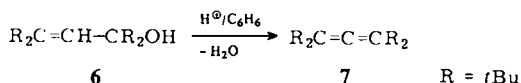


## Tetra-*tert*-butyllallen und sein Radikalkation\*\*

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

Tetra-*tert*-butyllallen **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  $\pi$ -Systems in **7** gibt die SCHAKAL-Darstellung<sup>[1]</sup> des Ergebnisses der Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) anschaulich wieder.

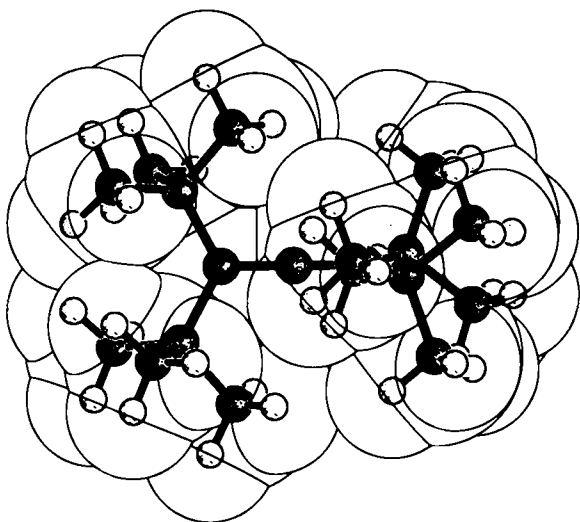


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur (Punktsymmetrie 222 ( $D_3$ )) von **7** im Kristall. Die Kalotten sind mit van-der-Waals-Radien, die Kugeln willkürlich mit 1/5 dieser Werte gezeichnet.

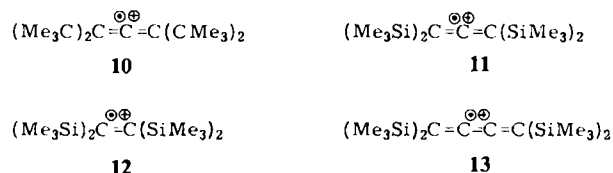
In Einklang mit der starken Abschirmung zeigt **7** praktisch keine Allen-Reaktivität. Es reagiert weder mit Peroxysäuren oder Ozon noch mit Chlor oder Brom, auch nicht bei katalytischer Hydrierung unter Druck oder mit  $\text{HI}$ /Phosphor sowie mit starken wäßrigen Säuren. Konzentrierte Schwefelsäure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

Die geringe Reaktivität bei Additionen führen wir auf die erhebliche sterische Hinderung zurück, von der alle primären Additionsprodukte betroffen wären. Die Elektronenoxidation von **7** zum Radikalkation **10**, mit der keine Zunahme der sterischen Hinderung einhergeht, gelingt jedoch elektrolytisch oder mit  $\text{SbCl}_5$  glatt bei  $-80^\circ\text{C}$ .

Das Radikalkation **10** kann in Dichlormethan bis  $-30^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup> 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  $^{13}\text{C}$ -markiertem **10** ermittelte Kopplungskonstante für die  $\text{sp}^2$ -C-Atome von 0.09 mT schließt Elektronenstrukturen aus, in denen das ungepaarte Elektron oder die positive Ladung am zentralen  $\text{sp}^2$ -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  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $^{29}\text{Si}$ -Atome (4.7%  $^{29}\text{Si}$ ) simulieren.



Der Betrag der Si-Kopplungskonstante von **11** ist erheblich kleiner als der von **12** mit 1.775 mT<sup>[11]</sup> und **13** mit 1.21 mT<sup>[12]</sup>, 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  $a^{\text{Si}}$  sodann wegen der Spindichte an den  $\text{sp}^2$ -C-Atomen einen negativen Anteil durch Spinpolarisation (wie in **12**) und wegen der Spindichte am  $\text{sp}^2$ -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  $\text{CCl}_4/\text{F}_2$ -Matrix bei  $-198^\circ\text{C}$  mit  $a^H = 1.30\text{ mT}$  (4 H) charakterisiert.

[7] Y. Takemura, T. Shida, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4133.

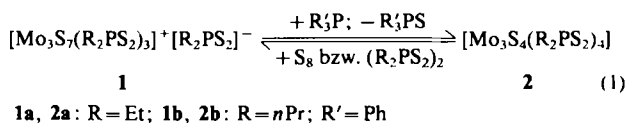
[11] H. Sakurai, Y. Nakadaira, M. Kira, H. Tobita, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3077.

[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  $\text{Mo}_3\text{S}_7$ -Clusterdithiophosphinate **1**<sup>[1]</sup> 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. 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.

[\*] 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