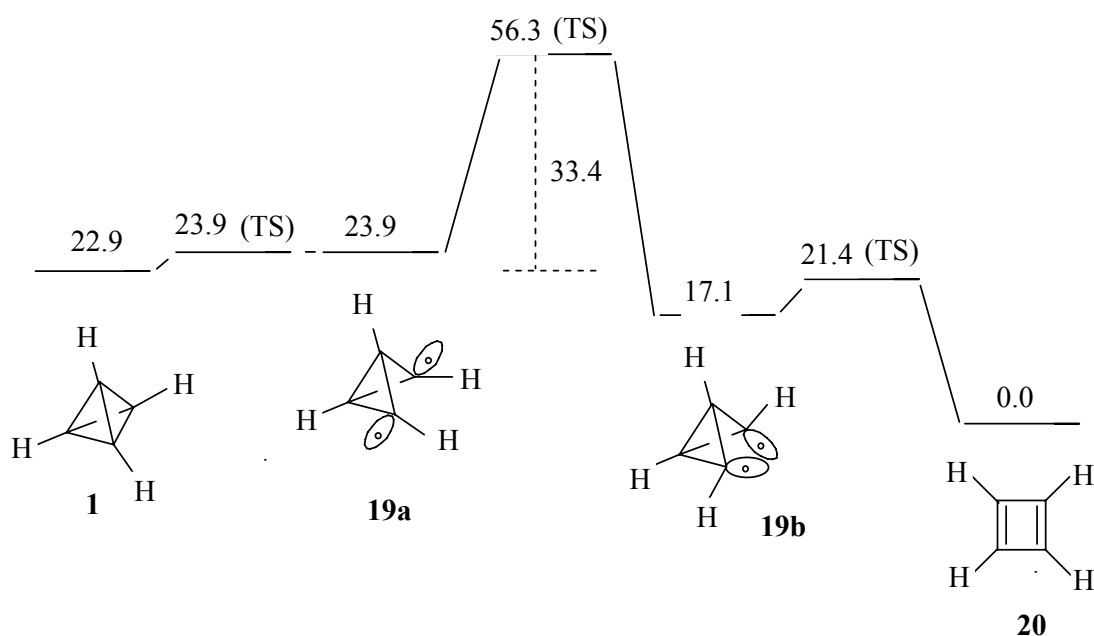
Die „Cyclopropenyldiazomethan-Route“ war erfolgversprechender. NEUDERT<sup>[ivc]</sup> gelang zunächst die Darstellung von Diazoverbindung **16** aus Tris(trimethylsilyl)-cyclopropenyl-hexachloroantimonat **15** und dem Lithiumsalz des Anions von Diazomethan **8b**<sup>[16]</sup>. Anschließend konnte WOLF im Jahre 2000 durch Thermolyse von **16** das Cyclobutadien **17**, neben einigen Nebenprodukten, identifizieren<sup>[ivf,17]</sup>. Die Belichtung von **17** lieferte eindeutig Signale von Tetrahedran **18**. Eine Isolierung von reinem **18** war aber aufgrund der Nebenprodukte und der geringen Konzentration an **18** nicht möglich.



### 3 Unsubstituiertes Tetraedran 1

#### 3.1 Theoretische Vorhersagen

Eine erste theoretische Untersuchung der  $C_4H_4$ -Hyperfläche führten KOLLMAR, DEWAR et al. 1981 mit dem semiempirischen Verfahren MINDO/3 durch<sup>[18]</sup>. Den für Tetraedran **1** und Cyclobutadien **20** besonders interessanten Ausschnitt dieser Energiehyperfläche mit den beiden Diradikalen **19a** und **19b** berechnete LAUTZ 1999 mit der Methode MP2 und dem Basissatz 6-311G\*\* nochmals neu<sup>[19]</sup>.



**Abb. 1:** Ausschnitt der  $C_4H_4$ -Hyperfläche, berechnet mit MP2/6-311G\*\* [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ]

Aus diesen Berechnungen wird deutlich, daß **1** ohne Barriere aus dem *exo,exo*-Diradikal **19a** entstehen kann. Aus dem *endo,endo*-Diradikal **19b** sollte Cyclobutadien **20** gebildet werden. Aufgrund der zu erwartenden Instabilität sowohl von **1** (aufgrund der extrem hohen Spannungsenergie) als auch des klassischen Antiaromaten **20** bot sich zur Untersuchung des  $C_4H_4$ -Problems die von LEWIS und LIPKIN<sup>[20]</sup> 1942 eingeführte Matrixisolationstechnik an. Dabei wird das zu untersuchende Substrat auf einem kalten spektroskopischen Fenster in einer organischen Matrix eingefroren und das photolytische Verhalten untersucht.

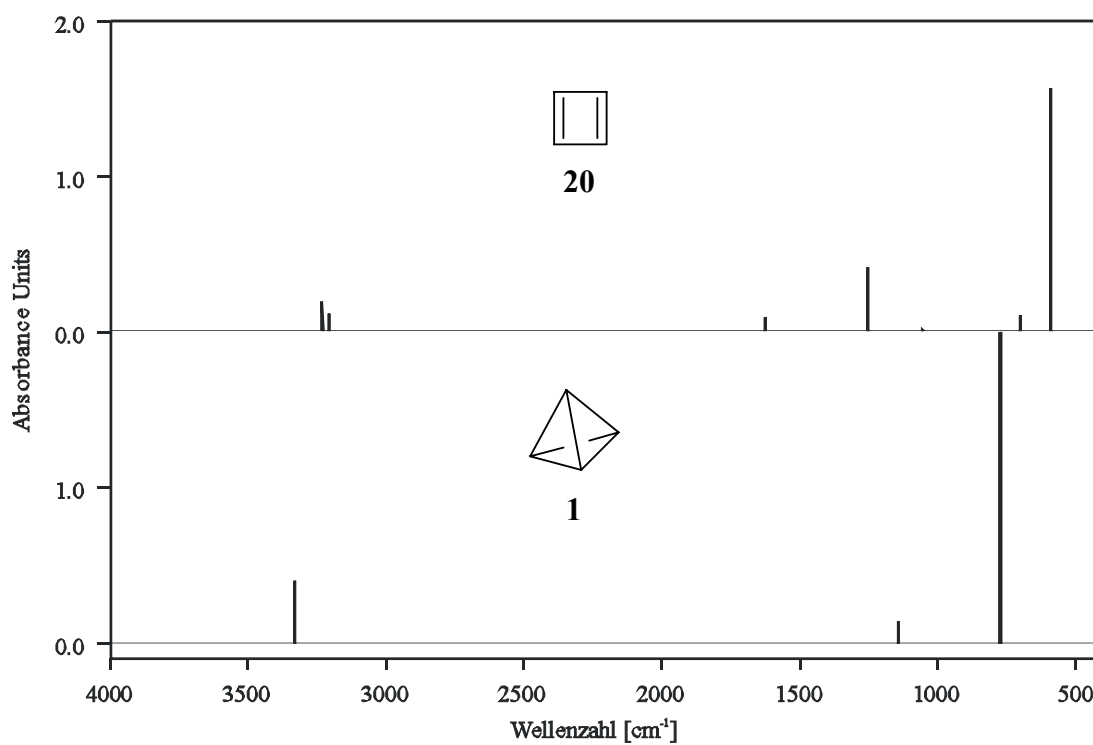
WHITTLE, DOWS und PIMENTEL<sup>[21]</sup> führten 1954 Edelgase anstatt der früher verwendeten Kohlenwasserstoffe als Matrixbildner ein. Durch die tiefe Temperatur von 10 K und aufgrund der optischen Transparenz des festen Edelgases ist eine Untersuchung auch höchst reaktiver Spezies mittels IR- oder UV/VIS-Spektroskopie problemlos.

Ergänzt durch immer besser entwickelte ab-initio-Rechnungen lassen sich matrixisolierte Moleküle mittlerweile sehr zuverlässig nachweisen. Der klassische Antiaromat Cyclobutadien **20** konnte auf diesem Wege durch eine Vielzahl von Reaktionen erzeugt und eindeutig identifiziert werden<sup>[iiiic]</sup>. Solche Rechnungen mit hohem Basissatz sagen mit einer hohen Güte die zu erwartenden Signallagen im IR-Spektrum voraus. Darüber hinaus vermitteln sie eine genaue Vorstellung der Geometrie solcher reaktiver Verbindungen. So konnte die energetisch günstigste Form von **20** als ein Rechteck mit Bindungslängen von 1.577 Å für die Einfachbindungen, 1.333 Å für die Doppelbindungen und 1.081 Å für die C-H-Bindungen festgelegt werden.

Die Rechnungen liefern für Tetraedran **1** eine Länge der C-H-Bindungen von 1.070 Å sowie 1.479 Å für die C-C-Bindungen. Das berechnete IR-Spektrum von **1** zeigt drei Banden bei 774 (216 km mol<sup>-1</sup>), 1143 (15 km mol<sup>-1</sup>) und 3327 cm<sup>-1</sup> (39 km mol<sup>-1</sup>) [B3LYP/ 6-311+G\*\*-Niveau; in Klammern sind die relativen Intensitäten angegeben, die experimentell beobachtbar sein sollten.]\*

---

\* Die theoretischen Berechnungen wurden in Kooperation mit Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer durchgeführt.

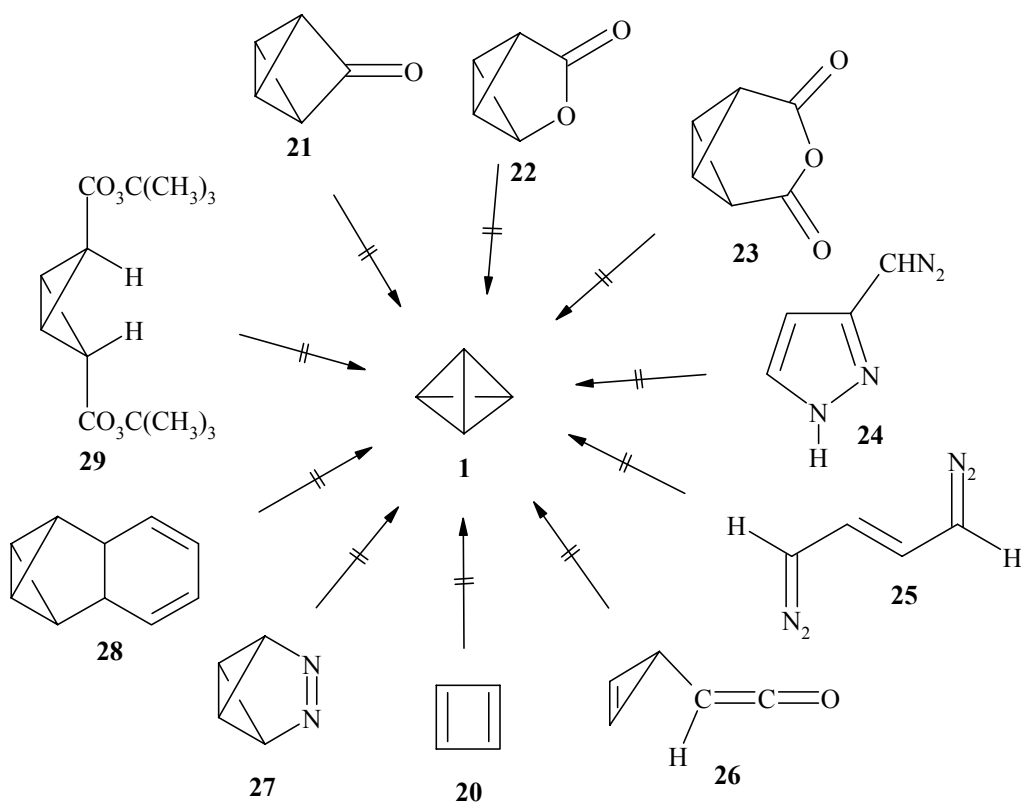


**Abb. 2:** Berechnete IR-Spektren von **20** und **1** (B3LYP/6-311+G\*\*)

Das berechnete IR-Spektrum von Cyclobutadien **20** unterscheidet sich von dem des Tetrahedrans **1** deutlich und ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen.

### 3.2 Bisherige Versuche zur Synthese von Tetrahedran **1**

Es fehlte nicht an Versuchen, potentielle Tetrahedran-Vorläufer sowohl bezüglich ihres pyrolytischen als auch photolytischen Verhaltens zu untersuchen, in der Hoffnung, auf diese Weise das unsubstituierte Tetrahedran **1** matrixspektroskopisch identifizieren zu können.



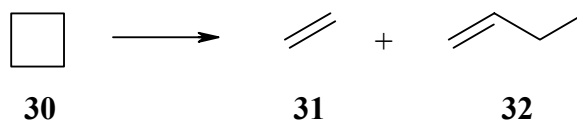
Keine der abgebildeten Verbindungen führte zur Bildung von **1**<sup>[iiiic]</sup>. Durch diese Untersuchungen konnten aber immerhin verschiedene Wege zur Erzeugung von Cyclobutadien **20** gefunden werden. Dieser Sachverhalt spricht dafür, daß aus den Vorläufermolekülen **21-29** bevorzugt das *endo,endo*-Diradikal **19b** gebildet wird. Leider lieferte die Photolyse von **20** ebenfalls nicht **1**, sondern resultierte in der Bildung zweier Moleküle Acetylen, und zwar unabhängig von der verwendeten Wellenlänge.

## 4 Aufgabenstellung

### a) Unsubstituiertes Tetrahedran 1

In den letzten Jahren wurde Xenon als Matrixmaterial mit besonderen Eigenschaften entdeckt. Einprägsame Beispiele hierfür finden sich in einer Arbeit von MAIER und LAUTZ<sup>[19,22]</sup>. Besonders die Möglichkeit des Matrixmaterials, durch die hohe Photonendichte eines ArF Excimer-Lasers ( $\lambda = 193$  nm) oder eines KrF Excimer-Lasers ( $\lambda = 248$  nm)<sup>[23]</sup> eine Zweiphotonen-Anregung zu erfahren und so im Festkörper angeregte  $\text{Xe}_2^*$ -Excimere zu bilden<sup>[24]</sup>, ergibt völlig neue Wege der Fragmentierung von Substraten in einer Xenon-Matrix.

SENGER konnte z. B. zeigen, daß die Photolyse von Cyclobutan **30** in einer Xenon-Matrix mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm Ethen **31** und 1-Buten **32** ergibt<sup>[25]</sup>.

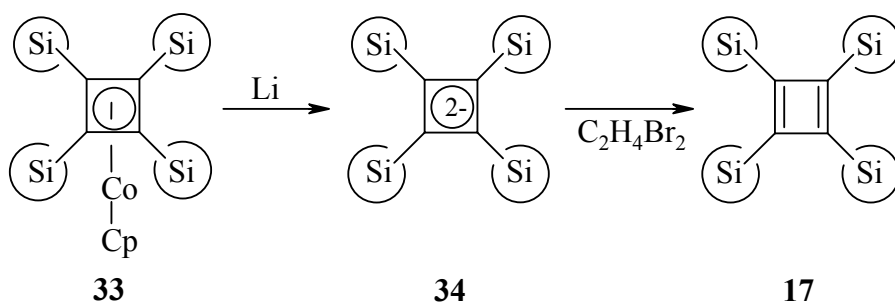


Buten **32** entsteht dabei durch eine Sekundärreaktion des Ethens **31**. Eine generelle Aussage über den Mechanismus ist nicht möglich, da immer mehrere Prozesse ablaufen können. Da aber **30** bei der angewandten Wellenlänge nicht absorbiert, muß eine Zweiphotonen-Absorption des Xenons die entscheidende Rolle spielen. Die zur Spaltung nötige Energie wird also über das Matrixmaterial übertragen.

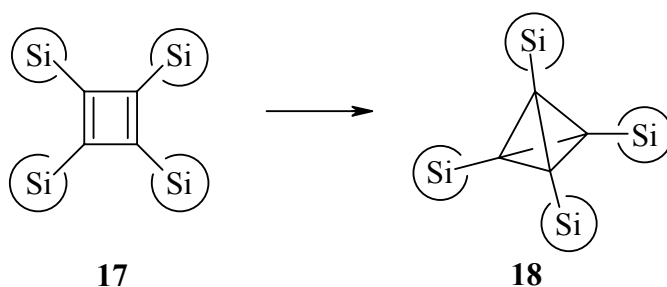
Es bot sich daher an, solche potentiellen Tetrahedran-Vorläufer, die in früheren Versuchen in einer Argon-Matrix nicht zu Tetrahedran **1** geführt hatten, nochmals zu untersuchen. Die Methode der Energieübertragung über das Matrixmaterial gab Hoffnung, trotz der entmutigenden Vorhersagen der Theoretiker, Tetrahedran **1** doch noch erzeugen und identifizieren zu können.

### b) Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18**

2001 gelang SEKIGUCHI die Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17** durch reduktive Umsetzung von Kobalt-Komplex **33** und anschließende milde Oxidation von Dianion **34** mit 1,2-Dibromethan<sup>[26]</sup>.



Dieser neue Weg zu **17** in reiner, kristalliner Form war im Lichte der von WOLF<sup>[4f,17]</sup> gefundenen Ergebnisse ein Fingerzeig zur Isolierung von Tetrahedran **18** ohne störende Nebenprodukte. Wenn dies gelänge, wäre die Voraussetzung für eine Untersuchung der thermischen und chemischen Eigenschaften dieses hoch interessanten Moleküls geschaffen.

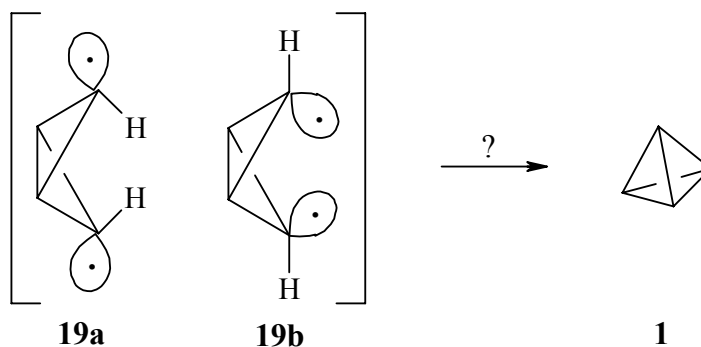




## B UNSUBSTITUIERTES TETRAHEDRAN 1

### 1 Vorbemerkung

Trotz der Tatsache, daß unsubstituiertes Tetrahedran nach allen theoretischen Berechnungen mit dem *exo-exo*-Diradikal **19a** verknüpft ist, das *endo-endo*-Diradikal **19b** dagegen sehr schnell **20** bilden sollte (siehe Abb. 1), wurden bislang hauptsächlich Verbindungen untersucht, von denen **19b** zu erwarten ist. Der Grund dafür liegt zum einen darin, daß Vorläufer-Moleküle, die **19a** bilden können, nicht oder nur sehr schwer darzustellen sind. Man sollte aber nicht übersehen, daß alle theoretischen Berechnungen von Molekülen oder reaktiven Zwischenstufen in ihren Grundzuständen ausgehen.

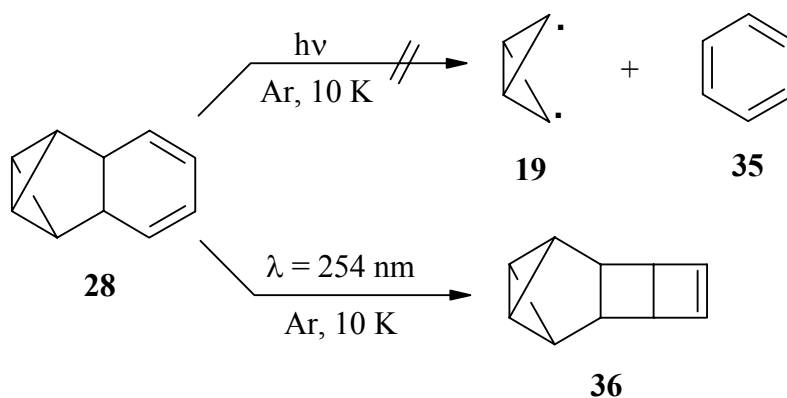


In der Matrixisoliations-Technik wird aber vor allem die Photochemie als Mittel zur Anregung der Eduktmoleküle eingesetzt. Über die Energiezustände der angeregten Zustände ist nur wenig bekannt. Genau so offen ist die Frage, aus welchen angeregten Zwischenstufen und auf welchen Wegen die im Grundzustand vorliegenden Endprodukte tatsächlich entstehen. Es sind also auch die Verbindungen einer intensiven Untersuchung wert, die nach den theoretischen Berechnungen das „falsche“ Diradikal **19b** liefern müßten. Dies gilt vor allem, wenn mit Xenon als Matrixmaterial und Lasern als Lichtquelle gearbeitet wird. Unter diesen Voraussetzungen sind die Ergebnisse vielleicht anders als bei früheren Untersuchungen.

## 2 Dihydrobenzobenzvalen (Tetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]- deca-7,9-dien) **28**

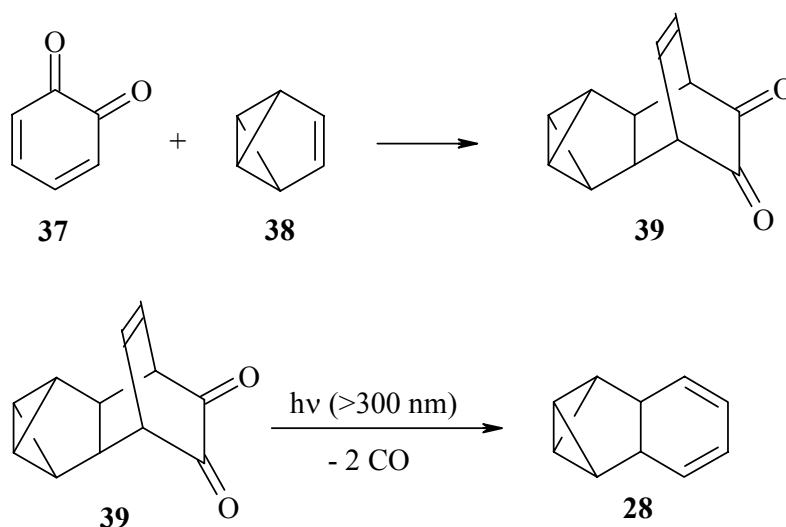
### 2.1 Historisches

Nachdem das Photolyseverhalten von **28** in einer Argon-Matrix in der eigenen Arbeitsgruppe bereits erforscht wurde<sup>[27,28]</sup>, sollte die Verbindung unter den spezifischen Bedingungen einer Xenon-Matrix und der Laseranregung nochmals untersucht werden. Dabei bestand die Hoffnung, daß **28** unter Abspaltung von Benzol das Diradikal **19** bilden möge und nicht – analog zu den früheren Untersuchungen in Argon-Matrizes – eine [2+2]-Photoaddition im Cyclohexadien-Ring zu Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]dec-8-en **36** eingeht.



## 2.2 Darstellung

Erstmals hergestellt wurde **28** im Jahre 1977 von Christl<sup>[29]</sup>. Dazu wurde *o*-Benzoquinon **37**, welches nach HORNER<sup>[30]</sup> aus Brenzkatechin und *o*-Chloranil als Dehydrierungsmittel dargestellt wurde, mit Benzvalen **38** umgesetzt. Chinon **37** reagierte als elektronenarmes Dien in einer inversen Diels-Alder-Addition mit der elektronenreichen Doppelbindung von **38** unter Bildung des Addukts **39** in einer Ausbeute von 53 %. Die Bestrahlung von **39** mit Licht der Wellenlängen  $\lambda > 300$  nm lieferte **28**.

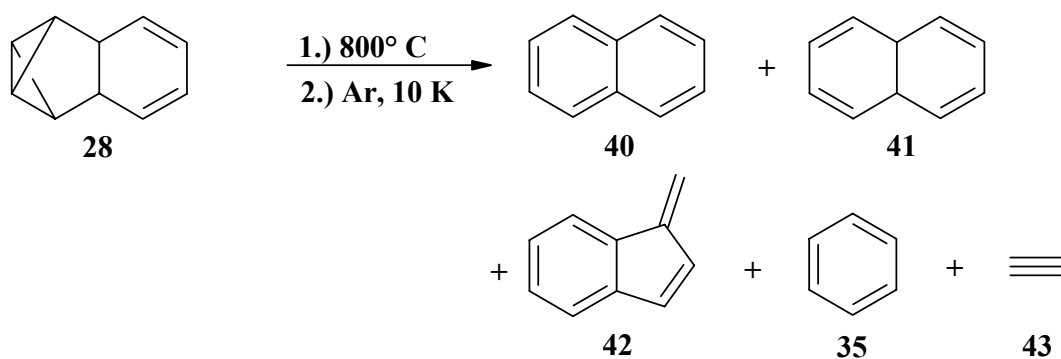


Der Versuch der destillativen Reinigung bei 71-73 °C / 14 Torr, wie von CHRISTL angegeben, schlug allerdings fehl, da **28** schon bei Raumtemperatur zu polymerisieren beginnt, was an einer Gelbfärbung des Produkts zu erkennen ist. Reines **28** konnte schließlich durch gaschromatographische Reinigung erhalten werden. Wird es bei -30 °C aufbewahrt, kommt es auch nach mehreren Wochen nicht zur Gelbfärbung des klaren, farblosen Produkts.

### 2.3 Blitzpyrolyse mit anschließender Matrixisolierung\*

Bei den Pyrolyse-Versuchen wurde **28** eine Stunde bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuum verdampft und bei  $550$  bzw.  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch ein mit Quarzwolle gefülltes Pyrolyserohr geleitet. Das Produktgemisch wurde zusammen mit Argon auf dem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert.

Bei einer Pyrolysetemperatur von  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird **28** nahezu vollständig umgewandelt. Neben Naphthalin **40**<sup>[31]</sup>, welches als Hauptprodukt der Pyrolyse entsteht, können *cis*-4a,8a-Dihydronaphthalin **41**<sup>[32]</sup>, Benzofulven **42**<sup>[33]</sup>, Benzol **35** und Acetylen **43**, aber keine  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Isomere identifiziert werden.



\* Die folgenden Matrix-Experimente sowie die theoretischen Berechnungen dazu wurden in Kooperation mit Herrn Dr. Christian Lutz durchgeführt.

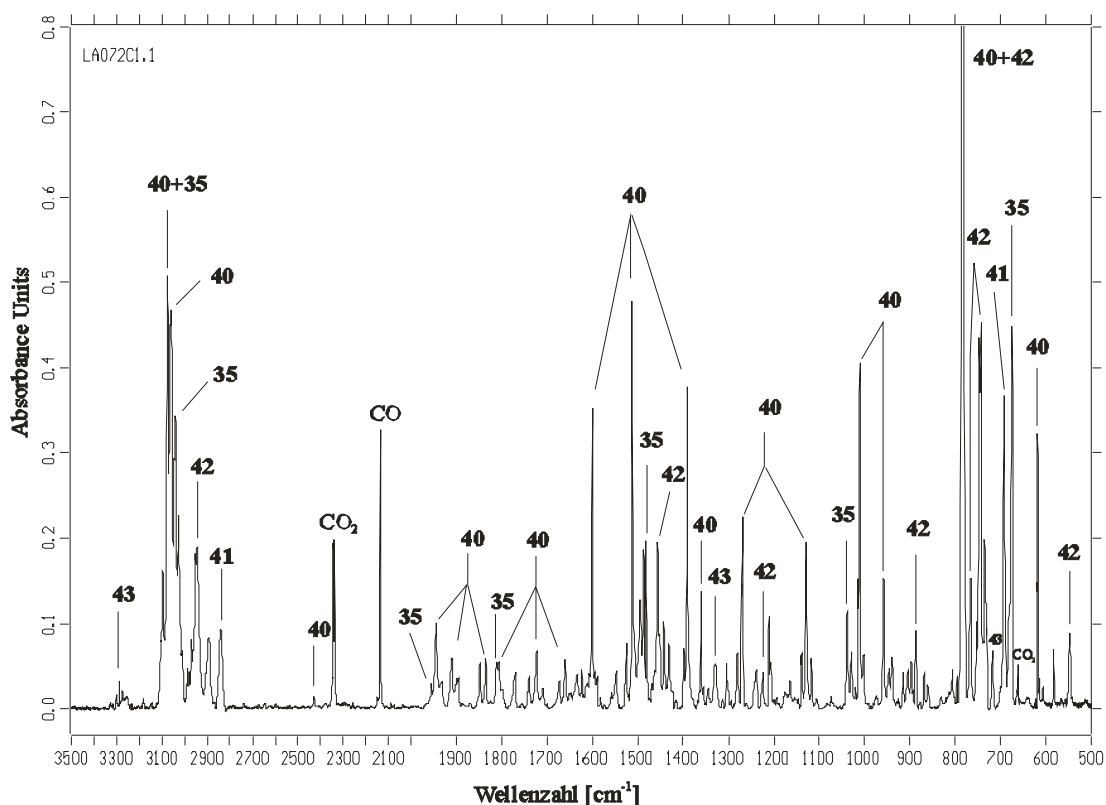


Abb. 3: IR-Spektrum der Produkte der Pyrolyse von **28** bei 800 °C (Argon, 10 K).

Tab. 2: Zuordnung der IR-Banden der Pyrolyseprodukte von **28**.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
547.8	w	<b>42</b> <sup>[33]</sup>	1117.1	w	<b>40</b>
619.4	s	<b>40</b> <sup>[31]</sup>	1128.7	m	<b>40</b>
663.4	w	CO <sub>2</sub>	1130.5	w	<b>40</b>
675.0	s	<b>35</b>	1210.9	w	<b>40</b>
693.3	s	<b>41</b> <sup>[32]</sup>	1224.8	vw	<b>42</b>
736.2	m	<b>43</b>	1237.4	vw	<b>40</b>
744.2	s	<b>42</b>	1269.0	m	<b>40</b>
766.8	m	<b>42</b>	1304.8	vw	?
783.2	vs	<b>40 + 42</b>	1330.0	vw	<b>43</b>
887.3	w	<b>42</b>	1361.4	w	<b>40</b>
958.3	m	<b>40</b>	1391.4	s	<b>40</b>
1012.0	s	<b>40</b>	1457.0	m	<b>42</b>
1039.2	w	<b>35</b>	1482.9	m	<b>35</b>

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
1512.5	s	<b>40</b>	1834.5	w	<b>40</b>
1525.7	w	<b>40</b>	1848.6	w	<b>40</b>
1547.8	vw	<b>40</b>	1911.6	w	<b>40</b>
1600.9	s	<b>40</b>	1945.1	m	<b>40</b>
1660.9	w	<b>40</b>	2841.4	m	<b>41</b>
1672.6	w	<b>40</b>	2945.0	s	<b>42</b>
1722.7	w	<b>40</b>	3041.1	s	<b>35</b>
1739.5	w	<b>40</b>	3060.8	s	<b>40</b>
1771.4	w	<b>40</b>	3075.8	s	<b>40 + 35</b>
1806.6	w	<b>35</b>	3287.6	w	<b>43</b>

Die Bildung von Acetylen **43** und Benzol **35** deuten eventuell darauf hin, daß als Zwischenprodukt ein  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Isomer auftritt, dessen Lebensdauer aber nicht ausreicht, um auf der Matrix isoliert und identifiziert werden zu können.

Wird die Pyrolyse bei 550 °C durchgeführt, entsteht wiederum Naphthalin **40**. Daneben kondensieren noch Reste des Edukts **28**, ebenso sind Spuren von *cis*-4a,8a-Dihydronaphthalin **41** zu erkennen. Bei dieser Temperatur sind Signale für **35** oder **43** und auch für  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Isomere nicht zu finden.

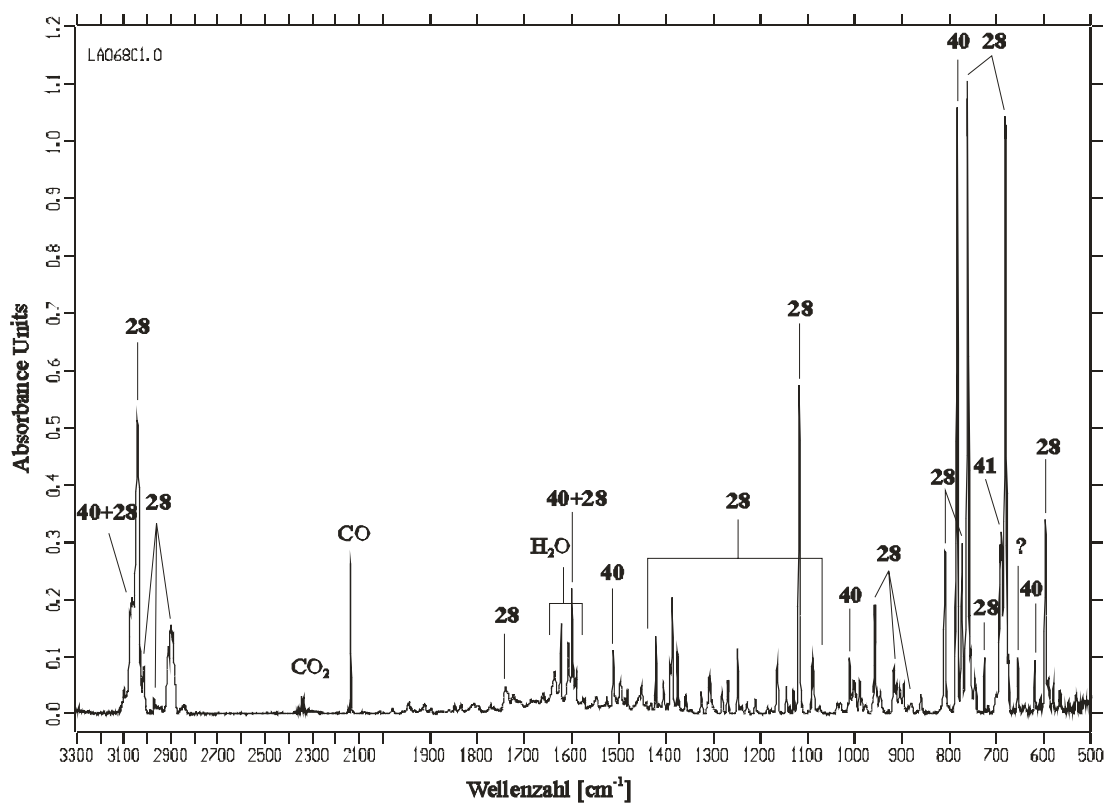


Abb. 4: IR-Spektrum nach der Pyrolyse von **28** bei 550 °C (Argon-Matrix, 10 K).

Tab. 3: Zuordnung der Produktbanden nach der Pyrolyse von **28** bei 550 °C.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
596.9	s	<b>28</b>	1118.6	s	<b>28</b>
619.4	w	<b>40</b> <sup>[31]</sup>	1165.1	w	<b>28</b>
655.3	w	?	1249.0	w	<b>28</b>
681.3	vs	<b>28</b>	1268.9	w	<b>28</b>
689.7	s	<b>41</b> <sup>[32]</sup>	1308.5	w	<b>28</b>
726.5	w	<b>28</b>	1376.4	w	<b>28</b>
761.8	vs	<b>28</b>	1387.2	m	<b>28</b>
773.9	s	<b>28</b>	1422.2	m	<b>28</b>
783.5	vs	<b>40</b>	1512.6	w	<b>40</b>
810.3	s	<b>28</b>	1600.5	m	<b>40 + 28</b>
918.4	w	<b>28</b>	2900.8	m	<b>28</b>
958.0	m	<b>28</b>	3040.8	s	<b>28</b>
1012.0	w	<b>40</b>	3075.2	m	<b>40 + 28</b>
1089.6	w	<b>40</b>			

## 2.4 Photolysen

### 2.4.1 Photolyse in einer Xenon-Matrix

Die Matrix wurde erzeugt, indem **28** bei  $-10\text{ °C}$  im Vakuum verdampft und zusammen mit Xenon auf dem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert wurde.

