

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

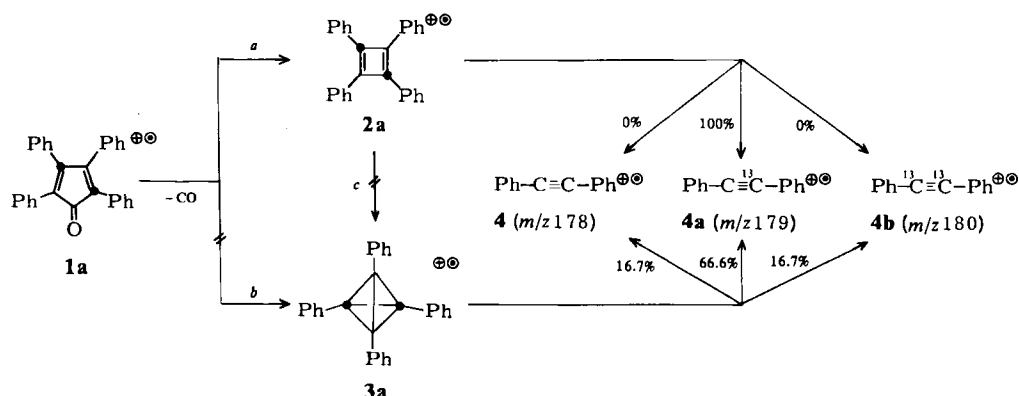
Eingegangen am 16. Juli,  
in veränderter Fassung am 8. November 1982 [Z 95]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 75–83

[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.



Schema 1.  $\bullet = {}^{13}\text{C}$ .

## 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  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $t\text{-C}_4\text{H}_9^+$  führt zu Radikalkationen, deren ESR-<sup>[1a]</sup> und Stoßaktivierungsspektren<sup>[1b]</sup> identisch sind. Die MNDO-Analyse<sup>[1a]</sup> der Valenzisomerisierung Tetrahedran  $\rightleftharpoons$  Cyclobutadien ergibt für das sterisch ungehinderte Tetramethylsystem, daß dem Radikalkation des Tetramethyltetrahedrans kein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche zukommt; es isomerisiert spontan zum Tetramethylcyclobutadien-Radikalkat-

ion<sup>[1c]</sup>. 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** ( $M^{\oplus\ominus} = 45\%$  rel. Int.) ist unter anderem ein Signal bei  $m/z$  356 (35%) zu beobachten. Das Stoßaktivierungsmassenspektrum<sup>[2]</sup> des unter MS/MS-Bedingungen<sup>[3]</sup> 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  $[2,4\text{-}^{13}\text{C}_2]$ -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<sup>[4]</sup> nur noch ein einziges Signal bei  $m/z$  179 ( $\triangleq$  **4a**). Hieraus ist folgender Schluß zu ziehen: Die elektronenstoßinduzierte Decarbonylierung von **1** führt zu einer Zwi-

schenschstufe, die ein Cyclobutadien-Derivat **2** sein muß. Die Erzeugung eines Tetraphenyltetrahedran-Radikalkations **3**, dessen Existenz früher postuliert wurde<sup>[5]</sup>, ist mit den für **1a** erhaltenen Daten vollständig unverträglich. Würde die Tetrahedran-Zwischenstufe **3a** tatsächlich durchlaufen oder fände bei den  $[M-\text{CO}]^{\oplus\ominus}$ -Ionen aus **1a** ein Kohlenstoff-Scrambling der  $\text{C}_4$ -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]

[\*] 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**.

[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  $[^{13}\text{C}_2]$ -Markierung von **1a** zurückzuführen. 38% von **1** liegen als  $[^{13}\text{C}_1]$ -Isotopomer vor, und es ist der natürliche  $[^{13}\text{C}]$ -Anteil im  $[M-\text{CO}]^{\oplus\ominus}$ -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. Burssey, T. A. Elwood, *Org. Mass Spectrom.* 1 (1968) 531.