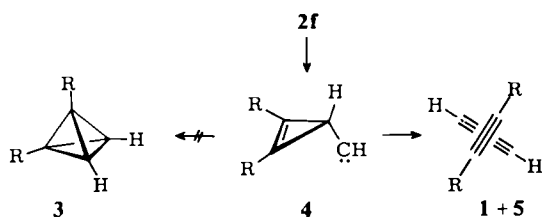


Erhitzt man **2e** in einem an den Vakuummantel eines Kryostaten angeflanschten Ofen auf 110°C, so bildet sich die Diazoverbindung **2f**, die sich unersetzt mit Argon auf ein 10 K kaltes Fenster aufdampfen und danach photochemisch ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) spalten läßt. Das Experiment zeigt, daß das zunächst entstehende Carben **4** keine intramolekulare Addition zum Tetrahedran **3** eingeht, sondern selbst unter Matrixbedingungen in die Bruchstücke **1** und **5** zerfällt. – Desilyliertes **2d** konnte nicht in das entsprechende Diazomethan umgewandelt werden.



R = SiMe<sub>3</sub>

Angemerkt sei, daß bei der CuBr-katalysierten Carbenaddition an **1** außer **2a** ein farbloses Festprodukt entsteht, das sich erst oberhalb von 110°C zersetzt und nach der Röntgen-Strukturanalyse ein  $\pi$ -Komplex zwischen CuBr und **1** ist. **1**·CuBr wird problemlos in langen, farblosen Nadeln erhalten; dies ist mit der großen Bereitschaft von **1** zur Komplexbildung mit anderen Übergangsmetallen<sup>[10]</sup> in Einklang.

Eingegangen am 12. März 1982 [Z 106a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061–1071

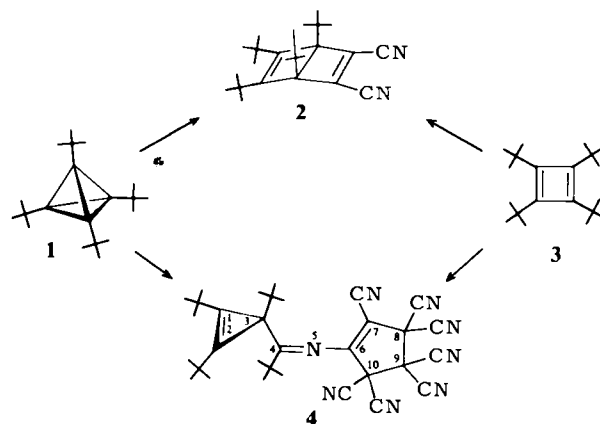
- [4] G. Maier, H. W. Lage, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 976.  
[6] I. E. Dolgii, G. P. Okonishnikova, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1970, 197.  
[10] Zusammenfassung: I. Haiduc, V. Popa, *Adv. Organomet. Chem.* 15 (1977) 113.

## Radikationenpaare als Zwischenstufen bei Reaktionen von Tetra-*tert*-butyltetrahedran und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien\*\*

Von Günther Maier\*, Klaus-Albert Schneider, Klaus-Dieter Malsch, Hermann Irrgarter und Andrea Lenz

Tetra-*tert*-butyltetrahedran **1** ist unter Normalbedingungen an der Luft beständig<sup>[1]</sup>, während Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **3** leicht mit Sauerstoff oder Wasser reagiert<sup>[2]</sup>. **1** wird jedoch sehr reaktiv, sobald ein Acceptor zugegen ist. Die Folgechemie ist häufig nicht einfach; deshalb teilen wir nur zwei übersichtliche Beispiele mit.

Bildung des Addukts **2** vom „Diels-Alder-Typ“ über ein Radikationenpaar: Während **3** trotz der großen sterischen Behinderung noch eine Diensynthese mit Acetylendicarbonsäureester eingeht<sup>[8]</sup>, bleibt **1** unter diesen Bedingun-



gen unverändert. Bei Verwendung von Dicyanacetylen geben jedoch sowohl **1** als auch **3** das formale Diels-Alder-Addukt **2**. Die Erklärung ist naheliegend: Das Oxidationspotential von Dicyanacetylen reicht aus, um aus **1** und **3** das Radikalkation **5** zu erzeugen. Rekombination mit dem dabei gebildeten Radikalanion **6** führt zum Zwitterion **7**, welches zu **2** cyclisiert (Tabelle 1).

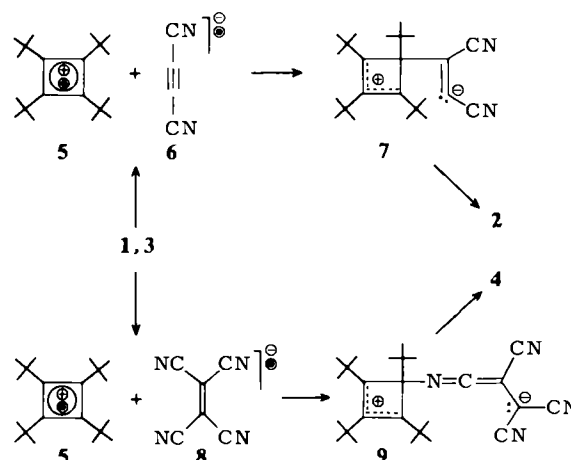


Tabelle 1 (Auszug). **2** und **4**: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften; IR (KI) [cm<sup>-1</sup>]; NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte rel. TMS, p = primär, q = quartär). Beide Substanzen gaben korrekte Elementaranalysen.