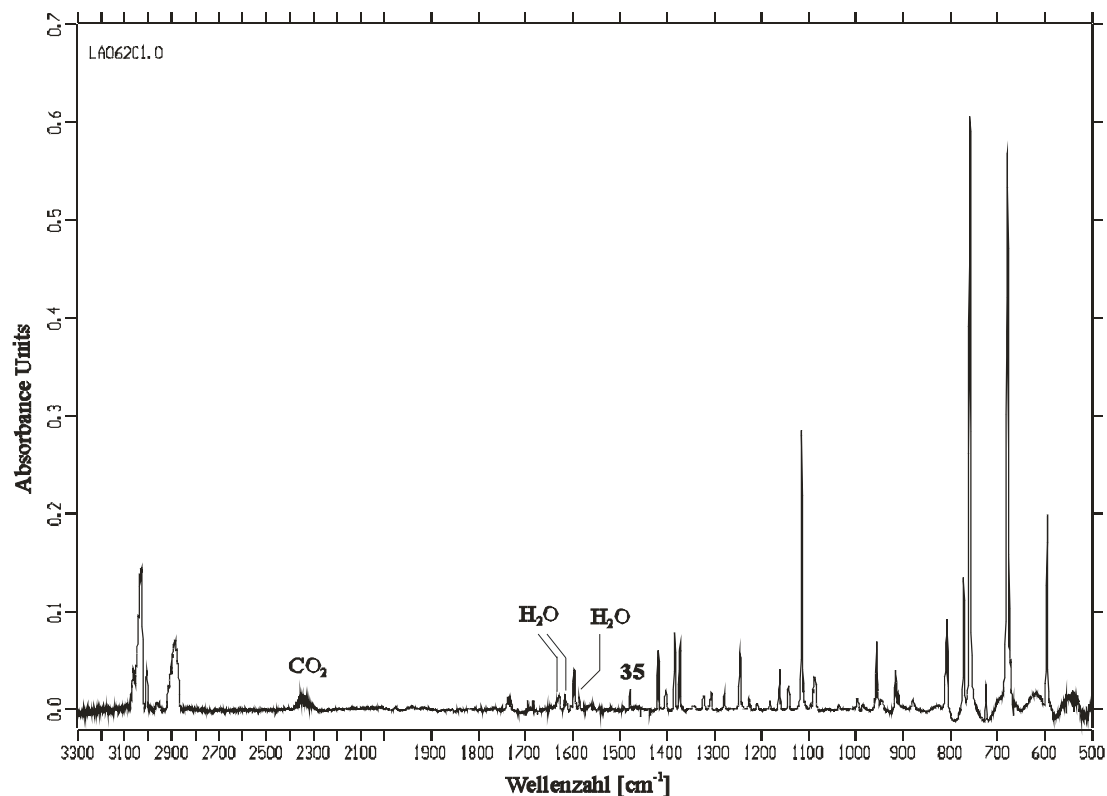
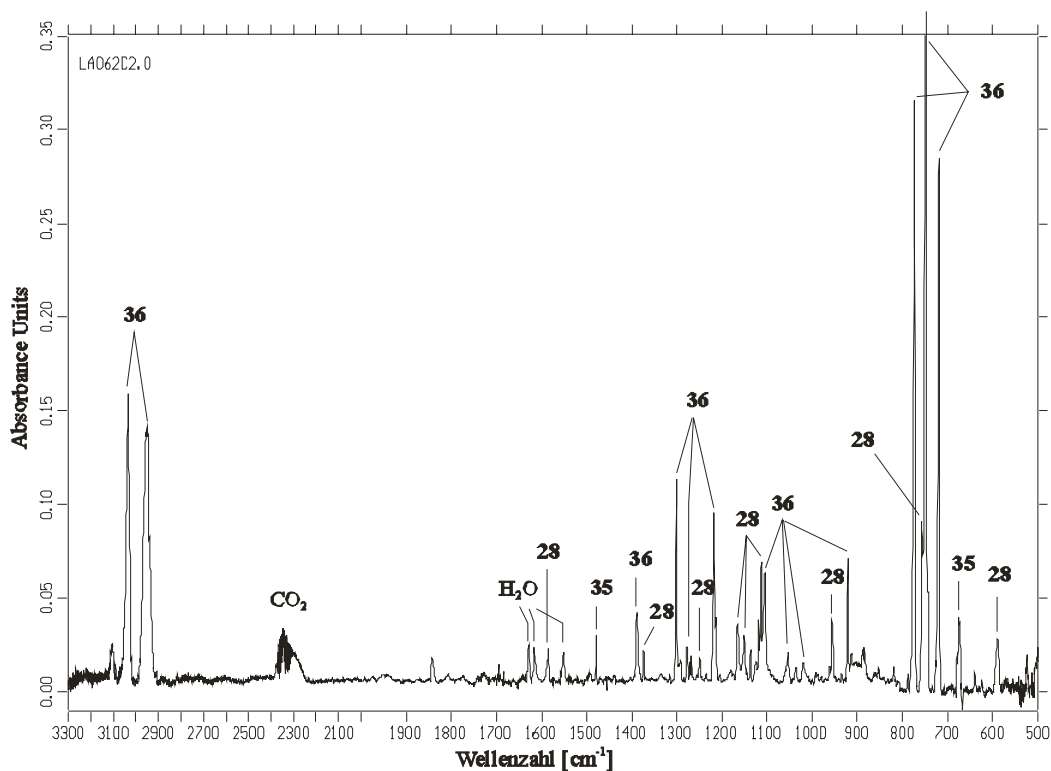


Abb. 5: IR-Spektrum von **28** in einer Xenon-Matrix.

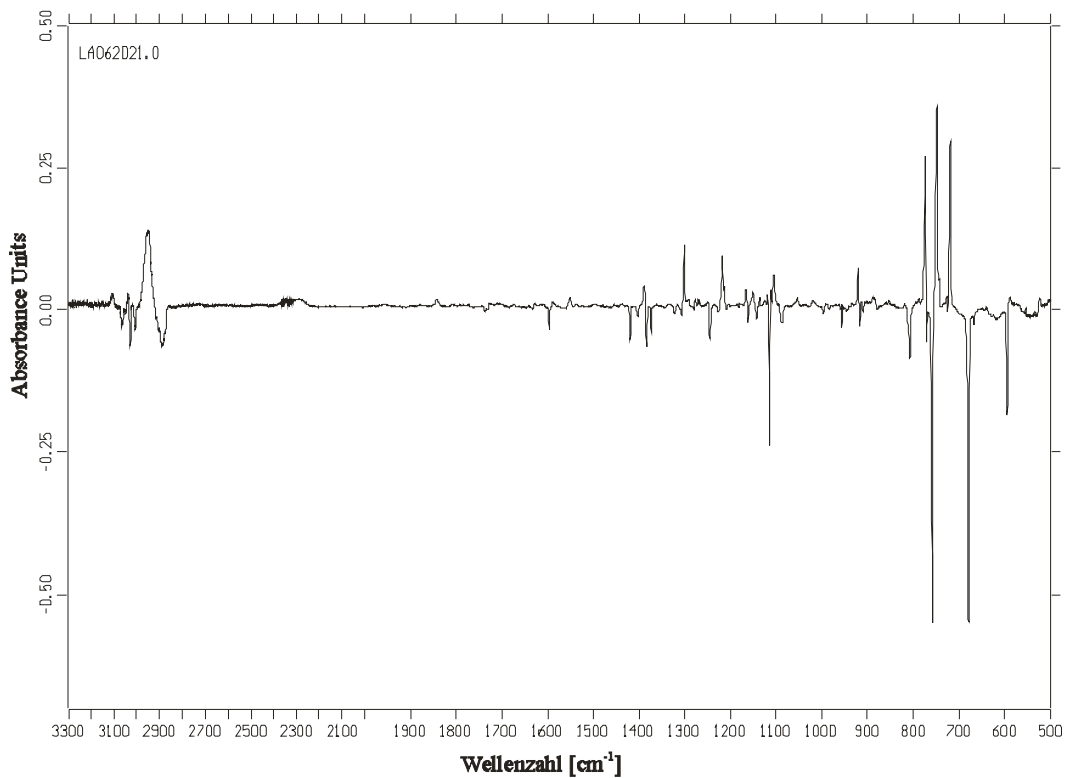
Tab. 4: IR-Absorptionen und deren Intensitäten von **28** in einer Xenon-Matrix.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensität	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensität	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensität
595.9	s	1115.9	s	1384.7	m
680.0	vs	1162.4	w	1402.6	vw
759.7	vs	1230.8	vw	1419.9	m
772.7	m	1246.8	m	1597.7	w
808.9	m	1279.9	vw	2884.6	m
916.5	w	1312.8	vw	3027.6	s
956.6	m	1323.3	vw		
1088.2	w	1374.1	m		





**Abb. 6:** Produktspektrum nach vier Stunden Belichtung von **28** in einer Xenon-Matrix mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm.

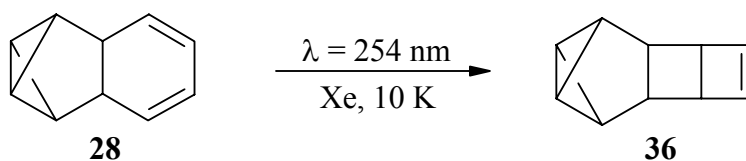


**Abb. 7:** Differenzspektrum der Photolyse von **28** ( $\lambda = 254$  nm, 4h). Der negative Bereich zeigt die Banden von **28**, der positive Bereich die Produktsignale von **36**.

**Tab. 5:** Zuordnung der Produktbanden nach 4 h Belichtung von **28** ( $\lambda = 254$  nm).

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
591.7	m	<b>28</b>	1151.2	w	<b>28</b>
675.0	m	<b>35 + 28</b>	1166.1	w	<b>28</b>
720.0	vs	<b>36</b>	1218.2	s	<b>36</b>
749.8	vs	<b>36</b>	1278.3	w	<b>36</b>
757.8	s	<b>28</b>	1301.7	s	<b>36</b>
774.3	vs	<b>36</b>	1380.3	w	<b>28</b>
808.9	m	<b>28</b>	1389.6	m	<b>36</b>
922.5	s	<b>36</b>	1479.4	w	<b>35</b>
956.6	m	<b>28</b>	1585.9	w	<b>28</b>
1023.0	w	<b>36</b>	1844.6	w	?
1054.8	w	<b>36</b>	2953.5	vs	<b>36</b>
1105.2	s	<b>36</b>	3033.9	vs	<b>36 + 28</b>
1113.9	s	<b>28</b>			

Es zeigt sich, daß analog der Photolyse in Argon **28** auch in einer Xenon-Matrix durch eine [2+2]-Photoaddition zu Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]dec-8-en **36** ausweicht.

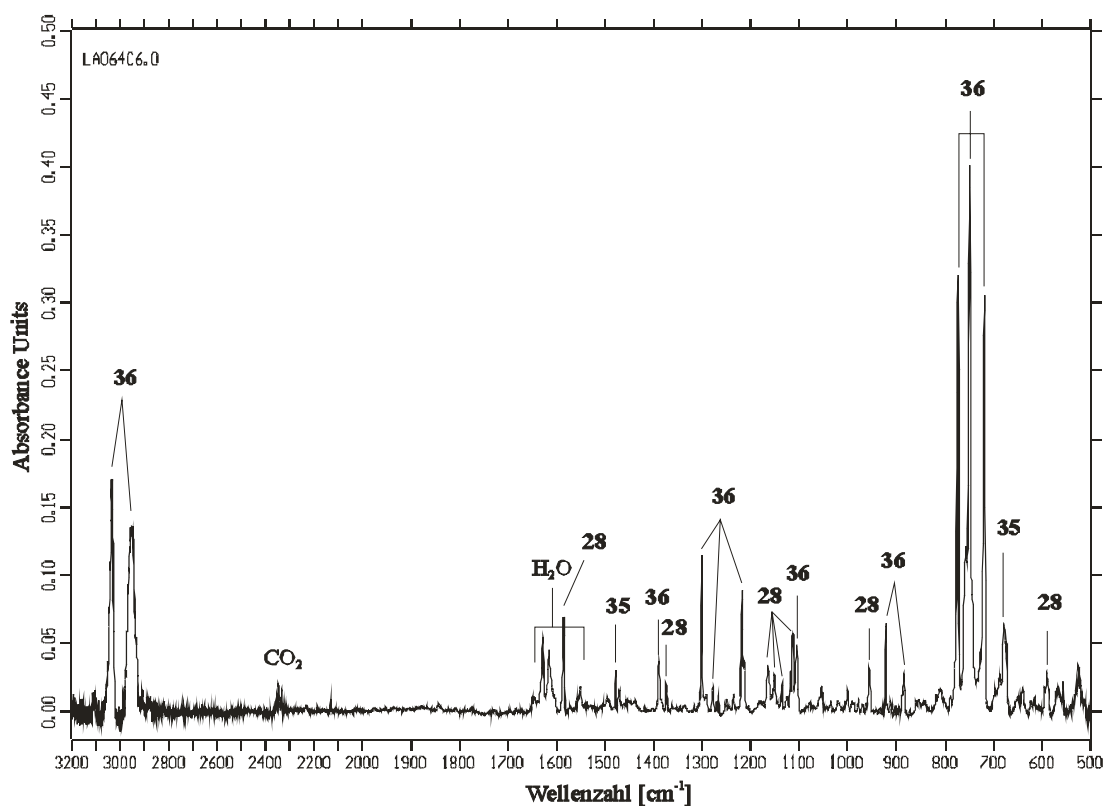


Nach zwölf Stunden Belichtung mit der Wellenlänge 254 nm war die Isomerisierung von **28** zu **36** praktisch vollständig. Bei der weiteren Photolyse von **36** mit Licht der Wellenlängen 185 bzw. 254 nm war keine Reaktion zu beobachten. Ebenso ergab die direkte Photolyse von **28** mit Licht der Wellenlänge 185 nm keine Reaktion.

### 2.4.2 Laserphotolyse in der Xenon-Matrix

Der erfolgversprechende Weg, **28** nicht direkt zu belichten, sondern die Energie über das Matrixmaterial zu übertragen, sollte nun in Form der Zwei-Photonen-Anregung durch Laserbestrahlung untersucht werden. Zunächst wurde das Produkt der Belichtung mit der Hg-Niederdrucklampe ( $\lambda = 254$  nm), d. h. der Pentacyclus **36**, für vier Stunden mit Licht der Wellenlänge 248 nm eines Excimer-Lasers bestrahlt. Dabei erwies sich **36** jedoch als photostabil.

Anschließend wurde **28** wiederum bei  $-20$  °C im Vakuum verdampft und mit Xenon auf einem Matrixfenster kondensiert. Die direkte Belichtung dieser Matrix mit Licht der Wellenlänge 248 nm des Excimer-Lasers lieferte wie die Photolyse mit der Wellenlänge 254 nm als Produkt hauptsächlich **36**, zusätzlich Spuren von Benzol **35**, aber keine  $C_4H_4$ -Isomere. Die Isomerisierung war nach einer Belichtungszeit von vier Stunden nahezu vollständig.



**Abb. 8:** IR-Spektrum der Produkte nach vierstündiger Belichtung von **28** mit  $\lambda = 248$  nm in einer Xenon-Matrix mit einem KrF Excimer-Laser.

**Tab. 6:** Zuordnung der Produktbanden nach einer Belichtung von **28** für 4 h mit  $\lambda = 248$  nm in einer Xenon-Matrix bei 10 K.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
591.2	m	<b>28</b>	1151.2	w	<b>28</b>
680.1	m	<b>35 + 28</b>	1166.2	w	<b>28</b>
719.9	vs	<b>36</b>	1218.3	s	<b>36</b>
749.7	vs	<b>36</b>	1278.3	w	<b>36</b>
757.8	s	<b>28</b>	1301.8	s	<b>36</b>
774.3	vs	<b>36</b>	1374.5	w	<b>28</b>
885.4	w	<b>36</b>	1389.6	m	<b>36</b>
922.5	m	<b>36</b>	1479.4	w	<b>35</b>
956.6	w	<b>28</b>	1586.1	m	<b>28</b>
1055.1	vw	<b>36</b>	2949.8	s	<b>36</b>
1106.2	m	<b>36</b>	3034.1	s	<b>36 + 28</b>
1113.9	m	<b>28</b>			

Das Problem ist offensichtlich, daß **28** auch bei der Wellenlänge 248 nm stark absorbiert und den Ringschluß zu **36** eingeht. Das am Ende der Belichtung erhaltene IR-Spektrum ist nahezu identisch mit dem Spektrum der Belichtung von **28** mit Licht der Wellenlänge 254 nm. Durch diese Absorption des Edukts **28** wird ein möglicher Zwei-Photonen-Prozeß, bei dem das Xenon angeregt werden muß, zurückgedrängt. Das entstehende Produkt **36** ist, wie schon der vorhergehende Versuch zeigte, photostabil.

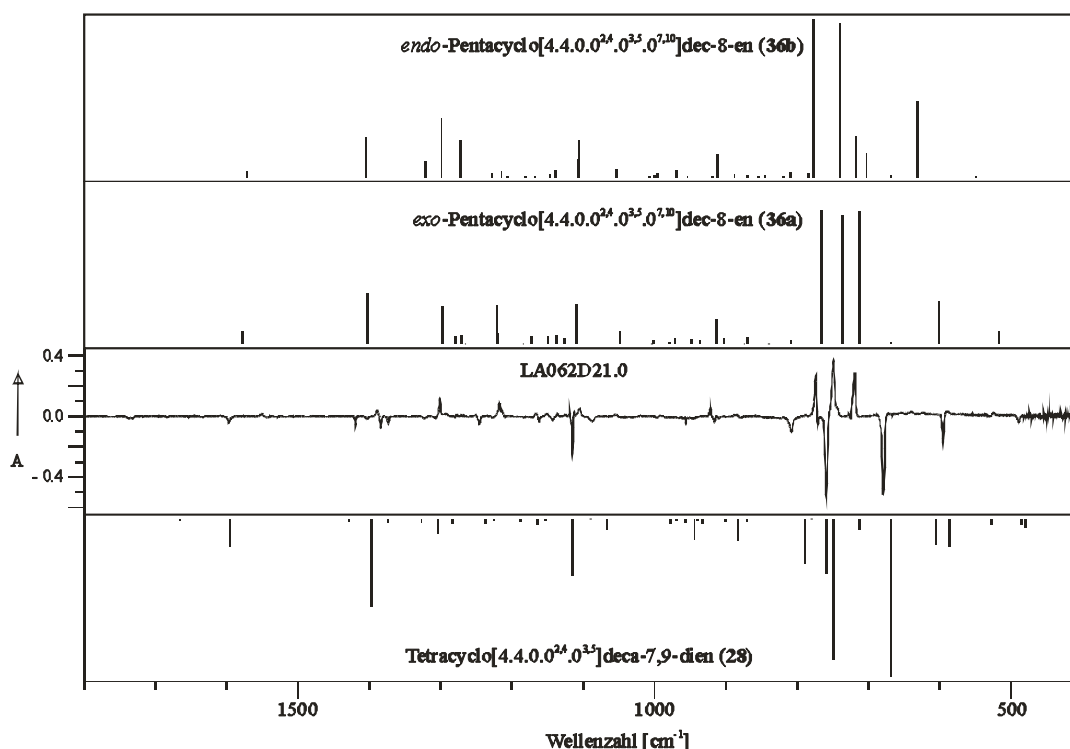
Ein Wechsel der Wellenlänge des Lasers auf  $\lambda = 193$  nm, bei welcher eine Zwei-Photonen-Absorption des festen Xenons ebenfalls möglich ist, ergibt auch nach sechs Stunden Belichtung keinerlei Umsetzung von **28**. Weder die Isomerisierung zu **36** ist zu beobachten, noch eine Spaltung in Benzol **35** und  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Isomere.

### 2.4.3 Berechnungen zur Isomerisierung von 28 zu 36

Der Ringschluß von Tetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **28** kann grundsätzlich zu zwei Isomeren von **36** führen: *exo*-Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]dec-8-en **36a** sowie *endo*-Pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]dec-8-en **36b**.



Die IR-Spektren von **28**, **36a** und **36b** wurden mit dem Programm Gaussian 94 (BLYP/6-31G\*) berechnet und mit dem Differenzspektrum der Belichtung verglichen, um zu sehen, ob nur ein Isomer oder beide Isomere entstehen.



**Abb. 9:** Vergleich der berechneten Spektren (BLYP/6-31G\*) von **28**, **36a** und **36b** mit dem Differenzspektrum nach der Belichtung von **28** mit Licht der Wellenlänge 254 nm (4h, Xe-Matrix, 10 K).

Im Differenzspektrum zeigen die Banden des Edukts **28** nach unten, die des Produktes der Belichtung nach oben. Unter dem Differenzspektrum ist das berechnete Strichspektrum von **28** abgebildet.

Über dem Differenzspektrum sind die berechneten Spektren für **36a** und **36b** abgebildet. Die Signale des *exo*-Isomers **36a** stimmt sowohl bezüglich der Signallagen als auch der relativen Intensitäten besser mit dem experimentell erhaltenen Spektrum überein als das berechnete Spektrum von **36b**. Der Vergleich zeigt also, daß überwiegend eines der beiden Isomere, nämlich *exo*-Pentacyclo-[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]dec-8-en **36a**, gebildet wurde.

## 2.5 Zusammenfassung

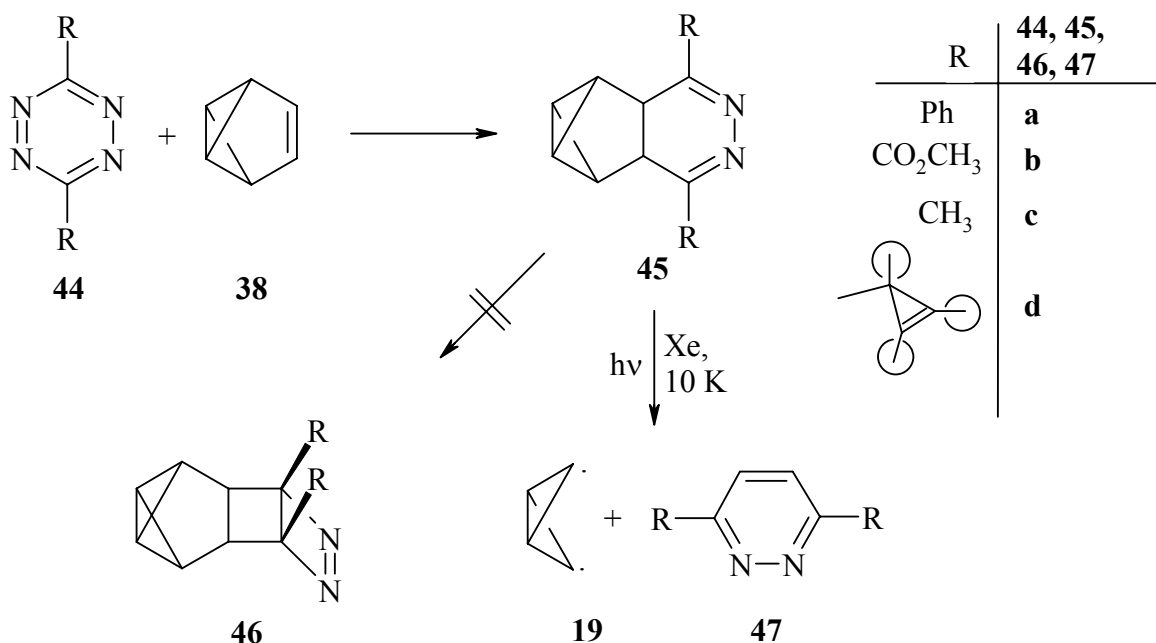
Die Bildung von Benzol **35** sowie Acetylen **43** bei der Pyrolyse von Dihydrobenzobenzvalen **28** deuten auf eine Abspaltung eines C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Isomers hin. Dieses reagiert sofort zu Acetylen **43** weiter, ohne matrixspektroskopisch identifiziert werden zu können. Allerdings sind, bedingt durch die sehr hohen Temperaturen während der Pyrolyse, andere Reaktionswege deutlicher ausgeprägt. Diese führen zu den hauptsächlichlichen Pyrolyse-Produkten Naphthalin **40**, Dihydronaphthalin **41** und Benzofulven **42**.

Wie schon bei früheren Untersuchungen in einer Argon-Matrix konnte auch in einer Xenon-Matrix nur die [2+2]-Photoaddition von **28** zu seinem Valenzisomer **36a** als einzige Reaktion beobachtet werden. Diese Isomerisierung überlagert die erhoffte Energieübertragungen über das Matrixmaterial durch Zwei-Photonen-Prozesse bei Laseranregung einer festen Xenon-Matrix. Ein Wechsel der Wellenlänge der Laserstrahlung von 248 auf 193 nm führte ebenfalls nicht zum gesuchten Tetrahedran **1** oder zu anderen C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Isomeren. Allein die Bildung von Spuren an Benzol **35** läßt vermuten, daß es zu einer photochemisch induzierten Spaltung des Moleküls kam und C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Isomere entstanden waren. Entweder war jedoch deren Konzentration in der Matrix zu gering oder aber die Banden wurden durch intensivere Signale anderer Verbindungen überlagert, so daß eine eindeutige Identifizierung nicht möglich war.

### 3 Dihydropyridazine 45

#### 3.1 Vorbemerkung

Da Tetracyclus **28** der Abspaltung von Benzol **35** durch die Isomerisierung zu **36a** ausweicht, lag der Gedanke nahe, durch den Einbau einer Azin-Einheit unter Ausbildung von Dipyridazin-Derivaten vom Typ **45** diesen Ringschluß zu verhindern. Eine Isomerisierung würde in diesem Fall das energetisch sehr ungünstige 3,4-Dihydro-1,2-diazet **46** liefern. Die Dihydropyridazine **45** sollten deshalb in der Lage sein, bei Photolyse in einer Matrix 3,6-substituierte Pyridazine **47** abzuspalten und das Diradikal **19** als Vorläufer für Tetrahedran **1** zu liefern.



Die potentiellen C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Vorläufer **45a** - **d** sollten durch die Umsetzung der *s*-Tetrazine **44a** - **d** mit Benzvalen **38** in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf und anschließende Retro-Diels-Alder unter Stickstoff-Abspaltung zugänglich sein. Tetrazin **44d** war früher<sup>[34]</sup> als Nebenprodukt bei der Synthese von Tri-*tert*-butylcyclopropenyl(trimethylsilyl)diazomethan gefunden worden und in der Arbeitsgruppe reichlich vorhanden.

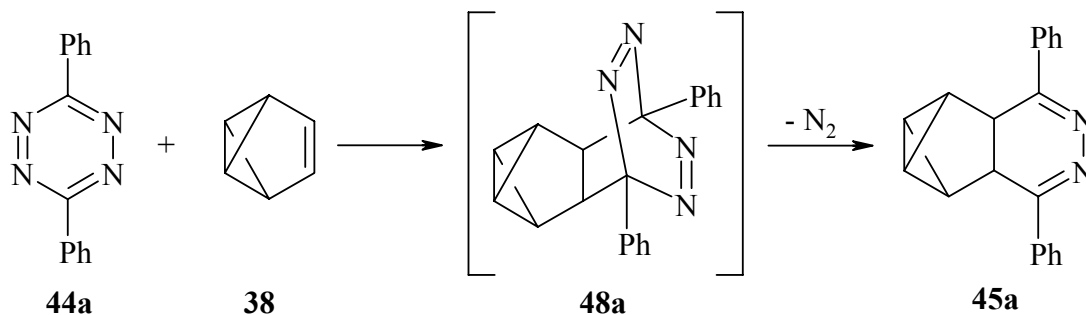
## 3.2 7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien 45a

### 3.2.1 Vorbemerkung

In der Reihe der untersuchten Dihydropyridazine ist **45a** am einfachsten zugänglich. Bereits Tetrazin **44a** ist sehr leicht herzustellen und in zahlreichen Reaktionen als Dien in Diels-Alder-Cycloadditionen zur Darstellung substituierter Pyridazine eingesetzt worden<sup>[35,36]</sup>. Verbindung **45a** bot sich deshalb als erstes zu untersuchendes Dihydropyridazin an.

### 3.2.2 Darstellung

Verbindung **45a** wurde nach einer Vorschrift von CHRISTL aus dem Jahre 1977 aus 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin **44a** und Benzvalen **38** synthetisiert<sup>[29]</sup>. Tetrazin **44a** reagiert als elektronenarmes Dien mit der elektronenreichen Doppelbindung von **38** unter Bildung des Addukts **48a**, welches sofort Stickstoff abspaltet und so **45a** ergibt.

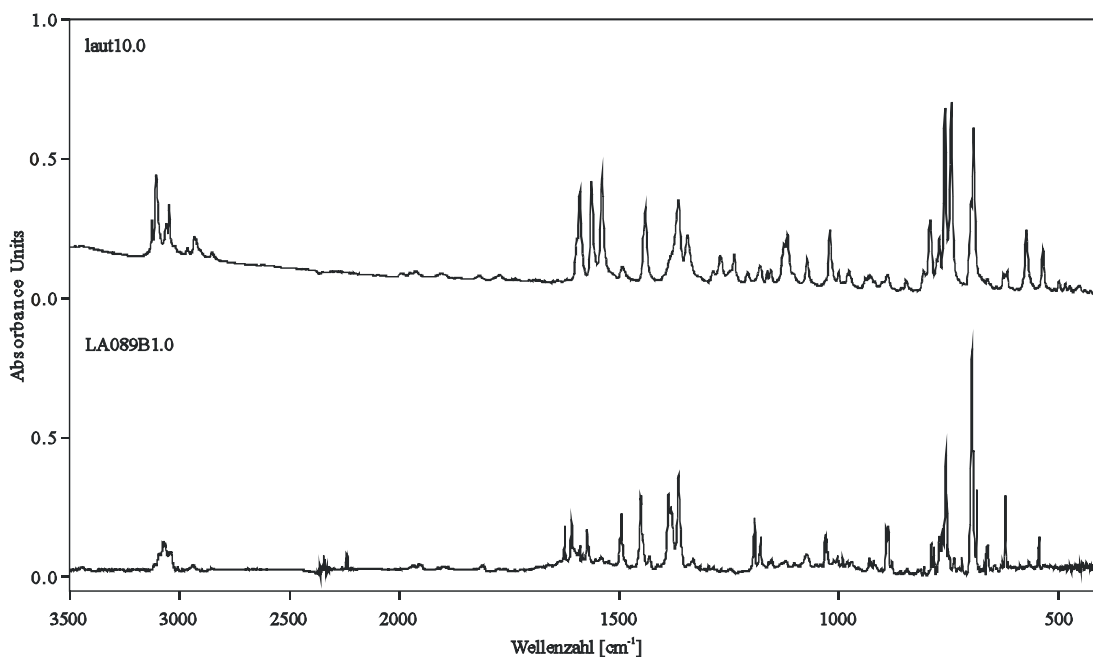


Mehrmaliges Umkristallisieren in einem Cyclohexan / Methylenchlorid – Gemisch (1:1) liefert reines **45a** in 75 % Ausbeute.



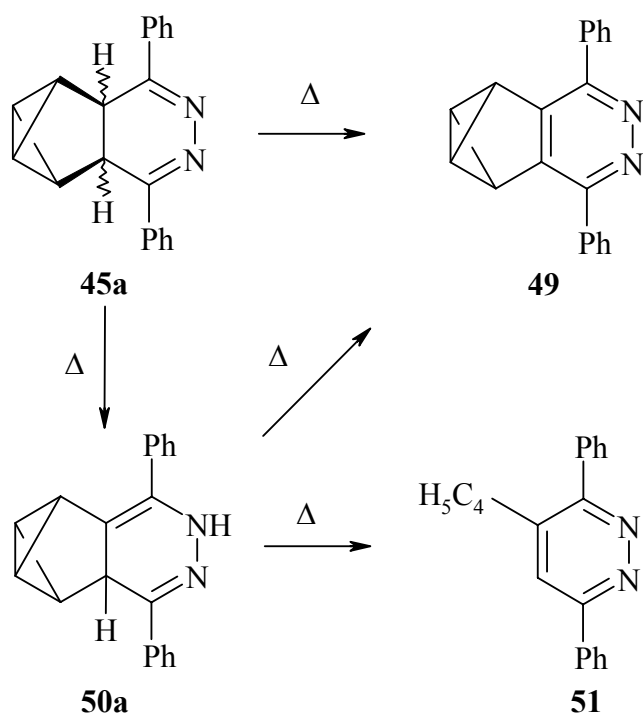
### 3.2.3 Photolyseversuche

Die Matrix wurde erzeugt, indem **45a** bei 150 °C im Vakuum verdampft und zusammen mit Argon bzw. Xenon auf dem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert wurde. Ein Vergleich des IR-Spektrums der aufgedampften Verbindung mit dem eines KBr-Preßlings mit reinem **45a** zeigte, daß die Verbindung nicht ohne Veränderung sublimiert.



**Abb. 10:** Vergleich des IR-Spektrums von **45a** (oben, KBr-Preßling) mit dem Matrix-IR-Spektrum nach der Sublimation von **45a** auf ein spektroskopisches Fenster (unten, Argon, 10 K)

Da Dihydropyridazine allgemein zur Aromatisierung neigen<sup>[37]</sup>, liegt die Vermutung nahe, daß **45a** bei hohen Temperaturen durch Wasserstoff-Abspaltung, vermutlich über das Tautomere **50a**, zu einer Verbindung wie **49** aromatisiert. Auch durch Spaltung einer Bindung zwischen dem Bicyclobutan- und dem Dihydropyridazin-Ring und anschließende Wasserstoff-Verschiebung könnte ein stabiles aromatisches System vom Typ **51** gebildet werden.



Vielleicht ist die schon beim Aufdampfen erfolgte Umwandlung von **45a** in **49** oder **51** der Grund dafür, daß alle Photolyseversuche unveränderte IR-Spektren ergaben. Dabei spielten weder Matrixmaterial (Argon, Xenon oder Halogen-dotiertes Xenon) noch Wellenlänge oder Photonenquelle (Hg-Niederdrucklampe, Hg-Hochdrucklampe oder Excimer-Laser) eine Rolle. Die aromatischen Verbindungen **49** oder **51** können stark absorbieren, ohne zu reagieren.

### 3.2.4 Fazit

Da **45a** nicht bei niedrigeren Temperaturen auf einer Matrix kondensiert werden kann, bei hohen Temperaturen aber seine Struktur ändert, ist eine matrixspektroskopische Untersuchung dieser Verbindung nicht möglich. Um ein Dihydropyridazin vom Typ **45** als  $C_4H_4$ -Vorläufer einsetzen zu können, sind deshalb an den beiden Verknüpfungsstellen Reste nötig, die ein stabileres und leichter flüchtiges Dihydropyridazin bilden.

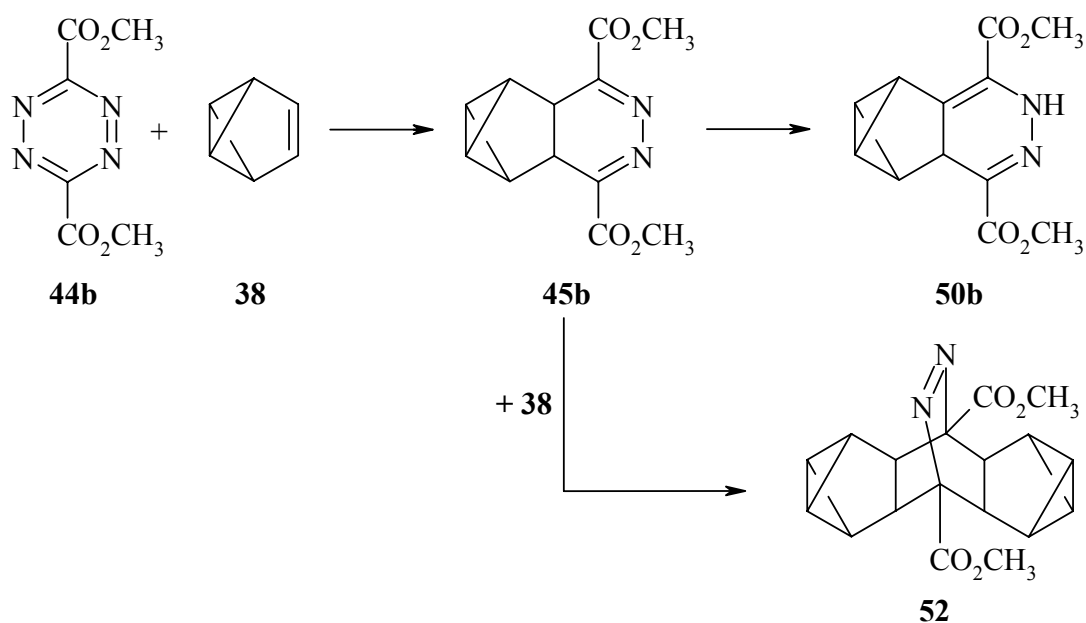
### 3.3 7,10-Bis(methoxycarbonyl)-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]-deca-7,9-dien 45b

#### 3.3.1 Vorbemerkung

Die Umsetzung von Benzvalen **38** mit Tetrazin **44b** zu Dihydropyridazin **45b** ist ebenfalls von CHRISTL beschrieben<sup>[27]</sup>. Durch die hohe Reaktivität von **44b** bietet sich die Darstellung von **45b** als weiteren Weg zu einer Tetrahedran-Vorstufe an.

