

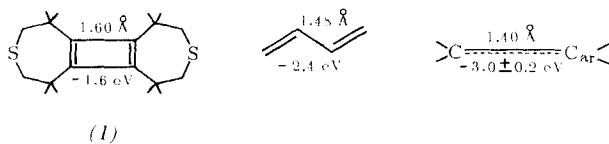
- [68] H. Abdi-Oskoui, G. Jenner u. C. Brun, *Makromol. Chem.* **164**, 149 (1973).
- [69] G. Jenner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3133.
- [70] G. Jenner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 1139 (1966).
- [71] G. Jenner, J. Hitzke u. M. Miller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1183.
- [72] In vereinfachter Darstellung; tatsächlich treten auch kompliziertere Spezies wie Tripelionen, Quadrupole und höhere Aggregate auf. Siehe: H. Hirohara u. N. Ise, *J. Polym. Sci., Part D* **6**, 295 (1972).
- [73] M. Szwarc: *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*. Wiley-Interscience, New York 1968.
- [74] A. Essel u. Quang Tho Pham, *J. Polym. Sci., Part A-1* **10**, 2793 (1972).
- [75] Nach A. Guyot u. J. Vialle [J. Macromol. Sci. Chem. **A4**, 107 (1970)] bestehen in Cyclohexan die aktiven Spezies vorwiegend aus Ionenpaaren von unassoziiertem Polyisoprenyllithium.
- [76] G. Jenner, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **9**, 83 (1975).

ZUSCHRIFTEN

Photoelektronenspektrum und Struktur von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien^[1]

Von Günther Lauer, Claus Müller, Karl-Wilhelm Schulte, Armin Schweig, Günther Maier und Arnaldo Alzérecal^[*]

Vor kurzem konnte gezeigt werden^[2], daß das Cyclobutadien-Derivat (1) Rechteckstruktur besitzt. Dieses Ergebnis ging aus dem Vergleich PE-spektroskopisch bestimmter Resonanzintegrale^[3] (in den nachstehenden Formeln unten angegeben) und den bekannten Bindungslängen^[4] (in den Formeln oben angegeben) in *trans*-Butadien und Benzol hervor. Die rechteckige Struktur von (1) wurde inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigt. Wir zeigen nun, daß das erste bei Raumtemperatur existenzfähige, nicht wie (1) durch Ringe fixierte, rein alkylsubstituierte Cyclobutadien-Derivat (2) gleichfalls rechteckig ist.



Da Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (2) wegen seiner bei Raumtemperatur hohen Dimerisierungsgeschwindigkeit nicht als reiner Festkörper zur Verfügung stand, konnte nur ein Gemisch aus etwa 2–5% 2,3,5-Tri-tert.-butyl-cyclopentadienon (3) – einem Nebenprodukt der photochemischen Synthese^[6] von (2) – aus (2) und seinem dimeren Folgeprodukt (4) unter Verwendung eines speziell konstruierten Glas-Einlaß-Systems untersucht werden. Der Vergleich des so erhaltenen Photoelektronen(PE)-Spektrums mit den Spektren der reinen Verbindungen (3) und (4) ergibt, daß die allen anderen Bändern im PE-Spektrum des Gemisches vorgelagerte Bande ① (bei 6.83 eV, Abb. 1) eine reine Cyclobutadien-Bande ist. Damit in Einklang ist der Befund, daß diese Bande nach etwa 60–90 min im Verlauf einer Messungsreihe völlig verschwunden war, obwohl bei allen mit der Aufnahme der Spektren verknüpften Zwischenoperationen (wie apparative Einstellungen und Eichen der Spektren) das Substanzgemisch mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach den vorangegangenen Untersuchungen^[2] an (1) muß Bande ① dem $D(\pi_2)$ -Ionenzustand (Abb. 1) von (2) zugeordnet werden.

Die $D(\pi_2)$ -Ionenzustände von (1) (bei 6.89 eV^[2]) und von (2) (bei 6.83 eV) sind praktisch *energiegleich*. CNDO/S^[7]-

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. G. Lauer, Dipl.-Chem. C. Müller und Dipl.-Chem. K.-W. Schulte
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. A. Alzérecal
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

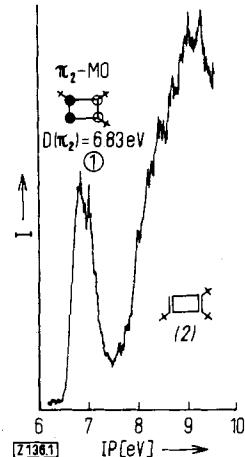


Abb. 1. Photoelektronenspektrum von Tri-tert.-butyl-cyclobutadien (2) im Gemisch mit (3) und (4) (vgl. Text).

