

sterisch unbehinderte Tetramethyltetraeder und sein Radikalkation jeweils Schnitte durch die Energiehyperflächen entlang der „Isomerisierungstäler“ berechnet (Abb. 2).

Die spontane Isomerisierung des  $C_4$ -Clusters bei Elektronenentnahme (Abb. 2) läßt sich anhand der berechneten Ladungsverteilungen<sup>[8]</sup> erläutern:

Wie ersichtlich kann die positive Ladung unter Übergang in das Cyclobutadien- $\pi$ -System besser verteilt werden; für eine größere Stabilisierung des  $M^{\bullet+}$ -Grundzustandes spricht auch die relativ zu Tetraeder um 1.15 eV auf 6.35 eV erniedrigte Ionisierungsenergie<sup>[7]</sup>. Während der neutrale  $C_4$ -Cluster substituenten-unterstützt existenzfähig ist, bewirkt Oxidation also wie bei  $S_4N_4^{2+}$  seine Einebnung.

Eingegangen am 22. Oktober 1979 [Z 404a]

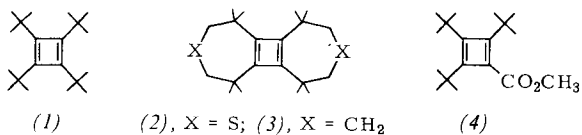
- [1] 39. Mitteilung über Radikationen. Teil der Diplomarbeit B. Roth, Universität Frankfurt 1979. – 38. Mitteilung: H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein, A. Tabatabai in J. S. Bargon: Computational Methods in Chemistry. Plenum Press, New York, im Druck.
- [2] Vgl. H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977) und zit. Lit.; für  $S_4N_4$ : R. Gleiter, J. Chem. Soc. A 1970, 3174.
- [3] Vgl. K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976); K. F. Purcell, J. C. Kotz: Inorganic Chemistry. Saunders, Philadelphia 1977, S. 980 ff. und jeweils zit. Lit. Eine knappe Übersicht geben R. W. Rudolph, W. R. Pretzer, Inorg. Chem. 11, 1974 (1972).
- [4] Vgl. N. L. Biggs, E. K. Lloyd, R. J. Wilson: Graph Theory 1736–1936. Clarendon Press, Oxford 1976, S. 74 ff.
- [5] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [6] Die Energiebarriere wurde kinetisch zu  $\Delta E = 113$  kJ/mol ermittelt (G. Maier, H.-O. Kalinowski, K.-D. Malsch, unveröffentlicht). A. Schweig und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 101, 4742 (1979), berechneten mit MNDO/CI annähernd 80 kJ/mol als Barriere; der Effekt der *tert*-Butylsubstituenten wurde zu etwa 20 kJ/mol abgeschätzt.
- [7] E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington, A. Schmelzer, J. Am. Chem. Soc. 102, 564 (1980).
- [8] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc. 101, 5558 (1979). Wir danken Prof. Dewar für das MNDO-Programm.

## Struktur des Tetra-*tert*-butylcyclobutadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Hermann Irngartinger, Norbert Riegler, Klaus-Dieter Malsch, Klaus-Albert Schneider und Günther Maier<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[1]</sup> von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (1)<sup>[2]</sup>, des ersten kinetisch stabilisierten Cyclobutadiens mit vier gleichen Substituenten, sind überraschend: Das Molekül liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Achse, die durch die Mitte der beiden langen Bindungen des Vierrings verläuft (Abb. 1). Im Ring treten lange [1.482(2), 1.484(2) Å] und kurze [1.464(2) Å] Bindungen auf, die sich zwar noch signifikant unterscheiden, aber bei weitem nicht so deutlich alternieren wie bei den Derivaten (2) (1.344 und 1.600 Å)<sup>[3a]</sup>, (3) (1.339 und 1.597 Å)<sup>[3b]</sup> oder auch (4)<sup>[3c]</sup>.



[\*] Prof. Dr. H. Irngartinger [1], cand. chem. N. Riegler  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. K.-D. Malsch,  
Dipl.-Chem. K.-A. Schneider  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[\*] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die quartären C-Atome der *tert*-Butylsubstituenten von (1) weichen alternierend um 0.37 Å nach oben und unten von der Ebene durch die Ringatome ab. Der Vierring ist nicht planar, sondern hat eine gefaltete Konformation mit einem Diederwinkel von 170.2°.