#### 3.3.2 Darstellung

Analog zur Darstellung von Dihydropyridazin **45a** reagiert **44b** als elektronenarmes Dien in einer inversen [4+2]-Cycloaddition mit **38**. Allerdings läßt sich **45b** nicht isolieren. Setzt man äquimolare Mengen ein, erhält man zwar hauptsächlich **45b**, allerdings ist die Aufarbeitung problematisch. Wie bereits von CHRISTL beschrieben, läßt sich **45b** nicht unverändert umkristallisieren. **45b** neigt zur Tautomerisierung, und es entsteht aus dem 4,5-Dihydropyridazin **45b** sehr leicht das 1,4-Dihydropyridazin **50b**.



Versetzt man **44b** mit einem Überschuß an **38**, um **45b** leichter von den Edukten abzutrennen zu können, reagiert **45b** in einer zweiten Cycloaddition mit Benzvalen **38** zu **52**.

Versuche, **45b** ohne vorherige Reinigung auf eine Matrix zu sublimieren, lieferten auf dem optischen Fenster ein komplexes Gemisch, so daß **45b** nur schlecht identifiziert werden konnte und nachfolgende Photolysen nicht möglich waren.

### 3.3.3 Fazit

Aufgrund der schnellen Wanderung eines H-Atoms ist es nicht möglich, **45b** in der für matrixspektroskopische Untersuchungen nötigen Reinheit zu isolieren. Es ist daher ein Dihydropyridazin nötig, dessen Reste zum einen keine zu starke Absorption haben und zum anderen die Azin-Einheit soweit stabilisieren, daß keine Tautomerisierung eintritt.

## 3.4 Alkylsubstituierte Dihydropyridazine **45c** + **45d**

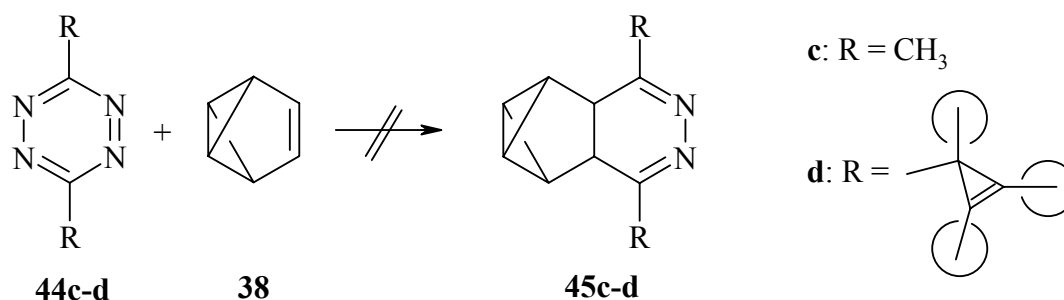
### 3.4.1 Vorbemerkung

Um das Verhalten alkylsubstituierter Dihydropyridazine zu untersuchen, bot sich an, **45c** mit Methylgruppen als einfachsten Substituent darzustellen. Tetrazin **44c** ist nach einer Vorschrift von CARBONI und LINDSEY aus dem Jahre 1959 leicht zugänglich<sup>[35]</sup> und mußte nur noch mit **38** zum entsprechenden Dihydropyridazin **45c** umgesetzt werden.

Es war einen Versuch wert, auch **44d** mit Benzvalen **38** umzusetzen, selbst wenn die sehr großen Substituenten dieser Verbindung eine Reaktion unwahrscheinlich machen.

### 3.4.2 Versuche der Darstellung

Das methylysubstituierte Tetrazin **44c** wurde zunächst mit äquimolaren Mengen **38** versetzt. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte allerdings bei allen Umsetzungen nur **44c** wieder isoliert werden. Auch ein Überschuß an **38** bewirkte keine Cycloaddition an **44c**.



Ebenfalls bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wurde Tetrazin **44d** mit **38** umgesetzt. Auch bei diesen Umsetzungen konnte kein Dihydropyridazin **45d** erhalten werden. NMR-Proben zeigten, daß bei niedrigen Temperaturen die Edukte unverändert in Lösung vorlagen. Erhöhte man die Temperatur, blieben die Tetrazine **44c** und **44d** weiterhin unverändert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß **38** besonders bei Temperaturen über 10 °C sehr schnell zu Benzol isomerisiert.

### 3.4.3 Fazit

Die elektronischen Verhältnisse in alkylsubstituierten Tetrazinen sind zu ungünstig, um mit dem HOMO der elektronenreichen Doppelbindung des Benzvalens **38** in einer [4+2]-Cycloaddition zu reagieren. Wie bei der Umsetzung von Tetrazin **44b** beobachtet, sind elektronenziehende Substituenten nötig, die das LUMO des Diens genügend weit energetisch herabsetzen. Zusätzlich zu den energetisch ungünstigen Verhältnissen spielen bei der Umsetzung von **44d** mit **38** noch sterische Gründe eine wichtige Rolle. Die sehr großen Reste in **44d** verhindern zusätzlich die Reaktion mit **38**.

### 3.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an den besprochenen Dihydropyridazinen **45** konnten leider nicht wie gewünscht durchgeführt werden. Die alkylsubstituierten Verbindungen ließen sich nicht darstellen. Die elektronischen bzw. sterischen Verhältnisse der entsprechenden Tetrazine **44c** und **44d** sind zu ungünstig, um bei milden Bedingungen, wie sie bei Umsetzungen mit Benzvalen **38** nötig sind, eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf einzugehen.

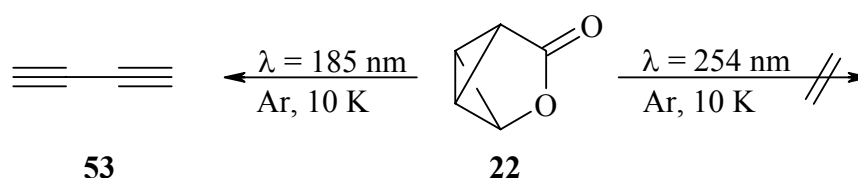
Günstigere elektronische Verhältnisse liegen zwar bei Tetrazin **45b** vor, was an der zweifachen Addition von **38** zu erkennen ist. Allerdings erhält man bei der Aufarbeitung nicht das gewünschte 4,5-Dihydropyridazin **45b** sondern das tautomere 1,4-Dihydropyridazin **50b**. Eine für Matrix-Experimente ausreichende Reinheit von **45b** konnte nicht erzielt werden.

Als einziges Dihydropyridazin wurde **45a** isoliert. Der Versuch, **45a** matrixspektroskopisch zu untersuchen, schlug allerdings ebenfalls fehl, da **45a** nicht ohne Strukturänderung auf ein spektroskopisches Fenster sublimiert werden konnte.

## 4 Corey-Lacton (3-Oxa-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-4-on) **22**

### 4.1 Vorbemerkung

Von COREY wurde Lacton **22** 1967 isoliert<sup>[38]</sup>. LANZ untersuchte 1984 dieses Bicyclobutan-Derivat als Tetrahedran-Vorläufer in einer Argon-Matrix<sup>[39,40]</sup>. Dabei erwies sich **22** bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm als photostabil, mit der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm entstand Butadiin **53**.

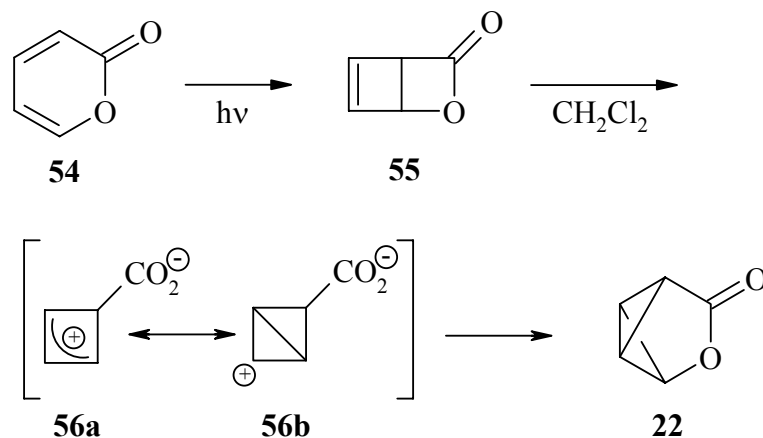


Aufgrund der leistungsfähigen Laser-Technik und den erfolgreichen Untersuchungen in Xenon-Matrizes erscheint **22** als optimaler C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Vorläufer. Die Übertragung der Energie über das Matrixmaterial sollte eine Fragmentierung der Verbindung in C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm (KrF-Laser) bewirken, obwohl **22** Licht dieser Energie nicht selbst absorbiert.

### 4.2 Darstellung

Die von COREY beschriebene Darstellung von **22** durch Stehenlassen von Photo- $\alpha$ -pyron **55** in Methylenchlorid wurde etwas abgewandelt. Dabei wird  $\alpha$ -Pyron **54** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300$  nm zu Photo- $\alpha$ -pyron **55** belichtet. Während COREY **55** durch Kurzwegsublimation isolierte, verzichteten wir auf diesen Schritt, da **55** auch bei niedrigen Temperaturen sehr leicht polymerisiert. Statt dessen wurde  $\alpha$ -Pyron **54** direkt in Methylenchlorid belichtet, so daß **55** ohne Isolierung durch Erwärmen auf Raumtemperatur zu **22** isomerisieren konnte.

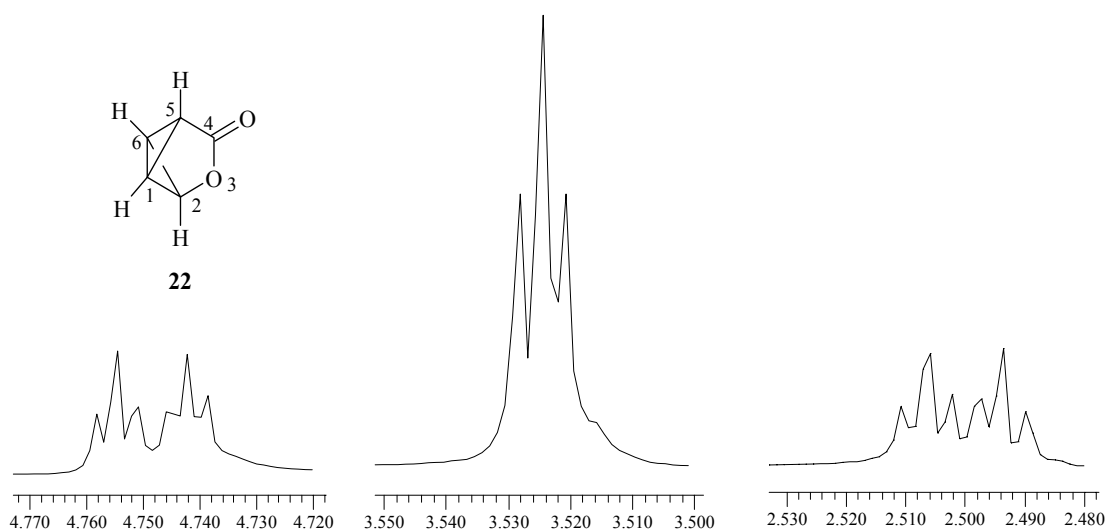
Die Umlagerung von **55** über die zwitterionische Zwischenstufe **56**, welche durch polare Lösungsmittel stabilisiert wird, liefert den potentiellen C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Vorläufer **22**.



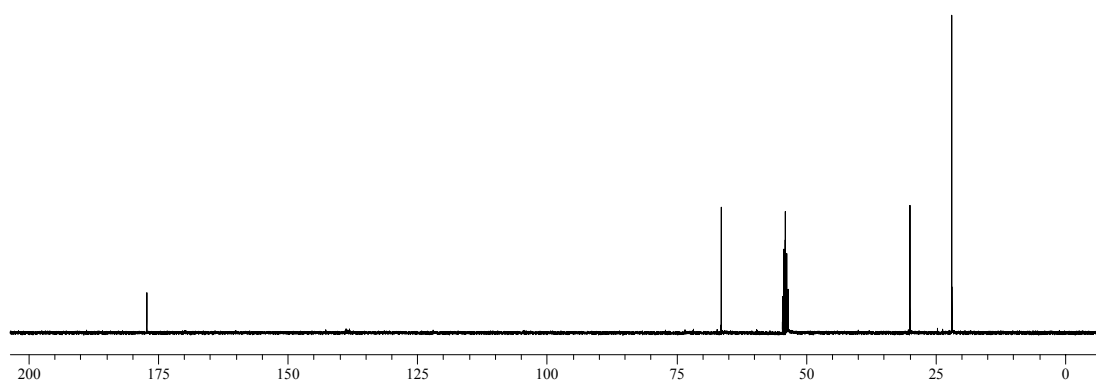
Bei langsamer Kurzwegsublimation des Photoprodukts isoliert man immer mit **54** und **55** verunreinigtes **22**, so daß eine eindeutige Zuordnung der Signale in den Matrix-IR-Spektren schwierig ist. Reines **22** erhält man, indem man nach 24 h Belichtung von **54** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300$  nm in Methylenchlorid bei einer Temperatur von  $-20$  °C zunächst 24 h bei Raumtemperatur rührt. Dabei lagert entstandenes **55** um und man erhält ein Gemisch, welches hauptsächlich aus **22** und nicht umgesetztem **54** besteht.

Da **22** bei Wellenlängen  $\lambda > 300$  nm photostabil ist, liefert ein wiederholtes Belichten der Lösung bei  $-20$  °C ein Gemisch aus **22** und **55**, α-Pyrone **54** ist dann in der Lösung nicht mehr zu identifizieren. Nach weiteren 48 h Rühren bei Raumtemperatur ist auch kein **55** in der Lösung mehr vorhanden. Anschließende Tieftemperatur-Kurzwegsublimation liefert reines **22** in etwa 35 % Ausbeute.





**Abb. 11:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **22**.



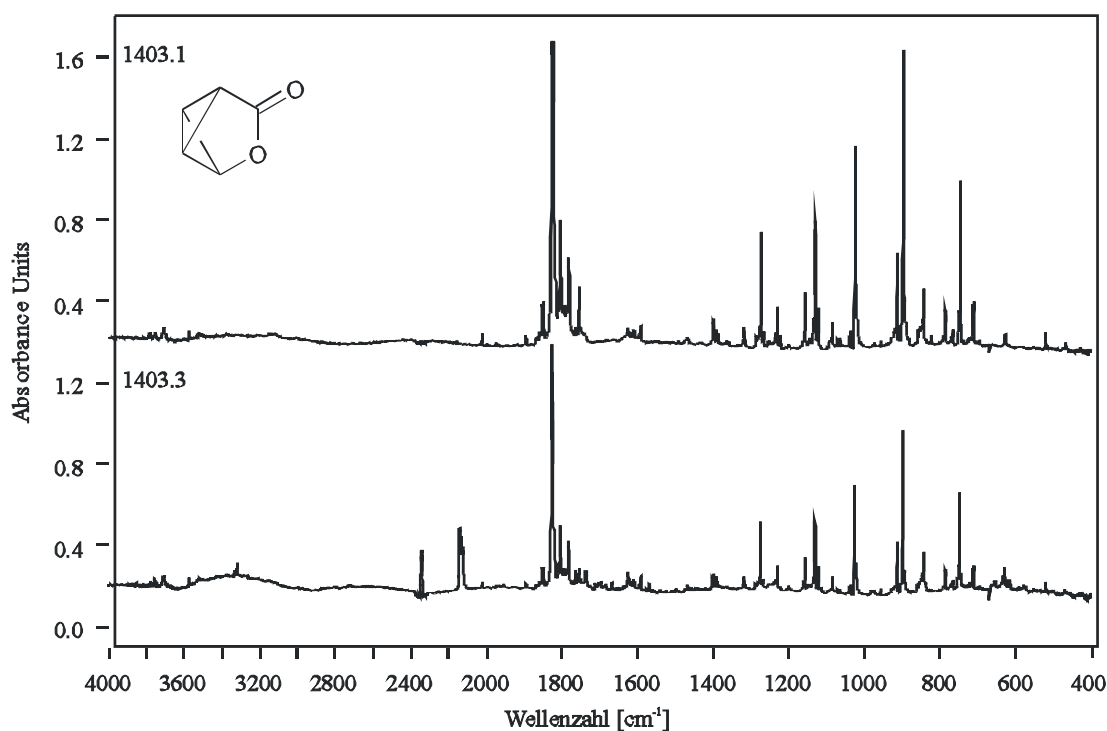
**Abb. 12:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **22**.

Die  $^1\text{H}$ -Signale von Lacton **22** weisen die typische Aufspaltung eines Bicyclobutan-Systems auf<sup>[41,42]</sup>. Während üblicherweise vicinale Kopplungen größer als Fernkopplungen sind, treten in bicyclischen Systemen sehr große  $^4\text{J}$ -Kopplungen auf. So findet man in **22** zusätzlich zur vicinalen Kopplung der H-Atome an den Brückenköpfen (H1 und H6) mit den beiden anderen Protonen von 1.5 Hz eine Fernkopplung zwischen H2 und H5 von 4.9 Hz. Die Signale dieser Protonen ergeben deshalb jeweils ein Dublett von Triplet. Die magnetisch äquivalenten Kerne am Brückenkopf H1 und H6 bilden ein Dublett von Dublett. Da die Kopplungskonstante beider vicinalen Kopplungen zufällig gleich groß sind, fallen zwei der vier intensitätsgleichen Linien zusammen und man beobachtet ein Triplet.

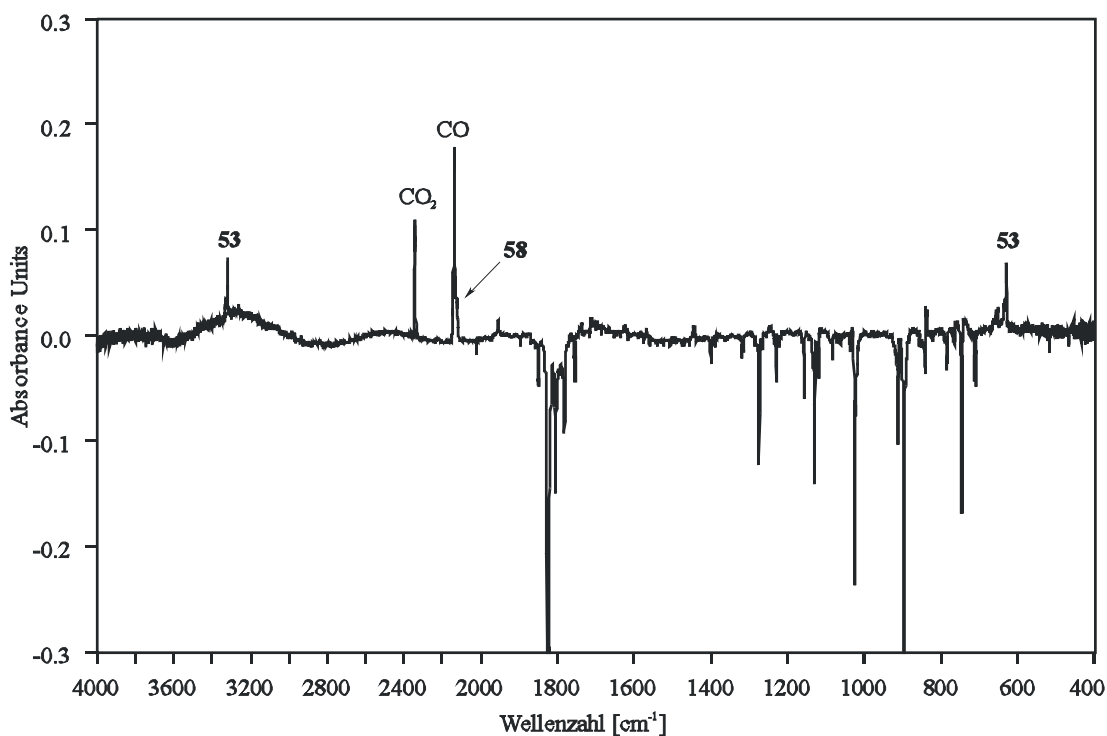
### 4.3 Photolysen

#### 4.3.1 Photolyse in einer Argon-Matrix

Bei der Laser-Photolyse mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm ist **22**, wie auch in früheren Versuchen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm, photostabil. Analog zu der Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm ist auch mit  $\lambda = 193$  nm Butadiin **53** (neben CO und CO<sub>2</sub>) zu identifizieren. Außerdem entsteht wenig Ketenaldehyd **58** dessen Ketensignal als Schulter der starken CO-Bande zu identifizieren ist. Da nur wenig **58** entsteht, sind keine weiteren Banden dieser Verbindung zu erkennen.



**Abb. 13:** Oben: IR-Spektrum von **22** in einer Ar-Matrix. Unten: Produktspektrum nach 2 h Belichtung mit  $\lambda = 193$  nm (ArF-Laser, 1 Hz).

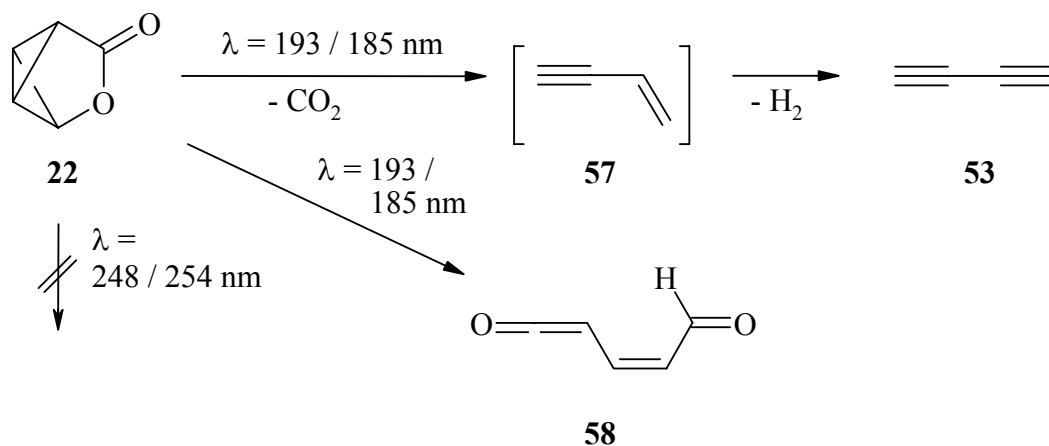


**Abb. 14:** Differenzspektrum der Photolyse von **22** mit  $\lambda = 193$  nm (2 h). Sämtliche Signale im negativen Bereich lassen sich dem Edukt **22** zuordnen, im positiven Bereich sind die Signale der Photolyseprodukte zu sehen.

**Tab. 7:** IR-Absorptionen und deren Intensitäten von **22** und den Produktbanden nach 2 h Belichtung mit  $\lambda = 193$  nm in einer Argon-Matrix.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
3318.5	m	<b>53</b>	1156.3	w	<b>22</b>
2341.0	s	CO <sub>2</sub>	1131.0	m	<b>22</b>
2140.1	vs	CO	1120.4	w	<b>22</b>
2135.0	m	<b>58</b>	1025.4	s	<b>22</b>
1849.6	w	<b>22</b>	912.4	m	<b>22</b>
1827.6	vs	<b>22</b>	897.0	vs	<b>22</b>
1805.1	s	<b>22</b>	841.9	w	<b>22</b>
1781.4	m	<b>22</b>	792.3	w	<b>22</b>
1754.2	w	<b>22</b>	746.3	s	<b>22</b>
1403.5	vw	<b>22</b>	711.4	w	<b>22</b>
1273.7	m	<b>22</b>	629.7	w	<b>53</b>
1229.9	w	<b>22</b>	515.4	vw	<b>22</b>

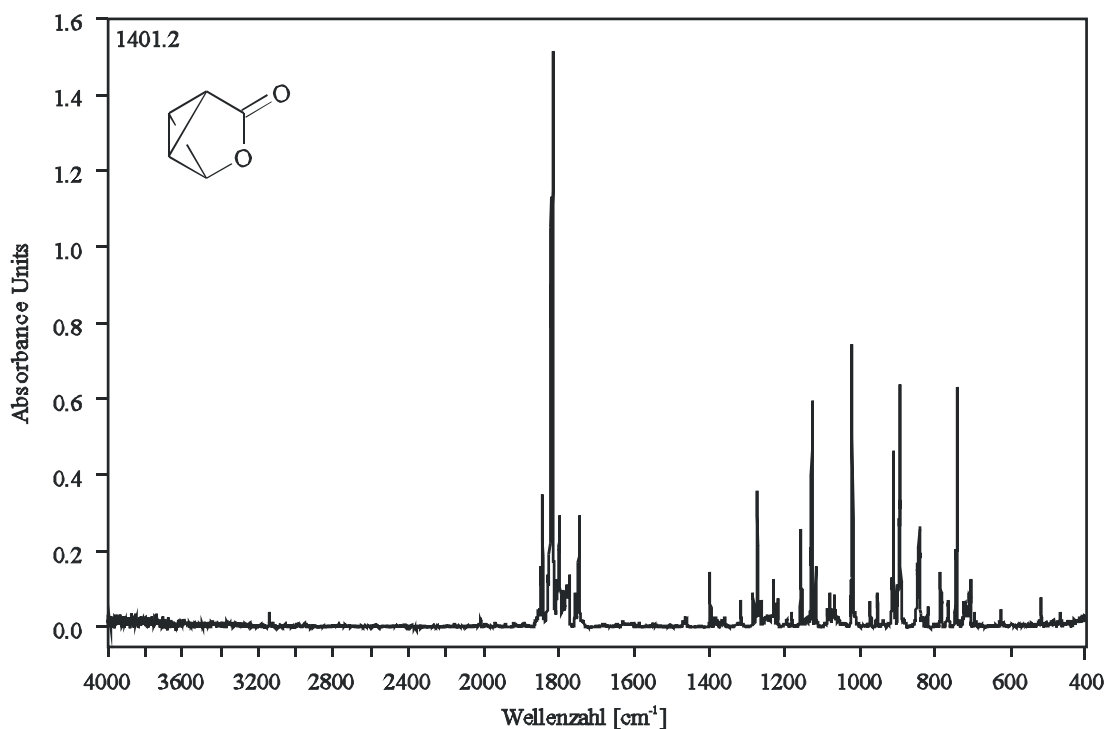
Ketenaldehyd **58** wird durch den Bruch der C-O Bindung im Lacton-Ring von **22** und der beiden gekreuzten Bindungen im Bicyclobutyl-System gebildet. Der Reaktionsweg zu Butadiin **53** ist über die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und der Bildung von Vinylacetylen **57** mit anschließender Wasserstoffeliminierung und Bildung von **53** zu erklären.



Die Reaktion von **57** zu **53** durch Photolyse mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185 \text{ nm}$  wurde bereits von LANZ beobachtet<sup>[39]</sup>.

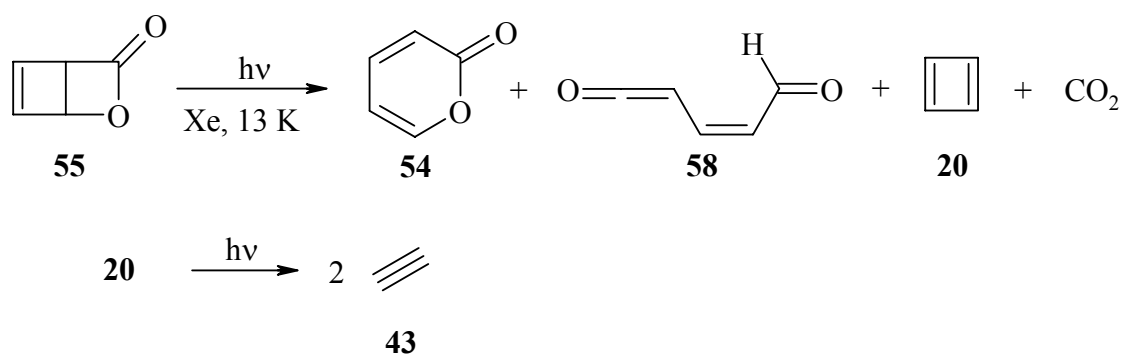
#### 4.3.2 Photolyse in einer Xenon-Matrix

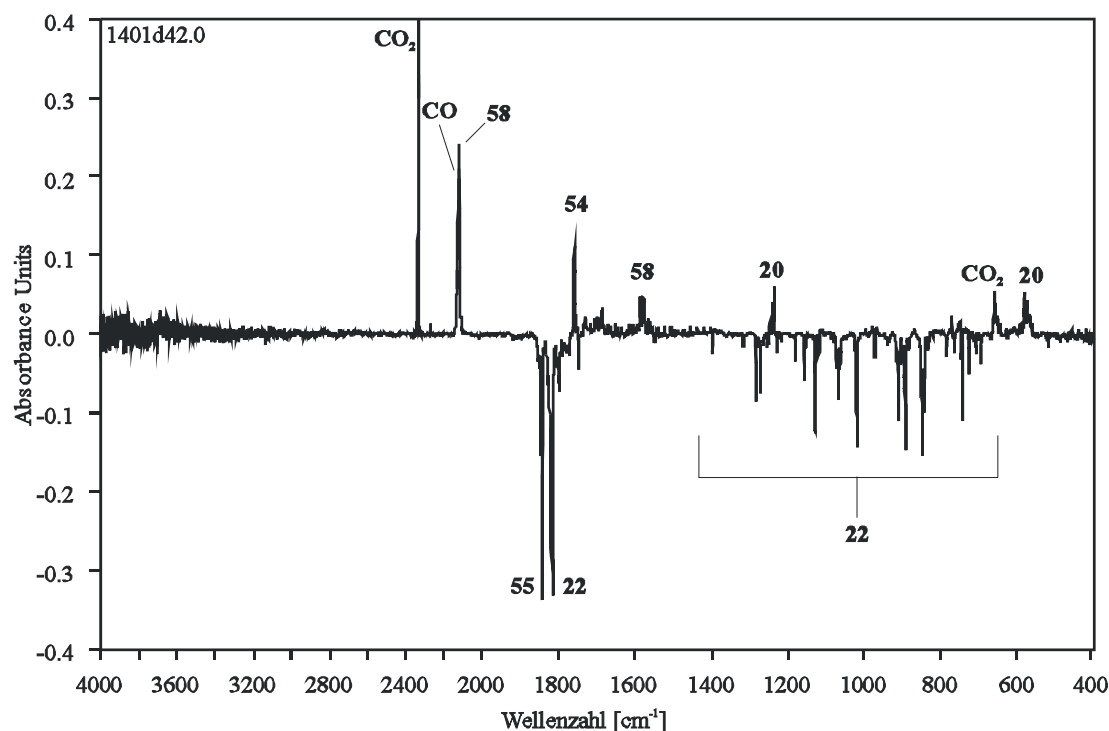
Der Wechsel des Matrix-Materials liefert andere Ergebnisse. In einer Xenon-Matrix ist **22** auch bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  nicht mehr photostabil. Die Matrix wurde erzeugt, indem **22** bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  verdampft und zusammen mit Xenon zwei Stunden auf dem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert wurde. Dabei fiel auf, daß auch geringe Mengen Photo- $\alpha$ -pyron **55** kondensiert waren.



**Abb. 15:** IR-Spektrum von **22** in einer Xe-Matrix.

Nach fünf Minuten Photolyse mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm (KrF-Laser, 1 Hz) waren keine Signale von **55** mehr zu erkennen. Neben den Absorptionen von CO und CO<sub>2</sub> waren Signale für  $\alpha$ -Pyron **54**, welches durch Rückisomerisierung aus **55** entsteht, Ketaldehyd **58** und Cyclobutadien **20** zu beobachten.



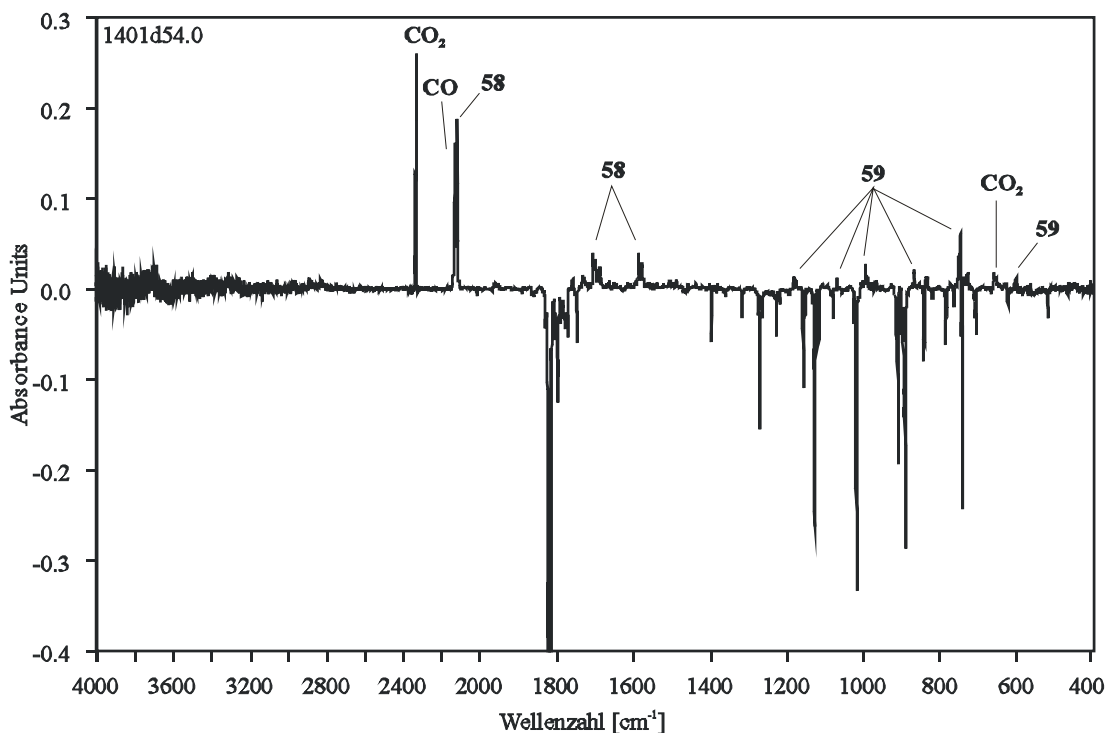


**Abb. 16:** Differenzspektrum der Photoreaktion von **22** in einer Xenon-Matrix bei Laserphotolyse mit  $\lambda = 248$  nm (5 min). Der negative Bereich zeigt die Banden des Edukts **22** und von **55** (Verunreinigung), im positiven Bereich sind die Banden der Photolyseprodukte zu sehen.

