

- [4] W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525.  
 [5] a) C. Rüchardt, G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1840; b) W. A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) C26; c) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, unveröffentlicht.

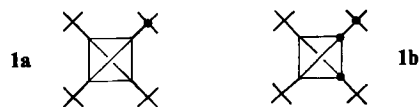
### Tetra-*tert*-butyltetraederan: <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten und Hybridisierung

Von Thomas Loerzer, Reinhard Machinek,  
 Wolfgang Lüttke\*, Lothar Hermann Franz,  
 Klaus-Dieter Malsch und Günther Maier\*

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit der NMR-Kopplungskonstante <sup>1</sup>J(C-C) kann die Elektronenanzahlordnung jeder CC-Bindung in einem Molekül charakterisiert werden<sup>[1]</sup>. Deshalb bestimmten wir <sup>1</sup>J(C-C) für den am stärksten gespannten Kohlenwasserstoff, das Tetra-*tert*-butyltetraederan **1**<sup>[2]</sup>.

Bei der NMR-Untersuchung waren die Probleme der begrenzten Meßempfindlichkeit und der magnetischen Äquivalenz der Tetraeder-C-Atome zu überwinden. Nach Modellrechnungen sollte der vollständige Datensatz vom Tetraederan **1a** zu erhalten sein, bei dem eine *tert*-Butylgruppe im quartären Zentrum zu 90 Atom-% <sup>13</sup>C-markiert ist. Zusammen mit den an den Tetraederecken in natürlicher Häufigkeit vorkommenden <sup>13</sup>C-Atomen erhält man unter anderem das Isotopomer **1b**; sein ABM-Spinsystem ermöglicht die Bestimmung der Kopplung zwischen den Ringkohlenstoffatomen <sup>1</sup>J(C<sub>r</sub>-C<sub>r</sub>). **1b** hat eine Häufigkeit von 2.7 × 10<sup>-4</sup> und ist daher mit heutigen Spektrometern gerade noch zu erfassen.



•: <sup>13</sup>C-Atom

**1a** wurde ausgehend von [1-<sup>13</sup>C]-1,1-Dimethylethyllithium und 2-Brom-3,4,5-tri-*tert*-butylcyclopentadienon synthetisiert<sup>[3]</sup>. Die Auswertung des [<sup>1</sup>H]-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **1a** (330 mg **1a**, [D<sub>10</sub>]Diethylether, 50.4 MHz) ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten [Hz] von Tetra-*tert*-butyltetraederan [a].

<sup>1</sup> J(C <sub>r</sub> -C <sub>r</sub> )	<sup>1</sup> J(C <sub>r</sub> -C <sub>q</sub> )	<sup>2</sup> J(C <sub>r</sub> -C <sub>q</sub> )	<sup>1</sup> J(C <sub>q</sub> -C <sub>m</sub> )
9.2	64.0	-0.7	35.8

[a] C<sub>r</sub> = Ring-C-Atom, C<sub>q</sub> = quartäres C-Atom einer *tert*-Butylgruppe, C<sub>m</sub> = Methyl-C-Atom. Mittlerer Fehler: ±0.05 Hz.

<sup>1</sup>J(C<sub>r</sub>-C<sub>r</sub>) ist mit 9.2 Hz fast so groß wie <sup>1</sup>J(C-C) von Cyclopropan (12.4 Hz)<sup>[4a]</sup>, was auf einen ähnlichen s-Charakter der an den Ring-CC-Bindungen beteiligten Hybridorbitale hindeutet; für Cyclopropan ließ sich dieser recht genau aus <sup>1</sup>J(C-H) zu 0.179 ermitteln<sup>[4a]</sup>. Nimmt man an, daß der Beitrag der Nicht-Kontakt-Terme zur Gesamtkopplung in diesen Verbindungen praktisch gleich ist, so er-

