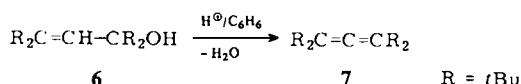


Tetra-*tert*-butylallen und sein Radikalkation**

Von Rudolf Bolze, Horst Eierdanz, Kaspar Schlüter,
Werner Massa, Walter Grahn und Armin Berndt*

Tetra-*tert*-butylallen 7, $F_p = 43\text{--}44^\circ\text{C}$, ist das Allenderivat mit der stärksten sterischen Abschirmung und der geringsten chemischen Reaktivität. Es entsteht als einziges Produkt bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 1,1,3,3-Tetra-*tert*-butylallylalkohol 6, der auf mehreren Wegen zugänglich ist.



Die sterische Abschirmung des π -Systems in 7 gibt die SCHAKAL-Darstellung^[3] des Ergebnisses der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) anschaulich wieder.

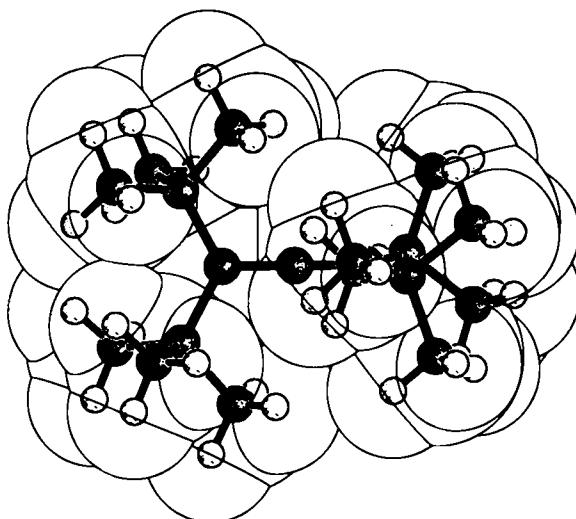


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur (Punktsymmetrie 222 (D_2)) von 7 im Kristall. Die Kalotten sind mit van-der-Waals-Radien, die Kugeln willkürlich mit 1/5 dieser Werte gezeichnet.

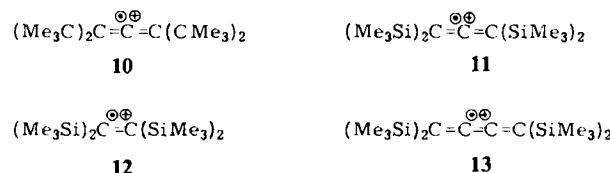
In Einklang mit der starken Abschirmung zeigt 7 praktisch keine Allen-Reaktivität. Es reagiert weder mit Peroxysäuren oder Ozon noch mit Chlor oder Brom, auch nicht bei katalytischer Hydrierung unter Druck oder mit HI/Phosphor sowie mit starken wässrigen Säuren. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt erst bei Temperaturen oberhalb 100°C im Verlaufe mehrerer Stunden eine Zersetzung, die mit Supersäure bereits bei -60°C zu beobachten ist.

Die geringe Reaktivität bei Additionen führen wir auf die erhebliche sterische Hinderung zurück, von der alle primären Additionsprodukte betroffen wären. Die Ein-elektronenoxidation von 7 zum Radikalkation 10, mit der keine Zunahme der sterischen Hinderung einhergeht, gelingt jedoch elektrolytisch oder mit SbCl_5 glatt bei -80°C .

Das Radikalkation 10 kann in Dichlormethan bis -30°C ^[6] ESR-spektroskopisch untersucht werden. Seine Konstitution wird so durch ein Spektrum bestätigt, das

sich mit $a^H = 0.09 \text{ mT}$ für 36 äquivalente H-Atome simulieren lässt; der g -Faktor beträgt 2.0028. Die an ^{13}C -markierte 10 ermittelte Kopplungskonstante für die $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome von 0.09 mT schließt Elektronenstrukturen aus, in denen das ungepaarte Elektron oder die positive Ladung am zentralen $\text{sp}\text{-C}$ -Atom lokalisiert sind. Sie beweist die Verteilung des ungepaarten Elektrons – und damit auch der positiven Ladung – über alle vier p-Orbitale.

Diese Elektronenstruktur liegt auch im mit 10 verwandten Radikalkation 11 vor, das wir durch Oxidation von Tetrakis(trimethylsilyl)allen mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 erzeugen konnten. Das ESR-Spektrum von 11 lässt sich mit $a^H = 0.022 \text{ mT}$ für 36 äquivalente H-Atome und $a^{\text{Si}} = 0.30 \text{ mT}$ für 4 äquivalente ^{29}Si -Atome (4.7% ^{29}Si) simulieren.



Der Betrag der Si-Kopplungskonstante von 11 ist erheblich kleiner als der von 12 mit 1.775 mT ^[11] und 13 mit 1.21 mT ^[12], bei denen sich das ungepaarte Elektron in Molekülorbitalen aus nur *zwei* p-Orbitalen aufhält. Die kleine Si-Kopplungskonstante von 11 ist in Einklang mit einer Verteilung des ungepaarten Elektrons über alle *vier* p-Orbitale, da a^{Si} sodann wegen der Spindichte an den $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atomen einen negativen Anteil durch Spinpolarisation (wie in 12) und wegen der Spindichte am $\text{sp}\text{-C}$ -Atom einen positiven Anteil durch Hyperkonjugation (wie in 13) enthält.

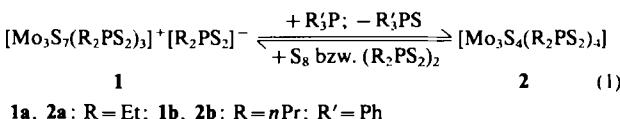
Eingegangen am 13. April 1981,
in veränderter Fassung am 1. Oktober 1982 [Z 400]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 2039–2049

- [3] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56.
- [6] Das Radikalkation des unsubstituierten Allens wurde kürzlich [7] in einer CCl_3F -Matrix bei -198°C mit $a^H = 1.30 \text{ mT}$ (4H) charakterisiert.
- [7] Y. Takemura, T. Shida, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4133.
- [11] H. Sakurai, Y. Nakadaira, M. Kira, H. Tobita, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3077.
- [12] W. Kaim, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 281.

Koordinativ ungesättigte dreikernige Molybdän-Schwefel-Clusterchelate mit Dithiophosphinato-Brücke

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen*, Jürgen Mathow und Hartmut Wunderlich

Wir fanden, daß Mo_3S_7 -Clusterdithiophosphinate 1^[1] mit Triphenylphosphan unter partieller Desulfurierung zu koordinativ ungesättigten diamagnetischen Nichtelektrolyten 2 reagieren.



Entsprechend der Struktur (Fig. 1) zeigt das $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -NMR-Spektrum von 2a drei Resonanzen im Intensitäts-

- [*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, J. Mathow, Dr. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Bolze, H. Eierdanz, Dr. K. Schlüter,
Dr. W. Massa, Dr. W. Grahn
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und den Chemischen Werken Hüls unterstützt.