**Tab. 8:** IR-Absorptionen und deren Intensitäten von **22** (mit **55** als Verunreinigung) und den Produktbanden nach 5 min Belichtung mit  $\lambda = 248$  nm in einer Xenon-Matrix.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
2336.3	vs	CO <sub>2</sub>	1156.9	w	<b>22</b>
2133.4	s	CO	1235.4	w	<b>20</b>
2120.6	s	<b>58</b>	1128.7	s	<b>22</b>
1844.2	m	<b>55</b>	1117.8	w	<b>22</b>
1819.4	vs	<b>22</b>	1019.8	s	<b>22</b>
1796.7	m	<b>22</b>	910.0	m	<b>22</b>
1759.5	m	<b>54</b>	892.2	s	<b>22</b>
1746.7	m	?	843.2	w	<b>22</b>
1586.7	w	<b>58</b>	743.3	s	<b>22</b>
1578.1	w	<b>58</b>	660.4	w	CO <sub>2</sub>
1397.0	w	<b>22</b>	581.0	w	<b>20</b>
1272.0	m	<b>22</b>	516.3	w	<b>22</b>

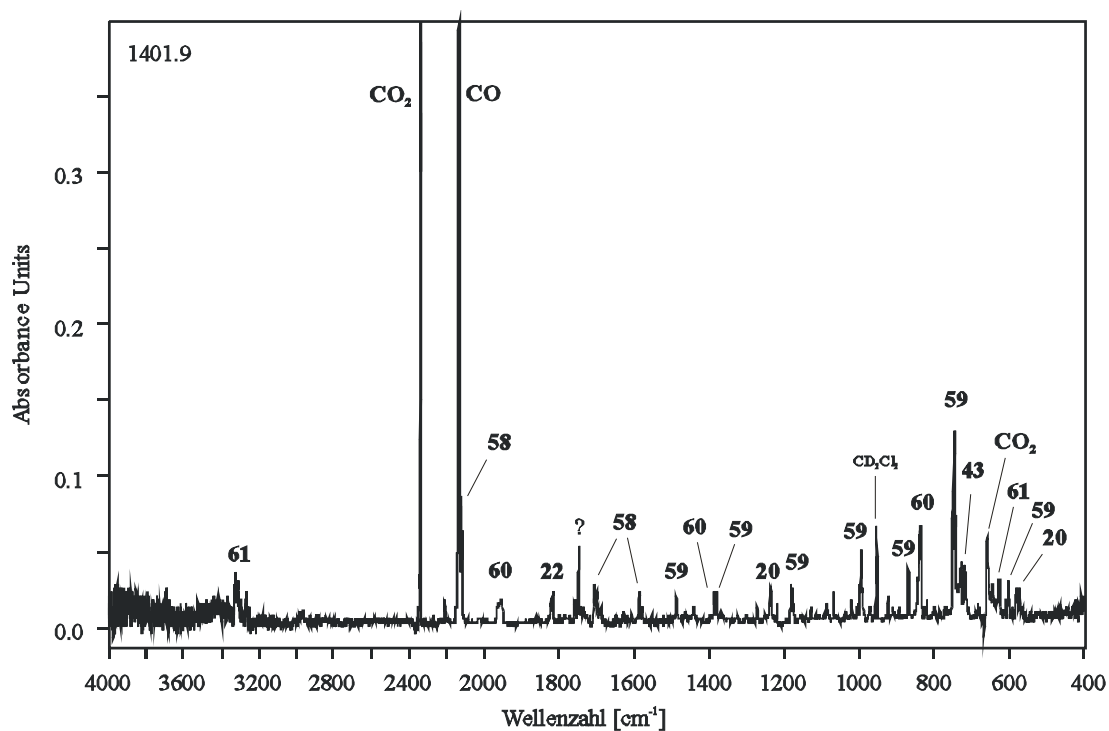
Die weitere Belichtung für 20 Minuten (das Photo- $\alpha$ -pyron **55** war bereits umgesetzt) bewirkte die Abnahme der Signale von **22**. Neben CO und CO<sub>2</sub> wurde weiterhin **58** gebildet. Außerdem tauchten jetzt Signale von Furan **59** auf. Nachdem **55** bereits nach fünf Minuten abreagiert hatte, läßt sich in einem Differenzspektrum erkennen, welche Produkte aus **22** entstanden sind.



**Abb. 17:** Differenzspektrum der IR-Spektren der Photoreaktion von **22** in einer Xenon-Matrix bei Laserphotolyse mit  $\lambda = 248$  nm nach 20 min Photolyse. Im negativen Bereich sind ausschließlich Signale von **22** zu identifizieren.

Im Differenzspektrum sind keine Banden des Cyclobutadiens **20** mehr zu erkennen. Das bedeutet, daß **20** nur aus **55** durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht. Sobald alles **55** abreagiert ist, wird auch kein **20** mehr gebildet.

Wird die Photolyse fortgeführt, nimmt auch die Intensität der Signale des Ketaldehyds **58** wieder ab. Neben Furan **59** wird dann Propadien **60** und Propin **61** gebildet. Außerdem taucht ein Signal bei  $729\text{ cm}^{-1}$  auf, welches Acetylen **43** zugeordnet werden kann, das vermutlich aus Cyclobutadien **20** (gebildet aus **55** in der ersten Belichtungsperiode) entstanden ist.



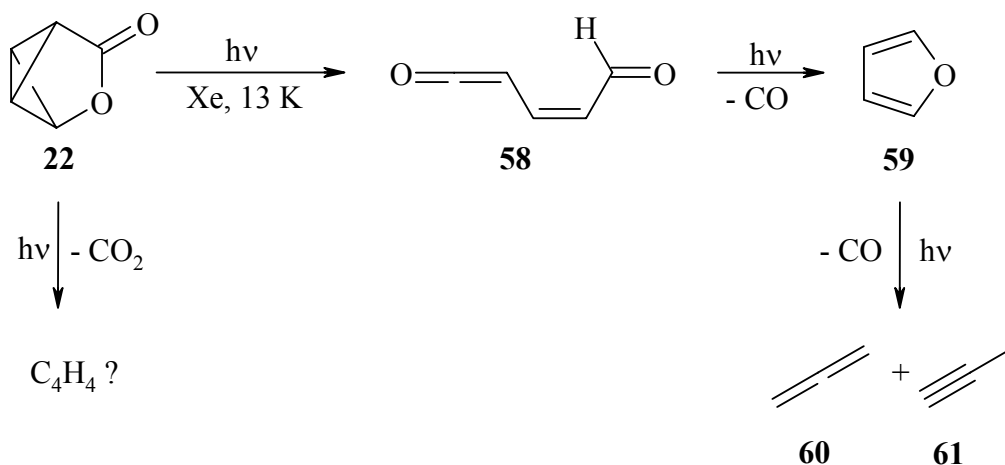
**Abb. 18:** IR-Spektrum nach 300 min Belichtung von **22** (verunreinigt mit **55**).

**Tab. 9:** IR-Absorptionen und deren Intensitäten von **22** und den Produktbanden nach 5 h Belichtung von **22** (verunreinigt mit **55**) mit  $\lambda = 248$  nm in einer Xenon-Matrix.

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Inten- sität	Zuordnung
573.3	vw	<b>20</b>	1128.4	vw	<b>22</b>
580.7	vw	<b>20</b>	1179.6	w	<b>59</b>
602.7	vw	<b>59</b>	1235.3	w	<b>20</b>
627.4	vw	<b>61</b>	1380.5	w	<b>59</b>
660.0	m	CO <sub>2</sub>	1386.8	w	<b>60</b>
729.0	vw	<b>43</b>	1488.1	w	<b>59</b>
745.6	m	<b>59</b>	1576.5	w	<b>58</b>
747.9	m	<b>59</b>	1586.5	w	<b>58</b>
751.6	m	<b>59</b>	1746.8	m	?
838.9	m	<b>60</b>	1816.7	w	<b>22</b>
869.5	w	<b>59</b>	1953.7	w	<b>60</b>
953.7	m	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2117.3	m	<b>58</b>
995.9	m	<b>59</b>	2133.1	vs	CO
1019.6	vw	<b>22</b>	2334.3	vs	CO <sub>2</sub>
1068.0	vw	<b>59</b>	3327.7	m	<b>61</b>



Der Reaktionsweg der Photolyse von **22** in einer Xenon-Matrix mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm läßt sich wie folgt zusammenfassen: Zunächst werden die C-O-Bindung des Lactons sowie die gekreuzten C-C-Bindungen gebrochen und **58** gebildet. Dieses Keten kann CO abspalten und Furan **59** bilden, aus dem bei fort-dauernder Belichtung nochmals CO abgespalten wird und Propadien **60** und Propin **61** entstehen.

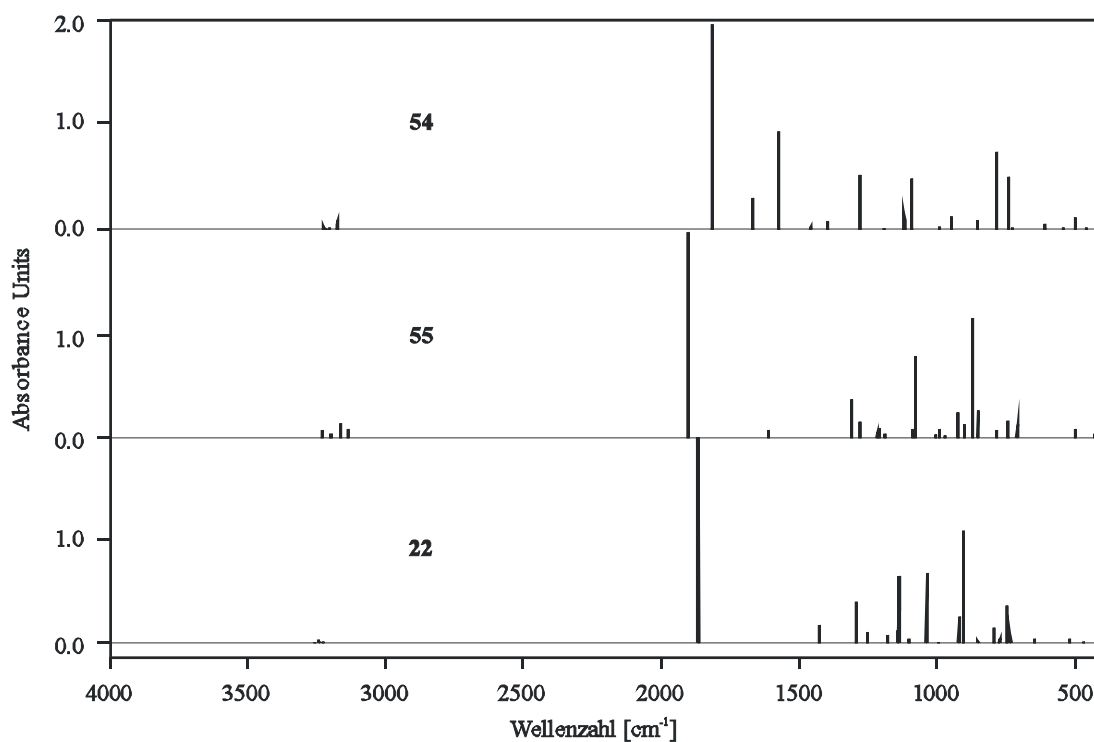


Da im Laufe der Photolyse  $\text{CO}_2$  gebildet wird, entsteht eventuell aus **22** auch ein  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Isomer. Aufgrund der vielzähligen Banden sind aber neben den Signalen für Cyclobutadien **20** keine weiteren Absorptionen für  $\text{C}_4\text{H}_4$ -Spezies zu identifizieren. Es ist zu vermuten, daß Cyclobutadien unter den Reaktionsbedingungen in zwei Moleküle Acetylen **43** spaltet. Im Gegensatz zur Photolyse in Argon wird kein Vinylacetylen **57** gebildet, so daß auch keine Signale von Butadiin **53** zu identifizieren sind.

Das erhoffte Tetrahedran **1** wurde leider nicht gefunden. Genau im Bereich um  $750\text{ cm}^{-1}$  liegen sehr intensive Banden von Furan **59**, so daß ein Signal von **1** überlagert sein kann. Um eine eindeutige Aussage machen zu können, ist eine höhere Intensität nötig, so daß im Bereich um  $3190\text{ cm}^{-1}$ , in dem Tetrahedran eine zweite Bande aufweisen müßte, vielleicht ebenfalls ein Signal auftaucht.

### 4.3.3 Berechnungen zur Photolyse von 22

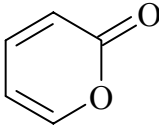
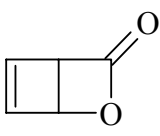
Im Rahmen der Matrix-Photolysen von **22** wurden zu allen Verbindungen neue ab-initio-Rechnungen mit der Methode B3LYP auf 6-311+G\*\*-Basis durchgeführt\*. Diese Berechnungen sollten die Zuordnung der Signale in den Matrix-IR-Spektren erleichtern.

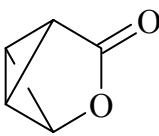


**Abb. 19:** Mit B3LYP/6-311+G\*\* berechnete IR-Spektren von **54**, **55** und **22**.

\* Die theoretischen Berechnungen wurden in Kooperation mit Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer durchgeführt.

**Tab. 10:** Mit B3LYP/6-311+G\*\* berechnete IR-Absorptionen und deren Intensitäten von **54**, **55** und **22**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensität / $\text{km mol}^{-1}$	Zuordnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensität / $\text{km mol}^{-1}$	Zuordnung
497.6	11	 <b>54</b>	704.8	12	 <b>55</b>
744.3	51		736.5	16	
785.4	75		846.7	26	
950.1	12		863.4	116	
1092.2	49		894.4	12	
1120.8	17		922.4	25	
1278.9	53		1073.9	80	
1576.4	95		1276.5	16	
1669.5	30		1898.5	530	
1816.3	653		3155.4	14	

746.1	36	 <b>22</b>
794.9	14	
852.6	21	
904.9	109	
923.3	25	
1039.5	67	
1140.7	64	
1141.8	12	
1296.2	40	
1429.2	17	
1866.3	498	

#### 4.4 Zusammenfassung

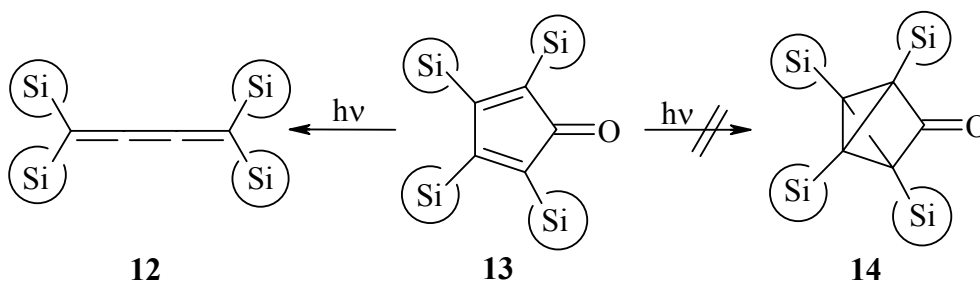
Die Laser-Photolyse von **22** in einer Argon-Matrix ergab keine neuen Erkenntnisse. Wie die Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm liefert die Laser-Photolyse mit einem ArF-Excimer-Laser ebenfalls nur Butadiin **53**. Auch mit Xenon als Matrixmaterial ist es nicht gelungen, ein C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Isomer aus Lacton **22** zu isolieren. Zwar liegt in Xenon ein anderer Reaktionsweg vor als der bereits bekannte Weg zu **53** in Argon-Matrizes, allerdings konnte auch in Xenon kein C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Isomer identifiziert werden. Mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm (KrF-Laser) entsteht in Xenon als Matrixmaterial zunächst Ketaldehyd **58**, welcher unter CO-Abspaltung über Furan **59** zu Propadien **60** und Propin **61** reagiert. Die Bildung von CO<sub>2</sub> deutet auf das Entstehen von C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Isomeren hin. Diese entstehen aber in einer zu geringen Konzentration, so daß die Signale in dem bandenreichen Spektrum nicht zu identifizieren sind.

## C TETRAKIS(TRIMETHYLSILYL)TETRAHEDRAN **18**

### 1 Vorbemerkung

Tetrahedran **18** ist in vielfältiger Hinsicht ein interessantes Molekül. Zunächst ist zu erwarten, daß die Stabilisierung des Tetrahedran-Gerüsts durch den Korsett-Effekt<sup>[iii]</sup> aufgrund der langen Kohlenstoff-Silicium-Bindung wesentlich geringer sein sollte als beim Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a**. Allerdings ist für **18** eine starke elektronische Stabilisierung vorherzusehen. Die Trimethylsilyl-Gruppen wirken aufgrund ihres elektropositiven Charakters mit einem starken  $\sigma$ -Donor-Effekt stabilisierend auf das Tetrahedran-Gerüst. Außerdem wirkt ein  $\pi$ -Akzeptor-Effekt stabilisierend, indem Elektronen aus den gebogenen Bindungen des Gerüsts in die  $\sigma^*$ -Orbitale der C-Si-Bindungen geschoben werden.

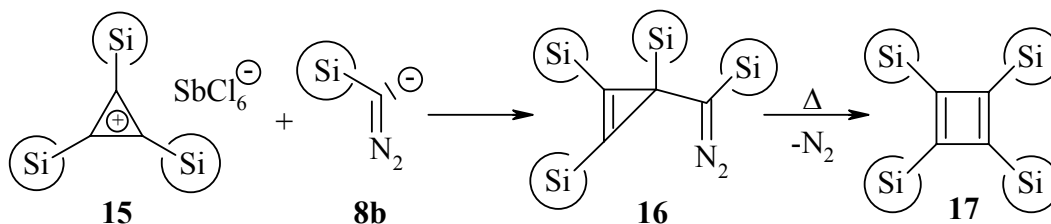
Es fehlte deshalb nicht an Versuchen, **18** als weiteres stabiles Tetrahedran-Derivat zu isolieren. Bereits 1981 wurde in unserer Arbeitsgruppe die Darstellung von **18** über den Cyclopentadienon-Weg in Analogie zur Darstellung des ersten stabilen Tetrahedrans, Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a**, untersucht<sup>[15]</sup>.



Allerdings reagiert Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon **13** bei Belichtung nicht zum erhofften Tetrakis(trimethylsilyl)tricyclopentanon **14**, sondern bildet unter Abspaltung von Kohlenmonoxid Butatrien **12**.

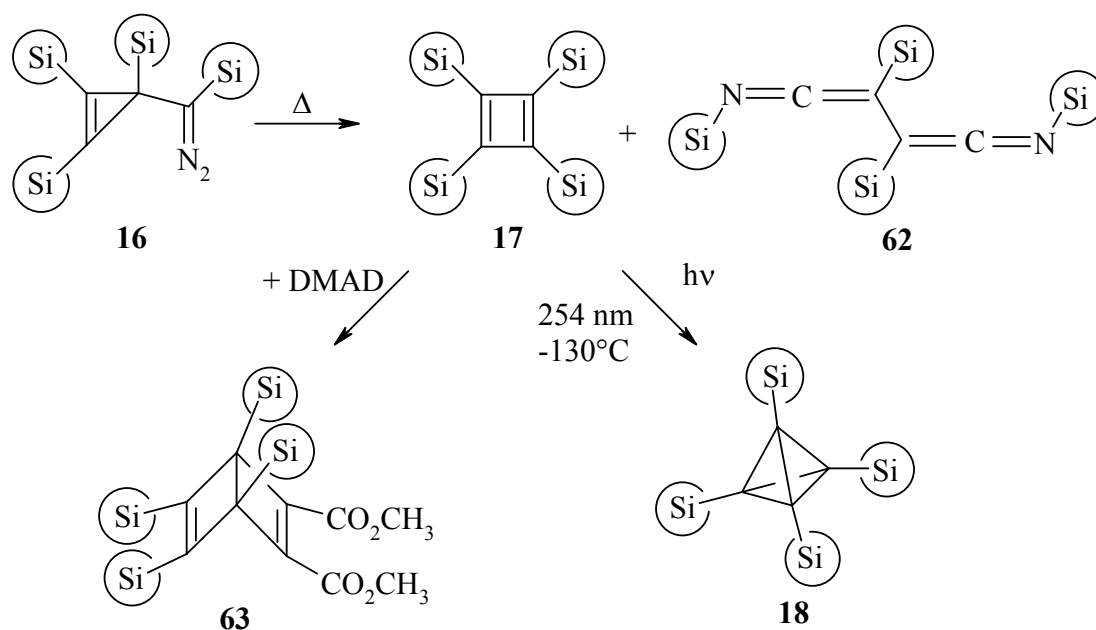
## 2 Darstellung

Der von MASAMUNE<sup>[11]</sup> gefundene Weg über die Diazomethan-Route zu Cyclobutadienen, in diesem Fall also über Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopropenyldiazomethan **16**, war erfolgversprechender.



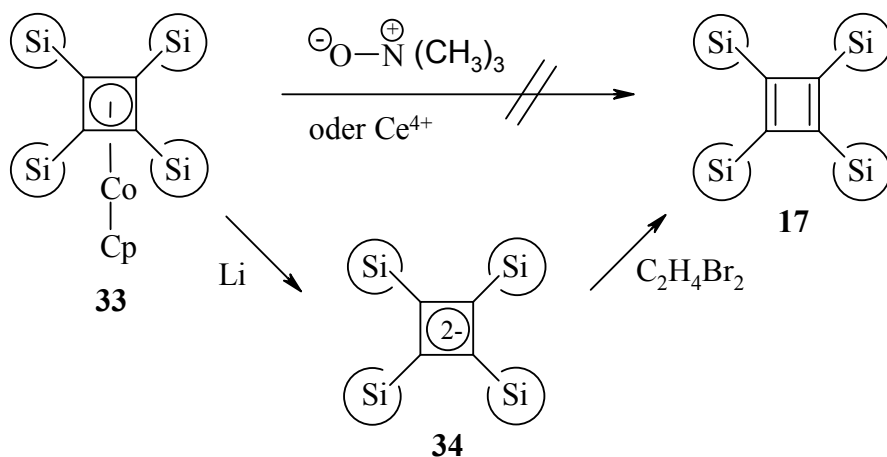
Nachdem NEUDERT<sup>[ive]</sup> die Darstellung von **16** aus der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)cyclopropenylium-hexachloroantimonat **15**<sup>[16]</sup> mit dem Lithiumsalz des Anions von Trimethylsilyldiazomethan **8b** gelang, konnte WOLF diese Arbeit fortsetzen und Cyclobutadien **17** durch die Thermolyse von **16** herstellen<sup>[ivf,17]</sup>. Die Existenz von **17** konnte dabei eindeutig durch Abfangreaktionen mit DMAD bewiesen werden.

Die Belichtung von **17** mit Licht der Wellenlänge 254 nm bei  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte Signale im NMR-Spektrum, die sich dem gesuchten Tetrahedran **18** zuordnen ließen.



Leider entstand auf diesem Weg **18** in geringer Konzentration, so daß eine Isolierung nicht möglich war. Bereits Cyclobutadien **17** ließ sich nicht von Diketenimin **62**, welches bei der Thermolyse neben **17** entstand, abtrennen. Bei den Belichtungen wurde somit auch **62** belichtet, was zu zahlreichen Nebenprodukten führte.

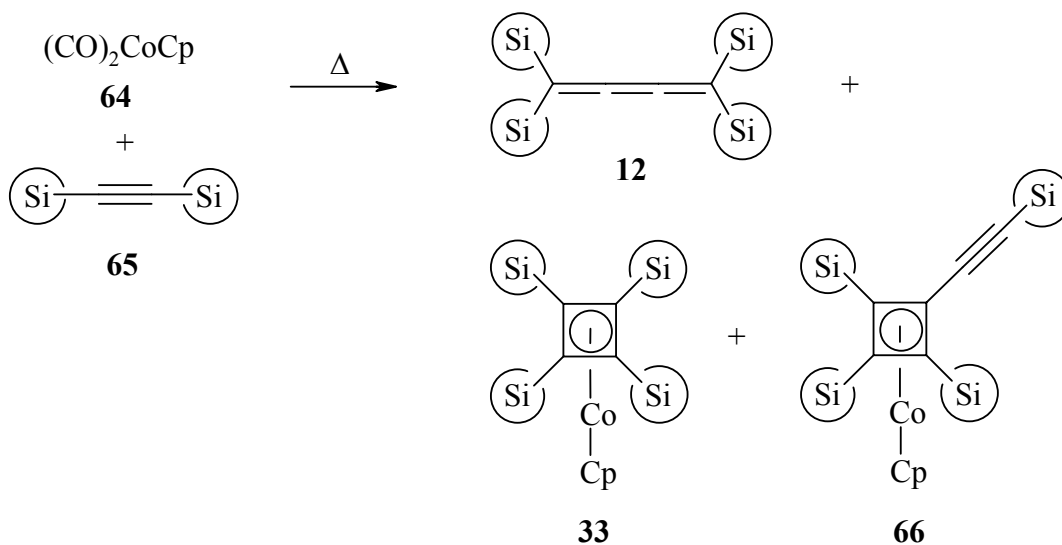
Einen anderen Weg, **17** zu isolieren, fand 2002 SEKIGUCHI<sup>[26]</sup> bei der Untersuchung von Kobalt-Komplex **33**. Bereits 1982 hatten LAGE<sup>[43]</sup> und später NEUDERT<sup>[4e]</sup>, **33** mit oxidativ wirkenden Reagenzien wie Diammoniumcarnitrat, welches bereits erfolgreich von PETTIT et al. bei der Freisetzung von Cyclobutadien aus seinem Kobaltcarbonyl-Komplex eingesetzt worden war<sup>[44]</sup>, oder Trimethylamin-N-oxid zu **17** umzusetzen und dieses mit DMAD abzufangen, was aber nicht gelang.



SEKIGUCHI dagegen setzte **33** mit elementarem Lithium um und erhielt auf dem reduktiven Weg das aromatische Dianion **34**<sup>[45]</sup>, welches mit 1,2-Dibromethan zu **17** oxidiert werden konnte.

## 2.1 Darstellung von Kobalt-Komplex **33**

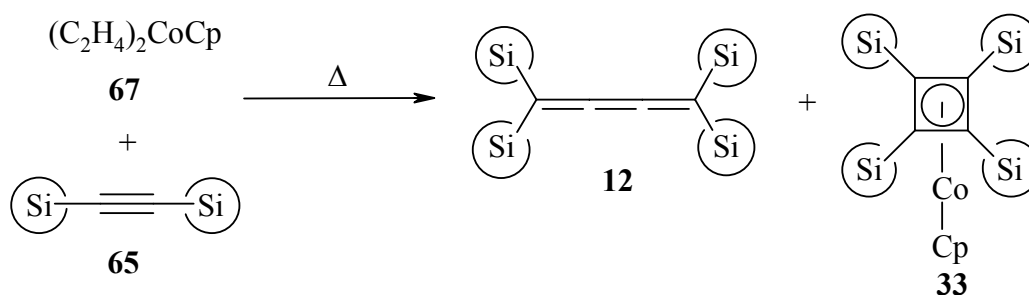
VOLLHARDT<sup>[46]</sup> beschrieb 1979 einen Weg, Komplex **33** aus Dicarboxyl-cyclopentadienylkobalt **64** herzustellen. Dabei wird **64** während 100 h in siedendes Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** getropft. Anschließend wurde weitere 24 h unter Rückfluß gekocht, wobei neben **33** mehrere Nebenprodukte entstanden.





Butatrien **12** läßt sich dabei leicht chromatographisch entfernen, Nebenprodukt **66** ist auf diese Weise nicht vollständig abzutrennen. Reines **33** erhält man aber aus dem Gemisch durch langsames Auskristallisieren aus *n*-Pentan in etwa 21 % Ausbeute.

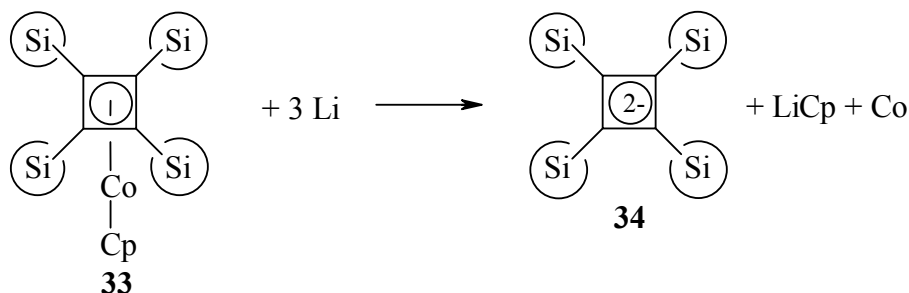
Etwas einfacher ist die Darstellung von **33** mit Cyclopentadienylbis(ethylen)-kobalt **67**<sup>[47]</sup>. Dieses wird durch Umsetzung von Kobaltocen mit aktiviertem Kalium und Ethylen bei -10 °C erhalten.



Anschließend wurde **67** mit **65** 20 h gekocht. Da die Ethylen-Liganden leichter ausgetauscht werden können als Carbonyl-Liganden, ist diese kurze Zeit ausreichend, **33** zu bilden. Dabei entsteht zum einen weniger Butatrien **12**, zum anderen bildet sich kein **66**. Nach Chromatographie über Alox und mehrmaliger Umkristallisation aus *n*-Pentan erhält man reines **33** in 29 % Ausbeute.

## 2.2 Umsetzung von **33** zum Cyclobutadien **17**

Da sich komplexierte Cyclobutadiene wie Aromaten verhalten, kann man diesen Liganden, wie auch die Cyclopentadienylgruppe, als sechs-Elektronen-Liganden zählen. Das Zentralatom liegt in seiner dreiwertigen Form mit sechs Valenzelektronen vor, so daß ein stabiler 18-Elektronen-Komplex vorliegt. Zur Bildung des Dianions **34** wird das Kobalt in seine elementare Form reduziert. Als Nebenprodukt entsteht schließlich Lithiumcyclopentadienid, dessen Bildung energetisch sehr günstig ist und als die Triebkraft der Reaktion angesehen werden kann.



Bei der reduktiven Umsetzung von **33** mit Lithium in THF entsteht das äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche doppelte Anion **34**<sup>[26a]</sup>. Bei allen Versuchen zur Darstellung von Cyclobutadien **17** sind deshalb besonders trockene Lösungsmittel einzusetzen und es ist auf Luftausschluß zu achten.

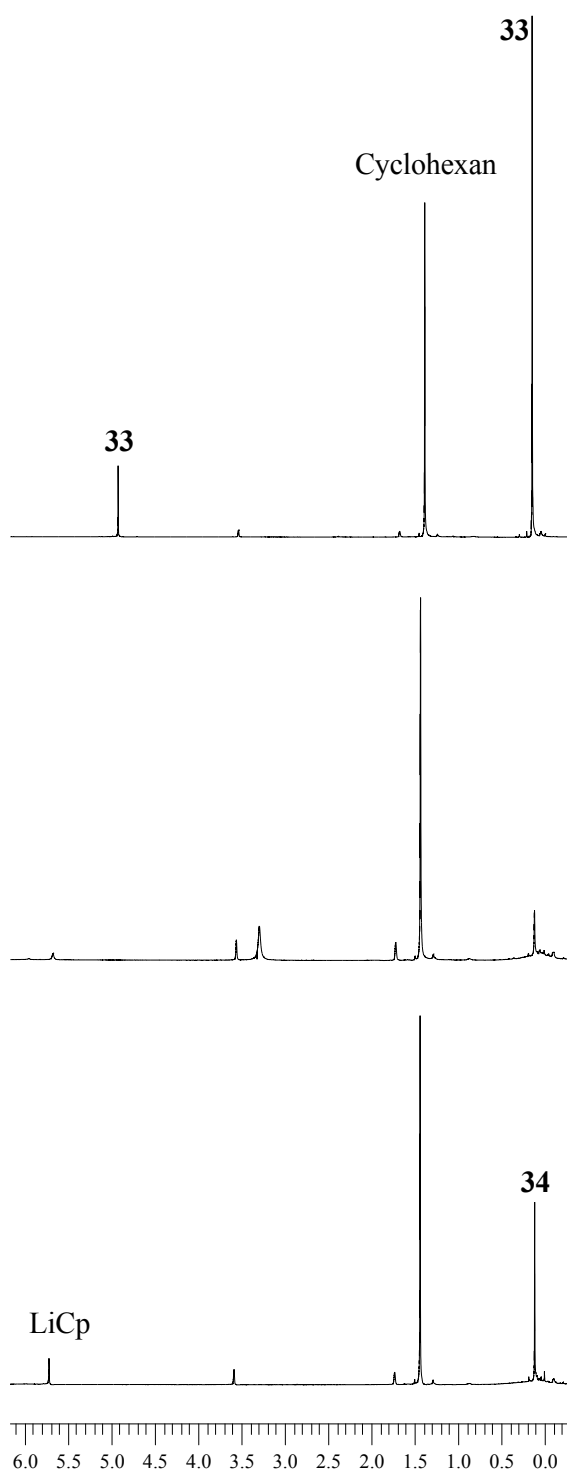
### 2.2.1 NMR-Versuche zur Darstellung von Dianion **34**

Um die Entstehung des Dianions **34** beobachten zu können, wurde die Umsetzung von **33** mit Lithium zunächst in abgeschmolzenen NMR-Rohren mit deuteriertem THF durchgeführt. Da das geschnittene Lithium auf der Lösung schwimmt, sind die Reaktionszeiten nicht vergleichbar mit den präparativen Umsetzungen von **33**.

Nach der Zugabe des Lithiums färbt sich die Lösung, wie auch bei SEKIGUCHI<sup>[26a]</sup> beschrieben, schnell schwarz. Nach 24 h Reaktionszeit (mittleres Spektrum) ist kein Edukt mehr in Lösung. Allerdings sind auch die Produktsignale noch klein. Nach mehreren Tagen Reaktionszeit haben die Produktsignale ihre maximale Intensität erreicht.

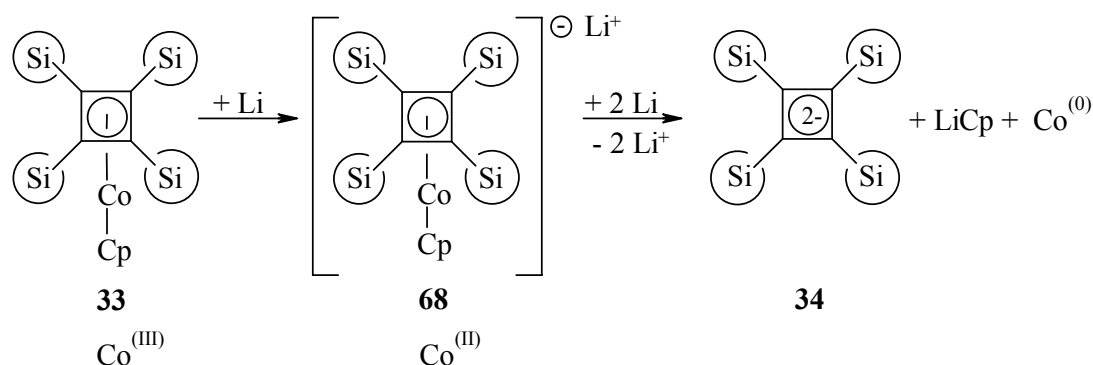
Den Proben wurde eine bestimmte Menge Cyclohexan zugesetzt, um eine Aussage über die Ausbeute machen zu können. Dabei fällt auf, daß die Intensität der Trimethylsilyl-Gruppen relativ zur Intensität des Cyclohexansignals abnimmt.

Die Ausbeute an **34** liegt nach Auswertung der Integrale bei den NMR-Versuchen bei 35.7 %. Dies kann an der schlechten Löslichkeit von **34** in THF liegen, oder aber an der mangelnden Reaktivität des Lithiums. Frühere Erfahrungen in der Arbeitsgruppe zeigten, daß bei Reaktionen mit elementarem Lithium die Art des verwendeten Metalls entscheidend für Reaktivität und Ausbeute sein kann.