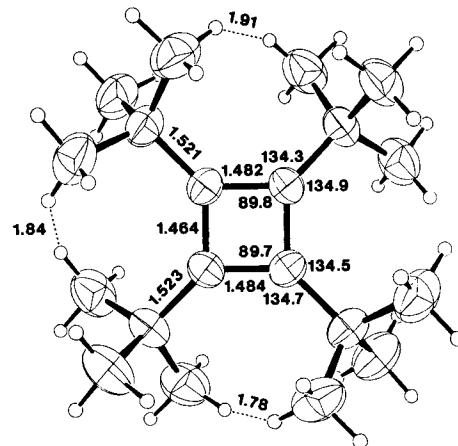


Abb. 1. Einige Bindungslängen [Å], -winkel [°] und intramolekulare Abstände [Å] von (1) im Kristall, Standardabweichungen 0.002–0.003 Å bzw. 0.1°. Die C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen betragen im Mittel 1.533 ± 0.004 Å.

Die starke Dehnung der Doppelbindung in (1) vom Standardwert 1.34 Å auf 1.464 Å läßt sich auf zwei Ursachen zurückführen: Durch die sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen erfährt die Doppelbindung eine Torsion um 28.1° (Abb. 2), was eine Schwächung bedeutet. Wie der Vergleich mit anderen Twist-Doppelbindungen zeigt<sup>[4]</sup>, kann dies allein das Ausmaß der Bindungsverlängerung nicht erklären, zumal die Torsion auf der „Innenseite“ durch die Fixierung im Ringsystem nur 6.9° beträgt. Hinzu kommt, daß trotz der Abweichung der Substituenten aus der Ebene des Vierrings (Abb. 2) zusätzliche abstoßende Wechselwirkungen – der H...H-Abstand in (1) ist mit 1.84 Å immer noch extrem klein – zu einer weiteren Dehnung der geschwächten Doppelbindung führen.

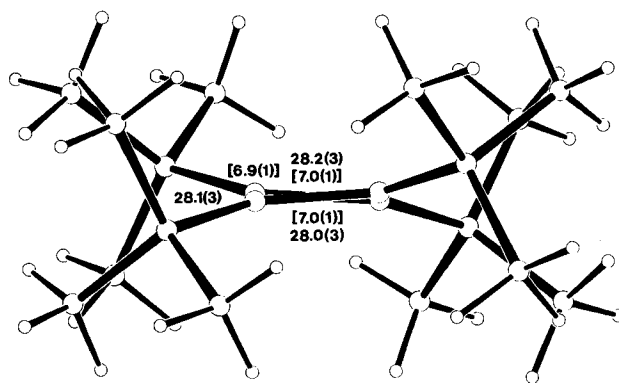


Abb. 2. Seitenansicht von (1) mit Blick entlang der zweizähligen Achse. Die Zahlenangaben sind Torsionswinkel [°] mit Standardabweichungen. Die Werte in eckigen Klammern bezeichnen jeweils die Torsionswinkel innerhalb des Vierrings.

Die C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-Einfachbindung in (1) ist im Vergleich zu (2)–(4) deutlich kürzer, ihre Länge entspricht dem normalen Bereich für solche Bindungen im Vierring<sup>[5]</sup>. In (2) und (3) ist also die Einfachbindung, in (1) dagegen die Doppelbindung gedehnt. Dadurch wird für (1) fast eine vierzählige Symmetrie des Vierrings erreicht.