Rechnungen an (1) unter Zugrundelegen der experimentell bestimmten Geometrie^[5] und an (2) mit der gleichen Rechteckgeometrie (1.600 Å/1.344 Å) ergeben in guter Übereinstimmung ebenfalls gleiche $D(\pi_2)$ -Koopmans-Ionenenergien^[8] (Abb. 2). Eine entsprechende Rechnung an quadratischem (1.425 Å^[9]) (2) sagt, wie erwartet, ein wesentlich (0.7 eV) stabileres $D(\pi_2)$ -Koopmans-Ion^[8] vorher. Rechteckiges Tetra-tert.-butyl-cyclobutadien (5) sollte etwas leichter (um 0.2 eV) ionisierbar sein als seine rechteckigen Verwandten (1) und (2). Diese Ergebnisse legen nahe, daß (2) – genauso wie (1) – Rechteckstruktur hat.

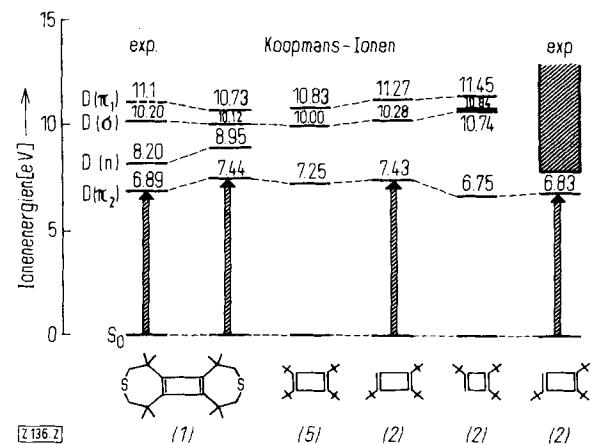


Abb. 2. Vergleich gemessener und/oder berechneter Ionen-Energien der Cyclobutadien-Derivate (1), (2) und (5).

Diese Befunde werden durch eine semiempirische LCMO-Betrachtung bestätigt, wonach π_2 als antibindende Linearkombi-

nation eines lokalisierten tert.-Butyläthylen- π -MO (Energie = -9.7 eV^[10]) und des entsprechenden *cis*-Di-tert.-butyläthylen- π -MO (Energie = -8.80 eV^[11]) aufgefaßt wird. Für die Wechselwirkung $H_{\pi\pi}$ zwischen den beiden Basis-MOs gilt:

$$H_{\pi\pi} = \sqrt{\delta E(\delta E + \Delta E)}$$

wobei ΔE die Energiedifferenz zwischen den beiden MOs und δE die Destabilisierung des energiereicherem MO ist. Mit $\Delta E = 0.9$ eV und $\delta E = 1.97$ eV und unter Berücksichtigung, daß nur 72 %^[21] der Wechselwirkung $H_{\pi\pi}$ über die neu geknüpften Bindungen erfolgt, erhalten wir mit $0.72 H_{\pi\pi} = 2c^2 \beta_{\pi\pi}$ ($c = 0.7$, wobei c den $2p_{\pi}$ -AO-Koeffizienten im Basis-MO bezeichnet) für das Resonanzintegral $\beta_{\pi\pi}$ dieser Bindungen -1.7 eV in guter Übereinstimmung mit dem für (1) bestimmten Wert von -1.6 eV. Demnach ist Tri-tert.-butyl-cyclobutadien rechteckig und besitzt wahrscheinlich ähnliche Geometrie wie (1).

Eingegangen am 12. August 1974 [Z 136]

[1] 54. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt und wurde vorgebracht beim 2. Int. Symp. über die Chemie der nichtbenzenoiden aromatischen Verbindungen, Lindau, 23.–27. September 1974. – 53. Mitteilung: A. Schweig, Nachr. Chem. Tech. 22, 370 (1974).

[2] G. Lauer, C. Müller, K. W. Schulte, A. Schweig u. A. Krebs, Angew. Chem. 86, 597 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 544 (1974).

[3] M. Beez, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973); R. Gompper, F. Holsboer, W. Schmidt u. G. Seybold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8479 (1973).

[4] A. Almenningen, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 12, 1221 (1958); A. Langseth u. B. D. Stoicheff, Can. J. Phys. 34, 350 (1956).

[5] H. Irngartinger u. H. Rodewald, Angew. Chem. 86, 783 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 740 (1974).

[6] G. Maier u. A. Alzereca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1015 (1973).

[7] K. W. Schulte u. A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974).

[8] Nach vorläufiger Abschätzung der Koopmans-Defekte für rechteckiges ($1.600 \text{ \AA}/1.344 \text{ \AA}$) und quadratisches (1.425 \AA) unsubstituiertes Cyclobutadien ist Koopmans-Theorem im ersten Fall ausreichend und im zweiten Fall weniger gut erfüllt. Als Folge davon wird sich die im Text angegebene Differenz der $D(\pi_2)$ -Ionenenergien (0.7 eV) von rechteckigem und quadratischem (2) etwas verringern.

[9] M. J. S. Dewar, M. C. Kohn u. N. Trinajstic, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3437 (1971).

[10] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972).

[11] Für *trans*-1,2-Di-tert.-butyläthylen = 8.85 eV [W. Schäfer u. A. Schweig, unveröffentlicht]. Nach P. Mascret, D. Grosjean, G. Mowier u. J. Dubois [J. Electron Spectr. 2, 225 (1973)] beträgt der Unterschied der adiabatischen Ionisierungspotentiale von *cis*- und *trans*-Di-tert.-butyläthylen 0.05 eV. Für das vertikale IP des *cis*-Isomers nehmen wir deshalb 8.80 eV an.