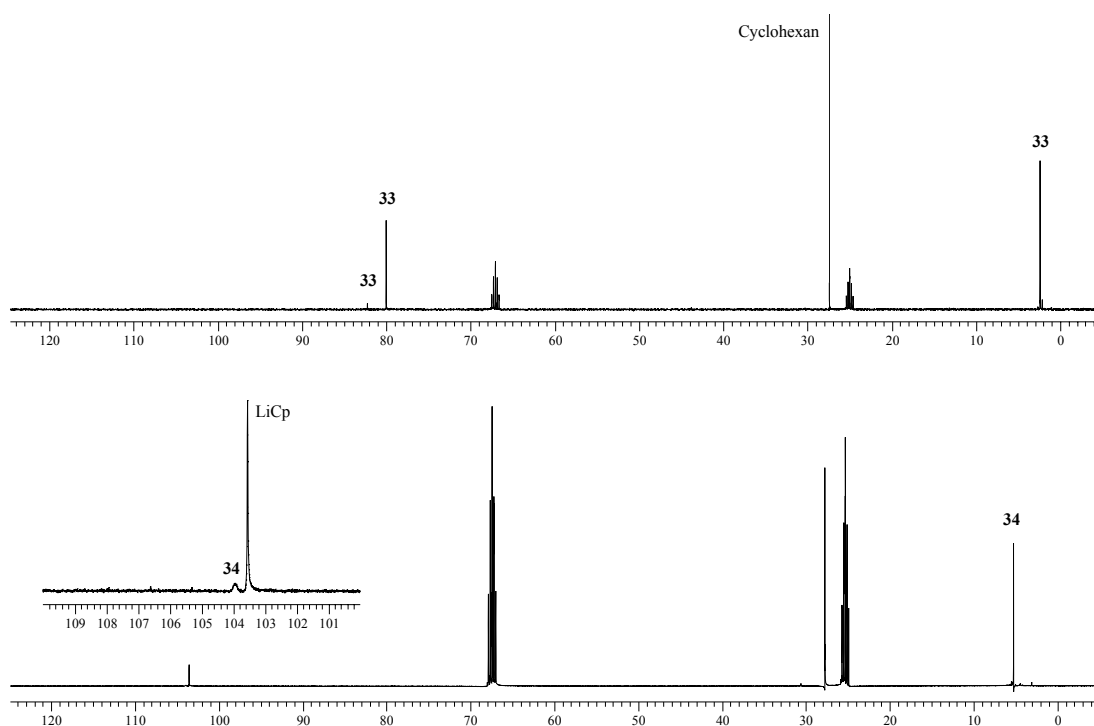
**Abb. 20:** Reaktionsverlauf im <sup>1</sup>H-NMR-Versuch. Oben: vor Zugabe von Li. Mitte: 24 h Reaktionszeit. Unten: 7 d Reaktionszeit.

Die schnelle Abnahme der Eduktsignale im NMR-Versuch läßt sich verstehen, wenn man die elektronischen Veränderungen während der Reaktion betrachtet. Wie oben beschrieben, handelt es sich bei **33** um einen 18-Elektronen-Komplex. Wird nun Lithium zugegeben, reagiert **33** leicht mit dem ersten Äquivalent des Metalls zu einem Anion, wobei das Kobalt(III) im Komplex zu Kobalt(II) reduziert wird. Dieses Anion **68** ist vermutlich schwer löslich. Zumindest sind nach 24 h Reaktionszeit im NMR-Versuch keine Signale der Trimethylsilyl-Gruppen von **68** in Lösung zu beobachten (siehe mittleres Spektrum in Abb. 21).



Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **68** ist es nicht verwunderlich, daß die Reaktion nur langsam weiterläuft. Da beide Reaktionspartner nur in geringer Konzentration vorliegen, ist es notwendig, daß das Lithium sehr reaktiv ist. Doch auch Ultraschall-Behandlungen während der NMR-Versuche änderten nichts an der relativen Ausbeute von **34**.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war das zu erwartende Signal bei 104 ppm für die quartären Kohlenstoffatome des zweifach negativ geladenen Rings **34** selbst nach langer Meßzeit nur schlecht zu erkennen.

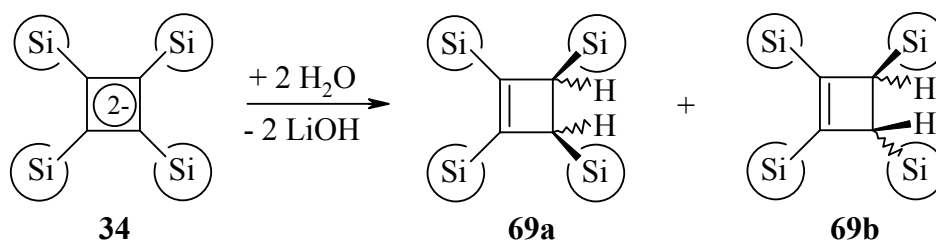


**Abb. 21:** Oben:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Edukts **33** mit Lithium sowie Cyclohexan als Referenz; unten: nach 7d Reaktionszeit.

Die Reaktivität des verwendeten Lithiums ist generell ein entscheidender Faktor bei Umsetzungen mit elementarem Lithium. Während bei einigen Umsetzungen Stücke, von denen nur die Oxidkruste abgeschnitten wird, genügen, ist es bei anderen Reaktionen notwendig, das Lithium zu Draht zu pressen. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden Granalien, welche unter Schutzgas aufbewahrt wurden, eingesetzt. Diese wurden unter Schutzgas gewalzt und schließlich in kleine Stücke geschnitten, um die reaktive Oberfläche zu vergrößern. Da sich bei einigen anderen Umsetzungen in der Arbeitsgruppe herausstellte, daß sogar die Wahl des Herstellers Unterschiede in der Reaktivität des Lithiums bewirkte, wurde in mehreren Versuchen Lithium von unterschiedlichen Herstellern eingesetzt. Allerdings haben alle Variationen keine Verbesserung der Ausbeute in den NMR-Versuchen bewirkt, so daß die Umsetzung von **33** in größerem Maßstab wiederholt wurde.

### 2.2.2 Präparative Umsetzung von **33** zu Dianion **34**

Analog den NMR-Versuchen wurde **33** mit einem großen Überschuß an Lithium versetzt. Unter Luftausschluß wurde THF einkondensiert und nach beendeter Reaktion wieder abgezogen. Um Dianion **34** von entstandenem Lithiumcyclopentadienid und Kobalt abzutrennen, wurde *n*-Hexan einkondensiert und die Suspension über Celite filtriert. Nachdem das Filtrat eingeeengt und gekühlt wurde, war ein gelber Feststoff ausgefallen, bei dem es sich nach NMR-spektroskopischer Untersuchung allerdings um das Hydrolyseprodukt **69** des doppelten Anions handelte.



Betrachtet man die Rohprodukt-Spektren der Umsetzungen, erkennt man anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Trimethylsilyl-Gruppen, daß die beiden Isomere **69a** und **69b** etwa im Verhältnis cis : trans = 1 : 2 entstehen. Dies entspricht dem Ergebnis der gezielten Hydrolyse von **34**, die von SEKIGUCHI durchgeführt wurde<sup>[26]</sup>. Dabei ist unklar, ob die unbeabsichtigte Hydrolyse von **34** während der Aufarbeitung stattfand oder erst während der NMR-Analyse. Ein Versuch, den isolierten Feststoff direkt mit 1,2-Dibromethan zu oxidieren, lieferte allerdings kein Cyclobutadien **17**, was vermuten läßt, daß **69** bereits während der Aufarbeitung gebildet wurde.

Auffallend ist auch die niedrige Ausbeute an Rohprodukt nach Einengen der Hexan-Lösung, was in Einklang mit den oben beschriebenen NMR-Versuchen steht. Da **69** aus **34** entsteht, wäre eine Ausbeute für **69** ähnlich der von SEKIGUCHI beschriebenen Ausbeuten für **34** zu erwarten. Während SEKIGUCHI von quantitativen Umsetzungen sowohl bei der Reaktion von **33** zu **34** als auch bei der Hydrolyse zu **69** berichtet, konnten wir nur Ausbeuten von maximal 35 % bezogen auf die Reaktion von **33** zu **69** beobachten. Dabei spielte die eingesetzte Menge an **33** oder Lithium keine Rolle. Die Ursache dieser geringen Ausbeuten ist wahrscheinlich auf

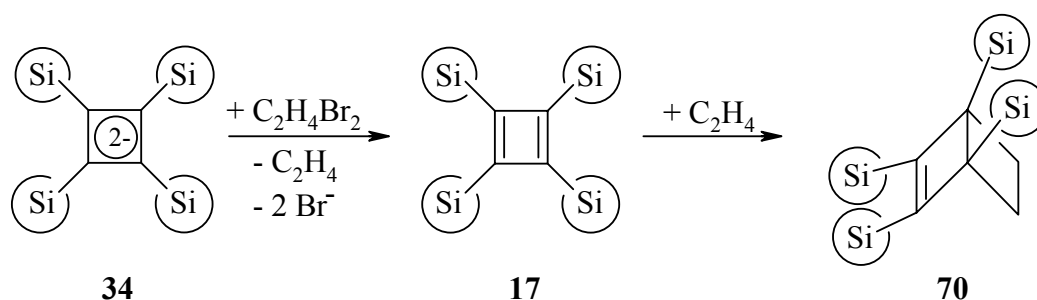
das eingesetzte Lithium zurückzuführen. Da bei der Präparation der Lithiumgranalien ein Kontakt zur Luft niemals ganz ausgeschlossen werden konnte, ist es möglich, daß die hergestellten Lithiumstücke passiviert wurden und deshalb nur eine sehr geringe Reaktivität zeigten. Legt man unsere NMR-Versuche und präparativen Ansätze zugrunde, zeigt sich, daß mit dem von uns eingesetzten Lithium aus **33** das Dianion **34** in etwa 35 % Ausbeute entstanden war. Alle Versuche, **34** zu isolieren, führten immer zu den Hydrolyseprodukten **69a** und **69b**.

Eine ebenfalls denkbare Ursache für die schlechte Ausbeute ist die anzunehmende geringe Löslichkeit von **34** in *n*-Hexan. Die Erhöhung der einkondensierten Menge an Hexan lieferte aber ebenfalls keine bessere Ausbeute. Versuche, **34** direkt aus THF zu isolieren schlugen fehl. Bei solchen Ansätzen konnte nach der Filtration über Celite nur Lithiumcyclopentadienid isoliert werden. Vermutlich ebenfalls im Filtrat enthalten waren Kobaltsalze, welche nicht näher identifiziert wurden. Da die Nebenprodukte in *n*-Hexan unlöslich sind, ist die oben beschriebene Aufarbeitung unerlässlich.

### 2.2.3 Präparative Umsetzung von **33** zu Cyclobutadien **17**

Da Dianion **34** nicht isoliert werden konnte, wurde versucht, Cyclobutadien **17** ohne Isolierung von **34** herzustellen. Die Umsetzung von **33** mit Lithium erfolgte analog den Versuchen zur Isolierung des Dianions **34** ebenfalls unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

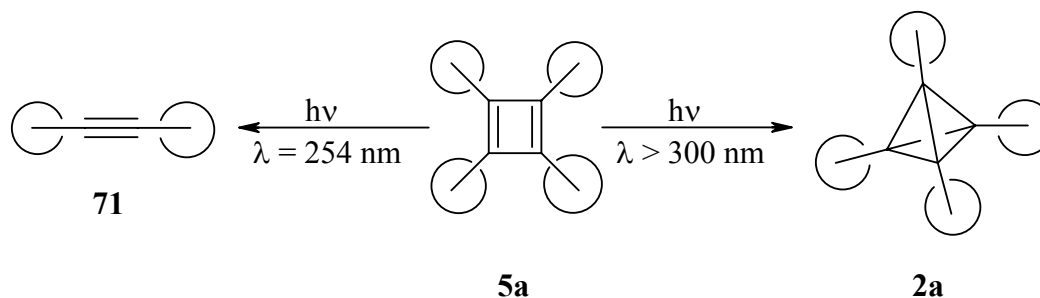
Nach dem Abtrennen von unlöslichem elementarem Kobalt und Lithiumcyclopentadienid wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Feststoff ohne weitere Untersuchung in THF gelöst und mit 1,2-Dibromethan versetzt. Dabei wurde besonders auf die Reaktionszeit geachtet, da das bei der Reaktion entstehende Ethylen mit entstehendem Cyclobutadien **17** schnell in einer Diels-Alder-Reaktion zu **70** reagiert.



Nach einer Minute Reaktionszeit wurde deshalb das Lösungsmittel und entstehendes Ethylen im Vakuum abgezogen. Sublimation des Rückstandes lieferte einen dunklen Feststoff, welcher unter Luftausschluß in ein NMR-Rohr gespült wurde. In diesen Spektren waren aber keine Signale für **17** zu erkennen. In der Hoffnung, entstehendes **17** abzufangen, wurde die Reaktion auch mit DMAD als Abfangreagenz durchgeführt. Die Aufarbeitung des Rohprodukts lieferte als einzige definierte Verbindung nicht umgesetztes DMAD.

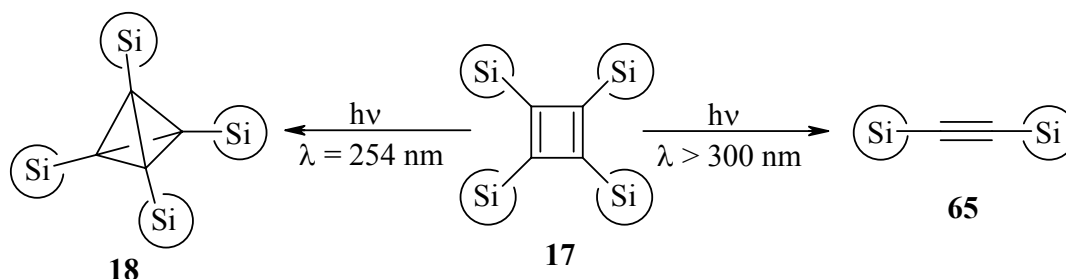
### 2.3 Belichtung von Cyclobutadien **17** zum Tetrahedran **18**

Die Photoisomerisierung von Cyclobutadienen zu den entsprechend substituierten Tetrahedranen ist bei sechs von acht bisher bekannten Tetrahedran-Derivaten bekannt. Alle diese Beispiele stammen aus unserer Arbeitsgruppe (siehe Einleitung). Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** z. B. wurde aus Cyclobutadien **5a** durch Belichtung mit einer Wellenlänge von  $\lambda > 300$  nm gewonnen. Bei der Belichtung mit kürzerwelligem Licht entstand Di-*tert*-butylacetylen **71**.

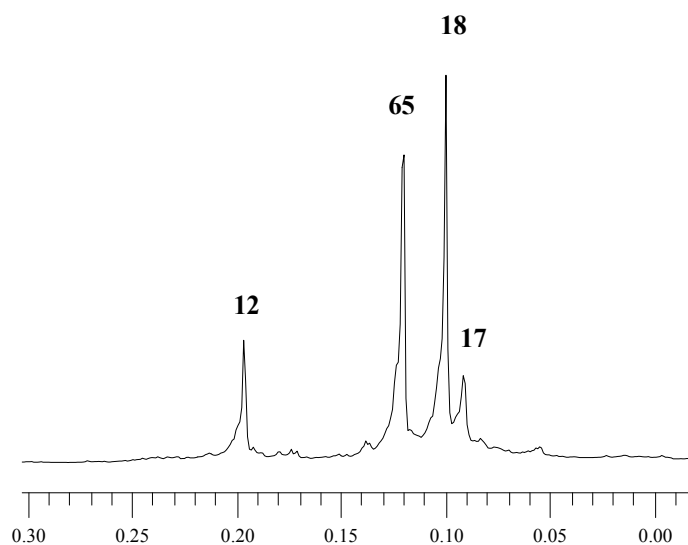




Ersetzt man eine *tert*-Butylgruppe durch eine Trimethylsilylgruppe, spielt die Wellenlänge keine Rolle mehr. Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran **2b** entsteht sowohl mit kurz- wie auch längerwelligem Licht nach unterschiedlicher Reaktionszeit<sup>[ivd]</sup>. Bei der Untersuchung der photochemischen Eigenschaften von Cyclobutadien **17** stellte WOLF<sup>[ivf,17]</sup> anhand NMR-spektroskopischer Analysen fest, daß bei der Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300$  nm Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** entsteht, mit der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm nach langer Belichtungszeit unter ganz bestimmten Bedingungen aber auch Tetrahedran **18**.

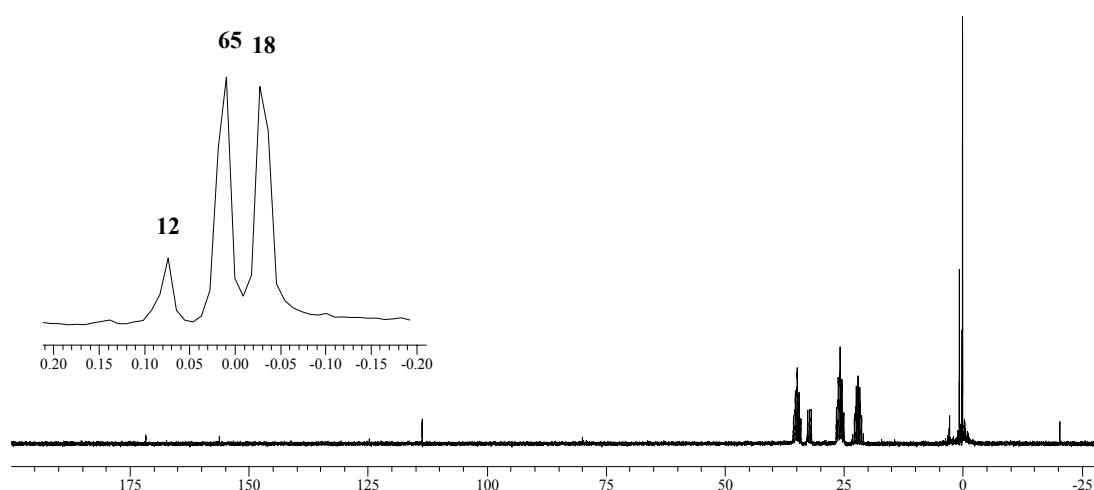


Ein von uns durchgeführter Versuch ergab folgendes Bild: Eine Probe von **17**, gelöst in deuteriertem Methylcyclohexan, wurde bei  $-100$  °C mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm bestrahlt. Nach einer Belichtungszeit von 70 Stunden war die zuvor dunkelrote Cyclobutadien-Lösung verblaßt und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren neben den Signalen des Cyclobutadiens **17** deutlich neue Signale im Bereich der Trimethylsilyl-Gruppen zu erkennen, welche Butatrien **12**, Acetylen **65** sowie Tetrahedran **18** zugeordnet werden konnten.



**Abb. 22:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach 70 h Belichtung von **17** mit  $\lambda = 254$  nm bei  $-100$  °C. Der Ausschnitt zeigt den Bereich der Trimethylsilyl-Gruppen.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefert neben den Signalen für Butatrien **12** und Acetylen **65** wie erwartet nur zwei Signale für **18**. Zum einen ein Signal der primären C-Atome bei  $\delta = -0.03$  für die an das Silicium gebundene Methylgruppen, zum anderen ein Signal der quartären C-Atome bei  $\delta = -20.5$  für die Gerüst-C-Atome. Diese extrem ungewöhnliche Signallage kann als besonders charakteristisch für silylsubstituierte Tetrahedrane angesehen werden.

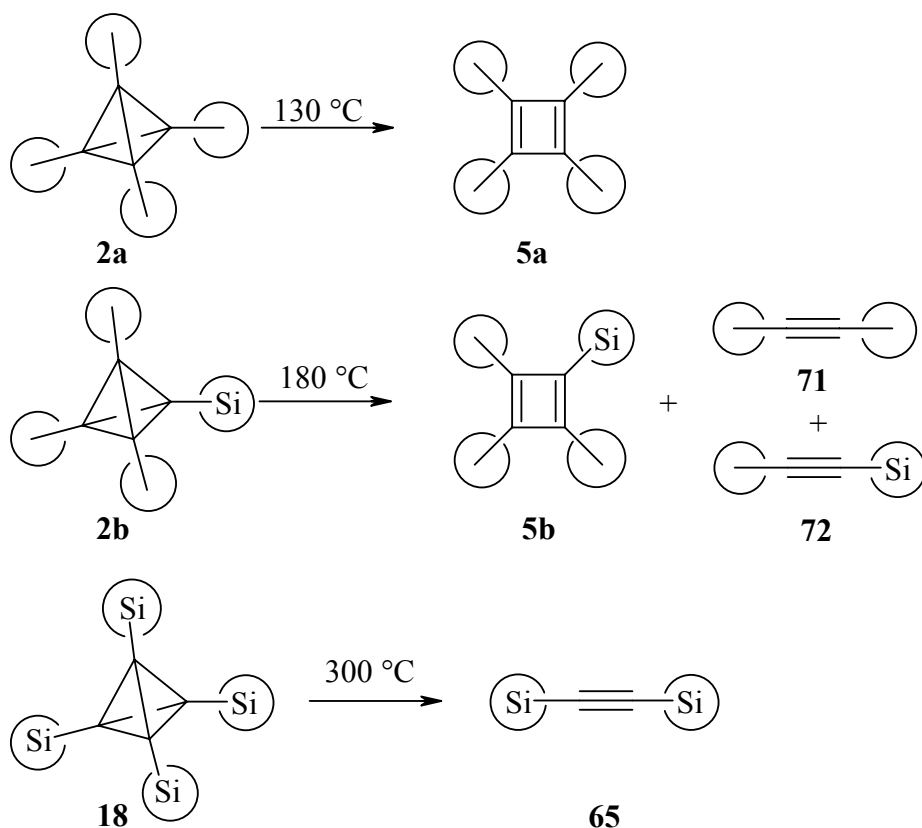


**Abb. 23:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nach 70 h Belichtung von **17** mit  $\lambda = 254$  nm bei  $-100$  °C. Der Ausschnitt zeigt den Bereich der Trimethylsilyl-Gruppen um 0 ppm.

Versuche, Tetrahedran **18** aus dieser Lösung zu isolieren, schlugen allerdings fehl, da Methylcyclohexan zu schwer flüchtig ist und **18** zu leicht sublimiert, so daß nach dem Entfernen des Lösungsmittels kein **18** mehr zu beobachten war. Erst nach einer Wiederholung der Belichtung in *n*-Pentan gelang es SEKIGUCHI, Tetrahedran **18** zu isolieren. Die unter den von uns vorgegebenen Bedingungen durchgeführte Belichtung lieferte ein Produktgemisch von **18** (ca. 50 %), Bis(trimethylsilyl)-acetylen **65** (ca. 45 %) und Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien **12** (ca. 5 %). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation lieferte Umkristallisation aus Ethanol Tetrahedran **18** als farblose Kristalle.

### 3 Untersuchung der thermischen Stabilität von Tetrahedran **18**

Zunächst sollte der Schmelzpunkt von **18** bestimmt werden. Da dieses Tetrahedran sehr leicht sublimiert, wurde die Untersuchung im abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen durchgeführt. Der Schmelzpunkt liegt bei exakt 202 °C, wobei sich der Vorgang des Schmelzens mehrmals wiederholen läßt, ohne daß sich die Temperatur des Schmelzpunkts verändert. Im Gegensatz zu den Tetrahedranen **2a** und **2b**, welche beim Schmelzen zu den entsprechenden Cyclobutadienen **5a** und **5b** isomerisieren, schmilzt **18** unverändert.



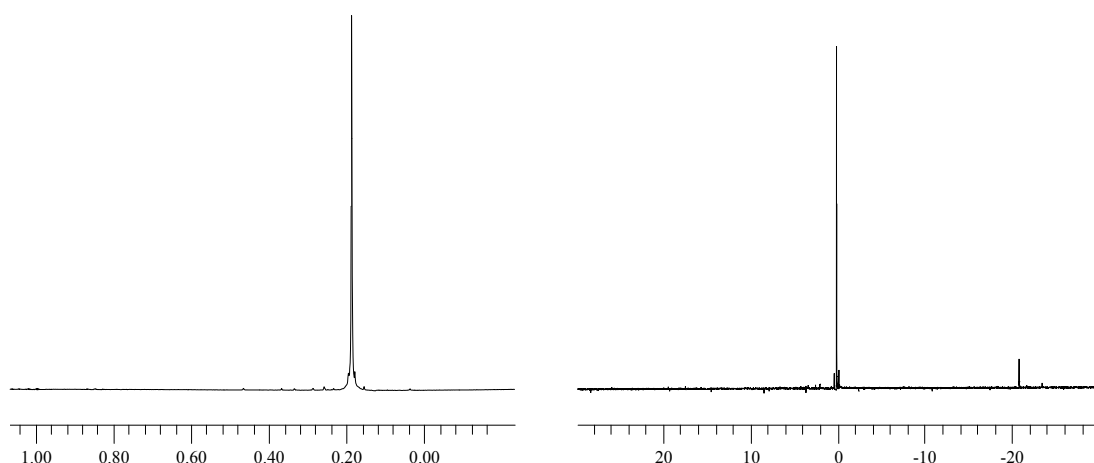
Tetrahedran **18** ist thermisch so stabil, daß selbst bei einer Temperatur von über 200 °C keine Reaktion stattfindet. Erst bei 300 °C reagiert **18** in Substanz, wobei nur Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** gebildet wird<sup>[48]</sup>. Bei dieser hohen Temperatur ist allerdings nicht zu klären, ob **18** direkt zu **65** zerfällt oder ob diese Reaktion über das

Cyclobutadien **17** abläuft, welches sofort weiterreagiert. In Lösung allerdings reagiert **18** auf einem anderen Reaktionsweg.

### 3.1 Erhitzen von Tetrahedran **18** in Diphenylether

Aufgrund der extremen thermischen Stabilität von **18** sollte zusätzlich untersucht werden, bei welcher Temperatur es zur Zersetzung oder Isomerisierung von **18** kommt. Dazu wurde **18** in Diphenylether gelöst, um das thermische Verhalten bei höheren Temperaturen zu beobachten. Als Lösungsmittel wurde Diphenylether gewählt, da dieser bei Raumtemperatur flüssig ist und mit 250 °C einen sehr hohen Siedepunkt besitzt. Auf diese Art ist eine hohe Temperatur möglich, gleichzeitig läßt sich die Probe einfach durch NMR-Spektroskopie beobachten.

Die Thermolyse wurde mit einer Temperatur von 150 °C begonnen. Anschließend wurde in 10 °C-Schritten bis zum Siedepunkt des Diphenylethers erhöht. Die Probe wurde jeweils 30 Minuten erhitzt und nach dem Abkühlen NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde auch nach zwei Stunden Erhitzen auf 250 °C keine Änderung im NMR-Spektrum beobachtet. Tetrahedran **18** ist also auch bei einer Temperatur von 250 °C in Lösung noch stabil.



**Abb. 24:** Ausschnitte der NMR-Spektren von **18** in Diphenylether; links  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, rechts  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Auch nach längerem Erhitzen auf 250 °C ist keine Abnahme der Signalintensität zu beobachten.

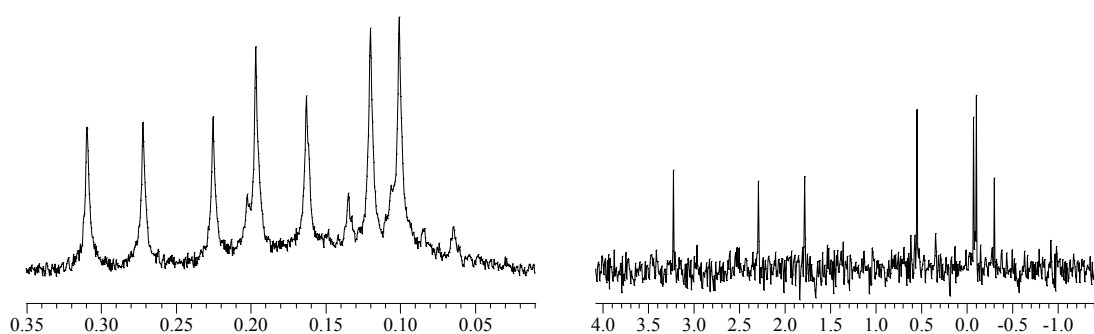
### 3.2 Erhitzen von Tetrahedran **18** in Tetracosan

Nachdem selbst bei 250 °C keine Veränderung im NMR-Spektrum zu beobachten war, sollte die Probe in einem geeigneten Lösungsmittel auf noch höhere Temperaturen erhitzt werden. Um auch weiterhin eine eventuelle Umsetzung im NMR-Spektrum beobachten zu können, wurde *n*-Tetracosan als Lösungsmittel gewählt. Dieser Kohlenwasserstoff hat einen Schmelzpunkt von 49-51 °C, so daß die NMR-Messungen bei 65 °C gut durchgeführt werden können. Bei niedrigeren Temperaturen können keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden, da durch die hohe Viskosität des Lösungsmittels eine starke Bandenverbreiterung auftritt.

Der Siedepunkt von *n*-Tetracosan liegt bei 391 °C, so daß eine extrem hohe Temperatur zur Untersuchung der thermischen Stabilität von **18** möglich ist. Begonnen wurde die Untersuchung bei 250 °C, wobei die Temperatur wieder schrittweise um jeweils 10 °C erhöht und die Probe 30 Minuten lang erhitzt wurde.

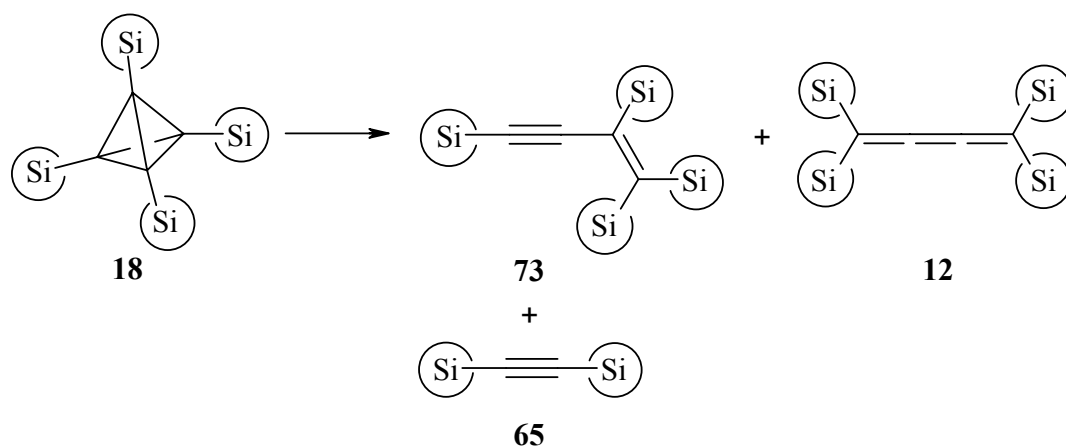
Bei einer Temperatur von 280 °C tauchten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zum ersten mal neue Signale im Bereich der Trimethylsilyl-Gruppen auf. Jetzt wurden nach jeweils 60 Minuten Erhitzen auf 280 °C immer wieder NMR-Spektren gemessen, um die Umwandlung des Tetrahedrans zu beobachten. Als Bezugssubstanz dient eine kleine Menge Benzol, dessen chemische Verschiebung (<sup>1</sup>H:  $\delta = 7.21$  ; <sup>13</sup>C:  $\delta = 126.3$ ) in *n*-Tetracosan relativ zu TMS zuvor bestimmt wurde.

Die vier Signale gleicher Intensität bei  $\delta = 0.31, 0.27, 0.23$  und  $0.16$  sind auf die Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)vinylacetylen **73**<sup>[49]</sup> zurückzuführen. Das im Verlaufe der Reaktion immer mehr zunehmende Signal bei  $\delta = 0.20$  liegt exakt an der Stelle des Signals der Trimethylsilylgruppen im Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien **12**. Weiterhin ist ein neues Signal bei  $\delta = 0.12$  zu erkennen, welches der Bildung von Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** zuzuschreiben ist. Das abnehmende Signal von Tetrahedran **18** liegt bei  $\delta = 0.10$ .

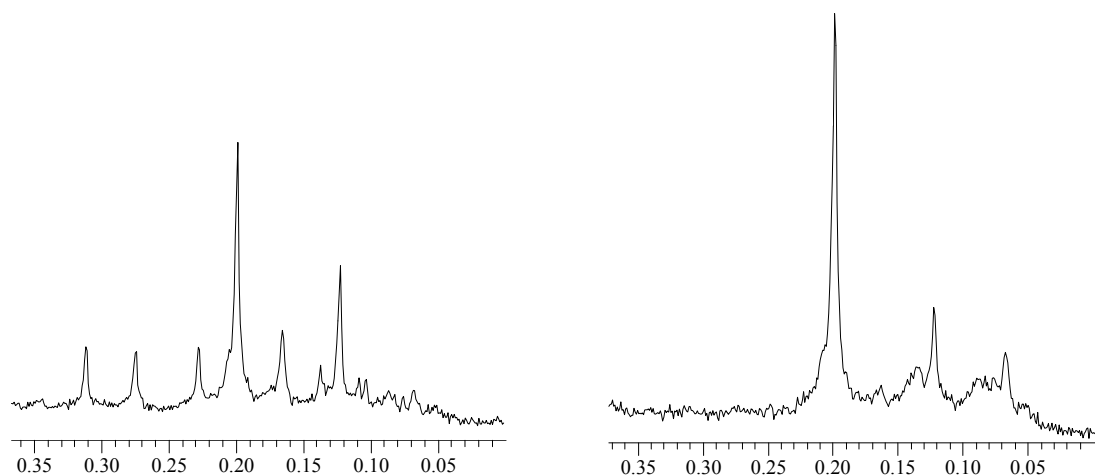


**Abb. 25:** Ausschnitt der NMR-Spektren von **18** nach 6 h Erhitzen auf 280 °C (links: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, rechts: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind ebenfalls die Signale der Trimethylsilylgruppen gut zu identifizieren. Aufgrund der geringen Konzentration von **18** in Tetracosan sind leider keine quartären C-Atome erkennbar. Die Signallagen der Trimethylsilylgruppen lassen sich jedoch durch Vergleiche mit Proben und Literaturwerten gut zuordnen. Zum Vinylacetylen **73** gehören die Signale bei  $\delta = -0.3, 1.8, 2.3$  und  $3.2$ . Butatrien **12** besitzt eine chemische Verschiebung von  $\delta = 0.6$ . Acetylen **65** und Tetrahedran **18** liegen hier sehr dicht zusammen, wobei das Signal bei  $\delta = -0.08$  zu **65** gehört, jenes bei  $\delta = -0.11$  zu **18**.



Nach 11 Stunden Reaktionszeit war **18** fast vollständig verschwunden, nach 24 Stunden waren nur noch die Signale von **12** und wenig **65** zu erkennen.



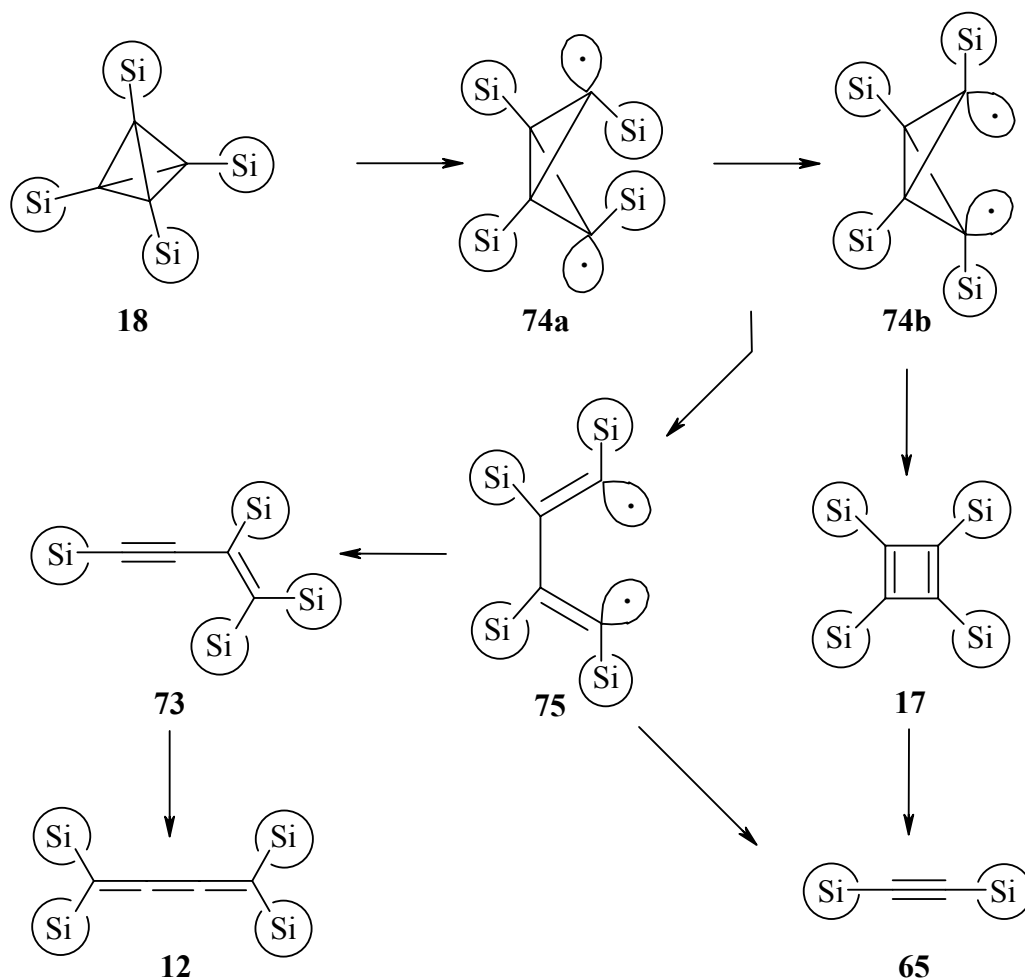
**Abb. 26:** Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **18** nach 11 h (links) und nach 24 h (rechts) Erhitzen auf 280 °C.