**2**: 74% aus **1**, 63% aus **3**; Fp = 229°C; IR: 2210 (C≡N), 1610 (C=C); <sup>1</sup>H-NMR: 1.41 (s, 18H), 1.38 (s, 18H)

**4**: Quant. aus **1** oder **3** (NMR-spektroskopisch; große Verluste bei Reinigung); Fp = 100°C (Zers.); IR: 2255, 2215 (C≡N), 1755 (sst, br.), 1525 (m); <sup>1</sup>H-NMR: 1.43 (s, 18H), 1.39 (s, 9H), 1.11 (s, 9H); <sup>13</sup>C-NMR (–40°C): 195.9 (C4), 141.9 (C6), 126.6/123.6 (C1/2), 64.8 (C7), 50.2 (C3), 47.9 (C10), 46.7 (C9), 45.7 (C8) usw.

Bildung des Addukts **4** mit ungewöhnlicher Struktur über ein Radikationenpaar: Es ist zu erwarten, daß auch Tetracyanethylen (TCNE) **1** und **3** zu oxidieren vermag. Es entsteht aber kein zu **2** analoges 1:1-, sondern überraschenderweise das 1:2-Addukt **4** (Tabelle 1). Dessen Strukturaufklärung hat große Mühe bereitet: Zum einen kennt man kein Olefin, das analog reagiert, zum anderen schienen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (C1/2 magnetisch nicht äquivalent) und IR-Spektrum auf den ersten Blick nicht mit **4** vereinbar zu sein. Die Röntgen-Strukturanalyse räumt aber jeden Zweifel aus.

Überraschend ist das IR-Spektrum von **4** mit einer sehr intensiven Bande bei 1755 und einer mäßig intensiven bei 1525 cm<sup>-1</sup>. Sie lassen sich vermutlich durch die besonderen Eigenschaften des fixierten Strukturelements

[\*] Prof. Dr. G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. H. Irrgarter, A. Lenz  
Organisch-chemisches Institut der Universität D-6900 Heidelberg

[\*\*] Kleine Ringe, 44. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 43. Mitteilung: G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 6.

C4N5C6C7 erklären. C4N5C6 kann infolge Kopplung zu einer asymmetrischen und einer symmetrischen Valenzschwingung Anlaß geben, die beide IR-aktiv sein müssen<sup>[14]</sup>. Die auffällig kurzwellige Absorption der asymmetrischen Schwingung bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  ist in Einklang mit diesem postulierten Kopplungsphänomen, das zugleich die symmetrische Valenzschwingung langwellig ( $1525\text{ cm}^{-1}$ ) verschieben muß.

Für die Bildung von **4** kann man annehmen, daß das im Vergleich zu **6** sperrige Radikalanion **8** mit einem Stickstoffatom als „Speerspitze“ am Radikalkation **5** angreift. Das so entstehende Zwitterion **9**, in welchem der direkte Ringschluß aus geometrischen Gründen benachteiligt ist, bildet unter Ringverengung und Aufnahme eines zweiten TCNE-Moleküls schließlich das Endprodukt **4**.

Eingegangen am 12. März 1982 [Z 106b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1072–1081

- [1] a) G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520; b) G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.  
[2] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211.  
[8] G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1022.  
[14] In Analogie zu einem entsprechenden Phänomen bei der Verbindung  $\text{PPh}_4[\text{Cl}_2\text{Os}(\text{NC}(\text{CCl}_3)\text{NC}(\text{CCl}_3))]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : R. Weber, K. Dehnicke, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck. – Wir danken Prof. K. Dehnicke für diesen Hinweis und für Hilfe bei der Interpretation des Spektrums von **4**.

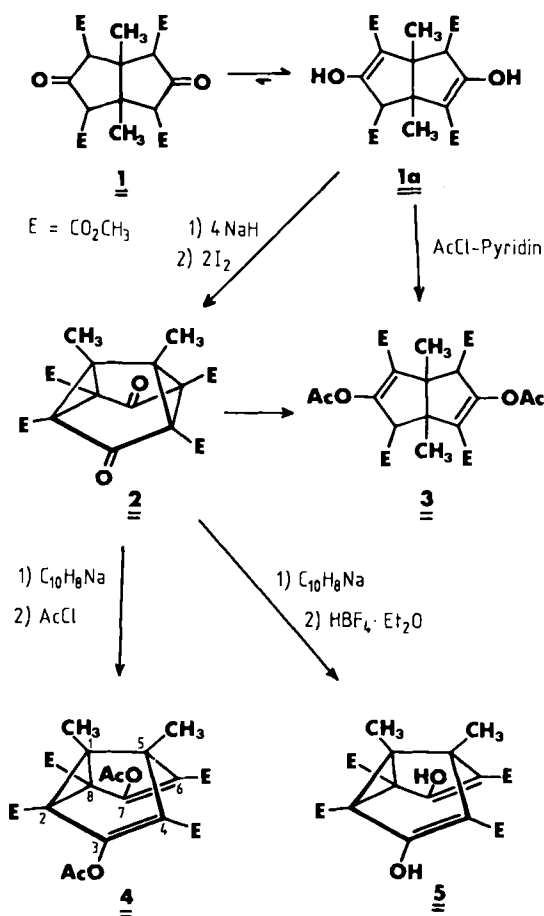
## Semibullvalentetracarbonsäureester: Modelle für Moleküle mit bishomoaromatischem Grundzustand\*\*