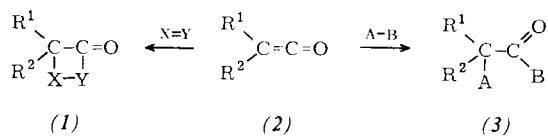
Additionen an die C=O-Gruppe von Ketenen: β -substituierte α -Trimethylsiloxy-acrylnitrile^[**]

Von Ulrich Hertenstein und Siegfried Hünig^[*]

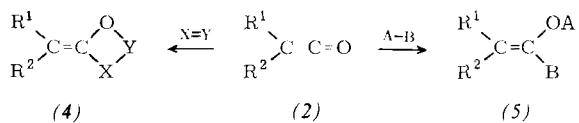
Die zahlreichen Additionen an das Doppelbindungssystem der Ketene (2) führen fast ausnahmslos zur Aufhebung der C=C-Bindung unter Bildung von Acylderivaten (3) oder von viergliedrigen (1) oder sechsgliedrigen Cycloaddukten mit einer Carbonylfunktion^[1]. Auch A—B = $R_3^1Si—NR^2R^3$ wird unter Bildung einer Si—C-Bindung an (2) addiert^[2].

[*] U. Hertenstein und Prof. Dr. S. Hünig
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.



Dagegen gibt es nur wenige Additionen an die C=O-Funktion der Ketene, bei denen diese unter Erhaltung der C=C-Bindung zu (4) oder (5) reagiert^[3]. Bekannt ist die Dimerisation der Aldoketene zu (4) (X=Y ist die CO-Funktion des Ke-



tens)^[1]. Addukte vom Typ (5) entstehen bei der thermischen Addition von Oxiranen (=A—B) zu Ketenacetalen; diese Reaktion wurde allerdings nur beim Diphenylketen getestet^[4]. Auf der Suche nach einer möglichst allgemeinen Reaktion (2) \rightarrow (5) fanden wir, daß sich Trimethylsilylcyanid^[5] (6) glatt an die C=O-Bindung von Ketenen zu β -substituierten α -Trimethylsiloxy-acrylnitrilen (7) addiert. (6) folgt also nicht dem Schema (2) \rightarrow (3) wie Trialkylsilylamine, sondern verhält sich wie bei der Addition an Aldehyde und Ketone^[6–8] sowie an einige spezielle Carbonsäurechloride^[6, 9].

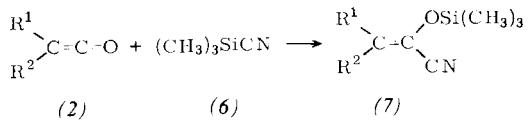


Tabelle 1. Über intermediäre Ketene dargestellte 2-Trimethylsiloxy-acrylnitrile (7).

| R ¹ | R ² | Ausb. [%] | Kp [°C/Torr] |
|----------------|------------------------------------|--------------|-----------------|
| (7a) | H | 96 | 58–59/40 |
| (7b) | CH ₃ | 71 | 76/40 |
| (7c) | CH ₃ | 85 | 71–73/16 |
| (7d) | H | 95 | 140–142/0.005 |
| (7e) | —(CH ₂) ₅ — | 82 | 122–125/15 |
| (7f) | C ₆ H ₅ | 90 | 76/0.005 |
| (7g) | OCH ₃ | 75 | 96–97/20 |
| (7h) | H ₃ C | 60 | 71–75/18 |
| (7i) | Cl | 60 | 78/20 |
| (7j) | F ₃ C | 90 | 62/38 |

Die Addukte (7) entstehen sowohl aus freien als auch aus in situ gebildeten Ketenen. Als besonders vielseitig erweist sich die intermediäre Erzeugung von Ketenen aus Carbonsäurechloriden mit tertiären Aminen in Gegenwart von (6). Die Addukte (7) entstehen offenbar sehr rasch, da viele Ketene unter diesen Bedingungen schnell dimerisieren^[1]. Selbst Dichlorketen, das in Gegenwart von Ammoniumsalzen so schnell polymerisiert, daß es nur von hochreaktiven Enen abgefangen werden kann^[10], liefert noch gute Ausbeuten. Die Bedeutung der Ketenzwischenstufe beleuchtet der Befund, daß aus Cyclopropancarbonsäurechlorid, welches mit tertiären Aminen kein Keten ergibt^[11], auch kein Addukt (7) entsteht.

Tabelle 1 läßt die Vielseitigkeit der Reaktion erkennen, die praktisch nur von der Existenz intermediärer Ketene begrenzt wird. Die farblosen Verbindungen (7) sind bis ca. 120°C unzersetzt destillierbar. Die Valenzschwingung der Nitrylgruppe erscheint weitgehend unabhängig von R¹ und R² bei 2220 bis 2210 cm⁻¹, die der C=C-Bindung bei 1645–1620 cm⁻¹.