Tetrahedran **18** isomerisiert in Lösung nicht zu Cyclobutadien **17**. Erhitzt man andererseits Cyclobutadien **17** in Substanz oder in Lösung, so entsteht immer nur **65**, aber kein **73** und **12**. Im Gegensatz dazu ist im Falle von Tetrahedran **18** der Reaktionsweg in Lösung (Bildung von **65**, **73** und **12**) anders als beim Erhitzen von reinem **18** (nur Bildung von **65**).

Wie ist das unterschiedliche thermische Verhalten von Tetrahedran **18** in Substanz und in Lösung zu verstehen? Zumindest in Lösung wird aus **18** durch Ringöffnung zunächst das *exo-exo*-Diradikal **74a** gebildet, welches zum *endo-endo*-Diradikal **74b**



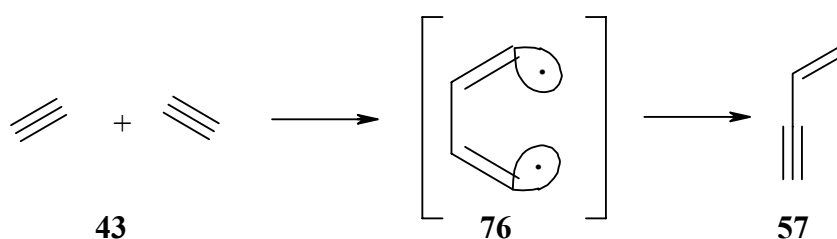
isomerisieren kann. Die Umwandlung zu Cyclobutadien **17** erfordert den Bruch der Rückgrat-Bindung im Bicyclobutyl-Diradikal **74b**. Das so gebildete Cyclobutadien **17** zerfällt dann in zwei Moleküle Acetylen **65**.



Der bevorzugte Weg von Diradikal **74a** scheint aber ein anderer zu sein. Durch die Spaltung zweier gekreuzter C-C-Bindungen in Tetrakis(trimethylsilyl)bicyclobutan-1,4-diyl **74a** (oder **74b**) wird das Tetrakis(trimethylsilyl)butadien-Diradikal **75** gebildet, gefolgt von einer 1,3-Wanderung einer Trimethylsilyl-Gruppe unter Entstehung von Vinylacetylen **73**. Ein Bruch der zentralen Bindung in **75** kann auch zur Bildung von Acetylen **65** führen, was eine alternative Erklärung der Signale von **65** in den NMR-Spektren wäre.

Die Reaktion von Tetrahedran **18** zu Vinylacetylen **73** läßt sich anhand der berechneten Energieniveaus der Stammkörper verdeutlichen. Das unsubstituierte Tetrahedran **1** liegt sehr hoch auf der  $C_4H_4$ -Energiehyperfläche (siehe Einleitung), das globale Minimum wird durch Vinylacetylen **57** repräsentiert.

Für die Umwandlung von Diradikal **75** in Vinylacetylen **73** gibt es zudem eine experimentelle Bestätigung von LAUTZ<sup>[50]</sup>, der bei der Matrix-Belichtung von Acetylen-Dimeren via Diradikal **76** das unsubstituierte Vinylacetylen **57** herstellen konnte. Durch 1,3-Wanderung eines H-Atoms reagiert **76** zu Vinylacetylen **57**.



Vinylacetylen **73** wird schließlich thermisch unter 1,3-Verschiebung einer zweiten Trimethylsilyl-Gruppe in Butatrien **12** umgewandelt. Da Trimethylsilyl-Gruppen die vinylische Position der acetylenischen vorziehen, ist der letzte Schritt leicht zu erklären. Eine ähnliche Umlagerung wurde bereits bei der Belichtung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclopentadienon **13** in einer organischen Matrix beobachtet, bei dessen Belichtung **12** als einziges Produkt zu beobachten ist<sup>[15]</sup>.

## 4 Zusammenfassung

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18** ist zugänglich über die Photolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17**, welches auf zwei völlig unterschiedlichen Wegen herstellbar ist. Der eine, von unserer Arbeitsgruppe gefundene, läuft über die bekannte „Cyclopropenyldiazomethan-Route“. Ein neuer Zugang zu Cyclobutadien **17** ist die von SEKIGUCHI et al. durchgeführte Reduktion des Kobalt-Komplexes **33** mit anschließender Oxidation des aromatischen Dianions **34**.

Tetrahedran **18** erwies sich als überaus stabile Verbindung. Die hohe Ringspannung kommt, wie erwartet, durch die elektronischen und sterischen Effekte der Trimethylsilyl-Gruppen nicht zum Tragen. Die Verbindung schmilzt unverändert bei 202 °C und zerfällt in Substanz erst bei Temperaturen über 300 °C, wobei quantitativ Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** gebildet wird. Anders ist das thermische Verhalten in Lösung: Bei einer Temperatur von 280 °C entsteht zunächst Vinylacetylen **73**, welches weiter zu Butatrien **12** isomerisiert. Während der Reaktionsweg in Lösung zu **12** zu erklären ist, bleibt es unklar, ob in Substanz, wie bei anderen Tetrahedran-Derivaten beobachtet, Tetrahedran **18** zunächst zu Cyclobutadien **17** isomerisiert und dieses dann in Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** zerfällt. Der alternative Weg ist, analog dem in Lösung, die primäre Bildung von Diradikal **75**, welches dann durch einen weiteren Bindungsbruch **65** geben kann.

Während ab-initio-Rechnungen, durchgeführt von SCHLEYER et al.<sup>[51]</sup>, darauf hindeuten, daß Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** 1.5 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **5a**, zeigen die experimentellen Untersuchungen, daß **2a** verglichen mit **5a** destabilisiert ist<sup>[iiii]</sup>. Allerdings ist zu vermuten, daß die tatsächliche Energiedifferenz der beiden Isomere sehr gering ist. Berechnet man aber die Stabilisierung von **18** im Vergleich zu **17**, wird deutlich, wie gut Trimethylsilyl-Reste ein Tetrahedran stabilisieren. Wird derselbe Basissatz wie bei den Berechnungen von SCHLEYER eingesetzt, zeigt sich, daß **18** um 8.8 kcal mol<sup>-1</sup> niedriger liegen sollte als **17**. Da der Fehler der Berechnungen kleiner sein sollte als diese 8.8 kcal mol<sup>-1</sup>, liegt mit **18** das erste Tetrahedran vor, das energetisch seinem Cyclobutadien-Isomer bevorzugt ist.

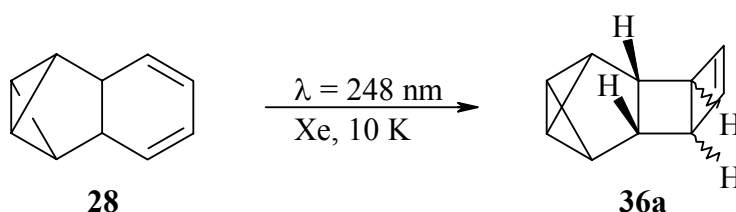
Sehr interessant sollten auch die chemischen Eigenschaften von **18** sein. Der hohe s-Charakter der Kohlenstoff-Silicium-Bindung läßt erwarten, daß die Trimethylsilyl-Gruppen relativ leicht ausgetauscht werden können. Dies wäre ein möglicher Weg zu Tetralithiotetrahedran<sup>[52]</sup>. Gelänge dessen Synthese, wäre sogar die Darstellung von unsubstituiertem Tetrahedran **1** denkbar.

## D ZUSAMMENFASSUNG

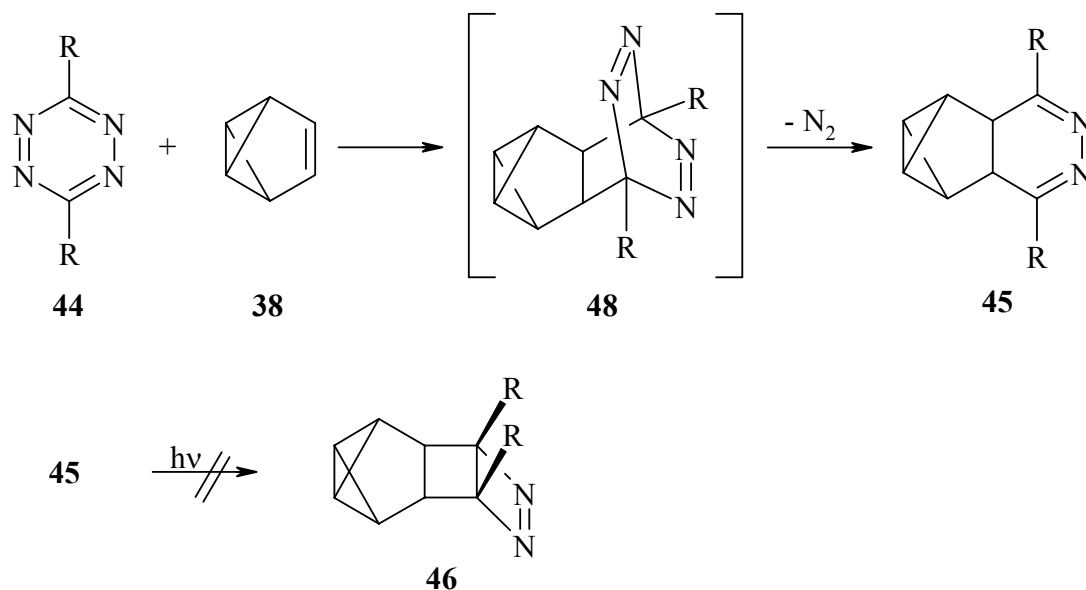
### a) Unsubstituiertes Tetrahedran **1**

Die Laseranregung des Matrixmaterials Xenon liefert energiereiche Exciplexe, welche Energie auf Substrate übertragen können, so daß bei Temperaturen von 10 K in einer Matrix im Prinzip thermische Chemie möglich ist. Die Hoffnung, das lange gesuchte unsubstituierte Tetrahedran **1** auf diesem Wege zu identifizieren, war groß. Potentielle Vorläufermoleküle, die bei früheren Untersuchungen in Argon-Matrizes entweder photostabil waren oder der Bildung von **1** auswichen, sollten nochmals untersucht werden.

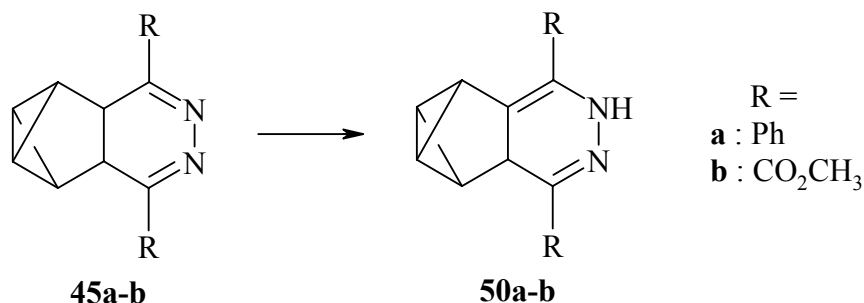
Dabei bot sich zunächst Dihydrobenzobenzvalen **28** an, da dieser einfach zugängliche Vorläufer Benzol **35** abspalten sollte. Alle Edukt- wie auch mögliche Produktsignale der IR-Spektren sind entweder durch frühere Experimente oder durch ab-initio-Rechnungen bekannt, so daß eine Identifizierung von **1** leicht möglich sein sollte. Auch in Xenon bei 10 K wird aber nur das photostabile *exo*-Pentacyclo-[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]dec-8-en **36a** gebildet.



Diese [2+2]-Cycloaddition sollte durch den Einsatz der Dihydropyridazine **45** verhindert werden. Diese sollten durch Umsetzung von Benzvalen **38** mit geeigneten *s*-Tetrazinen **44** in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf und anschließender Stickstoffabspaltung aus den Zwischenprodukten **48** zugänglich sein.



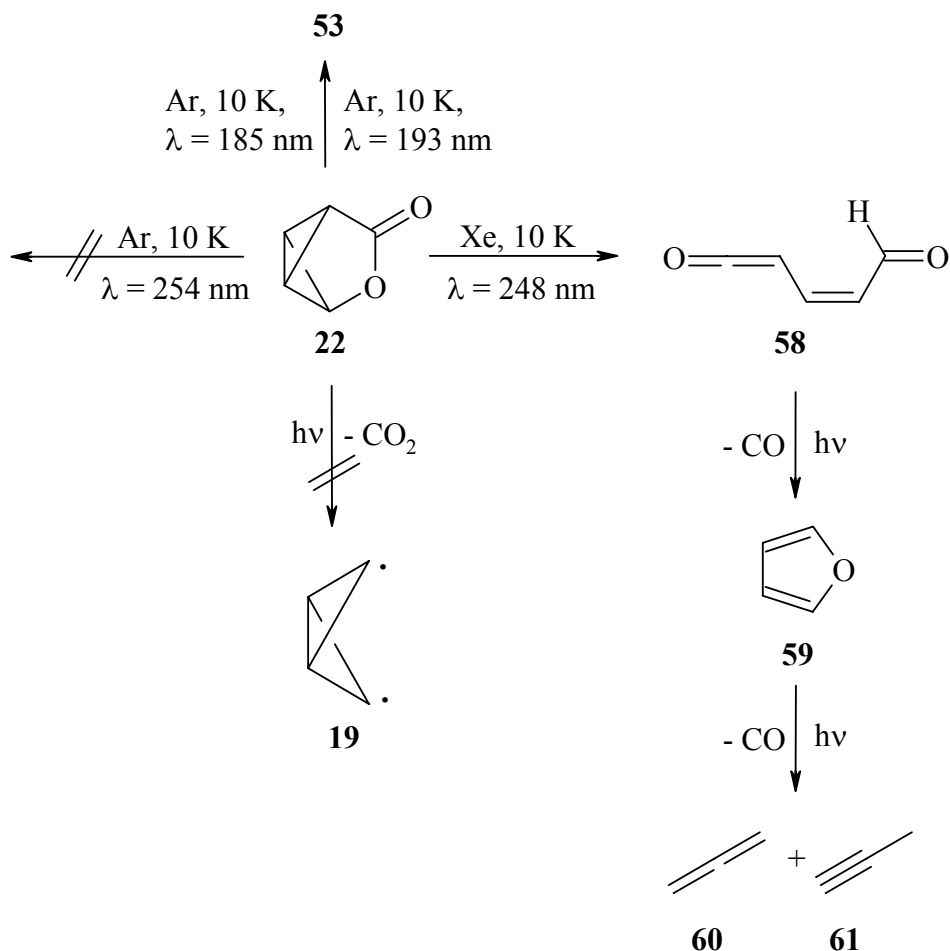
Dabei zeigte sich, daß infolge der elektronischen Verhältnisse bei Alkylresten die alkylsubstituierten Tetrazine **44c-d** keine Diels-Alder-Reaktion eingehen. Setzt man Tetrazine mit elektronenziehende Resten ein, läuft die Cycloaddition zwar ab, allerdings neigen die entstehenden Dihydropyridazine **45a-b** leicht zur Tautomerisierung zu **50a-b**.



Da die Abspaltung von Pyridazinen nicht verwirklicht werden konnte, empfohlen sich Vorläufermoleküle, die  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  abspalten können. Als optimaler Vorläufer

bot sich Corey-Lacton **22** an. Bei früheren Matrixuntersuchungen in Argon hatte sich **22** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm als photostabil erwiesen. Photolyse von **22** mit der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm (Quecksilber-Lampe) hatte Butadiin **53** geliefert. Laserphotolyse von **22** in Argon bei 10 K mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 193$  nm (ArF-Laser) ergibt gleichfalls Butadiin **53** als einziges Produkt. Bei der Laserphotolyse in Xenon bei 10 K mit der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm entstehen jedoch zunächst Ketenaldehyd **58** sowie Furan **59** und schließlich Propadien **60** und Propin **61**.

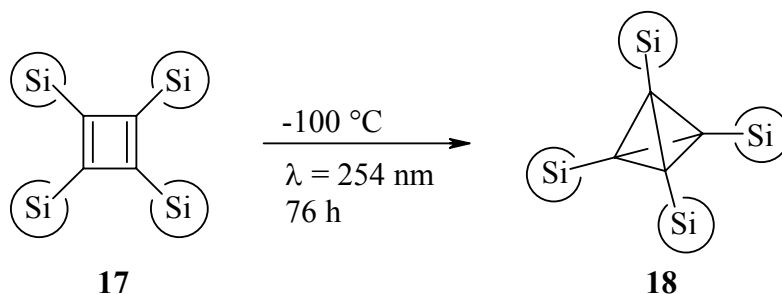
$C_4H_4$ -Isomere (gebildet via Diradikal **19**) waren in keinem der Versuche zu identifizieren.



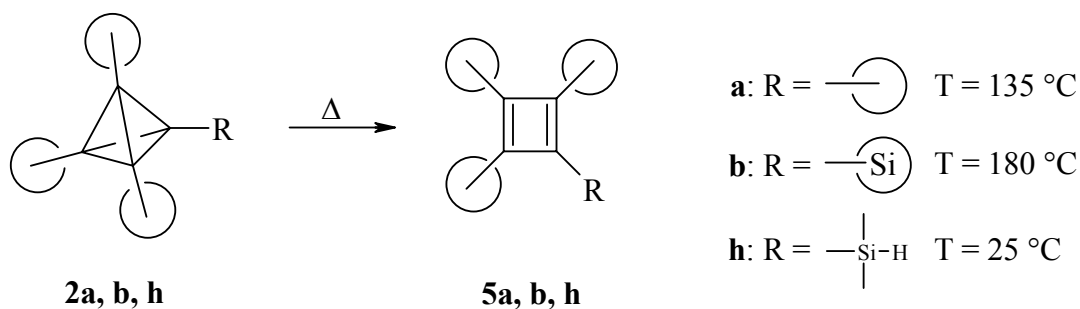
### b) Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18**

Wie NMR-Studien zeigten, gelingt es unter ganz spezifischen Bedingungen (lange Belichtungsdauer, Temperatur um  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kohlenwasserstoff-Matrix, Wellenlänge von  $254\text{ nm}$ ), Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17** in Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrahedran **18** umzuwandeln.

Die Isolierung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17** durch SEKIGUCHI et al. ebnete den Weg zur präparativen Darstellung von Tetrahedran **18** ohne Nebenprodukte. Belichtung von **17** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254\text{ nm}$  bei einer Temperatur von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  lieferte **18** mit  $10\%$  Ausbeute.

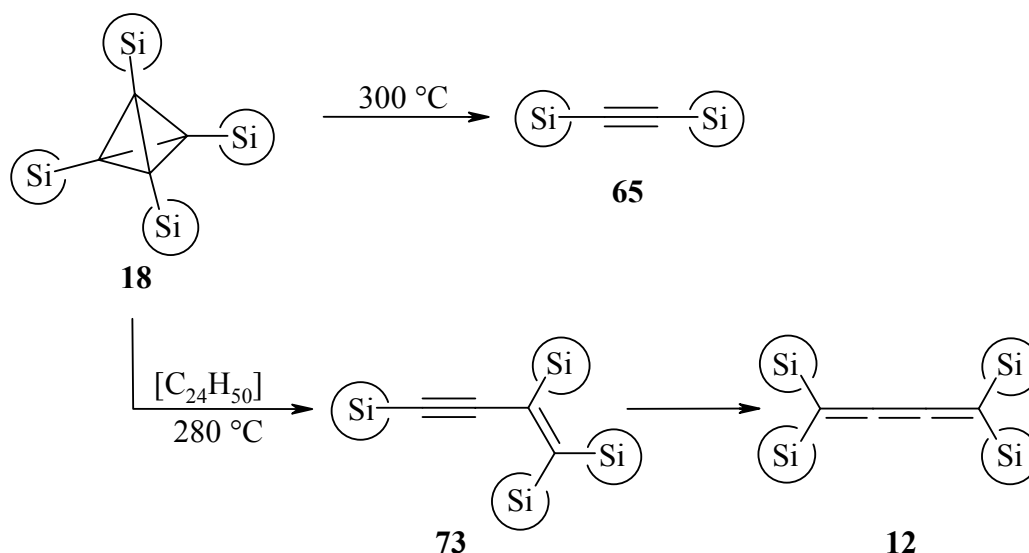


Während die hohe Beständigkeit von Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2a** allein auf der sterischen Beeinflussung durch voluminöse Substituenten – dem Korsett-Effekt – beruht, bewirken bei silylsubstituierten Tetrahedranen elektronische Wechselwirkungen eine zusätzliche Stabilisierung. Isomerisiert **2a** noch bei einer Temperatur von  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **5a**, ist Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)-tetrahedran **2b** bereits bis zu einer Temperatur von  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  stabil.





Die thermische Untersuchung von Tetraedran **18** bestätigte die erwartete extrem hohe Stabilität. So schmilzt **18** bei einer Temperatur von 202 °C ohne Isomerisierung oder Zersetzung. Erst bei 300 °C zersetzt sich **18** in Substanz zu zwei Molekülen Bis(trimethylsilyl)acetylen **65**.



In Lösung ist der Zersetzungsweg ein anderer: In *n*-Tetracosan als Lösungsmittel beginnt die Zersetzung bei einer Temperatur von 280 °C. Durch Bindungsbrüche der gespannten gekreuzten Gerüstbindungen und anschließender 1,3-Wanderung einer Trimethylsilyl-Gruppe entsteht zunächst Tetrakis(trimethylsilyl)vinylacetylen **73**. Anschließend wird **73** thermisch zu Tetrakis(trimethylsilyl)butatrien **12** umgewandelt.

Mit **18** ist die Isolierung eines substituierten Tetraedrans mit einem Rekordwert an thermischer Stabilität gelungen. Alle bis heute bekannten Tetraedrane stammen aus unserem Arbeitskreis. Tetrakis(trimethylsilyl)tetraedran **18** ist der neunte Vertreter in dieser Serie. Sieben davon sind unter Normalbedingungen stabil. Tetraedran **18** ist eine Art krönender Abschluß unserer diesbezüglichen Bemühungen.

## E EXPERIMENTELLER TEIL

### Allgemeine Hinweise

#### Spektrometer:

<sup>1</sup> H-NMR:	VARIAN T 60, BRUKER AC 200, AM 400 WB
<sup>13</sup> C-NMR:	BRUKER AC 200, AM 400 WB
	Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) der NMR-Messungen sind in ppm angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) oder die deuterierten Lösungsmittel als interne Standards.
IR	BRUKER IFS 25
UV	HEWLETT-PACKARD 8452 A Diode Array

#### Analysen und Schmelzpunkte:

Elementaranalysen:	CARLO-ERBA-Elementaranalyse Modell 1104
Schmelzpunkte:	Apparatur nach Dr. TOTTOLI der Fa. BÜCHI

#### Gaschromatographen:

analytisch:	VARIAN AEROGRAPH SERIES 1400; 10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0.3 mm, Dimethylpolysiloxan (OV 101), FID CARLO ERBA 2900; 10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0.3 mm, Dimethylpolysiloxan (OV 101), FID CARLO ERBA 5300; 10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0.3 mm, Dimethylpolysiloxan (OV 101), FID
präparativ:	VARIAN AEROGRAPH SERIES 2700, 2 m Glassäule, Innendurchmesser 6 mm, 5 % Dimethylpolysiloxanphase (OV 101) auf Chromosorb GAW-DMCS, WLD

#### Belichtungsapparaturen für präparative Arbeiten:

Hg-Niederdrucklampe:	Photochemischer Reaktor 254 nm (400 W) mit Vycorfilter der Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe
Hg-Mitteldrucklampe:	Hg-Tauch-Lampe (400 W) der Fa. HANOVIA

Apparaturen für Matrix-Experimente:

Kryostat:	DISPLEX-CLOSED-CYCLE Refrigerator System CSA 202 der Fa. AIR PRODUCTS. Erreichbare Temperatur: ca. 10 K
Belichtungsapparaturen:	Hg-Niederdruck-Spirallampe 254 nm (150 W mit Vycor-Filter) der Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe Hg-Höchstdrucklampe HBO 200 der Fa. OSRAM Excimer-Laser LPX 105 MC der Fa. LAMBDA PHYSIK GmbH Göttingen
Pyrolyseofen:	Röhrenförmiger Stahlofen mit Wasserkühlung und Quarzrohr als Innenverkleidung Länge der Heizzone: ca. 5 cm Maximale Temperatur: ca. 1000 °C
IR-Spektrometer:	BRUKER IFS 55

Chromatographiematerialien:

DC, analytisch:	POLYGRAM SIL G/UV <sub>254</sub> der Fa. MACHEREY & NAGEL, Düren Aluminiumoxid N/UV <sub>254</sub> der Fa. MACHEREY & NAGEL, Düren
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60 (0.063 - 0.2 mm Korngröße) der Fa. MERCK, Darmstadt Kieselgel S (0.063 - 0.2 mm Korngröße) der Fa. RIEDEL DE HAEN, Darmstadt Aluminiumoxid aktiviert, neutral (50 – 200 micron Korngröße) der Fa. ACROS ORGANICS, Geel, Belgien Aluminiumoxid aktiviert, basisch (50 – 200 micron Korngröße) der Fa. ACROS ORGANICS, Geel, Belgien

Schutzgas:

Als Schutzgas diente Schweißargon (99.99 %) der Fa. MESSER-GRIESHEIM

Lösungsmittel:

Die Reinigung und Absolutierung der Lösungsmittel wurde in der nachfolgend beschriebenen Weise vorgenommen:

Aceton:	Destillation über $\text{CaCl}_2$ , Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å
Benzol:	Destillation über Natrium, anschließend Einpressen von Natrium-Draht
Chloroform:	Destillation über $\text{CaCl}_2$ , Filtration über basisches Aluminiumoxid (MERCK), Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å
Cyclohexan:	Destillation über Natrium, anschließend Einpressen von Natrium-Draht
Methylenchlorid:	Destillation über Sicapent (MERCK), Filtration über basisches Aluminiumoxid (MERCK), Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å
Diethylether:	Destillation über KOH, zusätzliche Destillation über Natrium / Benzophenon
Ethanol:	Destillation über Natrium unter Zusatz von Phthalsäurediethylester, Aufbewahrung über Molekularsieb 3 Å
<i>n</i> -Pentan, <i>n</i> -Hexan:	Destillation über KOH, anschließend Einpressen von Natrium-Draht
Tetrahydrofuran:	Destillation über KOH, zusätzliche Destillation über Kalium / Benzophenon

Reagenzien:

Folgende Reagenzien wurden bei den Umsetzungen verwendet:

<i>n</i> -Butyllithium-Lösung	1.6 mol l <sup>-1</sup> in <i>n</i> -Hexan der Fa. MERCK, Darmstadt
Methylithium-Lösung	1.5 mol l <sup>-1</sup> in Diethylether der Fa. CHEMETALL Gesellschaft für chem. techn. Verfahren mbH, Frankfurt
Dimethylether	Fa. CHEMETALL Gesellschaft für chem. techn. Verfahren mbH, Frankfurt
Lithium	Granulat, trocken, 99+% der Fa. ACROS ORGANICS, Geel, Belgien purum; Stäbe; 99%; Durchmesser 10 mm der Fa. FLUKA, Darmstadt granular, 99% der Fa. LANCASTER, Mühlheim/Main

Die Versuche wurden unter Argon und in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die Numerierung der Abschnitte im Allgemeinen Teil wurde bei der Beschreibung der entsprechenden Versuche übernommen.

## Beschreibung der Versuche

### **B.2.2 Darstellung von Dihydrobenzobenzvalen – Tetracyclo- [4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **28**<sup>[29]</sup>**

#### a) Darstellung von Benzvalen **38**<sup>[53]</sup>

Von 413 ml einer 1.55 molaren *n*-Butyllithium-Lösung (640 mmol *n*-BuLi) wurde das *n*-Hexan abdestilliert bis weiße Nebel auftraten. Der Kolben wurde dann auf -30 °C Innentemperatur gekühlt und anschließend wurden ca. 1.2 l Dimethylether einkondensiert. Danach wurde mit einer Trockeneis / Ethanol-Kältemischung auf -50 °C Innentemperatur gekühlt und 42.3 g (0.64 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugetropft. Die milchig-weiße Suspension wurde so lange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nachdem die Innentemperatur wieder auf -70 °C gefallen war, wurden 60 ml (0.94 mol) absolutes Methylenchlorid schnell zugetropft. Anschließend wurde auf -30 °C Innentemperatur erwärmt. Zu der jetzt gelblichen Lösung wurden 480 ml einer 1.5-molaren Methyllithium-Lösung in Diethylether (720 mmol MeLi) so zugetropft, daß die Temperatur nicht über -30 °C anstieg.

Nach beendeter Zugabe der etherischen MeLi-Lösung wurde nicht mehr gekühlt, bis die mittlerweile hellbraune Suspension auf Raumtemperatur erwärmt war. Dabei siedete der Dimethylether ab, wobei sowohl das Benzvalen **38** als auch Diethylether und überschüssiges Methylenchlorid mitgerissen wurden. In zwei Kühlfallen, welche auf -20 °C gekühlt waren, wurde so eine etherische Lösung von **38** aufgefangen. Nachdem im Reaktionskolben Raumtemperatur erreicht war, wurden die Kühlfallen auf -72 °C gekühlt und Wasserstrahlvakuum angelegt, bis der Inhalt im Reaktionskolben trocken war. Der Inhalt der beiden Kühlfallen wurde vereinigt und im Eisbad restlicher Dimethylether durch 2 h Rühren entfernt.

Der Gehalt an **38** in der so erhaltenen etherischen Lösung wurde NMR-spektroskopisch mit Mesitylen als internem Standard bestimmt. Die Ausbeute betrug 26 g (330 mmol) **38** in ca. 450 ml Ether (51.5 % d. Th.).

b) Darstellung von *o*-Benzochinon **37**<sup>[30]</sup>

Zu der roten Lösung von 12.5 g (0.05 mol) *o*-Chloranil in 150 ml Diethylether, die auf -25 °C gekühlt war, wurde eine Lösung von 5.5 g (0.05 mol) Brenzkatechin in 25 ml Ether gegeben. Nach 2h Rühren bei -25 °C wurden 4 g **37** in Form eines dunkelbraunen Feststoffs abgesaugt. Da **37** in Substanz nicht über längere Zeit stabil ist, wurde der Feststoff nach mehrmaligem Waschen mit Ether direkt weiter umgesetzt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Feststoffs zeigte neben großen Mengen Diethylether die für **37** typischen Multipletts bei  $\delta = 6.3$  und 7.1.

c) Umsetzung von **37** mit Benzvalen **38** zu **39**

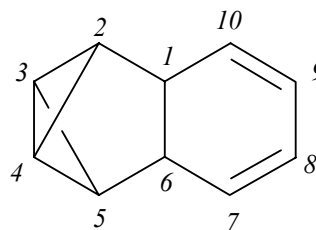
3.2 g (28.5 mmol) des frisch hergestellten **37** wurden mit 40 ml der etherischen Lösung von **38** (29 mmol) versetzt. Es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff aus der braunen Suspension wurde anschließend abgesaugt und das orange Filtrat mit 10 ml *n*-Pentan versetzt. Bei Kühlung auf -72 °C fiel ein hellorangener kristalliner Feststoff aus, der mit einem Ether / Pentan-Gemisch (1:1) gewaschen wurde. Es wurden so 2.79 g (15 mmol, 52.6 % d. Th.) **39** mit einem Schmelzpunkt von 117-119 °C (Zers.) erhalten. Die spektroskopischen Daten waren mit denen von CHRISTL im Einklang.

d) Präparative Belichtung von **39**, Bildung von **28**

1.34 g (7.2 mmol) **39** wurden in 250 ml Benzol gelöst. Die Lösung wurde viermal entgast. Anschließend wurde in einem Duranglas-Gefäß mit einer 400 W Hg-Niederdrucklampe belichtet ( $\lambda > 300$  nm). Nach 55 h Belichtung war die vorher orangegelbe Lösung hellgelb. Jetzt wurde bei -20 °C im Vakuum auf wenige Milliliter eingeeengt und diese Lösung gaschromatographisch gereinigt, so daß vier Kapillaren mit klarem **28** erhalten wurden, die bei den Matrix-Untersuchungen eingesetzt werden konnten.

**Tetracyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien – Dihydrobenzobenzvalen **28****

Klare, farblose Flüssigkeit

Spektren von **28**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  5.54 (s, 2H) und  
5.43 (s, 2H); 7-, 8-, 9-, 10-H  
2.49 (s, 2H); 1-, 6-H  
2.11 (s, 2H); 2-, 5-H  
1.78 (s, 1H) und  
1.74 (s, 1H); 3-, 4-H

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$  127.2 und 121.2 (7-, 8-, 9-, 10-C)  
41.5 (1-, 6-C)  
39.3 (2-, 5-C)  
2.7 und -1.1 (3-, 4-C)

UV (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 222 nm (3940)  
262 nm (3450)  
272 nm (3280)  
283 nm (1750)

### B.3.2.2 Darstellung von 7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]-deca-7,9-dien **45a**<sup>[29]</sup>

#### a) Darstellung von 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin **44a**<sup>[54]</sup>

Zu 100 ml Ethanol wurden 61 g (0.3 mol) Benzonitril, 62 g (0.64 mol) Hydrazinhydrat und 10 g (0.31 mol) Schwefel gegeben. Die schwarze Lösung wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, in 400 ml Chloroform gelöst, mit 60 ml Pyridin und 40 g (0.31 mol) Iod versetzt und die dunkelrote Lösung 16 h unter Rückfluß gekocht.

Nach dem Erkalten wurde dreimal mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt, die violette organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Chloroform wurde abdestilliert und der violette Feststoff in Methylenchlorid gelöst. Zweimalige säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Benzol 11.6 g (0.049 mol, 32.6 % d. Th.) **44a** als violette Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 190 °C.

#### b) Umsetzung von **44a** mit Benzvalen **38** zu **45a**

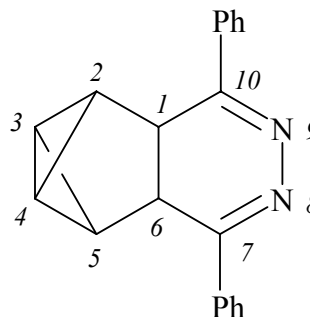
1.0 g (4.3 mmol) des Tetrazins **44a** wurde zu 10 ml der etherischen Lösung von **38** (7.3 mmol) gegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Unter Gasentwicklung änderte sich die Farbe von violett nach gelb. Nach 50 min wurde der gelbe Feststoff abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und aus einem Gemisch von Methylenchlorid / Cyclohexan im Verhältnis 1:1 umkristallisiert. Es wurden so 0.85 g (3.0 mmol, 70 % d. Th.) **45a** mit einem Schmelzpunkt von 168 - 170 °C erhalten.



