

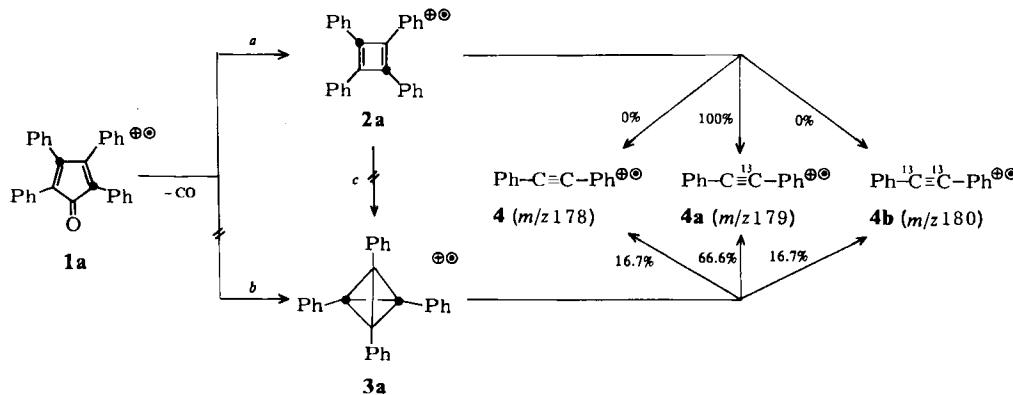
Das UV-Spektrum von **6** beweist dessen Azulenstruktur. Während Azasubstitution des Azulens in 1-Stellung eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 120 nm bewirkt, stimmt im Gegensatz hierzu die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums von **6** (700 nm) praktisch mit der von Azulen (697 nm) überein, ist aber gegenüber der von 2-Benzylazulen^[10] (677 nm) um 23 nm bathochrom verschoben [**6**, UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=788 \text{ sh} (93); 756 \text{ sh} (116); 700 (270); 684 (270); 640 (286); 588 \text{ sh} (179); 400 (4110); 380 (5240); 364 (3260); 322 (40700); 310 (38000); 246 (17200)].$

Eingegangen am 16. Juli,
in veränderter Fassung am 8. November 1982 [Z 95]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 75–83

- [3] R. B. Dran, B. T. Le Révérend Decock, *C. R. Acad. Sci. C* 270 (1970) 1036.
- [4] W. B. McCormack, US-Pat. 2671077 (1954); *Chem. Abstr.* 48 (1954) 6737.
- [5] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* 1981, 983; zit. Lit.
- [10] J. F. Tilney-Bassett, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1959, 3123.

ion^[1c]. Daraus wurde geschlossen, daß auch beim Radikalkation des sterisch überladenen Tetra-*tert*-butyltetrahedrans eine Einebnung zum Cyclobutadiensystem stattfindet.

Wir berichten nun über einen unabhängigen Weg zur Erzeugung des bisher unbekannten Tetraphenylcyclobutadien-Radikalkations **2**. Bei elektronenstoßinduzierter (70 eV) Decarbonylierung von 2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadienon **1** ($M^{\bullet\bullet} = 45\% \text{ rel. Int.}$) ist unter anderem ein Signal bei *m/z* 356 (35%) zu beobachten. Das Stoßaktivierungsmassenspektrum^[2] des unter MS/MS-Bedingungen^[3] mit einem Tripel-Quadrupol-Instrument massenselektierten Ions *m/z* 356 enthält nur ein einziges Signal bei *m/z* 178, das dem Radikalkation des Diphenylacetylen **4** zugeordnet werden kann. Die Untersuchung des [2,4-¹³C₂]-markierten Isotopomers **1a** ergibt folgende Resultate: *m/z* 356 wird, wie erwartet, quantitativ zu *m/z* 358 verschoben, und dessen MS/MS-Spektrum enthält nach Isotopenkorrektur^[4] nur noch ein einziges Signal bei *m/z* 179 ($\triangle 4\mathbf{a}$). Hieraus ist folgender Schluß zu ziehen: Die elektronenstoßinduzierte Decarbonylierung von **1** führt zu einer Zwi-



Schema 1. • = ¹³C.

Erzeugung des Tetraphenylcyclobutadien-Radikalkations durch ionisierende Gasphasendecarbonylierung**

Von Wolfgang Blum, Harry Kurreck, Wilhelm J. Richter,
Helmut Schwarz* und Helga Thies
Professor Hans-Werner Wanzlick
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Oxidation von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und -tetrahedran mit AlCl₃/CH₂Cl₂ bzw. *t*-C₄H₉⁺ führt zu Radikalkationen, deren ESR^[1a] und Stoßaktivierungsspektren^[1b] identisch sind. Die MNDO-Analyse^[1a] der Valenzisomerisierung Tetrahedran \rightleftharpoons Cyclobutadien ergibt für das sterisch ungehinderte Tetramethylsystem, daß dem Radikalkation des Tetramethyltetrahedrals kein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche zukommt; es isomerisiert spontan zum Tetramethylcyclobutadien-Radikalkat-

schenstufe, die ein Cyclobutadien-Derivat **2** sein muß. Die Erzeugung eines Tetraphenyltetrahedran-Radikalkations **3**, dessen Existenz früher postuliert wurde^[5], ist mit den für **1a** erhaltenen Daten vollständig unverträglich. Würde die Tetrahedran-Zwischenstufe **3a** tatsächlich durchlaufen oder fände bei den $[M - CO]^{\bullet\bullet}$ -Ionen aus **1a** ein Kohlenstoff-Scrambling der C₄-Einheit statt, dann sollte für die Bildung der ionisierten Diphenylacetylen-Isotopomere (**4**, **4a** und **4b**) das in Schema 1 angegebene Verteilungsmuster erhalten werden. Dies ist nicht der Fall. Die Ergebnisse sind nur mit Weg *a* vereinbar und schließen Route *b* wie auch die Isomerisierung *c* mit Sicherheit aus.

Eingegangen am 21. September 1982 [Z 153]

- [1] a) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 209; b) R. Wolfschütz, H. Schwarz, unveröffentlicht; c) zur lichtinduzierten Erzeugung des Radikalkations von Tetramethylcyclobutadien siehe Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, D. M. Kok, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 173.
- [2] K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 88 (1976) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 509.
- [3] H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 687.
- [4] Ein schwaches Signal bei *m/z* 180 (6%) ist auf die unvollständige [13C₂]-Markierung von **1a** zurückzuführen. 38% von **1** liegen als [¹³C₁]-Isotopomere vor, und es ist der natürliche [¹³Cl]-Anteil im $[M - CO]^{\bullet\bullet}$ -Ion dieser Spezies, der Anlaß zur Entstehung von *m/z* 180 gibt. Ein Signal bei *m/z* 178 wird im MS/MS-Spektrum von *m/z* 358 nicht beobachtet.
- [5] M. M. Bursey, T. A. Elwood, *Org. Mass Spectrom. I* (1968) 531.

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, H. Thies
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Prof. Dr. H. Kurreck
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33
Dr. W. J. Richter, W. Blum
Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel (Schweiz)
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Kieslich danken wir für **1a**.