Eine solche Geometrie wirft die Frage nach der Spinmultiplizität von (1) auf. Die chemischen Eigenschaften lassen keine Entscheidung zu, denn analog dem Tri-*tert*-butylcyclobutadien<sup>[6a]</sup> zeigt (1) sowohl basisches als auch „diradikalartiges“ Verhalten. Addition von Chlorwasserstoff in Dichlormethan ergibt das Homocyclopropenylumsalz (5), das mit Wasser zum Cyclobutenol (6) [farblose Kristalle, Fp = 74 °C; IR (CCl<sub>4</sub>): 3650 cm<sup>-1</sup> (OH); MS: *m/e* = 294 (*M*<sup>+</sup>)] reagiert; derselbe Alkohol entsteht auch ohne Säurekatalyse bei der direkten Einwirkung von Wasser auf (1). Andererseits ist das Cyclobutadien sehr empfindlich gegen Sauerstoff; primäres Oxidationsprodukt ist das Dioxetan (8). In polarem Medium (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zeigt dieses Molekül zwischen 0 und 30 °C Verbreiterung und Koaleszenz der den beiden Sorten von *tert*-Butylgruppen zukommenden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale<sup>[6b]</sup>. Dieser Befund spricht dafür, daß im angegebenen Temperaturintervall die Peroxidbrücke in (8) nach Art einer Karussell-Umlagerung über Zwischenstufen vom Typ (7) um das Kohlenstoffringgerüst herumwandert. In Konkurrenz dazu erfährt (8) eine langsame (Halbwertszeit bei Raumtemperatur ca. 2 h) irreversible Spaltung zum Diketon (9) [farblose Kristalle, Fp = 93 °C; IR (CCl<sub>4</sub>): 1680 cm<sup>-1</sup>; MS: *m/e* = 308 (*M*<sup>+</sup>)].

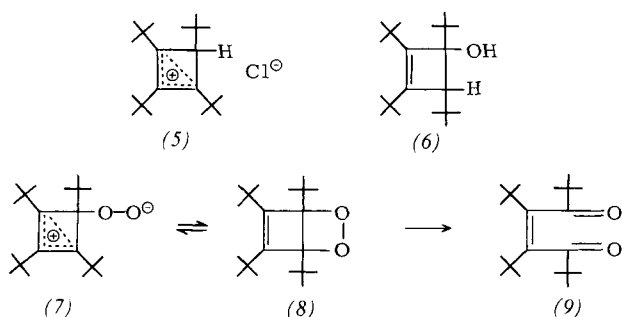


Tabelle 1. NMR-Daten ( $\delta$ , rel. TMS) der Verbindungen (5), (6), (8) und (9).

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR (p = primär, q = quartär)
(5)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): 4.05 (1H), 1.59 (9H), 1.47 (18H), 1.14 (9H)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -60 °C): 159.42 (C-2), 156.00 (C-1, C-3), 78.48 (C-4; nicht entkoppelt: d), 37.74 (q), 36.63 (q), 35.90 (q), 30.33 (p, 1 <i>t</i> Bu), 29.80 (p, 3 <i>t</i> Bu)
(6)	(CDCl <sub>3</sub> , RT): 2.57 (1H), 1.56 (OH), 1.24 (9H), 1.20 (9H), 1.04 (9H), 0.98 (9H)	(CDCl <sub>3</sub> , RT): 151.58 (olef.), 151.06 (olef.), 84.85 (C O), 60.42 (allyl., Ring), 38.46 (q), 33.63 (q), 32.80 (q), 32.55 (q), 31.06 (p), 30.76 (p), 30.33 (p), 27.81 (p)
(8)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -60 °C): 1.38 (18H), 1.22 (18H)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -60 °C): 161.44 (olef.), 108.73 (C O), 3448 (q), 34.04 (q), 31.77 (p), 28.93 (p)
(9)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): 1.32 (18H), 1.14 (18H)	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): 218.12 (C=O), 146.67 (olef.), 45.15 (q), 35.43 (q), 33.13 (p), 28.53 (p)

RT = Raumtemperatur.

Nachdem nunmehr feststeht, daß (1) eine gefaltete Struktur besitzt, die sicherlich durch die vier sperrigen Substituenten verursacht wird und die leichte Valenzisomerisierung zum Tetrahedran<sup>[2]</sup> verständlich macht, bleibt nichtsdestoweniger zu prüfen, ob nicht auch in anderen Fällen – vielleicht sogar bei der unsubstituierten Stammverbindung – diese Art der Stabilisierung [Übergang von der energiereicheren D<sub>4h</sub>- in die D<sub>2d</sub>- oder D<sub>2</sub>- anstatt D<sub>2h</sub>-Symmetrie<sup>[7]</sup>] von Bedeutung ist.