**7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien 45a**

Gelbes Pulver

Smp.: 168 - 170 °C

Spektren von **45a**:

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.1 (m, 4H) und  
 7.4 (m, 6H); 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 3.27 (s, 2H); 1-, 6-H  
 2.51 (s, 2H); 2-, 5-H  
 2.23 (d, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 1H) und  
 1.88 (d, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 1H); 3-, 4-H

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.5 (7-, 10-C)  
 136.5 - 126.9 (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
 42.8 (1-, 6-C)  
 36.5 (2-, 5-C)  
 3.2 und 2.7 (3-, 4-C)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3106 (ν(C-H), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2933 (ν(C-H)), 1590, 1563 und  
 1539 (ν(C=N) und ν(C=C)), 759, 745, 694 (mono-  
 substituierter Aromat) cm<sup>-1</sup>

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε) = 227 nm (9830)  
 316 nm (18120)

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (248.36)	Ber.	C 84.48	H 5.67	N 9.85
	Gef.	C 83.91	H 5.63	N 9.50

### B.3.3.2 Darstellung von 8,9-Diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien-7,10-dicarbonsäuredimethylester **45b**<sup>[29]</sup>

#### a) Darstellung von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin **44b**<sup>[55]</sup>

200 g (1.75 mol) Diazoessigsäureethylester wurden unter Rühren innerhalb 1.5 h zu einer Lösung von 320 g (8.0 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser getropft, so daß die Temperatur zwischen 60 und 80 °C lag. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung in zwei Liter Ethanol geschüttet, gut gemischt und die Flüssigkeit abdekantiert. Nach wiederholtem Waschen wurde der Niederschlag abfiltriert und das gelb-braune Dinatrium-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat an der Luft getrocknet. 74 g (0.342 mol) Dihydrotetrazin wurden in 80 ml Wasser und 80 g Eis unter Kühlung innerhalb einer Stunde mit 150 ml konz. Salzsäure versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, gewaschen, mit 200 ml Eiswasser versetzt und 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach dem Absaugen wurde die gelbe Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonsäure im Vakuum getrocknet, wobei auf 40 °C erwärmt wurde.

Anschließend wurde zu 240 ml Methanol bei -30 °C 40 ml frisch destilliertes Thionylchlorid zugegeben. 37g (0.215 mol) der Säure wurden in 270 ml Methanol suspendiert und innerhalb 30 Minuten in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Temperatur nicht über -25 °C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde auf 40 °C erwärmt und zwei Stunden gerührt. Danach wurde auf -20° C gekühlt, abgesaugt und mit je 20 ml Methanol und Diethylether gewaschen. Das Dimethyl-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarboxylat wurde anschließend in einer Soxhlet-Apparatur mit Methylenchlorid extrahiert, um anorganische Verunreinigungen zu entfernen.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 20 g (0.10 mol) des Esters in 800 ml Methylenchlorid gelöst und im Eisbad gekühlt. In einem anderen Kolben wurden 200 ml einer 6 normalen Natriumnitritlösung (1.2 mol) innerhalb 15 min zu 125 ml konz. HCl (1.5 mol) getropft. Die entstehenden braunen Gase wurden durch ein Glasrohr im Argon-Strom durch die gekühlte Reaktionsmischung geleitet. Nach weiteren 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurden überschüssige nitrose Gase und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es wurden 19.7 g (0.1 mol) **44b** als roter, kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 172 °C erhalten.

**b) Umsetzung von 44b mit Benzvalen 38**

Zunächst wurde 1.0 g (5 mmol) **44b** in 20 ml Diethylether suspendiert und auf -20 °C gekühlt. Dazu wurden 11 ml etherische Benzvalen-Lösung (5 mmol **38**) gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung von rot nach gelb verfärbte. Nach zwei Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel bei -20 °C abgezogen. Versuche, den Rückstand durch Umkristallisation zu reinigen, schlugen leider trotz Variation der Bedingungen fehl. Auch durch wiederholtes Umkristallisieren konnte das Produkt nicht gereinigt werden, da es sich dabei zersetzte. Auch der Versuch, **45b** durch Sublimation zu reinigen, schlug fehl.

In weiteren Versuchen wurden 1.0 g (5 mmol) **44b** in 20 ml Diethylether suspendiert und bei -20 °C mit 22 ml etherischer Benzvalen-Lösung (10 mmol **38**) versetzt, um eine vollständige Umsetzung zu erzwingen und **45b** leichter von den Nebenprodukten abtrennen zu können. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden gelbe Kristalle erhalten, welche die erwarteten Signale für **45b** im NMR-Spektrum enthielten. Umkristallisation in Methylenchlorid / Cyclohexan im Verhältnis 1:1 lieferte 1.35 g (4.1 mmol, 82 % d. Th.) einer reinen Verbindung, bei der es sich aber nicht um **45b** handelte, sondern um Verbindung **52**, dem Additionsprodukt von zwei Molekülen Benzvalen **38** an Tetrazin **44b**.

**B.3.4.2 Versuch der Darstellung von alkylsubstituierten Dihydropyridazinen 45c + 45d****a) Darstellung von 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetrazin 44c<sup>[35]</sup>**

172 g (1.4 mol) Ethyliminoacetat-hydrochlorid wurden in 400 ml Methanol auf -50 °C gekühlt. Dazu wurden innerhalb 30 Minuten unter starkem Rühren 75 g (1.5 mol) Hydrazinhydrat in 100 ml Ethanol gegeben, wobei die Temperatur unter -30 °C gehalten wurde. Nach weiteren 30 Minuten rühren bei -50 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals 16 h gerührt.

Die Mischung mit dem entstandenen Dihydotetrazin wurde dann zusammen mit 300 ml Methylenchlorid in eine Lösung von 138 g (2 mol) Natriumnitrit in drei Liter Eiswasser geschüttet. Dazu wurden unter Rühren 100 g gekühlter Eisessig getropft.

Nach einer Stunde Rühren war die Gasentwicklung beendet und die rote organische Phase wurde abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 %iger Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen und anschließend über Calciumchlorid getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum abgezogen und der rote Feststoff über Alox mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Der Ether wurde abgezogen und die Kristalle in Petrolether umkristallisiert. Man erhielt so 13 g (0.12 mol, 17.1 % d. Th.) **44c** als rote, leicht flüchtige Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 74 °C.

b) Umsetzung von **44c** mit Benzvalen **38**

1.3 g (12 mmol) **44c** wurden in 5 ml Diethylether gelöst und auf -20 °C gekühlt. Dazu wurden 27 ml etherische Benzvalenlösung (12 mmol **38**) gegeben und zunächst bei -20 °C über Nacht gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde durch regelmäßige NMR-spektroskopische Kontrolle verfolgt. Da nach 16 h noch keinerlei Umsetzung zu beobachten war, wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 4 h gerührt. Auch bei dieser Temperatur war keine Umsetzung zu beobachten. Benzvalen **38** war nach dieser Zeit nahezu vollständig zu Benzol **35** isomerisiert.

Die Reaktionstemperatur wurde in neuen Ansätzen variiert, bis schließlich die etherische Benzvalen-Lösung zu einer siedenden Lösung von **44c** in Ether getropft wurde. Unter keinem Fall konnte eine Umsetzung von **44c** mit **38** beobachtet werden. Einzige isolierbare Verbindung war immer nicht umgesetztes Tetrazin **44c**.

c) Umsetzung von **44d** mit Benzvalen **38**

Tetrazin **44d** wurde zunächst mittels Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Pentan als Laufmittel gereinigt. Anschließendes Auskristallisieren aus *n*-Pentan lieferte reines **44d**, welches in den Versuchen eingesetzt wurde. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen analog den Versuchen mit Tetrazin **44c** variiert, ohne eine Umsetzung erzwingen zu können. Auch bei diesen Versuchen war als einzige Verbindung nicht umgesetztes **44d** zu isolieren.

#### B.4.2 Darstellung von Corey-Lacton **22**<sup>[38]</sup>

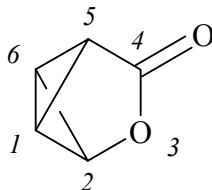
**22** wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von COREY hergestellt. Dazu wurden 1.5 ml (1.8 g, 18.9 mmol) frisch destilliertes  $\alpha$ -Pyron **54** in 250 ml säurefreiem Methylenchlorid gelöst und dreimal entgast. Die Lösung wurde dann bei -20 °C in einer Belichtungsapparatur aus Pyrex- oder Duran-Glas mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Tauchlampe 24 h belichtet.

Anschließend wurde auf +20 °C erwärmt und 24 h gerührt. Da noch große Mengen **54** in der Lösung waren, wurde weitere 24 h bei -20 °C belichtet, bis kein **54** in den Proben mehr zu erkennen war. Jetzt wurde die Lösung in einen Rundkolben umgefüllt und solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Umwandlung des Photo- $\alpha$ -pyrons **55** in **22** nahezu vollständig war.

Das Lösungsmittel wurde bei -20 °C abgezogen und der Rückstand bei Raumtemperatur bei einem Druck von ca. 0.01 Torr sublimiert, wobei der Kühlfinger auf -40 °C gekühlt wurde. Die farblose Flüssigkeit wurde mit 10 ml deuteriertem Methylenchlorid abgespült und bei -25 °C im Eisfach aufbewahrt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels mußte die Verbindung bei -78 °C aufbewahrt werden, da es sonst zur Polymerisation kommt.

**3-Oxa-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-4-on (Corey-Lacton) 22**

Klare, farblose Flüssigkeit



Spektren von **22**:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.72 (dt, 5-H,)

3.50 (dd, 1-, 6-H,)

2.45 (dt, 2-H)

Kopplungskonstanten: <sup>4</sup>J<sub>2-5</sub> = 4.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>1,6-2</sub> = <sup>3</sup>J<sub>1,6-5</sub> = 1.5 Hz

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 177.2 (4-C)

66.4 (5-C)

29.9 (2-C)

21.9 (1-, 6-C)

### C.2.1 Darstellung von $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^4$ -tetrakis(trimethylsilyl)-cyclobutadienylkobalt **33**<sup>[26]</sup>

a) Aus Dicarboxylcyclopentadienylkobalt **64**<sup>[46]</sup>

2 g (11.1 mmol) **64**, in 10 ml Bis(trimethylsilyl)acetylen **65** gelöst, wurden über einen Zeitraum von vier Tagen zu 75 ml siedendem **65** getropft. Anschließend wurde weitere 24 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen überschüssiges **65** bei 70° C im Vakuum abdestilliert. Der schwarze Rückstand wurde dann bei Raumtemperatur mit *n*-Pentan aufgeschlämmt und über neutralem Alox filtriert. Die jetzt gelbe Lösung wurde eingeeengt und an neutralem Alox in einer großen Säule chromatographiert. Nach einer rötlichen Fraktion, welche Tetrakis(trimethylsilyl)-butatrien **12** enthielt, wurde eine gelbe Fraktionen mit **33** aufgefangen, welche allerdings noch mit Kobalt-Komplex **66** sowie wenig **12** verunreinigt war. Auch durch mehrmaliges Chromatographieren konnte kein reines **33** erhalten werden, so daß die Verbindung wie unter c) beschrieben gereinigt wurde.

b) Aus Cyclopentadienyldiethenylkobalt **67**<sup>[47]</sup>

Zunächst wurde **67** nach einer Methode von JONAS hergestellt. Dazu wurden 10 g (52.9 mmol) Kobaltocen in 120 ml Diethylether suspendiert und auf -20 °C gekühlt. Anschließend wurde das Gemisch mit Ethylen gesättigt und mit 2.73 g (70 mmol) aktiviertem Kalium versetzt. Zur Aktivierung des Kaliums wurde das Metall unter Silikonöl von Verkrustungen befreit und in Benzol gegeben. Das Lösungsmittel wurde langsam unter Rühren erhitzt, bis das Kalium zu schmelzen begann. Unter starkem Rühren bildeten sich dabei kleine Kügelchen. Das Benzol wurde im Argon-Strom mit einer Spritze abgezogen und das Kalium mit THF gewaschen. Reste des Lösungsmittels wurden im Vakuum abgezogen, so daß die trockenen Kügelchen im Argon-Gegenstrom zu der Lösung von Kobaltocen in THF gegeben werden konnten. Durch die Mischung wurde jetzt langsam für die Dauer von 16 h bei -10 °C Ethylen geleitet. Die Lösung wurde dann auf -30 °C gekühlt, unter Schutzgas filtriert und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 0 °C wurde das Rohprodukt in Pentan aufgenommen und filtriert. Der Rückstand wurde noch dreimal mit Pentan gewaschen und die Lösungen vereinigt. Nach dem

Einengen wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, so daß rotbraune Kristalle von **67** ausfielen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und weiter eingeeengt, so daß weitere Kristalle von **67** ausfielen.

3.60 g (20 mmol) des so erhaltenen **67** wurde in 120 ml Bis(trimethylsilyl)-acetylen **65** gegeben. Es wurde 16 h auf  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde überschüssiges **65** im Vakuum abdestilliert und der Rückstand bei Raumtemperatur mit *n*-Pentan aufgenommen. Die Lösung wurde an neutralem Alox chromatographiert, wobei ebenfalls zunächst eine rötliche Fraktion von **12** isoliert wurde. Die anschließende gelbe Fraktion von **33** war jetzt wesentlich reiner als auf dem oben beschriebenen Darstellungsweg (ausgehend von **64**), da kein **66** entstanden war. Allerdings waren nach wie vor Verunreinigungen vorhanden, welche auch durch wiederholtes Chromatographieren nicht zu entfernen waren.

c) Reinigung von **33**

Da auf beiden Darstellungswegen gewonnener Komplex **33** auch nach mehrmaliger Chromatographie an neutralem Alox noch verunreinigt war, wurde die Verbindung jeweils in wenig *n*-Pentan aufgenommen und das Lösungsmittel an der Luft langsam abgedampft. Nach dem Abkühlen im Eisfach erhielt man Kristalle, die jeweils mit analytischer GC überprüft wurden. Kristalle mit mehr als 97 % Reinheit wurden vereinigt. Kristalle mit geringerer Reinheit wurden wieder in *n*-Pentan aufgenommen und wie beschrieben neu umkristallisiert. Es konnten so 1.1 g (2.3 mmol, 21 % d. Th.) **33** ausgehend von **64** (Weg a) und 2.7 g (5.8 mmol, 29 % d. Th.) **33** aus **67** (Weg b) erhalten werden.



## C.2.2 Umsetzung von **33** zu Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17**

### C.2.2.1 NMR-Versuche zur Darstellung von Dianion **34**

Wie von SEKIGUCHI<sup>[26]</sup> beschrieben, sollte der Kobalt-Komplex **33** mit Lithium zum doppelten Anion des Cyclobutadiens **34** umgesetzt werden, welches dann mit 1,2-Dibromethan zu **17** oxidiert werden könnte. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von **34** wurden zunächst einige Versuche im NMR-Rohr durchgeführt. Nach dem Evakuieren von 81 mg (0.17 mmol) **33** in einem abschmelzbaren NMR-Rohr wurden ca. 0.7 ml THF-d<sub>8</sub> einkondensiert. Dazu wurden noch etwa 15 mg Cyclohexan als Vergleichssubstanz gegeben und die Lösung wurde dreimal entgast. Anschließend wurden etwa 100 mg (14.4 mmol) Lithium, welches im Argon-Gegenstrom gewalzt und in kleine Stücke geschnitten wurde, zugegeben. Nach dem Abschmelzen des NMR-Rohres wurde die Probe zunächst gemessen und dann längere Zeit geschüttelt. Nach einer Weile verfärbte sich die Probe schwarz, woraufhin wieder eine NMR-Messung durchgeführt wurde. Anschließend wurde die Probe über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann wieder gut geschüttelt und eine weitere NMR-Messung durchgeführt. Die Probe wurde weiterhin bei Raumtemperatur aufbewahrt und nach einer Woche wiederum gemessen.

### C.2.2.2 Präparative Umsetzung von **33** zur Darstellung von Dianion **34**

In einem Schlenkrohr wurden 300 mg (0.64 mmol) Kobalt-Komplex **33** mit 80 mg (11.5 mmol) Lithium evakuiert und etwa 2 ml entgastes THF einkondensiert. Nach dem Auftauen färbte sich die Lösung sofort schwarz. Nach drei Tagen Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und zum Rückstand wurden 10 ml entgastes *n*-Hexan einkondensiert. Nach zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung unter Schutzgas über wenig Celite abfiltriert, um fein verteiltes elementares Kobalt abzutrennen. Die Lösung wurde eingengt und auf -30 °C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden unter Schutzgas abfiltriert und in deuteriertem Benzol aufgenommen. Die analytische Untersuchung der Kristalle zeigte, daß Verbindung **69** isoliert wurde, das Hydrolyseprodukt des doppelten Anions **34**. Aus der Lösung konnten insgesamt 76.8 mg (0.22 mmol, 34.5 % d. Th) **69** erhalten werden.

Auch die Variation des eingesetzten Lithiums sowie der eingesetzten Menge an Lösungsmitteln lieferte in mehreren Versuchen anstatt **34** immer **69** in etwa 35 % Ausbeute. Versuche, **34** direkt aus dem eingesetzten THF zu isolieren, lieferten immer ein Substanzgemisch, das nicht eindeutig zu identifizieren war. In diesem Gemisch war anhand seiner Signale im NMR-Spektrum nur Lithiumcyclopentadienid nachweisbar. Weiterhin enthalten war vermutlich ein Kobaltsalz, da die wäßrige Aufarbeitung mit Salzsäure eine grüne Lösung lieferte.

### C.2.2.3 Präparative Umsetzung von **33** zur Darstellung von Cyclobutadien **17**

Zunächst wurde **33** analog oben (Kap. C.2.2.2) mit Lithium zu **34** umgesetzt. Allerdings wurde jetzt auf die Isolierung des doppelten Anions verzichtet und vom Filtrat nach der Filtration über Celite das *n*-Hexan im Vakuum abgezogen. Zu dem verbleibenden Feststoff wurden etwa 3 ml entgastes THF einkondensiert. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Unter Schutzgas wurden dann 2 g (10.6 mmol) 1,2-Dibromethan, gelöst in 2 ml THF, zugegeben. Nach einer Minute Reaktionszeit wurde die Lösung evakuiert, um entstehendes Ethylen abzuziehen. Anschließend wurde alles THF und überschüssiges 1,2-Dibromethan im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 100 °C und 0.01 Torr sublimiert. Am Kühlfinger kondensierte ein rotbrauner Feststoff, der unter Argon mit deuteriertem *n*-Pentan in ein NMR-Rohr gespült wurde. Eine Nachweis von **17** gelang aber nicht. Weder im <sup>1</sup>H- noch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum waren die für Cyclobutadien **17** typischen Signale vorhanden.

Weiterhin wurde versucht, **17** mit DMAD abzufangen. Dazu wurden nach der Umsetzung mit 1,2-Dibromethan eine Lösung von 200 µl DMAD in 2 ml THF zugegeben. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgezogen und der Rückstand in deuteriertem Benzol aufgenommen. In den Spektren waren aber nur 1,2-Dibromethan sowie DMAD zu identifizieren, aber nicht das Abfangprodukt **63**.

### C.2.3 Belichtung von Cyclobutadien **17** zu Tetrahedran **18**

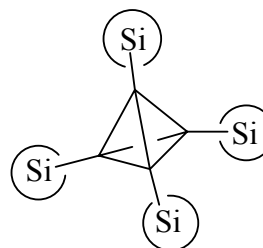
Eine Probe des von SEKIGUCHI hergestellten **17**, welches in einem abgeschmolzenen Quarz-NMR-Rohr in Methylcyclohexan gelöst war, wurde bei  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Quecksilber-Niederdruckreaktor mit Monochromator ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ) belichtet. Zur Einstellung einer konstanten Temperatur von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde mittels eines regelbaren Verdampfers kalter Stickstoff durch ein Reaktionsrohr geleitet, in welchem das NMR-Rohr hing. Die Menge an verdampften Stickstoff und somit die Temperatur konnte durch Regelung der Heizspannung des Verdampfers eingestellt werden. Zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes wurde die Belichtung regelmäßig kurz unterbrochen und ein NMR-Spektrum der Lösung gemessen. Nach etwa 70 h wurde die Belichtung abgebrochen, da keine weitere Umsetzung mehr zu beobachten war. Das NMR-Rohr wurde geöffnet, wobei die rote Farbe sehr schnell nach braun wechselte, was auf die Zerstörung von nicht umgesetztem **17** hinwies. Aus dieser Lösung wurde versucht, das gebildete Tetrahedran **18** zu isolieren, was aber aufgrund des schwerflüchtigen Lösungsmittels nicht gelang, da **18** selbst leicht flüchtig ist.

Dieses Flüchtigkeits-Problem kann man umgehen, indem man die Belichtung unter analogen Bedingungen in Pentan anstatt in Methylcyclohexan durchführt (Versuch von SEKIGUCHI<sup>[48]</sup>).

#### Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18**

Farblose Kristalle

Smp.:  $202\text{ }^{\circ}\text{C}$



Spektren von **18**:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_{14}$ ):  $\delta = 0.1$  (s, 36 H)  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_{14}$ ):  $\delta = -20.5$  (Tetrahedran-Gerüst)  
 $-0.03$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

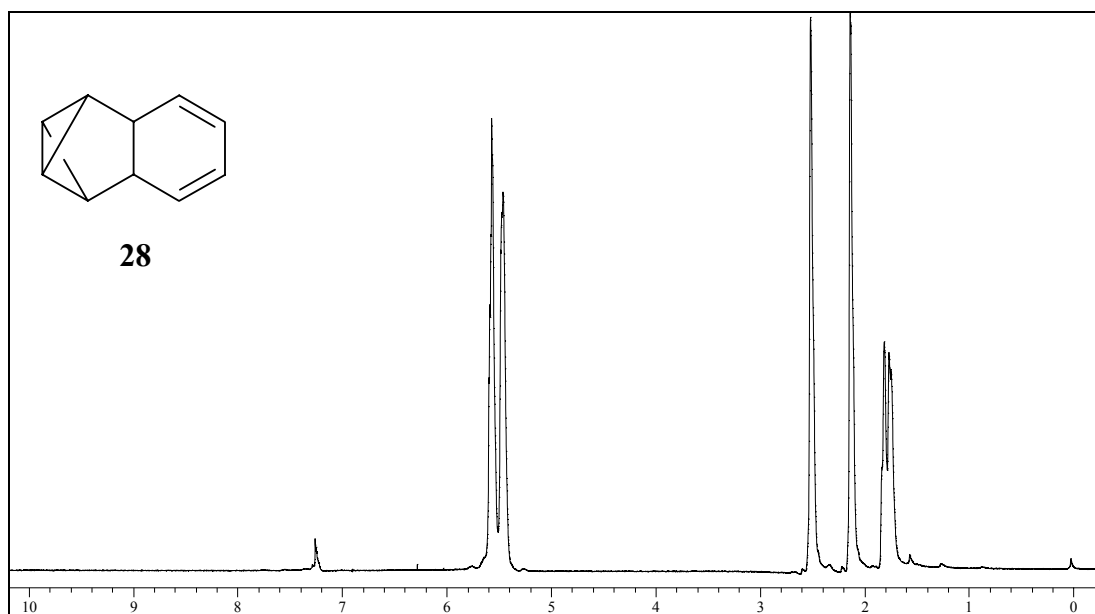
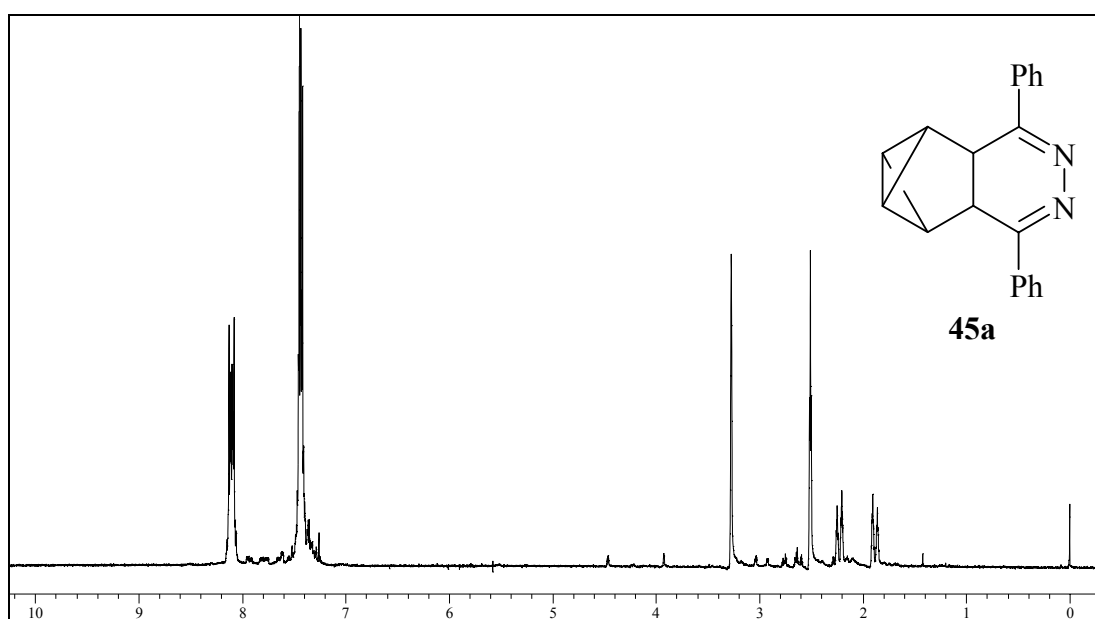
### **C.3 Untersuchung der thermischen Stabilität von Tetrahedran 18**

#### **C.3.1 Erhitzen von Tetrahedran 18 in Diphenylether**

10 mg (0.03 mmol) von **18** wurden in einem NMR-Rohr in 0,6 ml Diphenylether gelöst. Dazu wurde ein Tropfen Benzol-d<sub>6</sub> als Locksubstanz für die NMR-Messung gegeben. Nach dreimaligem Entgasen wurde das NMR-Rohr abgeschmolzen und anschließend auf zunächst 150 °C erhitzt. Nach 30 Minuten wurde die Probe abgekühlt und in einer NMR-Messung die Umsetzung überprüft. Da keine Veränderung zu beobachten war, wurde die Temperatur in 10 °C - Schritten erhöht. Da Diphenylether bei 250 °C siedet und auch nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur keine Umsetzung zu registrieren war, mußte ein anderes Lösungsmittel eingesetzt werden.

#### **C.3.2 Erhitzen von Tetrahedran 18 in Tetracosan**

10 mg (0.03 mmol) **18** wurden in einem NMR-Rohr in einem Gemisch von ca. 0.5 g deuteriertem Tetracosan und weiteren ca. 0.3 g nicht deuteriertem Tetracosan (bedingt durch die Füllhöhe im NMR-Rohr; Kostenersparnis) gelöst. Nach Zugabe von einem Tropfen Benzol als interner Standard wurde das NMR-Rohr abgeschmolzen und im Ofen eines Gaschromatographen auf 250 °C erhitzt. Nach 30 Minuten wurde die Probe abgekühlt und bei ca. 65 °C mittels einer NMR-Messung die Umsetzung überprüft. Da keine Umsetzung zu beobachten war, wurde wiederum die Temperatur in 10 °C - Schritten erhöht. Bei 280 °C wurde die erste Umsetzung beobachtet, so daß bei dieser Temperatur weiter erhitzt wurde. Die Umsetzung wurde in regelmäßigen Abständen durch NMR-Messungen kontrolliert.

**F SPEKTREN****<sup>1</sup>H-NMR-Spektren****Abb. 27:** Tetracyclo[4.4.0.<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **28****Abb. 28:** 7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **45a**

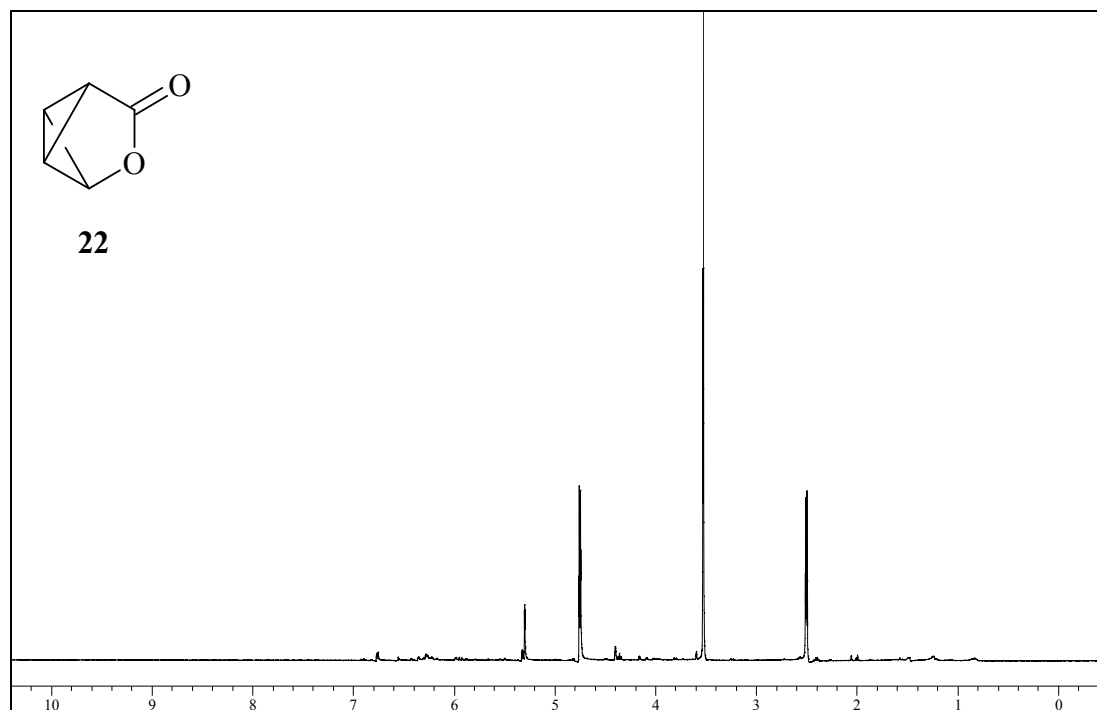


Abb. 29: 3-Oxa-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-4-on **22**

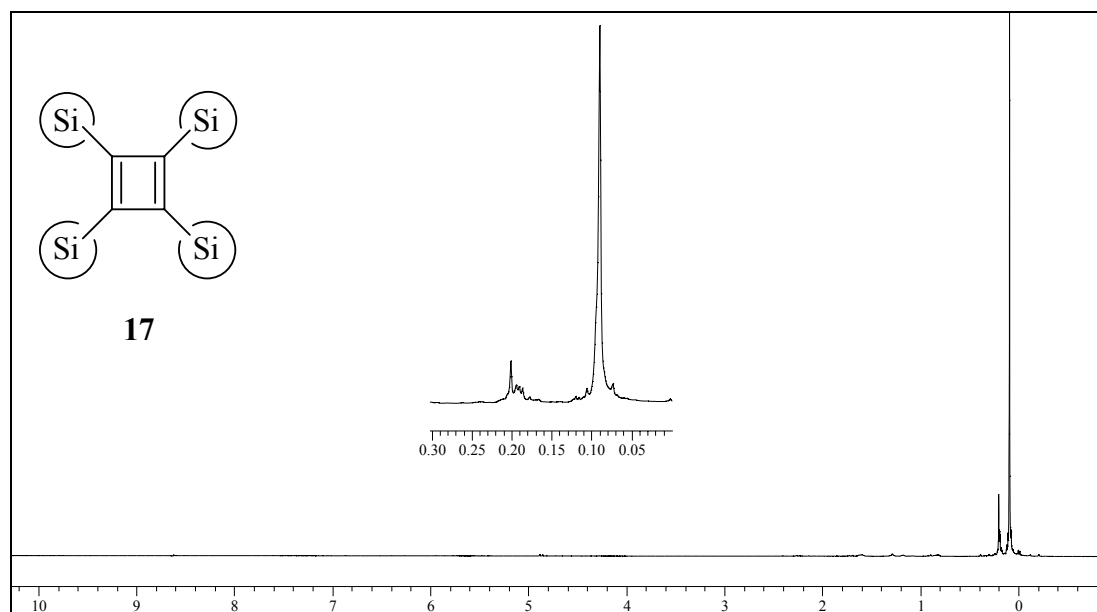
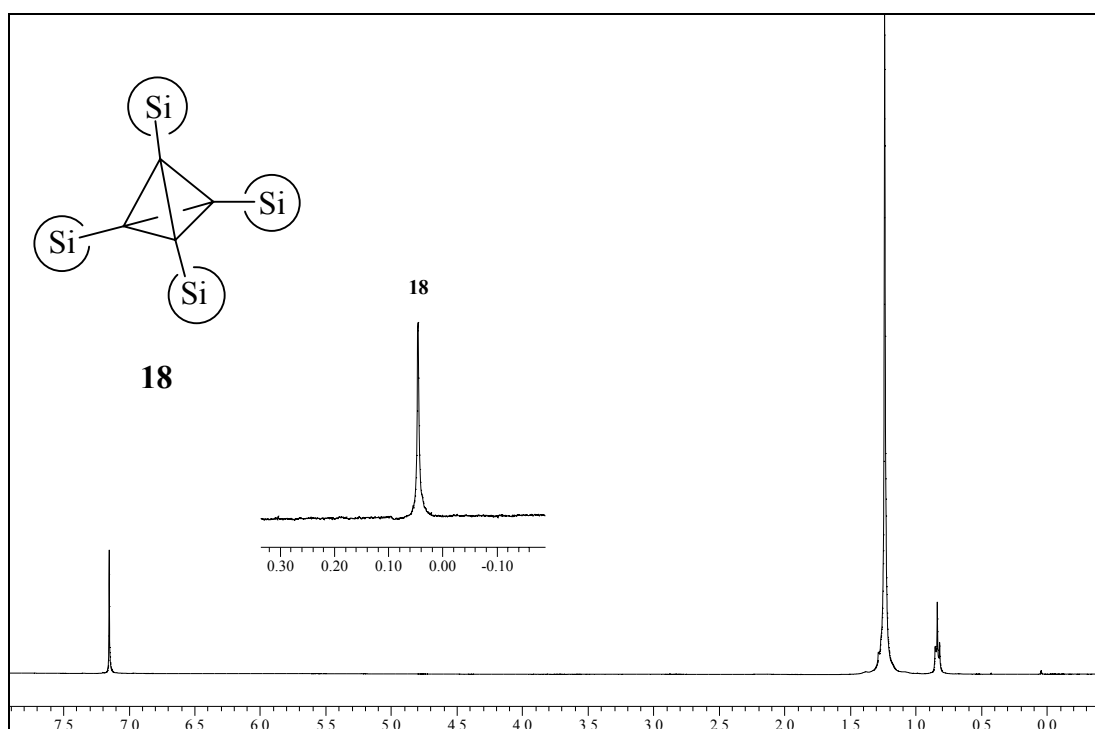
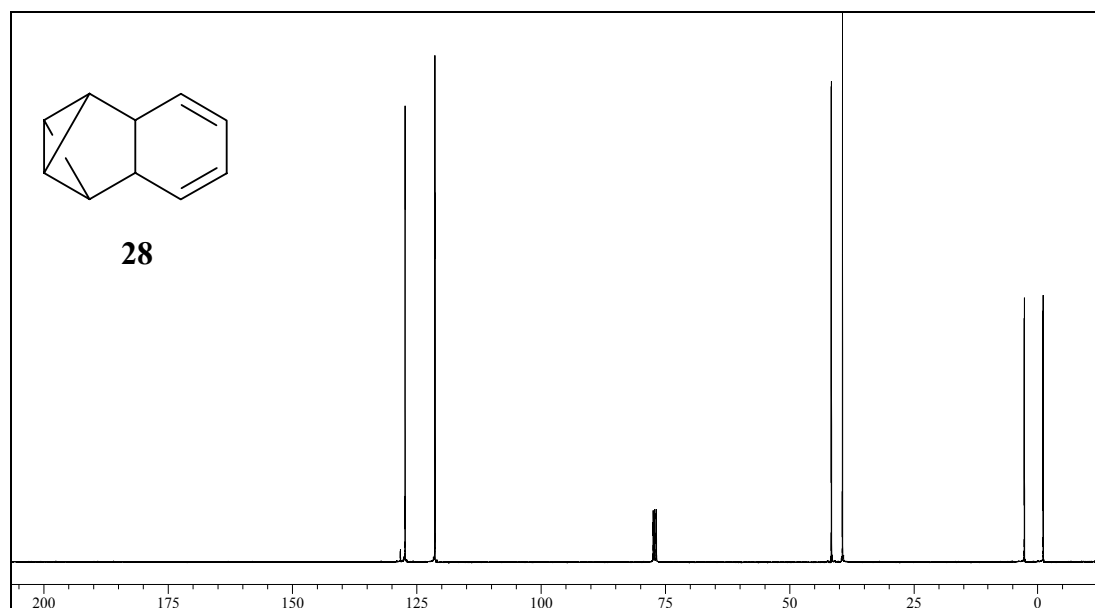
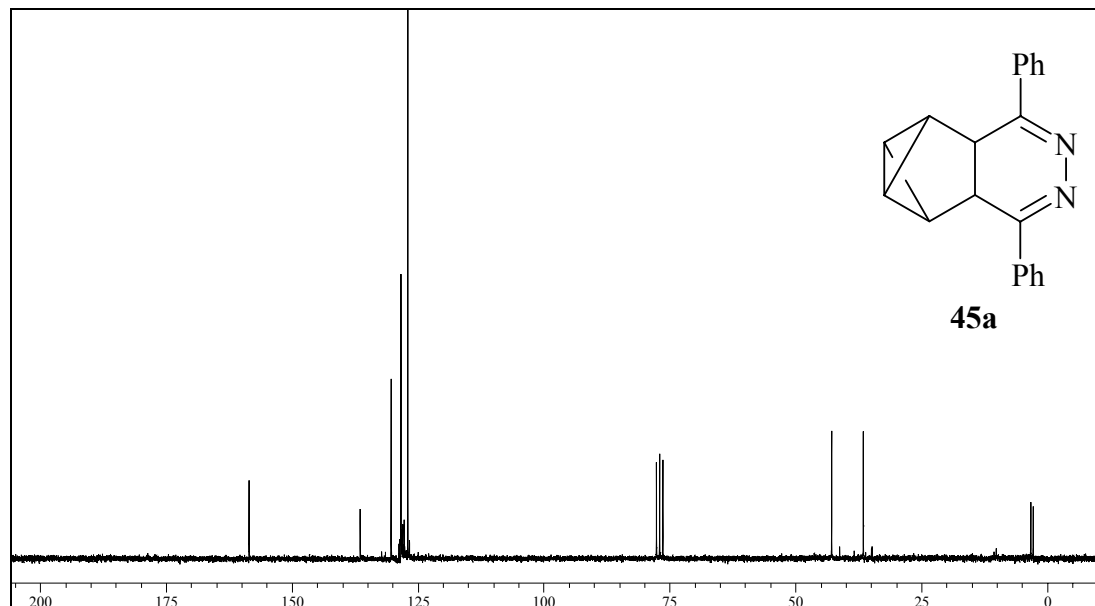