Von Rudolf Gompfer\* und Marie-Luise Schwarzensteiner

Die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung wird durch polare Substituenten wie Donor-Acceptor-Gruppen<sup>[1]</sup> drastisch gesteigert. Im Semibullvalen, das sich extrem schnell umlagert, sollen nach MO-Rechnungen von Dewar<sup>[6]</sup> und Hoffmann<sup>[7]</sup> Donorgruppen an C-1,5, Acceptorgruppen an C-2,8 und C-4,6 oder der Ersatz von CH durch N an den Zentren 2,6 oder 3,7 die Energiebarriere der Cope-Umlagerung so weit erniedrigen, daß ein bishomoaromatischer Grundzustand resultiert. Bis jetzt konnte diese Voraussage experimentell nicht bestätigt werden. Wir berichten hier über einen Syntheseweg, der zu Semibullvalentetracarbonsäureestern wie **4** und **5** führt und der weitere acceptor-substituierte Semibullvalene zugänglich machen sollte<sup>\*\*\*</sup>.

Das als Dienol **1a** vorliegende Bicyclooctan-Derivat **1**<sup>[13]</sup> läßt sich mit Natriumhydrid und Iod in den 1,5-Dimethyl-3,7-dioxo-tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]octan-2,4,6,8-tetracar-

bonsäuretetramethylester **2** umwandeln (55%,  $\text{Fp} = 185^\circ\text{C}$ ). Die Reduktion von **2** mit Zink/Eisessig bzw. Zink/Acetanhydrid ergibt 1,5-Dimethyl-bicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion bzw. das Bisenolacetat **3** ( $\text{Fp} = 130^\circ\text{C}$ ), das auch aus **1** und Acetylchlorid/Pyridin zugänglich ist. Führt man die Reduktion von **2** aber mit Natrium-dihydronaphthylid durch und setzt dem Reaktionsgemisch Acetylchlorid zu, so resultiert der 1,5-Dimethyl-3,7-di-acetoxy-tricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester **4** (25%, farblose Nadeln,  $\text{Fp} = 117^\circ\text{C}$ ). Sein IR-Spektrum gleicht dem von **3**; somit ist wenig wahrscheinlich, daß **4** eine delokalisierte Struktur hat. Bei Raumtemperatur und hinab bis zu  $-111^\circ\text{C}$  beobachtet man Mittelwert-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Singulets der  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ - und 1,5- $\text{CH}_3$ -Protonen). Auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren weisen auf eine schnelle Cope-Umlagerung hin. Erst unterhalb  $-110^\circ\text{C}$  (in  $\text{CHClF}_2$ ) verbreitert sich das Signal von C-2,4,6,8; bei  $-131^\circ\text{C}$  ist es nahezu verschwunden (eine tiefere Temperatur konnte bisher nicht erreicht werden).



Hydrolysiert man das aus **2** und Natrium-dihydronaphthylid erhaltene Reaktionsgemisch, so gelangt man zu farblosen Kristallen der Verbindung **5**, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anzeigt, daß sie überwiegend als Dienol vorliegt. Bemerkenswert ist, daß die 1,5- $\text{CH}_3$ -Protonen wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** ein Singulett ergeben, die  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Protonen jedoch zwei Singulets. Man könnte dies damit erklären, daß die OH-Gruppen mit den Estergruppen Chelatringe bilden, die bei einer schnellen Cope-Umlagerung bestehen bleiben.

Eingegangen am 30. Juli 1981,  
ergänzt am 17. Februar 1982 [Z 108]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1028–1035

[\*] Prof. Dr. R. Gompfer, M.-L. Schwarzensteiner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

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

[\*\*\*] Anmerkung beim Einreichen der Kurzfassung (12. Febr. 1982): Der 1,5-Dimethyltricyclo[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäuretetramethylester ist inzwischen [L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, L. Todaro, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6249], ebenfalls aus **1** über **2**, jedoch nach anderen Verfahren, hergestellt worden. Die Verbindung hat wie **4** keine delokalisierte Struktur. – Die Röntgen-Strukturanalyse von **4** ergibt C2C8 1.643, C4C6 2.352 Å (Dr. H. Lotter, Dr. H.-U. Wagner); bei **2** findet man C2C8 1.566, C4C6 1.563 Å (Dr. U. Nagel).