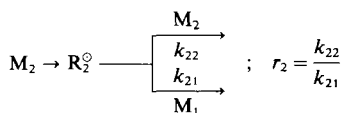
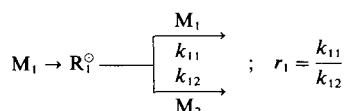
- [1] Raumtemperatur, MoK $\alpha$ -Strahlung, Siemens-AED, Graphitmonochromator,  $\sin \theta/\lambda \leq 0.664 \text{ \AA}^{-1}$ , 2267 unabhängige Reflexe (davon 662 nicht beobachtet [ $F_0/(\sigma(F^2))^2 < 5$ ]);  $R = 0.053$  (ohne nicht beobachtete Reflexe); kristallographische Daten:  $a = 17.749(4)$ ,  $b = 9.271(2)$ ,  $c = 11.870(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.90(2)^\circ$ ; monokline Raumgruppe C2/c,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 0.98 \text{ g cm}^{-3}$ .
- [2] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matsch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).
- [3] a) H. Irngartinger, H. Rodewald, Angew. Chem. 86, 783 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 740 (1974); b) A. Krebs, J. Pocklington, H. Schmalstieg, H. Irngartinger, N. Riegler, Isr. J. Chem., im Druck; c) L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 97, 1973 (1975).
- [4] Übersicht: T. T. Tidwell, Tetrahedron 34, 1855 (1978).
- [5] Übersicht: D. Seebach in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 11, Tabelle 4.
- [6] a) G. Maier, W. Sauer, Angew. Chem. 87, 675 (1975); 89, 49 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 648 (1975); 16, 51 (1977); b) In Cyclosilan (Merck) tritt dieses Phänomen nicht auf: K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, H.-O. Kalinowski, unveröffentlicht.
- [7] Auch bei den neuesten Berechnungen [8] werden ausschließlich planare Anordnungen diskutiert. Zudem sei erwähnt, daß im IR-Spektrum [9] des unsubstituierten Cyclobutadiens bei gefalteter (D<sub>2d</sub>) und rechteckiger Geometrie (D<sub>2h</sub>) die gleiche Zahl (7) an aktiven Schwingungen zu erwarten ist.
- [8] H. Kollmar, V. Staemmler, J. Am. Chem. Soc. 99, 3583 (1977); W. T. Borden, E. R. Davidson, P. Hart, ibid. 100, 388 (1978); J. A. Jafri, M. D. Newton, ibid. 100, 5012 (1978).
- [9] Experiment: S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller, T. Machiguchi, J. E. Bertie, J. Am. Chem. Soc. 100, 4889 (1978); Theorie: H. Kollmar, V. Staemmler, ibid. 100, 4304 (1978); L. J. Schaad, B. A. Hess, C. S. Ewig, ibid. 101, 2281 (1979).

## Korrelation zwischen Radikalreaktivitäten und Copolymerisationsparametern<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese und Jürgen Meixner<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefeldler zum 60. Geburtstag gewidmet

Radikalische Copolymerisationen werden von den Geschwindigkeiten  $k_{ij}$  der Addition der polymeren Radikale  $R_i^\bullet$  an die konkurrierenden monomeren Alkene  $M_j$  gelenkt<sup>[1]</sup>. Alfrey und Price<sup>[2]</sup> beschrieben den Substituenteneinfluß der Alkene  $M_j$  durch  $Q_j$ - und  $e_j$ -Werte, die sich indirekt aus den Copolymerisationsparametern  $r_1$  und  $r_2$  bestimmen lassen<sup>[1,3]</sup> [Gl. (a)–(c)].  $P_i$ - und  $e_i$ -Werte charakterisieren die Eigenschaften der Radikale.



$$k_{ij} = P_i \cdot Q_j \cdot e^{-e_i \cdot e_j} \quad (a)$$

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad (b)$$

$$r_1 \cdot r_2 = e^{-(e_1 - e_2)^2} \quad (c)$$

Wir haben nun den Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der Addition des Alkyl-Radikals (1) an die polymerisierbaren Alkene (2)–(17) und damit den Kettenwachstumsschritt der radikalischen Copolymerisation direkt

[\*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. J. Meixner

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule

Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.