hält man mit der früher<sup>[4a]</sup> aufgestellten Beziehung <sup>1</sup>J<sub>CC</sub> = 658 s<sub>1</sub> s<sub>2</sub> - 7.9 für die Hybridorbitale der Tetraeder-C-Atome von **1**, die an den Ring-CC-Bindungen beteiligt sind, einen etwas kleineren s-Charakter (0.161), entsprechend einer sp<sup>5.20</sup>-Hybridisierung. Unsere SCPT-INDO-Rechnungen<sup>[4b]</sup> legen allerdings nahe, daß die Beteiligung der (hier negativen) Nicht-Kontakt-Terme bei **1** um ca. 20% größer ist als beim Cyclopropan. Berücksichtigt man dies, dann resultiert für **1** ein nur wenig größerer s-Charakter von ca. 0.170 (sp<sup>4.88</sup>; INDO<sup>[5a]</sup>: sp<sup>4.99</sup>).

Ein weiterer Anhalt für die Hybridisierung der Tetraeder-C-Atome ist aus der Kopplung <sup>1</sup>J(C<sub>r</sub>-C<sub>q</sub>) zu erhalten. Nach dem Summensatz<sup>[1a]</sup> erwartet man, daß das von der Tetraederecke wegweisende Orbital sp<sup>1.04</sup>-hybridisiert ist (INDO<sup>[5a]</sup>: sp<sup>1.21</sup>) und eine entsprechend große Kopplung verursacht. Ein Vergleich mit den analogen Kopplungen verschiedener *tert*-butylsubstituierter Kohlenwasserstoffe (Tabelle 2) zeigt, daß der Wert von **1** (64.0 Hz) mit dem des *tert*-Butylacetyls (66.1 Hz), dessen acetylenische C-Atome zweifelsfrei eine sp-Hybridisierung aufweisen, gut übereinstimmt.

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten [Hz] [a] von *tert*-Butylverbindungen [4b].

	H <sub>3</sub> C <sup>*</sup> -C <sup>q</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C=C <sup>*</sup> H-C <sup>q</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	HC≡C <sup>*</sup> -C <sup>q</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<sup>1</sup> J(C <sub>r</sub> -C <sub>q</sub> )	35.5	42.3	66.1
<sup>1</sup> J(C <sub>q</sub> -CH <sub>3</sub> )	35.5	35.5	35.4

[a] Mittlerer Fehler: ±0.1 Hz.

Aus der Hybridisierung der Tetraeder-C-Atome folgt<sup>[1a]</sup>, daß die Achsen der endocyclischen Hybridorbitale um jeweils 28.4° gegenüber den Kernverbindungslinien nach außen gebogen sind. Der „bent-bond“-Charakter ist hier also weit stärker ausgeprägt als beim Cyclopropan (21.3°)<sup>[4a]</sup>.

Mit diesen Ergebnissen sind alle theoretischen Voraussetzungen<sup>[5]</sup> über die Bindungseigenschaften des Tetraederan-Systems in Einklang.

Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 471]

CAS-Registry-Nummern:

Tetra-*tert*-butyltetraederan: 66809-06-1.

- [1] a) W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899; b) J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 12 (1977) 1.  
 [2] Übersichtsartikel zum Tetraederan-Problem: N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramov, *Russ. Chem. Rev.* 47 (1978) 163.  
 [3] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.  
 [4] a) J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 872; b) T. Loerzer, Dissertation, Universität Göttingen 1983.  
 [5] a) J. M. Schulman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739; b) Z. B. Maksić, L. Klasinc, M. Randić, *Theor. Chim. Acta* 4 (1966) 273; c) K. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 539; d) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2617.

### Bildung von Alkylradikalen durch thermische bimolekulare Reaktion von Alkanen und Alkenen

Von Jürgen O. Metzger\*

Die Symproportionierung (a) eines Alkans und eines Alkens zu zwei Alkylradikalen ist eine thermodynamisch mögliche, seit langem geforderte Elementarreaktion<sup>[1]</sup>. Sie

[\*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. T. Loerzer, R. Machinek  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. G. Maier, Dr. L. H. Franz, Dr. K.-D. Malsch  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Postfach 2503, D-2900 Oldenburg