Abb. 30: Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17**



**Abb. 31:** Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18** in *n*-Tetracosan

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren**Abb. 32:** Tetracyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **28****Abb. 33:** 7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **45a**



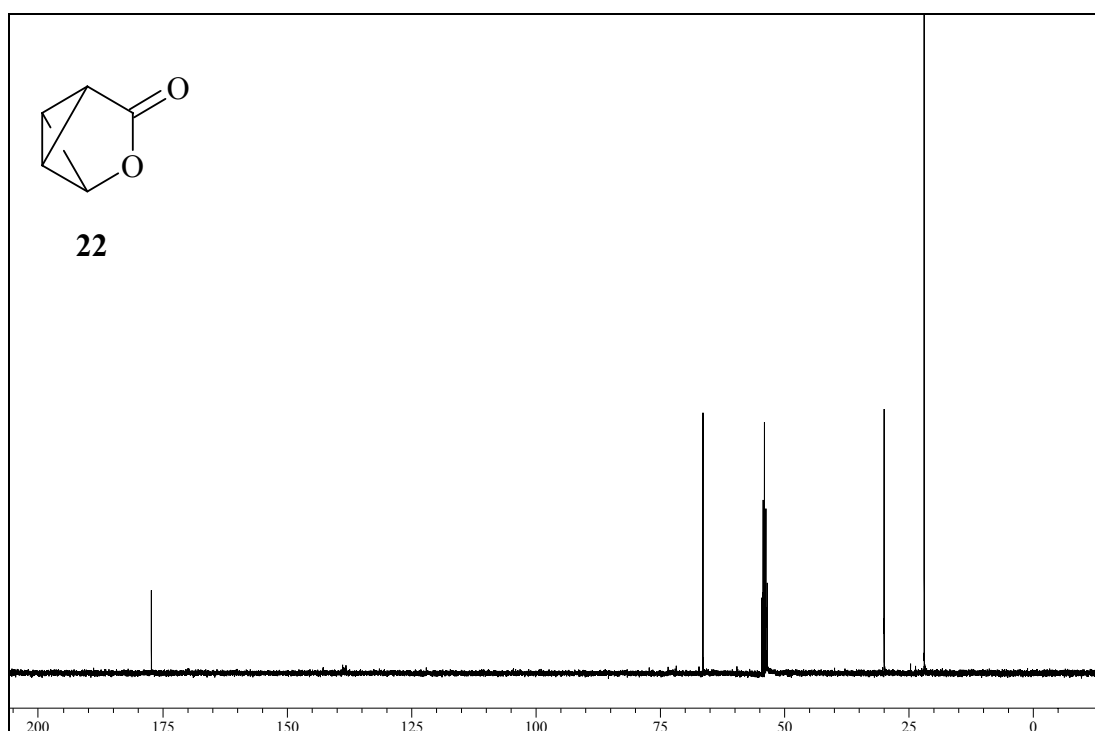


Abb. 34: 3-Oxa-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-4-on **22**

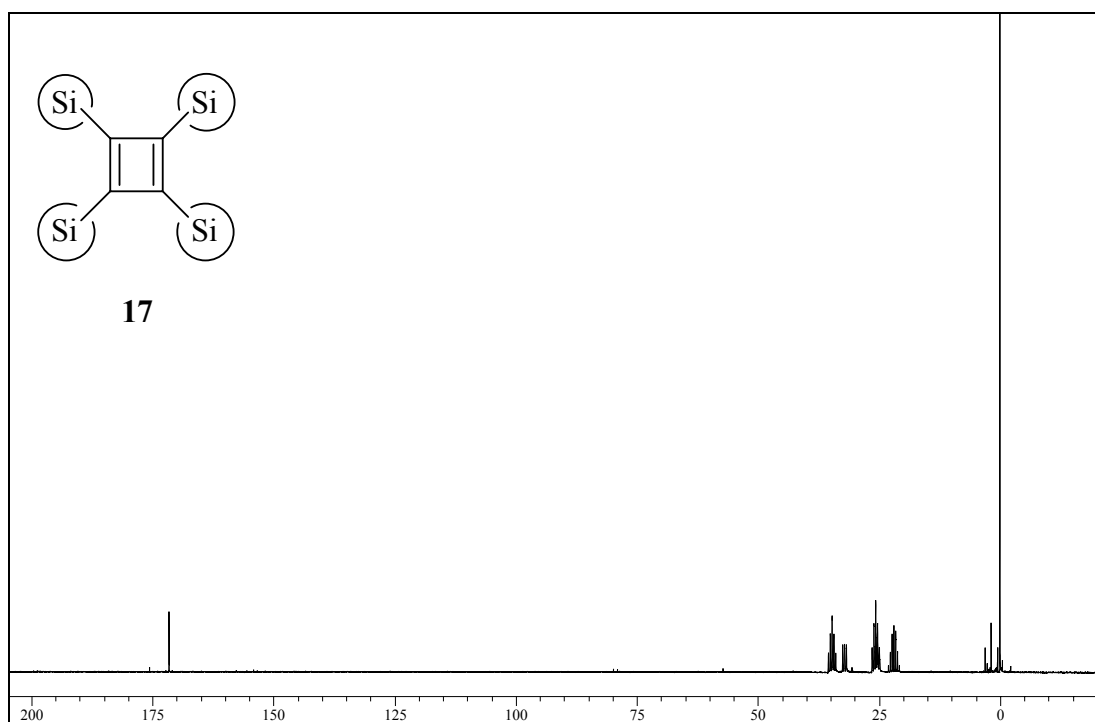
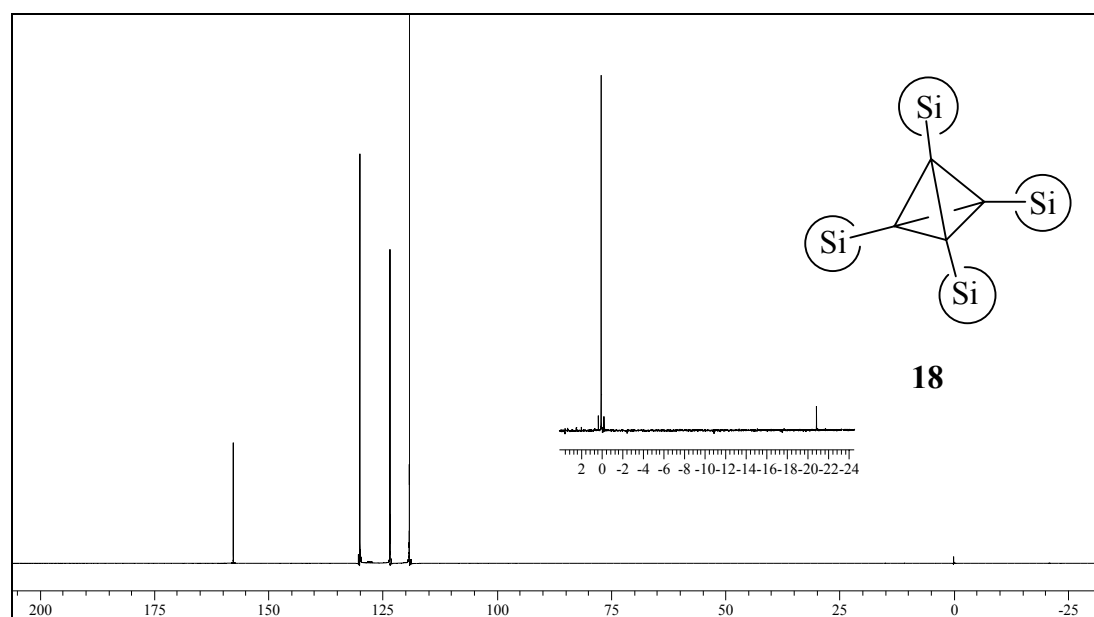
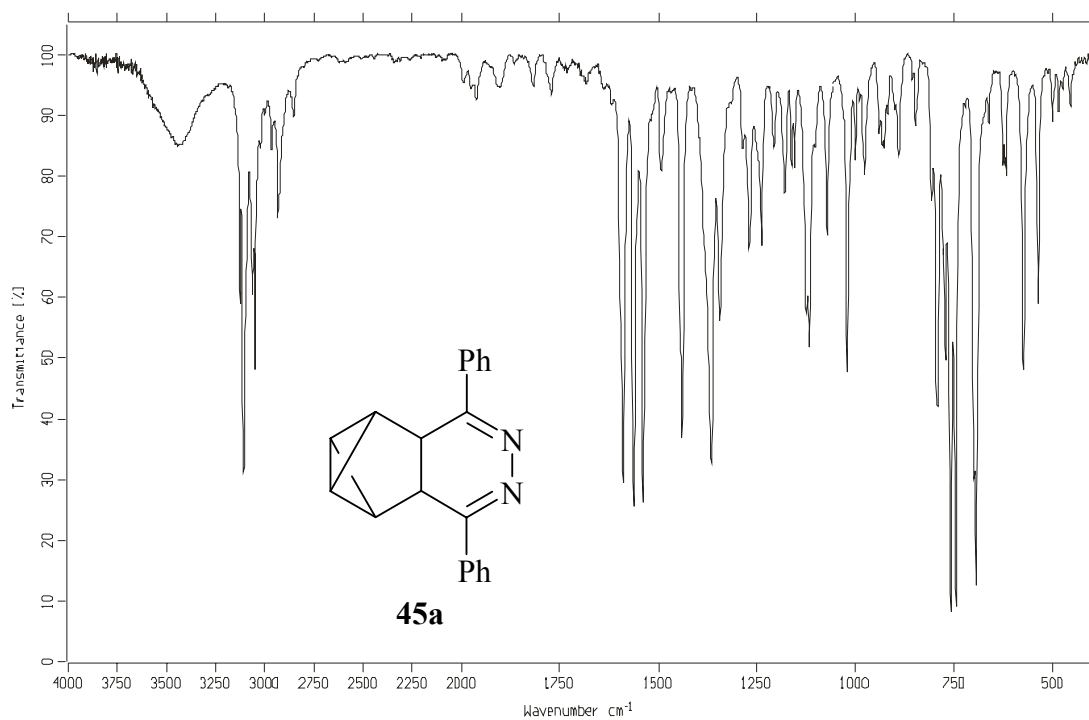


Abb. 35: Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **17**



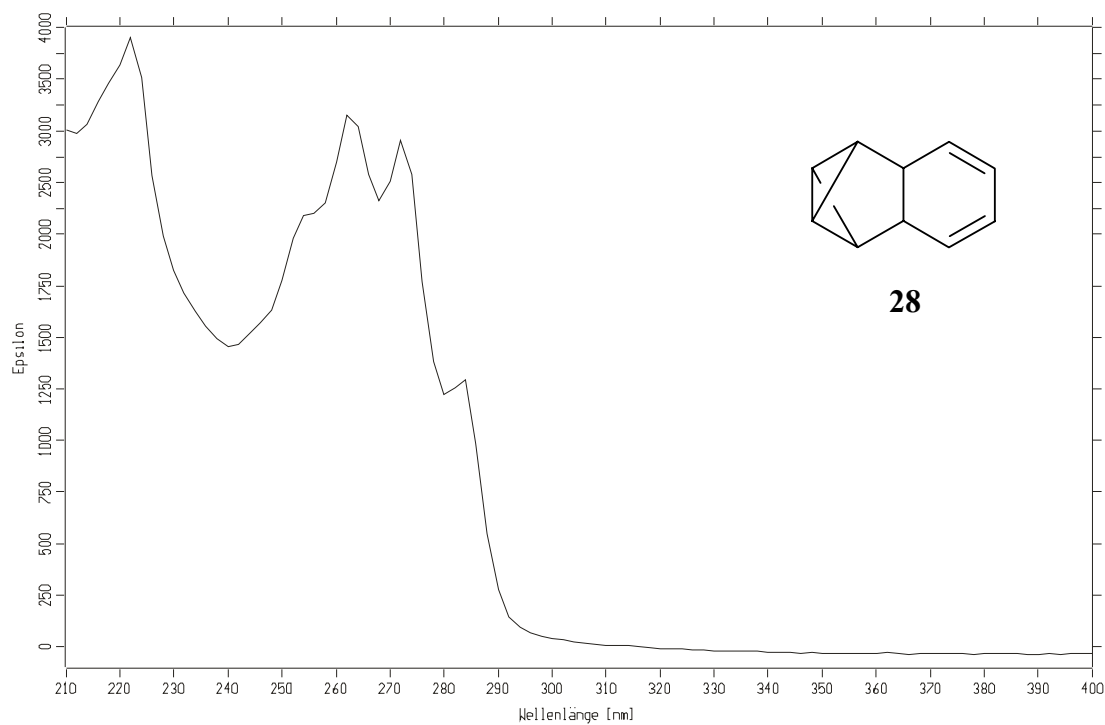
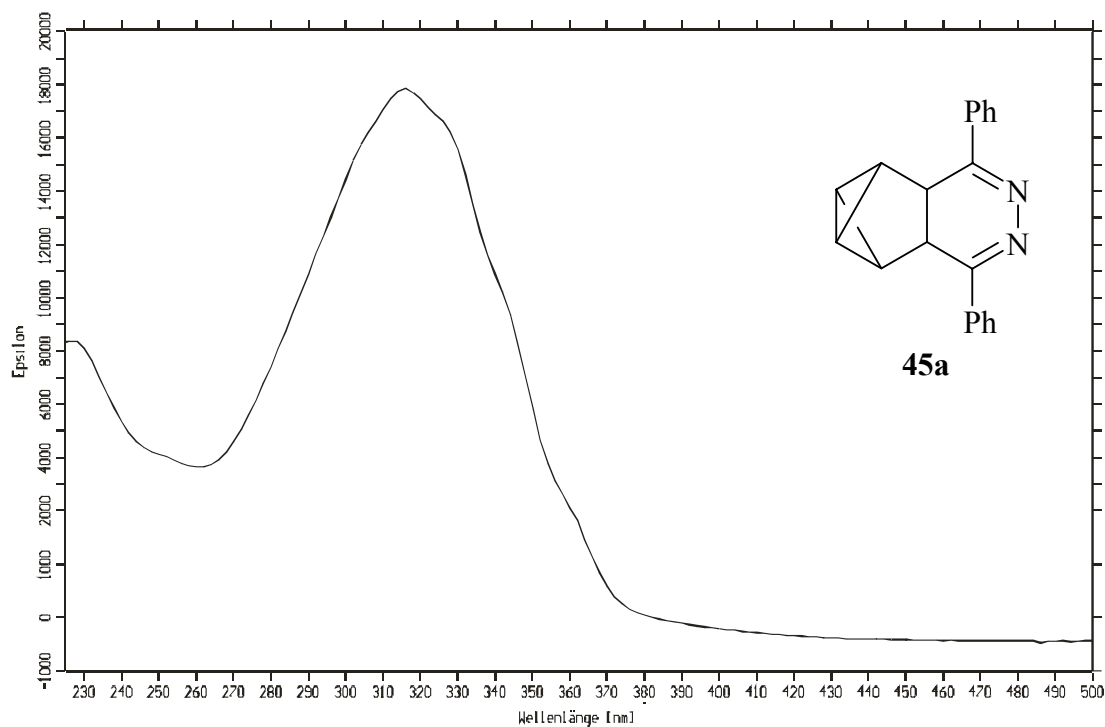
**Abb. 36:** Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **18** in Diphenylether

## IR-Spektren



**Abb. 37:** 7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **45a**

## UV-Spektren

**Abb. 38:** Tetracyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **28****Abb. 39:** 7,10-Diphenyl-8,9-diazatetracyclo[4.4.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]deca-7,9-dien **45a**

**G LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] W. Grahn, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 52-61.
- [2] A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2278.
- [3] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 551-552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 520-521;  
b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3965-3987;  
Zusammenfassungen:  
c) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317-341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309-332.  
d) G. Maier, H. Rang, D. Born, in *Cage Hydrocarbons*; G.A. Olah, Ed.; Wiley, New York, **1990**; S. 219-259;  
e) G. Maier, R. Wolf, F. Fleischer, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 506-511.
- [4] a) S. Pfriem, Dissertation, Universität Marburg **1978**;  
b) D. Born, Dissertation, Universität Gießen **1989**;  
c) F. Fleischer, Dissertation, Universität Gießen **1993**;  
d) R. Wolf, Dissertation, Universität Gießen **1993**;  
e) J. Neudert, Dissertation, Universität Gießen **1992**;  
f) O. Wolf, Dissertation, Universität Gießen **2000**.
- [5] G. Maier, K.A. Reuter, L. Franz, H.P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1845-1848.
- [6] G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 57-60.
- [7] a) G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085-1087; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *28*, 1050-1052;  
b) G. Maier, D. Born, I. Bauer, R. Wolf, R. Boese, D. Cremer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 173-189.
- [8] G. Maier, F. Fleischer, H.-O. Kalinowski, *Liebigs Ann.* **1995**, 173-186.
- [9] a) G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 764-766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 738-740;

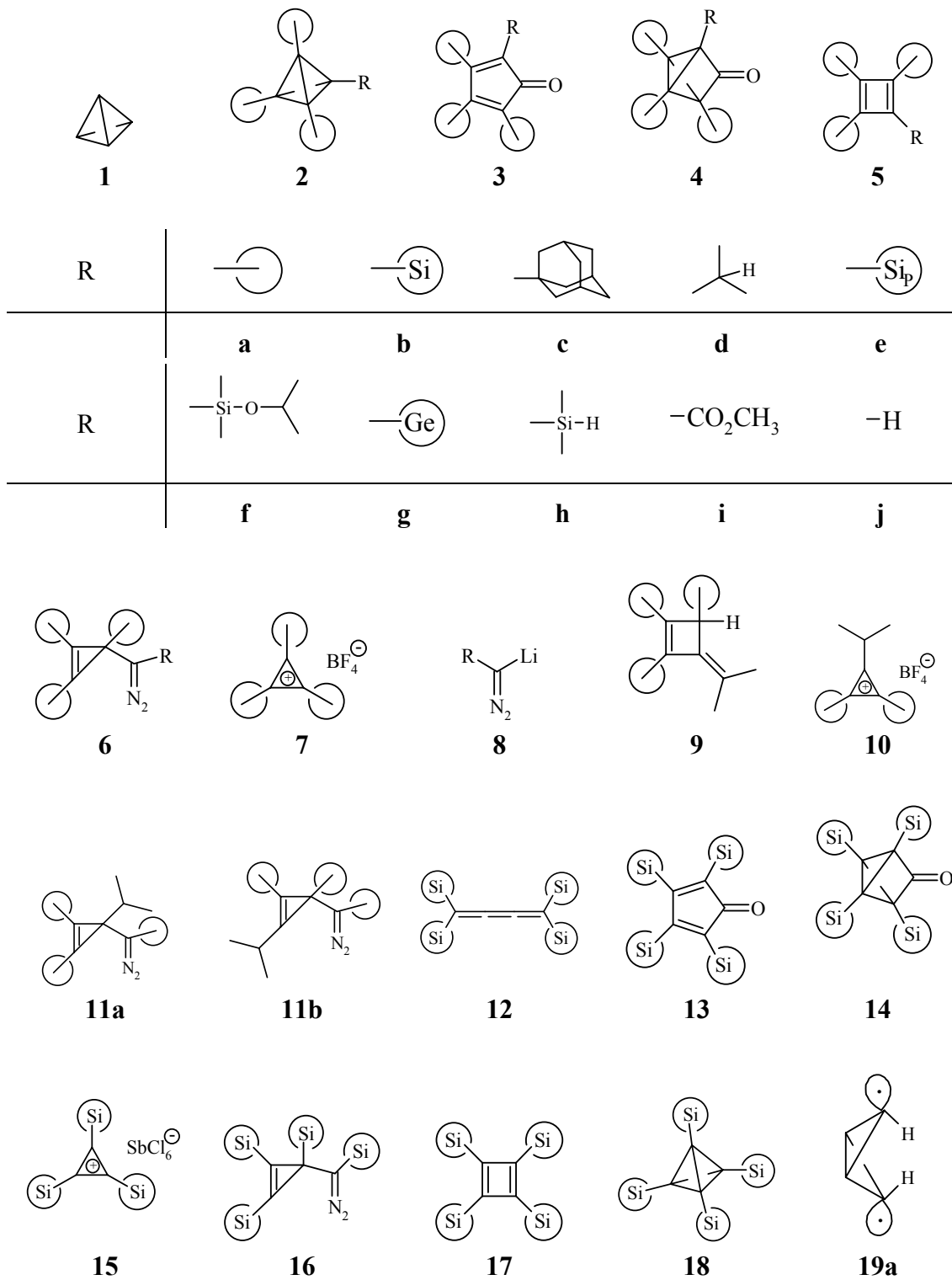
- b) G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 191-200.
- [10] G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 201-204.
- [11] S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8481-8483.
- [12] a) G. Maier, A. Alzerrera, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1056-1057; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 1015-1016;  
Zusammenfassung:  
b) G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491-505; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425-438.
- [13] a) K.J. Shea, R. Gobeille, J. Bramblett, E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1611-1613;  
b) H. Bock, H. Alt, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1784-1791;  
c) H. Alt, H. Bock, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 4825-4834.
- [14] a) T. Clark, C.W. Spitznagel, R. Klose, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412-4419;  
b) D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3811-3819.
- [15] G. Maier, H.W. Lage, H.P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1010-1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 976-977.
- [16] G. Maier, D. Volz, J. Neudert, *Synthesis* **1992**, 561-564.
- [17] G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1719-1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1674-1675.
- [18] H. Kollmar, F. Carrion, M. J.S. Dewar, R.C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5292-5303.
- [19] C. Lautz, Dissertation, Universität Gießen **1999**.
- [20] G.N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801-2808.
- [21] E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [22] G. Maier, C. Lautz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2118-2121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2038-2041.
- [23] a) U. Köpf, *Laser in der Chemie*, Otto-Salle-Verlag, Frankfurt, **1979**;  
b) G.v. Büнау, T. Wolff, *Photochemie*, VCH Weinheim, **1987**.
- [24] a) E.-H. Böttcher, W.F. Schmidt, *Phys. Stat. Sol. B* **1984**, *126*, K 165-169;

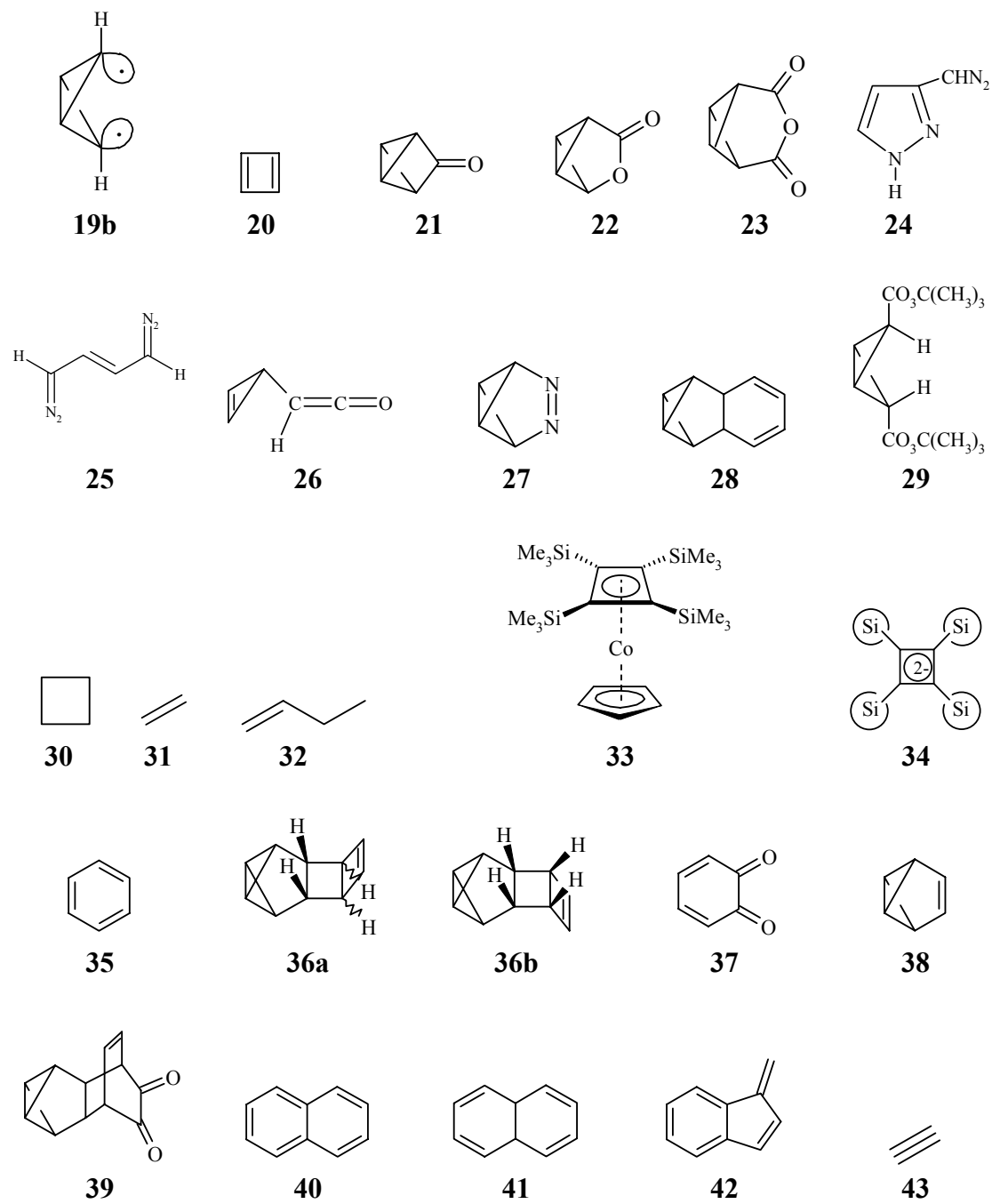
- b) T. Kessler, R. Markus, H. Nahme, N. Schwentner, *Phys. Stat. Sol. B* **1987**, *139*, 619-625;
- c) G.D. Mahon, *Phys. Rev.* **1968**, *170*, 825-838.
- [25] a) S. Senger, Dissertation, Universität Gießen **1997**;
- b) G. Maier, S. Senger, *Liebigs Ann.* **1996**, 45-47.
- [26] a) A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5652-5653;
- b) A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, H. Watanabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1721-1723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1675-1677.
- [27] M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 979-999.
- [28] H.P. Reisenauer, unveröffentlicht.
- [29] M. Christl, H.J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3745-3758.
- [30] a) L. Horner, W. Dürckheimer, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14b*, 741;
- b) L. Horner, W. Dürckheimer, *Chemical Abstracts* **1962**, *57*, 8504-8505.
- [31] D.M. Hudgins, S.A. Sandford, L.J. Allamandola, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4243-4253.
- [32] M. Jones, S.D. Reich, L.T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3118-3126.
- [33] M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann, J.-P. Ruder, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1073-1086.
- [34] I. Bauer, Dissertation, Universität Gießen, **1986**.
- [35] R.A. Carboni, R.V. Lindsey Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4342.
- [36] J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 1435-1445.
- [37] M.A. Atfah, *J. Heterocyclic Chem.* **1989**, *26*, 717-719.
- [38] E.J. Corey, W.H. Pirkle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5255-5256.
- [39] K. Lanz, Dissertation, Universität Gießen, **1985**.
- [40] G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz, H.P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 5645-5648;
- [41] S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 735;
- [42] a) J. Meinwald, A. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2769;
- b) J. Meinwald, C. Swithenbank, A. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1880.
- [43] H.W. Lage, Dissertation, Universität Giessen **1981**.

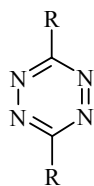
- [44] L. Watts, J.D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3253-3254.
- [45] a) T. Matsuo, T. Mizue, A. Sekiguchi, *Chem. Lett.* **2000**, 896-897;  
b) K. Ishii, N. Kobayashi, T. Matsuo, M. Tanaka, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5356-5357;  
c) A. Sekiguchi, T. Matsuo, M. Tanaka, *Organometallics* **2002**, *21*, 1072-1076.
- [46] J.R. Fritch, K.P.C. Vollhardt, M.R. Thompson, V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2768-2770.
- [47] a) K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005-1016;  
b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C35-C38;  
c) Y. Marimoto, Y. Higuchi, K. Wakamatsu, K. Oshima, K. Utimoto, N. Yasuoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 639-641.
- [48] G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, D. Pappusch, A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13819-13826.
- [49] T. Kusumoto, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3103-3110.
- [50] G. Maier, C. Lautz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 769-776.
- [51] M. Balci, M.L. McKee, P.v.R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 1246-1255.
- [52] G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 276.
- [53] a) T.J. Katz, E.J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782;  
b) M. Christl, Privatmitteilung.
- [54] a) M.O. Abdehl-Rahman, M.A. Kira, M.N. Tolba, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3871;  
b) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 1435.
- [55] D.L. Boger, R.S. Coleman, J.S. Panek, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5377-5379.



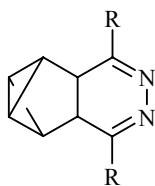
## H FORMELVERZEICHNIS



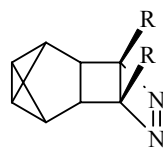




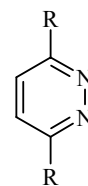
44



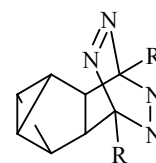
45



46

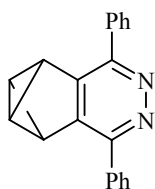


47

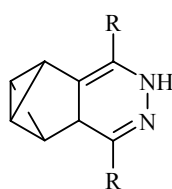


48

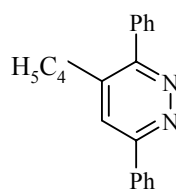
R	-Ph	-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
	a	b	c	d



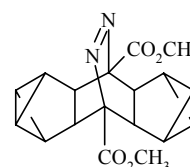
49



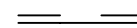
50



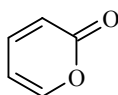
51



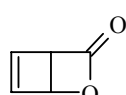
52



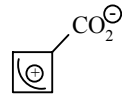
53



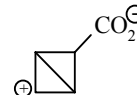
54



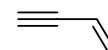
55



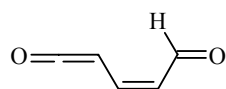
56a



56b



57



58



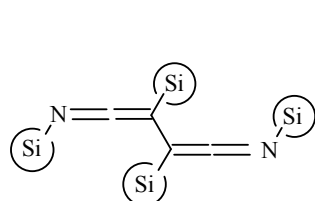
59



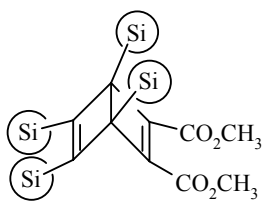
60



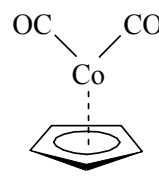
61



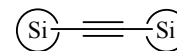
62



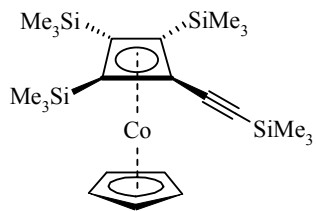
63



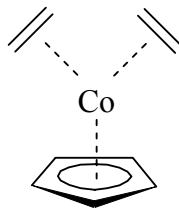
64



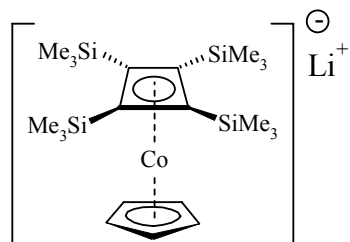
65



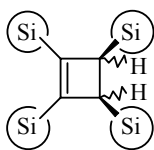
66



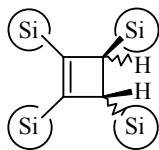
67



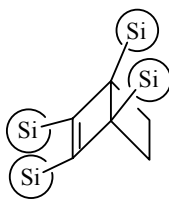
68



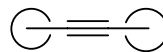
69a



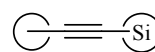
69b



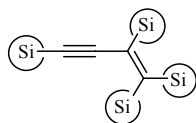
70



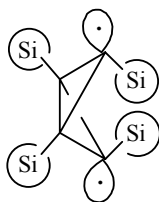
71



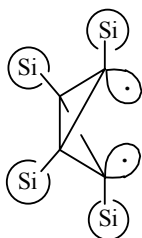
72



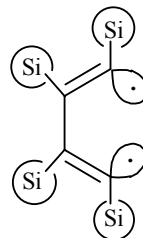
73



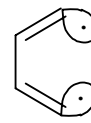
74a



74b



75



76

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

G. Maier, J. Neudert, O. Wolf, D. Pappusch, A. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Matsuo,  
„Tetrakis(trimethylsilyl)tetraedrane“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13819-13826.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1997 bis Juni 2003 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung und die fortwährende Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Dr. H. P. Reisenauer und Herrn Dr. C. Lautz gilt mein herzlicher Dank für die Unterstützung bei theoretischen Berechnungen und Matrix-Experimenten sowie der Hilfe bei deren Interpretation.

Herrn Dr. J. Glatthaar danke ich für die Überarbeitung der Matrix-IR-Spektren dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. J. Neudert für seine Unterstützung und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtung des Instituts für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Mein letzter und ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Katja für ihre immerwährende Unterstützung, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

# **LEBENS LAUF**

## **Persönliche Daten**

Name: Dirk Pappusch  
Geburtstag: 21. April 1970  
Geburtsort: Diez a. d. Lahn  
Familienstand: ledig

## **Schul Ausbildung**

Aug. 1976 - Juli 1980 Pestalozzi-Grundschule Diez / Freientiez  
Aug. 1980 – Juni 1989 Staatliches Gymnasium Diez

## **Wehrdienst**

Juli 1989 – Sep. 1990 Ableistung des Grundwehrdienstes

## **Studium**

Okt. 1990 – Okt. 1997 Studium der Chemie an der  
Justus-Liebig-Universität in Gießen  
Oktober 1994 Diplomvorprüfung in Chemie  
März 1997 Diplomprüfung in Chemie  
Apr. 1997 - Okt. 1997 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie  
Nov. 1997 - Jun. 2003 Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie

## **Berufliche Tätigkeit**

Okt. 1998 – Sept. 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für  
Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität