

Tetrahedran und Cyclobutadien

Von Günther Maier*

Tetra-*tert*-butyltetrahedran – ein nutzloses Molekül? Eine Antwort auf diese provozierende Frage wird im ersten Teil des vorliegenden Fortschrittsberichts versucht. Der Leser soll nachvollziehen können, warum es sich lohnt, einem derart esoterischen Molekül nachzujagen. Zweifelsfrei identifiziert wurde bisher nur Tetra-*tert*-butyltetrahedran, der gespannteste gesättigte Kohlenwasserstoff überhaupt. Der Beschreibung der ungewöhnlichen Eigenschaften dieses Derivats folgt eine Zusammenfassung über Versuche zur Synthese der Stammverbindung. Im Vordergrund dieser beiden Abschnitte stehen die Ergebnisse eigener Arbeiten. Da die Diskussion von Tetrahedranen die entsprechenden Cyclobutadiene zwangsläufig einschließen muß, hat es sich angeboten, den Beitrag zugleich als eine Art Abschlußbericht zum Cyclobutadien-Problem zu konzipieren. Masamune hat 1980 seinen vorzüglichen Report in der Zeitschrift Tetrahedron als ein *Komma* in der Geschichte des Cyclobutadiens bezeichnet. Inzwischen sind die wesentlichen Fragen beantwortet. Die Zeit ist nunmehr reif, anstelle eines Kommas einen *Punkt* zu setzen.

1. Einleitung

Was fasziniert den Organiker am Tetrahedran-Molekül? Ist es der ästhetische Reiz, der von der Topologie des Tetraeders ausgeht, oder die Hoffnung, dieses Molekül könnte ob seiner ungewöhnlichen Bindungseigenschaften neue, sonst nicht zugängliche Erkenntnisse von allgemeiner Bedeutung vermitteln, oder gar die Herausforderung, die in der Synthese des – wenn überhaupt existenzfähigen^[1] – hochreaktiven Tetrahedrans steckt, verbunden mit dem „sportlichen Ehrgeiz“, das Ziel als erster zu erreichen?

Um beim erstgenannten Aspekt zu beginnen: Wenn wir symmetrische Gebilde als schön, harmonisch und innerlich ausgewogen empfinden, so ist dies kein modischer Trend.

Dahinter verbirgt sich eine lange Tradition, die bis in die Antike zurückgeht. Platon hat vier der nach ihm benannten fünf regulären Polyeder (Abb. 1) den Elementen der Materie, nämlich das Tetraeder dem Feuer, den Würfel der Erde, das Oktaeder der Luft und das Ikosaeder dem Wasser zugeschrieben. Für den fünften, das Pentagondodekaeder, blieb kein irdischer Platz (unter „Ether“ (Abb. 1) hat man sich nichts Materielles vorzustellen). Dieser Körper sollte dazu dienen, „das Weltall zu einem schönen Ganzen zu ordnen“^[2]. Die Brücke zur Gegenwart ist leicht zu schlagen^[3]. Ersetzt man die Ecken der regulären Polyeder durch Methingruppen – drei Bindungen werden jeweils zu den benachbarten Ring-Kohlenstoffatomen geknüpft, die vierte Valenz ist durch ein Wasserstoffatom abgesättigt^[4] –, so erhält man in den ersten drei Fällen die Strukturen der „Platonischen Kohlenwasserstoffe“ Tetrahedran, Cuban und Dodecahedran. Es ist nur zu verständlich, wenn der Synthetiker, dessen tägliches Tun sicher auch eine künstlerische Komponente hat, einen Anreiz verspürt, diese

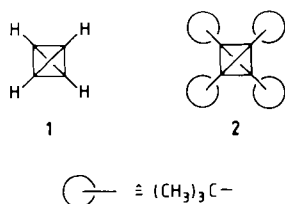
[*] Prof. Dr. G. Maier
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

„schönen“ Moleküle im Laboratorium entstehen zu lassen. Die bisherigen Anstrengungen auf diesem Gebiet sind belegt durch zwei Meilensteine: Vor mehr als 20 Jahren ist es Eaton et al.^[5] gelungen, das Cuban aufzubauen. Die Synthese des Dodecahedrans durch Paquette et al.^[6] ist sehr viel jüngerer Datums.



Abb. 1. Die „Platonischen Körper“: Tetraeder, Würfel, Pentagondodekaeder (obere Reihe), Oktaeder, Ikosaeder (untere Reihe). – Mit freundlicher Genehmigung des Verlages entnommen aus: L. Pauling, R. Hayward: *The Architecture of Molecules*, W. H. Freeman, San Francisco 1964.

Die Gleichsetzung des Tetraeders mit dem Element Feuer hat eine chemische Parallele. Tetrahedran 1 ist nach der Theorie der gespannteste (feurigste) der formal gesättigten Kohlenwasserstoffe und wird somit am ehesten dem zweiten Gesichtspunkt gerecht, nämlich eventuell Eigenschaften zu haben, die ansonsten experimentell nicht nachweisbar sind. Derartige chemische „Extravaganzen“ von Tetrahedran könnten die Bedeutung seiner schieren Synthese bei weitem überragen. Es ist Absicht dieses Beitrages, anhand des Tetra-*tert*-butyl-Derivats 2 aufzuzeigen, inwieweit dieses „exotische“ Molekül dem erwähnten Anspruch gerecht wird.



Was die sportliche Ambition angeht^[7], gibt dieser Aufsatz gleichfalls einen Beleg. Wie anders wäre zu verstehen, daß wir trotz der entmutigenden Voraussagen der Theoretiker und der vielen bisherigen vergeblichen Versuche nach wie vor bemüht sind, einen Weg zum unsubstituierten Tetrahedran zu finden.

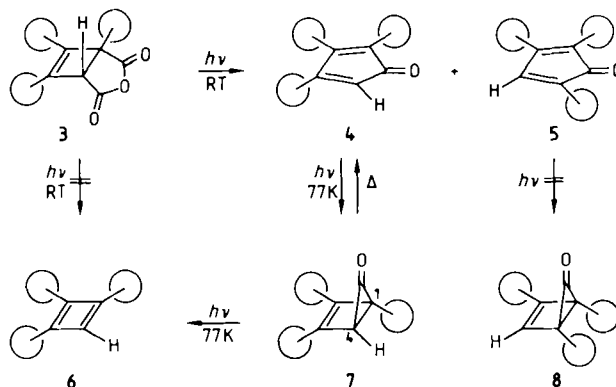
Da die Chemie des Tetra-*tert*-butyltetrahedrans eng verknüpft ist mit der des valenzisomeren Cyclobutadiens, ist der vorliegende Beitrag, in welchem die Ergebnisse eigener Arbeiten zwar im Vordergrund stehen, wichtige Befunde anderer Gruppen aber mit aufgenommen sind, zugleich als ein Fortschrittsbericht auf dem Gebiet Tetrahedran/Cyclobutadien^[8] anzusehen.

2. Tetra-*tert*-butyltetrahedran

Traut man dem unsubstituierten Tetrahedran 1 nur eine minimale Lebensdauer zu, so bietet es sich an, die Wasserstoffatome durch *tert*-Butylgruppen zu ersetzen. Beispiele für diesen Trick der kinetischen Stabilisierung durch sterische Behinderung des Angriffs externer Reaktionspartner sind Legion. Neben diesem intermolekularen Effekt der gegenseitigen Abschirmung spielen die voluminösen Substituenten in Tetra-*tert*-butyltetrahedran 2 eine zusätzliche, für die Stabilität dieses Moleküls entscheidende Rolle. Die intramolekulare Abstoßung der vier *tert*-Butylgruppen ist dann am geringsten, wenn sie den größtmöglichen Abstand voneinander haben. Diese Voraussetzung ist bei Vorliegen der tetraedrischen T_d -Symmetrie erfüllt; in jeder anderen Anordnung sind die Substituenten näher zusammengedrängt. Der Bruch einer Bindung des C_4 -Tetraeders in 2 muß gleichermaßen zu einer starken sterischen Spannung führen. In anderen Worten: Die sphärisch günstigste Anordnung der vier peripheren Gruppen in 2 drängt dem Grundgerüst eine tetraedrische Anordnung auf. Die bei der Dehnung einer Ringbindung auseinanderstrebenden *tert*-Butylgruppen werden von den beiden anderen zurückgedrängt. Dieser „Korsett-Effekt“ muß 2 relativ zu 1 stabilisieren. Wird auch nur einer der Substituenten in 2 durch eine kleinere Gruppe ersetzt, muß sich die Situation drastisch ändern. Da Alkylgruppen im allgemeinen die Thermostabilität einer CC-Bindung erniedrigen, sollte sich in allen Tetrahedran-Derivaten mit kleineren Substituenten als in 2 die Ringöffnung leichter vollziehen als in 2. In diesem Kontext ist es also logisch, daß Tetrahedran-Derivate mit Phenyl^[9] oder Methyl-Substituenten^[10] auch unter Matrixbedingungen nicht nachweisbar sind.

2.1. Synthese

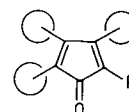
Das Konzept zur Synthese des Tetrahedran-Derivats 2 basiert auf unseren Erfahrungen, die wir bei der photochemischen Erzeugung von Tri-*tert*-butylcyclobutadien 6 aus dem Cyclopentadienon 4 gemacht haben^[8b, 11, 12]. Ideale Ausgangssubstanz für 6 sollte eigentlich das Anhydrid 3 sein. Dessen Photospaltung bei Raumtemperatur führt jedoch ausschließlich zu den beiden Cyclopentadienon-Derivaten 4 und 5^[13]. Bei 77 K ist 4 – im Gegensatz zum regioisomeren 5 – photolabil, und es entsteht das gewünschte trisubstituierte Cyclobutadien 6^[11]. Das Rätsel, woher die seltsame Temperaturabhängigkeit des Photoverhaltens von 4 herrühren möge, ist inzwischen gelöst^[14]: Be-



lichtung von **4** bei 10 K liefert das „Hausenon“ **7**, das durch CO-Abspaltung in **6** übergeht. Die thermische Ringöffnung von **7** zu **4** tritt bereits bei -80°C ein^[15]. Bei Raumtemperatur ist deshalb die Stationärkonzentration an **7** so klein, daß sich keine Bildung des Cyclobutadiens **6** beobachten läßt. Wie wichtig die gegenseitige Anordnung der *tert*-Butylgruppen ist, zeigt der Befund, daß das Cyclopentadienon **5** in allen Temperaturbereichen (Raumtemperatur, organische Matrix bei 77 K, Argonmatrix bei 10 K^[16]) nicht photofragmentiert. Offensichtlich ist das zugehörige „Hausenon“ **8** so gespannt, daß es sich schon bei 10 K schnell zu **5** öffnet oder bei der Photoanregung gar nicht gebildet wird. Diese Ansicht wird durch theoretische Studien^[17] gestützt. MNDO-Rechnungen ergeben für **7** einen C1-C4-Abstand von 1.587 Å. Im Photoisomer **8** muß die entsprechende Bindung länger (1.647 Å) und damit schwächer sein.

Die geschilderten Beobachtungen ließen vermuten, daß die Einführung der vierten *tert*-Butylgruppe in **4** oder **5** die Bereitschaft zu Photoisomerisierungen drastisch beeinflussen müßte. Diese Erwartung hat schließlich zur erfolgreichen Synthese des Tetraedran-Derivats **2** geführt^[18]: Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon **9** verhält sich photochemisch völlig anders als **4**. Wird in Argon isoliertes Dienon **9** mit 254-nm-Licht angeregt, so beobachtet man IR-spektroskopisch ausschließlich eine Überkreuzaddition zum Tricyclopentanon **10**. Bei fortdauernder Bestrahlung wird Kohlenmonoxid eliminiert. Gleichzeitig tritt die typische Bande des Ketens **11** auf, das ebenfalls photolabil ist und – allerdings sehr langsam – auch CO abspaltet. Bestrahlung in einer organischen Matrix bei 77 K ermöglicht es, die gebildeten Kohlenwasserstoffe zu fassen. Außer Di-

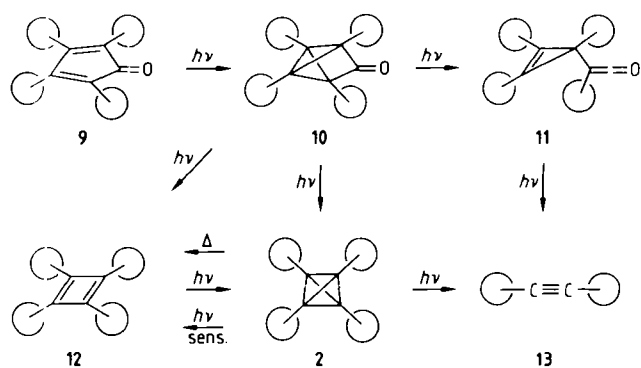
gezeigt, daß die Dienone **14–19** bei der Bestrahlung in Argon (10 K, $\lambda = 254\text{ nm}$) völlig unverändert bleiben. Lediglich bei **20**, **21** und **22** kann man in zunehmendem Maße eine Photoisomerisierung zu den zugehörigen Tricyclopentanonen vom Typ **10** feststellen^[20b]. Zumindest **22** geht die Überkreuzaddition ähnlich leicht ein wie die Referenzsubstanz **9**. Bei der anschließenden CO-Abspaltung läßt sich aber kein Tetraedran-Derivat nachweisen. Der äußerst sperrige Adamantylrest begünstigt zwar die Bildung des Tricyclopentanon-Gerüsts, ist aber eventuell schon zu groß, um die bei der Decarbonylierung erforderliche Einbebnung zum Cyclobutadien-Ring zuzulassen. Nur in der Tetra-*tert*-butyl-Reihe, zu der auch **23** und **24** zu zählen sind, paßt offensichtlich alles zusammen.



14–24

Verb.	R	Verb.	R
14	Phenyl	20	Ethyl
15	Pentafluorphenyl	21	Isopropyl
16	<i>o</i> -Tolyl	22	1-Adamantyl
17	Benzyl	23	$\text{C}(\text{CD}_3)_3$
18	1-Phenylethyl	24	$^{13}\text{C}(\text{CH}_3)_3$
19	Trimethylsilyl		

Es bleibt zu klären, was die Ursache für das sehr unterschiedliche Photoverhalten der Cyclopentadienone **4**, **5** und **9** ist. Einen Fingerzeig geben die von Boese durchgeführten Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen (Abb. 2)^[21]. Aus ihnen kann man ablesen, daß die Richtung der Reaktion, die bei photochemischer Induktion stattfindet, bereits durch die Art der Verzerrung der Ringe im Grundzustand vorgegeben ist. Bei **5** sind die Abwei-



tert-butylacetylen **13**, welches bei Raumtemperaturbelichtung das einzige Endprodukt ist, hat Pfriem^[18] das Tetraedran-Derivat **2** als farblose, beständige Kristalle isoliert. Beim Erhitzen auf 135°C geht **2** in das entsprechende Cyclobutadien **12** über. Diese Valenzisomerisierung ist photochemisch umkehrbar. Es ist daher anzunehmen, daß das bei der Belichtung von **10** primär entstehende Bicyclobutandiyldiradikal unter Bruch der Rückgratbindung in das Cyclobutadien **12** übergeht und dieses dann unter den Belichtungsbedingungen das gefundene Tetraedran-Derivat **2** liefert.

Der Weg zu **2**, dem einzigen bisher isolierten und zweifelsfrei identifizierten Tetraedran^[19], sollte auch auf andere hochgehinderte Systeme übertragbar sein. Dies ist leider nicht der Fall. Bei einer Überprüfung der unterschiedlich substituierten Cyclopentadienone **14–22**^[20] hat sich

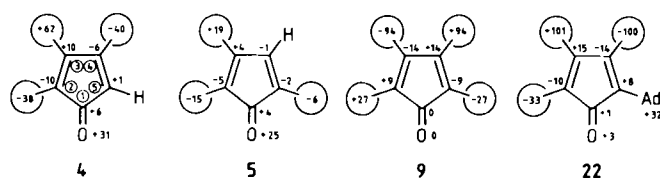
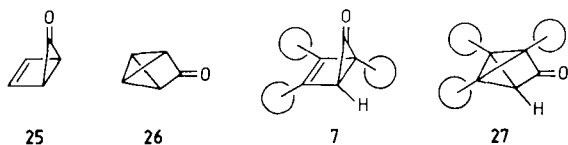


Abb. 2. Röntgenographisch bestimmte Verzerrungen [pm] der Cyclopentadienone **4**, **5**, **9** und **22** relativ zu einer durch die Ringe gelegten „besten“ Ebene. + : über, – : unter der Ebene. Der Abstand zur „besten“ Ebene bezieht sich beim Adamantyl-Rest (Ad) auf C1.

chungen relativ klein. Deshalb findet keine Photoreaktion statt. Im Keton **4** sind die *tert*-Butylgruppen und damit auch die benachbarten Ring-C-Atome gestaffelt angeordnet. Hier braucht es weniger Energie, um eine Photoisomerisierung zu erreichen. Von der Struktur her könnte man eine Überkreuzaddition erwarten. Wenn trotzdem ein „Hausenon“ gebildet wird, so deshalb, weil das Hausenon von der Ringspannung her gegenüber dem Tricyclopentanon-Gerüst bevorzugt ist. Nach MNDO-Rechnungen^[22] ist die Bildungsenthalpie von **26** um $26.8\text{ kcal mol}^{-1}$ höher als die von **25**. Einführung von drei *tert*-Butylresten (zu **27** bzw. **7**) verringert diesen Energieunterschied auf 4.8 kcal mol^{-1} . Es ist deshalb kein Wunder, daß der Tricyclus **27**



existenzfähig ist; jedoch ist die Verbindung völlig photostabil^[23]. Dem Trend folgend kann in der Tetra-*tert*-butyl-Reihe das Tricyclopentanone **10** bereits günstiger sein als das entsprechende Hausenon. Auch impliziert die Struktur von **9** (Abb. 2), daß daraus bei Photoanregung der Tricyclus entstehen müßte (Korsett-Effekt, siehe oben). Da die Abweichungen im Adamantyl-Derivat **22** noch größer sind, sollte die gleiche Reaktion auch hier beobachtet werden, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

2.2. Struktur und spektroskopische Eigenschaften

Angesichts der bisherigen Falschmeldungen über die erfolgreiche Synthese von stabilen Verbindungen mit Tetrahedranstruktur ist es unser Bestreben gewesen, möglichst viele Daten zusammenzutragen und damit den eindeutigen Strukturbeweis für **2** zu führen. Den ersten Hinweis gab das ¹³C-NMR-Spektrum [in CDCl₃ drei Signale bei $\delta = 9.27$ (Ring-C), 27.16 (C(CH₃)₃) und 31.78 (CH₃)]. Der Befund, daß die quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppen bei höherem Feld erscheinen als die primären, war ein deutliches Indiz auf die Besonderheit von **2**. Die Bindung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem benachbarten C-Atom muß hohen s-Charakter haben (wie in Di-*tert*-butylacetylen **13**). Noch aussagekräftiger ist die Hochfeldlage des Signals für die Ring-Kohlenstoffatome. Sie entspricht genau der Erwartung^[24]. Selbstverständlich zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **2** nur ein einziges Signal (selbst in einer nematischen Phase^[25]) bei $\delta = 1.18$ (CDCl₃). Das Massenspektrum (Feldionisation) gibt die richtige Molmasse (m/z 276.1). Eine wichtige Rolle bei der Strukturzuordnung hat die von Heilbronner et al.^[26] durchgeführte PE-spektroskopische Untersuchung von **2** und **12** gespielt. Wie gefordert ist die energieärmste Bande von **2** (zentriert um $I \approx 7.9$ eV) ein Dublett (Jahn-Teller-Aufspaltung); Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **12** zeigt ein Singulett bei $I = 6.35$ eV.

Zusätzlich zu den bereits mitgeteilten spektroskopischen Eigenschaften^[25] seien noch zwei Untersuchungen an isotopenmarkierten Derivaten von **2** erwähnt. Saunders hat sich z. B. die Frage gestellt, ob im Falle von **2** vielleicht gar kein statisches Molekül, sondern ein dynamisches System von rasch äquilibrierenden Singulett-Diradikalen vorliegt, und hat dazu das aus dem Cyclopentadienon **23** zugängliche^[20b] Tetrahedran-Derivat (**2**, eine *tert*-Butylgruppe perdeuteriert) auf die im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtbare Isotopenstörung hin studiert^[27]. Es läßt sich kein über den „intrinsic shift“ hinausgehender Effekt feststellen. Demnach hat **2** eine starre, fixierte Struktur. Ein anderer wichtiger Punkt betrifft die Elektronenanordnung in **2**. Auskunft darüber können die ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten geben. Sie werden beobachtbar, wenn in **2** eine *tert*-Butylgruppe im quartären Zentrum ¹³C-markiert ist. Diese Verbindung kann aus dem Dienon **24** erhalten werden^[20b, 28].

Die von Lüttke et al.^[29] vorgenommene Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums erlaubt folgende Aussage: Die Achsen der endocyclischen Hybridorbitale (sp^{5.20}-Hybridisierung) sind um 28.4° gegenüber den Kernverbindungslinien nach außen gebogen (Rekordwert für eine Bananenbindung). Die von der Tetraederecke wegweisende Bindung hat hohen s-Charakter (sp^{1.04}-Hybridisierung, nahe Verwandtschaft zu *tert*-Butylacetylen). Diese Bindungseigenschaften sind in gutem Einklang mit den theoretischen Voraussagen^[30–32].

Die restlichen spektroskopischen Informationen^[25] sind weniger bedeutsam, nachdem neuerdings auch die Röntgenstrukturanalyse von **2** vorliegt. Erst nach vielen vergeb-

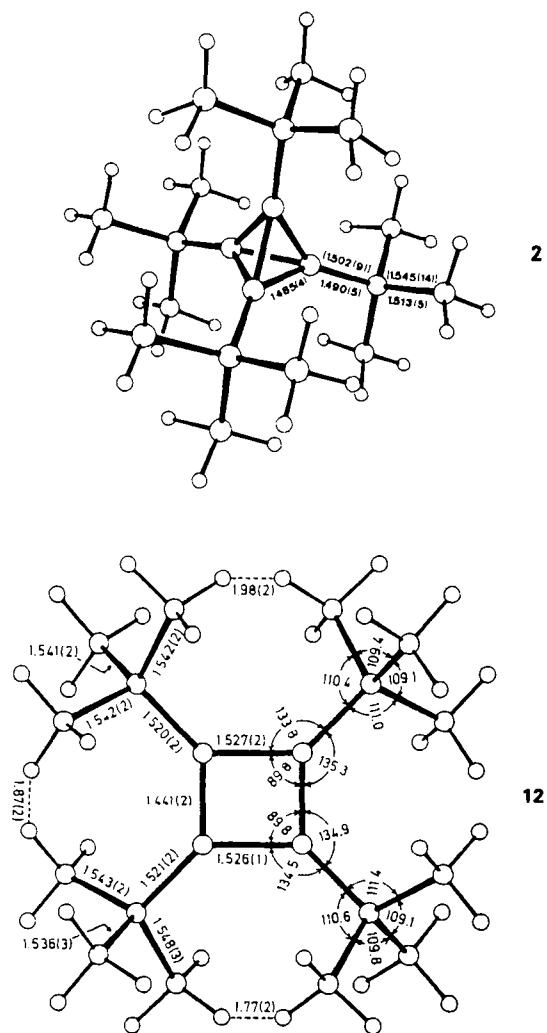


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall [33] mit gemittelten Bindungslängen (Å); in runden Klammern Streuwerte, in eckigen Klammern korrigierte Werte); Struktur von **12** im Kristall bei –150°C mit Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

lichen Versuchen mit der Raumtemperatur-Modifikation von **2** (plastische, d. h. weiche und leicht verformbare Kristalle) ist es Irngartinger et al.^[33] mit einer bei tiefer Temperatur gezüchteten, höher geordneten Modifikation doch noch gelungen, die Strukturprobleme zu lösen. Neueste, beeindruckende Befunde von Irngartinger et al.^[34] zeigen, daß diese Tieftemperatur-Form von **2** durch eingeschlossene Gase (N₂, Ar) „stabilisiert“ wird: Mit dem in Abbil-

dung ^{3[33]} gezeigten Ergebnis dürften auch die letzten Zweifel an der Richtigkeit der Struktur **2** beseitigt sein. Im Vergleich zu normalen CC-Einfachbindungen (1.54 Å) sind die Bindungen im Tetraeder mit einem Mittelwert von 1.485 Å^[33] (1.497 Å^[34]) als Folge der Biegung dieser Bindungen relativ kurz. Die mit dem Ar-Clathrat von **2** durchgeführte Bestimmung der Deformationsdichten zeigt eine Biegung der Ringbindungen von 26° an^[34]. Die Übereinstimmung mit dem obengenannten Wert (28.4°) ist bemerkenswert. Die quantenchemisch berechneten Bindungslängen schwanken übrigens von 1.470 bis 1.520 Å^[30,32,35–37]. Davon kommt der ursprünglich von *Schulman* und *Venanzi*^[30] mit ab-initio-Verfahren ermittelte Abstand der Wahrheit am nächsten. Relativ große Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome der Methylgruppen können ein Hinweis darauf sein, daß im Kristall enantiomere Moleküle mit chiraler *T*-Symmetrie um die Spiegelebenen fehlgeordnet sind. Für das freie Molekül **2** haben *Mislow* et al. eine derartige Abweichung von der maximalen *T_d*- zur niedrigeren *T*-Symmetrie anhand von Kraftfeldrechnungen^[38] vorausgesagt. MNDO-Rechnungen haben dies bestätigt^[36].

In diesem Kontext ist die Strukturanalyse von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **12**, die eine besondere Geschichte hat, zu erwähnen. Bei Raumtemperatur findet man zwei kaum, aber doch noch signifikant alternierende (1.482 bzw. 1.464 Å) Ringbindungen. Die quartären C-Atome der *tert*-Butylsubstituenten weichen alternierend um 0.37 Å nach oben und unten von der „besten“ Ebene durch die Ringatome ab. Der Vierring selbst ist gleichfalls nicht planar, sondern gefaltet mit einem Diederwinkel von 170°^[39]. Während in den anderen bekannten, von *Krebs*^[40] und *Masamune*^[41] dargestellten stabilen Cyclobutadienen (**65a**, **65b**, **66a**; siehe Abschnitt 2.5) die Einfachbindung gedehnt ist und dadurch eine deutliche Alternanz (bis 0.26 Å) erzeugt wird^[42,43], ist in **12** die Doppelbindung verlängert und damit der Unterschied in den Bindungslängen verringert. Es ist argumentiert worden, daß die Dehnung der Doppelbindung (verursacht durch die Anhäufung von vier *tert*-Butylgruppen) zu einer Verkürzung der Einfachbindung und damit zu einer fast quadratischen Struktur führen muß^[44]. Zweifel^[45] an der röntgenographisch bestimmten Struktur von **12** mit „fast gleichseitigem viergliedrigem Ring“ haben *Irgartinger* veranlaßt, die Strukturbestimmung bei –150°C zu wiederholen^[46a]. Unter diesen Bedingungen ergibt sich die in Abbildung 3 wiedergegebene Konstitution. Die Faltung des Vierrings bleibt auch bei –150°C erhalten, die gefundene Bindungsalternanz ist jetzt aber deutlich größer (0.086 Å). Die seltsame „Temperaturabhängigkeit der Struktur“ ist durch Fehlordnungphänomene zu erklären. Die experimentell bestimmte Bindungselektronendichte-Verteilung in **12**^[46a,b] zeigt gebogene Vierringbindungen an. Die Einfachbindung mit ihrer geringeren Elektronendichte ist stärker gekrümmt als die Doppelbindung. Ein Rest der erwähnten Fehlordnung ist eventuell selbst bei –150°C noch vorhanden. Eine detaillierte Analyse der anisotropen Auslenkungsparameter der Ring-Kohlenstoffatome von **12** zeigt, daß sich die Meßdaten auch mit einer Mittelung – im Sinne der Überlagerung von zwei um 90° verdrehten, rechteckigen Ringen mit den bei den anderen, oben erwähnten Cyclobutadienen gefundenen Bindungsalternanzen – vereinbaren lassen^[46c].

2.3. Physikalische Eigenschaften

Tetra-*tert*-butyltetraederan **2** bildet farblose, an der Luft beständige Kristalle und schmilzt bei 135°C unter Rotfärbung, d. h. bei dieser Temperatur geht **2** in das valenzisomere Cyclobutadien **12** über. Diese hohe thermische Stabilität ließ eine Tetraederstruktur sehr unglaublich erscheinen; der hohe Schmelzpunkt ist aber auch Ausdruck der hohen Symmetrie von **2**. Zeichnet man ein raumerfüllendes Modell, so ergibt sich eine Kugel, deren Oberfläche rundum mit Wasserstoffatomen besetzt ist (Abb. 4). Die Flüchtigkeit ist dementsprechend hoch: **2** sublimiert spielend leicht bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum.

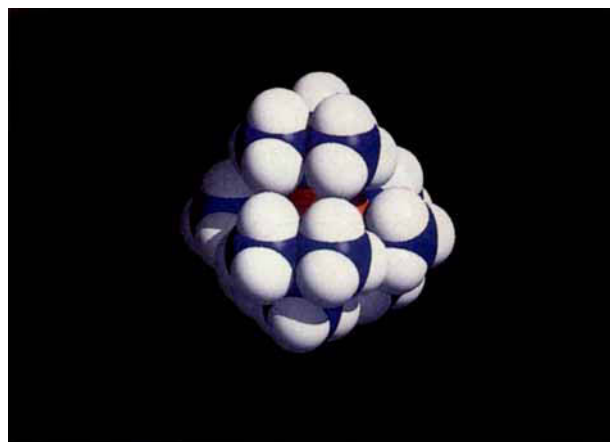


Abb. 4. Raumerfüllendes Modell (SCHAKAL [47]) von Tetra-*tert*-butyltetraederan **2**. Die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts sind rot gezeichnet.

Am meisten interessiert selbstverständlich die Ringspannung, die in **2** einen absoluten Rekordwert erreichen muß. Es gibt kein anderes Molekül, welches im Sinne der über hundertjährigen Baeyerschen Spannungstheorie^[48] das Tetraederan übertreffen könnte. Theoretische Berechnungen sind damit im Einklang, wobei für das unsubstituierte Tetraederan **1** zunächst stark streuende Erwartungswerte von 97–150 kcal mol^{–1} genannt wurden^[30,49,50]. Nimmt man die Franklin-Inkrementen als Bezugspunkt^[30] und vergleicht diesen mit den neuesten berechneten Bildungswärmen von Tetraederan^[36,37,51–55], dann erwartet man eine Spannungsenergie von 136 (MNDO^[36]), 134 (ab initio^[37]), 126 (MINDO/3^[52]) oder 132–140 kcal mol^{–1} (ab initio^[53–55]).

Was sagt das Experiment? Aus der von *Månsson*^[56] bestimmten Verbrennungsenthalpie von **2** ($\Delta H_c^\circ = -3099.8 \pm 1.8$ kcal mol^{–1}), aus der sich eine Bildungsenthalpie in kondensierter Phase von $\Delta H_f^\circ(c) = -10.9 \pm 1.9$ kcal mol^{–1} ergibt, und aus der von *Rüchardt* et al.^[57] ermittelten Sublimationsenthalpie $\Delta H_{sub} = 17.1 \pm 0.8$ kcal mol^{–1} erhält man für **2** im Gaszustand die Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(g) = +6.2 \pm 2.1$ kcal mol^{–1}. Mit den Schleyerschen Inkrementen^[58] ergibt sich für ein spannungsfreies Molekül eine Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(g) = -123.0$ kcal mol^{–1}; aus dem Vergleich läßt sich für **2** eine Spannungsenthalpie von $\Delta H_s = 129.2 \pm 2.1$ kcal mol^{–1} (541 kJ mol^{–1}) ableiten. Da die *tert*-Butylgruppen nur einen geringen Beitrag zur Spannung in **2** beisteuern^[59], ist jeder Ringbindung im Tetraedergerüst von **2** eine Spannungsenthalpie von 21.5

kcal mol⁻¹ zuzuschreiben. Dies ist der größte jemals gefundene Wert^[60,61].

Infolge der hohen Spannungsenergie hat Tetrahedran **1** eine höhere Bildungsenthalpie als Cyclobutadien **29**. Darin stimmen alle theoretischen Berechnungen überein. Über die ermittelten Enthalpieunterschiede gibt Tabelle 1

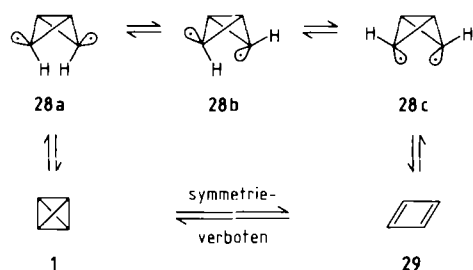


Tabelle 1. Berechnete Enthalpieunterschiede $\Delta\Delta H^\circ$ zwischen Tetrahedran **1** und Cyclobutadien **29**.

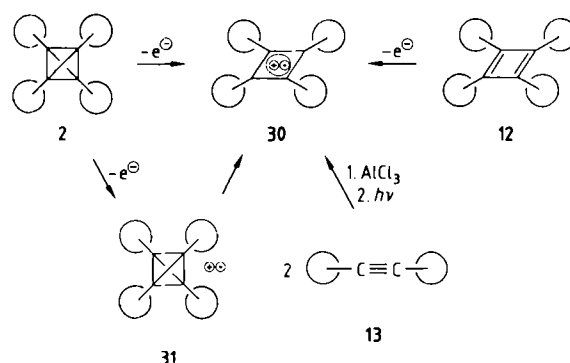
Lit.	[48]	[62]	[35]	[36]	[37]	[52]	[54]	[55]	[63]
Jahr	1967	1969	1975	1979	1980	1981	1985	1985	1987
$\Delta\Delta H^\circ$ [kcal mol ⁻¹]	84	70	27	46	26	32	23	29	29

Auskunft. Nach Kraftfeldrechnungen von *Mislow*^[64] bedingt die Substitution mit vier *tert*-Butylgruppen im System **2/12** eine starke Bevorzugung (um 43.8 kcal mol⁻¹) der Tetrahedran-Form. Das gleiche Ergebnis folgt auch aus MNDO-Rechnungen^[36] (Bevorzugung um 39.2 kcal mol⁻¹; ohne *tert*-Butylgruppen ist $\Delta\Delta H^\circ = 45.9$ kcal mol⁻¹, das heißt **2** ist nur noch um 6.7 kcal mol⁻¹ energiereicher als **12**). Die Triebkraft für die Umwandlung **2** → **12** dürfte also wesentlich geringer sein als bei den Stammverbindungen. Wurde früher gesagt, von der Thermodynamik her müßte Tetrahedran **1** ohne Aktivierung in Cyclobutadien **29** übergehen^[49], so stimmen neuere Rechnungen den Forscher etwas optimistischer. Vielleicht darf man doch eine gewisse kinetische Stabilität von **1** erwarten, denn zum einen ist die synchrone Ringöffnung **1** → **29**, wie auch die Spaltung von **1** in zwei Acetylen-Moleküle, orbitalsymmetrie-verbotten, zum anderen muß man auch für eine über die Bicyclobutandiyl-Diradikale **28** ablaufende Mehrstufenreaktion eine merkliche Barriere erwarten^[37]. Diese ist nach *Gleiter et al.*^[65] durch eine HOMO-LUMO-Kreuzung auf dem Wege von **28a** nach **28c** bedingt. Die Spanne der für diesen Prozeß berechneten Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger [30, 36, 37, 50, 52] reicht von 10 bis 50 kcal mol⁻¹. Einige markante Werte sind: 11 (MINDO/3^[52]), 15 (MNDO^[36]), 18 (ab initio^[30]) und 30 kcal mol⁻¹ (ab initio^[37]). Dabei weist *Kollmar*^[37] darauf hin, daß der eigentliche Bindungsbruch **1** → **28a** nur 10 kcal mol⁻¹ benötigt und dieses Diradikal eventuell eine Rolle als reaktive Zwischenstufe bei bimolekularen Reaktionen spielen kann.

Wie wirkt sich die vierfache Substitution mit *tert*-Butylgruppen auf die Aktivierungsbarriere aus? Für den Übergang **2** → **12** wird eine Aktivierungsenthalpie von 20 kcal mol⁻¹ prognostiziert^[36]. Die erfolgreiche Isolierung von **2** gestattet auch hier erstmals den Vergleich von berechneten und experimentellen Ergebnissen. Es ist möglich, die Geschwindigkeit der Isomerisierung vom Tetrahedran **2** zum Cyclobutadien **12** zu verfolgen. Die so ermittelten Aktivierungsparameter betragen $\Delta G^\ddagger = 28.6 \pm 2.9$ kcal mol⁻¹,

$\Delta H^\ddagger = 25.5 \pm 2.3$ kcal mol⁻¹ und $\Delta S^\ddagger = -10.3 \pm 5.8$ cal mol⁻¹ K⁻¹^[25]. Stimmt es, daß für das unsubstituierte Tetrahedran **1** die Aktivierungsenthalpie um etwa 5 kcal mol⁻¹ niedriger liegt^[36], dann wäre hierfür ein Wert um 20 kcal mol⁻¹ zu erwarten. Diese Barriere vorausgesetzt, sollte **1** bei -40°C eine Lebensdauer von etwa 10 s haben^[49]. Unter diesem Blickwinkel erscheint eine Matrixisolation von **1** nicht aussichtslos.

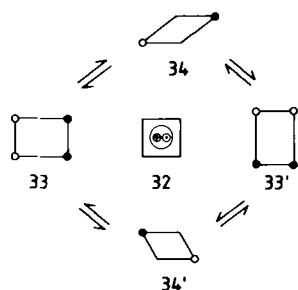
Die wichtigste chemische Eigenschaft von **2** – dies wird im nächsten Abschnitt besonders deutlich werden – ist seine leichte Oxidierbarkeit^[66]. Sie ist aufgrund der ungewöhnlich niedrigen Ionisierungsenergie von **2**^[26] zu erwarten und wird durch Experimente zur chemischen Ionisation^[67] bestätigt, die zeigen, daß **2** durch das Plasmaion nicht protoniert, sondern oxidiert wird. Es war nun verlockend, die Oxidation von **2** gezielt zu versuchen. Dabei waren mehrere Aspekte von Interesse: a) Geben **2** und **12** das gleiche Radikalkation **30**? b) Wie hoch ist die Barriere einer etwaigen Isomerisierung des Radikalkations **31** zu **30**? c) Ist **30** ein π - oder ein σ -Radikal? d) Welche Struktur hat



das Cyclobutadien-Radikalkation? *Bock et al.*^[66] ist es gelungen, auf alle Fragen eine Antwort zu finden. Bei der Einelektronenoxidation mit Aluminiumchlorid in Dichlormethan bei -70°C geben **2** und **12** das gleiche Radikalkation **30**. Das zunächst aus **2** entstehende Radikalkation **31** geht spontan in **30** über. Wie Rechnungen zeigen, ist für die Umwandlung von **31** (C₄-Cluster mit „falscher“ Elektronenzahl) in **30** keine Aktivierungsbarriere zu erwarten. Das Radikalkation von **2** verhält sich also völlig anders als die elektroneutrale Ausgangsverbindung (siehe oben). Das ESR-Spektrum von **30** weist 36 äquivalente kopplende Protonen und vier äquivalente Ring-C-Atome aus. Die Kopplungskonstanten sprechen für ein π -Radikal. Darüber hinaus können die gefundenen Werte [$a(\text{H}_\alpha) = 0.28$ G; $a(^{13}\text{C}_\alpha) = 10.0$ G] als Hinweise auf eine dachförmige Abknickung gewertet werden. Diese Interpretation wird durch danach erschienene Arbeiten gestützt. *Hogveen et al.*^[68] haben durch Behandeln von 2-Butin mit Aluminiumchlorid und anschließendes Belichten des dabei gebildeten σ -Komplexes von Tetramethylcyclobutadien das Radikalkation dieses Cyclobutadiens dargestellt. Diese Methode läßt sich auf andere Alkine übertragen^[68,69]. Nach *Davies et al.*^[69] ist es sogar möglich, auf diese Weise aus Di-*tert*-butylacetylen **13** das Radikalkation **30** in ESR-spektroskopisch erfaßbaren Mengen herzustellen. Auch aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die Cyclobutadien-Radikalkationen als planare π -Radikale

aufzufassen sind. Die Faltung im Falle von **30** bedeutet eine Ausnahme, ist aber in Einklang mit der Struktur des elektroneutralen Cyclobutadiens **12**. Die Abknickung wird übrigens noch deutlicher beim Radikalkation mit vier 1-Adamantylresten^[70, 71].

Ein Problem bleibt bestehen: Angeregt durch die Erzeugung von **30** haben Borden et al.^[72] eine ab-initio-Rechnung über das Cyclobutadien-Radikalkation **32** durchgeführt. Wie erwartet, tritt bei **32** eine Jahn-Teller-Verzerrung auf. Das Minimum liegt bei der rechteckigen Geometrie **33** (dasselbe gilt auch für das Radikalkation von Tetramethylcyclobutadien^[66, 73]).



Die beiden Valenzisomere **33** und **33'** lassen sich über die 6 kcal mol⁻¹ höher liegenden rhomboedrischen Formen **34** und **34'** ineinander umwandeln. Insofern sind die Verhältnisse anders als bei Cyclobutadien selbst, bei dem der Übergangszustand der Valenzisomerisierung durch die quadratische Struktur zu beschreiben ist (siehe unten). Man kann also sehr wohl davon ausgehen, daß das experimentelle ESR-Spektrum von **30**^[66] das Resultat eines auf der ESR-Zeitskala schnell ablaufenden Austauschs zwischen zwei gefalteten Strukturen mit alternierenden Bindungslängen ist.

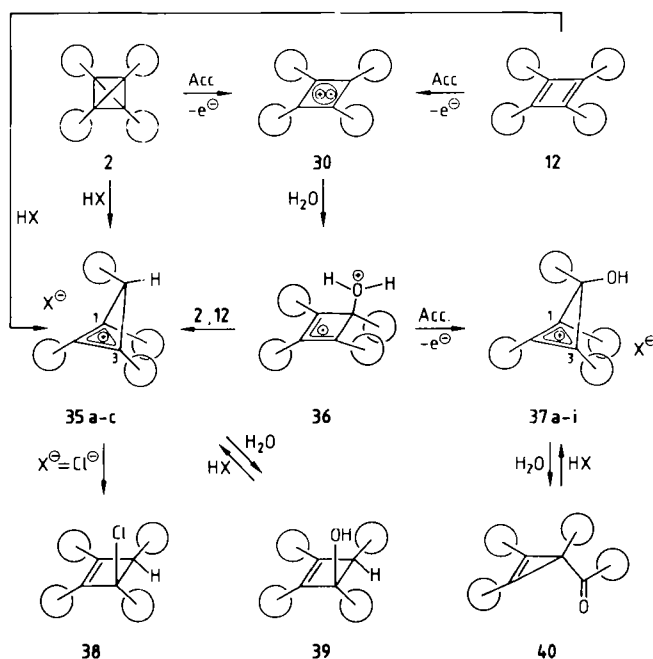
Das Bild rundet sich ab durch die von Fox und Hünig et al.^[74] durchgeführten Untersuchungen zur elektrochemischen Oxidation von **2** und **12**. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Oxidationspotentiale sind ungewöhnlich niedrig und stellen wiederum Rekordwerte für gesättigte bzw. ungesättigte Kohlenwasserstoffe dar. Das Tetraeder-Derivat **2** gibt bei $E_{pa} \approx 0.50 + 0.10$ V das Radikalkation **31**, welches unmeßbar schnell in **30** übergeht^[66, 75]. **30** wird außerdem in einer reversiblen Stufe bei $E_{1/2} = 0.15 \pm 0.10$ V aus dem Cyclobutadien **12** gebildet. In Kenntnis dieser Daten haben wir geprüft^[76], ob sich **2** eventuell in einer photochemisch induzierten Elektronentransfer-Reaktion^[77] in das Cyclobutadien **12** umwandeln läßt. Tatsächlich isomerisiert **2** bei Belichtung in Tetrahydrofuran in Gegenwart von katalytischen Mengen 9,10-Anthracendicarbonitril, ja sogar in Abwesenheit des Acceptors bei Bestrahlung in Benzol, glatt und quantitativ zum Cyclobutadien-Derivat **12**. Das Gleichgewicht $2 \rightleftharpoons 12$ läßt sich also – und dies ist nicht alltäglich – in Abhängigkeit von den Belichtungsbedingungen vollständig in die eine oder andere Richtung verschieben (siehe Abschnitt 2.1).

2.4. Chemische Eigenschaften

Tetra-*tert*-butyltetraeder **2** ist im Gegensatz zum valenzisomeren Cyclobutadien-Derivat **12** unter Normalbe-

dingungen gegenüber Luft und Feuchtigkeit unempfindlich. Heute wissen wir, daß **2** eigentlich nur zwei Reaktionswege einschlagen kann: Protonierung und Oxidation^[76, 78–80]. Ein Proton kann gerade noch zwischen den *tert*-Butylgruppen hindurchschlüpfen. Ansonsten beginnen alle Reaktionen mit einem Oxidationsschritt, und die Chemie von **2** ist gekennzeichnet durch die primäre Bildung des Radikalkations **30**.

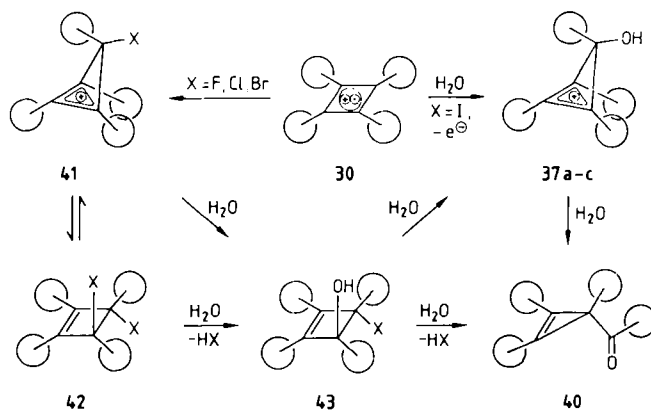
Der hohe p-Charakter der Ringbindungen von **2** muß eine große Reaktionsbereitschaft gegenüber Elektrophilen bedingen. Es gibt sogar eine Voraussage^[81], nach der das Tetraeder **2** bei pH = 16.2, d. h. selbst in geschmolzenem Natriumhydroxid, noch protoniert werden sollte. Nichtsdestoweniger ist **2** gegen wäßrige Salzsäure völlig inert. Die relativ großen H₃O⁺-Ionen^[82] können den Schutzschirm der *tert*-Butylgruppen (Abb. 4) nicht durchdringen. Eine Protonierung von **2** ist deshalb nur mit wasserfreiem Chlorwasserstoff möglich. Das Cyclobutadien **12**, welches mit Wasser glatt zum Cyclobutenol **39** reagiert, geht die gleiche Addition sehr viel schneller ein^[39]. Dabei entsteht das Homocyclopropenylmchlorid **35a**, das in unpolaren Lösungsmitteln und in Substanz das Chlorid-Ion unter Bildung des Addukts **38** mit kovalent gebundenem Chlor einfängt. Dieser nucleophile Angriff ist bei Bromid- und Iodid-Ionen nicht mehr möglich. Mit Bromwasserstoff entsteht lediglich das Salz **35b**. Hier gibt es keinen Hinweis mehr auf eine kovalente Form. Die anderen Salze **35c–g** können gleichfalls entweder durch Einwirkung der entsprechenden Säure auf **2** oder Austausch des Chlorid-Ions in **35a** oder der OH-Gruppe im Cyclobutenol **39** gewonnen werden. Bei der Hydrolyse der erwähnten Salze bildet sich **39** zurück.



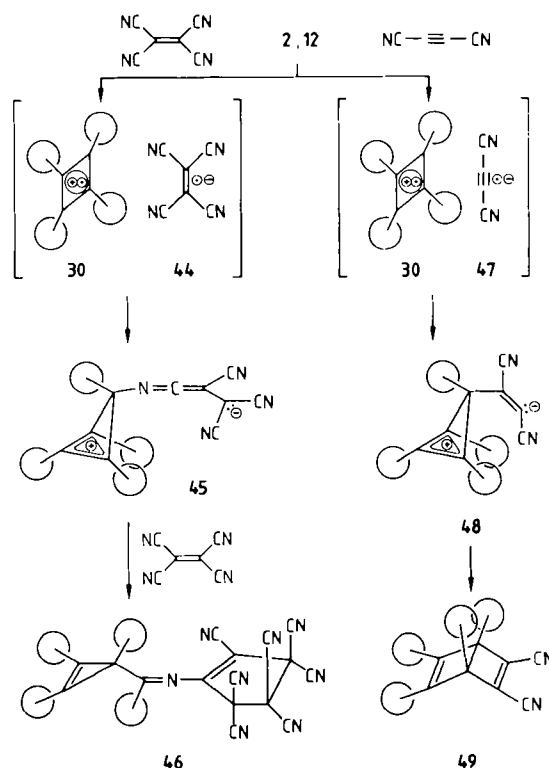
35/37	X	35/37	X	35/37	X
a	Cl	d	I ₃	g	SbF ₆
b	Br	e	F ₃ CCOO	h	ClO ₄
c	I	f	BF ₄	i	NO ₃

Einen ersten Hinweis, wie das reaktionsträge Tetraedran-Derivat **2** „aktiviert“ werden kann, haben wir beim Versuch erhalten, die erst bei 135°C eintretende Valenzisomerisierung **2** → **12** mit Ag⁺-Ionen^[83] zu katalysieren. Dabei findet die erhoffte Reaktion nicht statt, **2** wird vielmehr oxidiert. Welches Produkt am Ende isoliert wird – das Cyclobutenol **39** oder das Keton **40** – hängt von der Reaktionsführung ab. Es hat einiger Mühe bedurft, das dabei zutage tretende Verwirrspiel zu enträtseln^[84]. Mit Silbertetrafluoroborat, Silberhexafluoroantimonat oder Silberperchlorat werden **2** und **12** (in den Versuchen wurden immer beide Valenzisomere parallel eingesetzt) zum Radikalkation **30** oxidiert. Die sterische Abschirmung durch die vier *tert*-Butylgruppen verhindert die sofortige Weiterreaktion von **30**. Insofern ist **30** ein ideales Molekül zum Studium der chemischen Eigenschaften von Radikalkationen^[85]. Es ist auch verständlich, warum **2** ein ideales Edukt für **30** ist: Gängige Reaktanten können an das Ringgerüst von **2** nicht herankommen. Die Abschirmung wirkt sich bei der Oxidation weniger gravierend aus. Bei SET(single electron transfer)-Reaktionen kann das Elektron eine Distanz bis 15 Å^[86] überwinden. Ist kein geeignetes Reagens in der Lösung von **30** vorhanden, so reagiert **30** mit Spuren Wasser, die auch bei noch so starkem Bemühen nicht ausgeschlossen werden können, zum Addukt **36**. Dieses kann in einer zweiten Oxidationsstufe in die Hydroxysalze **37f–h** übergehen. In der Tat werden zwei Äquivalente Ag⁺-Ionen verbraucht, sofern der Kohlenwasserstoff langsam zu dem im Überschuß vorliegenden Oxidationsmittel gegeben wird. Das Zwischenprodukt **36** kann aber auch ein Proton auf **2** oder **12** übertragen. Diese Reaktion kommt bei der inversen Zugabe zum Zuge: **36** wirkt dann gegenüber noch vorhandenem **2** oder **12** als Säure^[87]. Auf diese Weise entstehen die Salze **35f–h**. Hydrolyse der Hydroxysalze **37** führt zum Keton **40**. Auch diese Reaktion ist umkehrbar; mit Trifluoressigsäure oder Salpetersäure werden die Salze **37e** bzw. **37i** aus **40** zurückgebildet. Daraus läßt sich ablesen, daß **40** sehr viel basischer ist als gewöhnliche Ketone. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß Salpetersäure das Tetraedran-Derivat **2** schneller oxidiert als protoniert, d.h. es entsteht ausschließlich **37i** und kein **35i**. Bei längerem Stehen in konzentrierter Salpetersäure wird **37i** schließlich in Tri-*tert*-butylcyclopropenylnitrat und Pivalinsäure gespalten.

Auch die Halogenierungen von **2** sind als Redoxreaktionen aufzufassen. Zunächst findet wieder eine Oxidation zum Radikalkation **30** statt. Der weitere Verlauf wird von der Art des Halogens bestimmt. Mit Xenondifluorid, (Dichloriod)benzol (oder Chlor) und Pyridiniumperbromid (oder Brom) gibt **2** via **30** → **41** die Dihalogencyclobutene **42**. Deren Beständigkeit nimmt vom Difluorid über das Dichlorid zum Dibromid stark ab. Hydrolyseprodukt der Verbindungen vom Typ **42** ist wieder das Keton **40**. Diese Reaktion ist um so schneller, je leichter die Ionisierung **42** → **41** und die anschließende Addition von Wasser unter Bildung des Zwischenprodukts **43** stattfinden. Sind Wasserspuren bei der Halogenierung nicht völlig ausgeschlossen, so entstehen in Konkurrenz zu **41** die Hydroxysalze (z.B. **37a, b**). Das Iodid-Ion ist für eine Addition an **30** zu groß. Mit Iod erhält man deshalb ausschließlich das Hydroxysalz **37c** bzw. das Keton **40**.



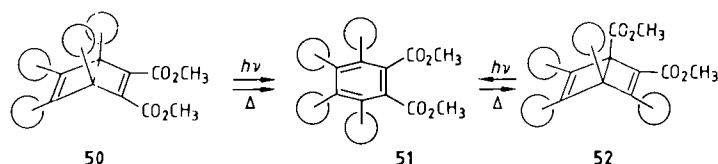
Die genannten Eigenschaften ließen uns hoffen, im Falle von **2** (oder **12**) Beispiele für Reaktionen vom Diels-Alder-Typ mit Radikationenpaaren als Zwischenprodukten zu finden. Die beiden nachfolgend aufgeführten Reaktionen sind zwar keine Beweise, aber doch starke Hinweise auf einen derartigen Reaktionsablauf^[88]. Mit Tetracyanethylen (TCNE) entsteht aus **2** und **12** das 1:2-Addukt **46**. Diese Substanz ist bezüglich Struktur und spektroskopischer Eigenschaften eine Rarität^[89]. Man darf annehmen, daß in der ersten Stufe das Radikationenpaar **30** · **44** entsteht. Das Radikalanion **44** greift das sterisch behinderte Radikalkation **30** mit dem Stickstoffatom als „Speerspitze“ an, und über **45** bildet sich nach Aufnahme eines zweiten TCNE-Moleküls schließlich das Endprodukt **46**. Analog kann aus **2** und **12** mit Dicyanacetylen über das Radikationenpaar **30** · **47** und das Zwitterion **48** das „normale“ Diels-Alder-Addukt **49** entstehen^[90,91].



Was ist der Beleg für das zwischenzeitliche Auftreten des Radikationenpaares **30** · **47**? Er besteht schlicht in dem Befund, daß Acetylendicarbonsäureester zwar mit dem

Cyclobutadien **12** das Diels-Alder-Addukt **50** liefert, das Tetrahedran **2** unter denselben Bedingungen aber unverändert bleibt. Verwendet man jedoch Dicyanacetylen, dann geben **2** und **12** gleichermaßen das Addukt **49**. Die Erklärung ist naheliegend: Nur das Oxidationspotential von Dicyanacetylen – aber nicht dasjenige von Acetylendicarbonsäureester – reicht aus, um aus **2** (und **12**) das Radikalkation **30** zu erzeugen.

Auch dem Addukt **50** fehlt es nicht an überraschenden Eigenschaften^[92]. Die genetischen Zusammenhänge zwischen den Valenzisomeren **50**, **51** und **52** sind aus dem Formelbild erkennbar. Der springende Punkt besteht in der thermischen Isomerisierung des Benzol-Derivats **51**



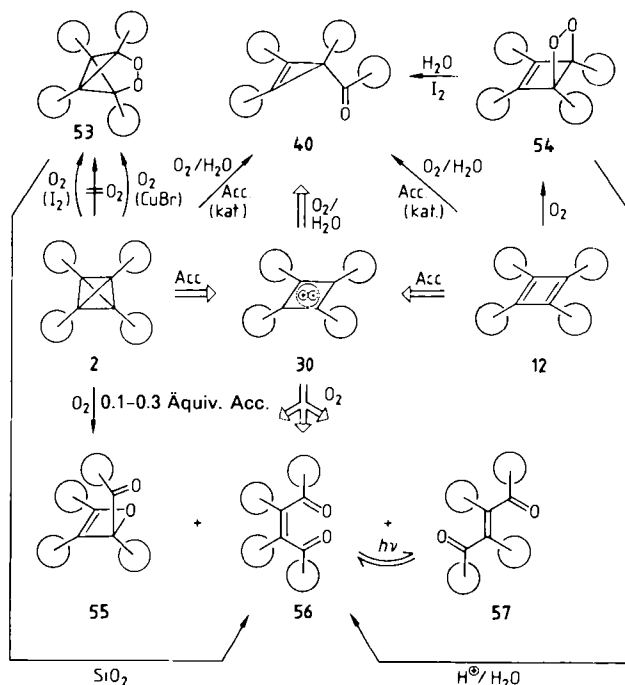
zum thermodynamisch stabileren Dewar-Benzol-Isomer **52**. Diese Stabilitätsumkehrung gegenüber den gewohnten Verhältnissen bekundet einmal mehr den drastischen Einfluß, den vier direkt benachbarte *tert*-Butylgruppen ausüben können^[93, 94].

Ein Feld, auf dem die Bedeutung des Tetrahedrans **2** für Erkenntnisse auf scheinbar völlig fernliegenden Gebieten besonders deutlich zum Ausdruck kommt, ist die Autoxidation. In Gegenwart von Sauerstoff verhalten sich **2** und **12** völlig unterschiedlich. Nicht nur das, die Produktbildung ist auch sehr sensibel gegenüber den Reaktionsbedingungen: Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2** ist gegenüber Luft völlig beständig. Das entsprechende Cyclobutadien **12** gibt mit Sauerstoff glatt das Dioxetan **54**. Dieses Bild verändert sich völlig, sobald ein Acceptor zugegen ist. Gibt man 0.1–0.3 Äquivalente Silber-Ionen oder Iod zu einer O₂-gesättigten Lösung von **2**, dann entstehen wenigstens vier Produkte. Dabei ist die Hauptkomponente das Oxet **55**. Für diese ungewöhnliche Struktur sprechen zumindest die Spektren. Die letzten Zweifel sind aber noch nicht ausgeräumt, denn **55** ist entgegen den Erfahrungen bei bekannten Oxeten^[95, 96] bis 200°C stabil. Vielleicht ist auch dieser Effekt auf die Anhäufung von sterisch anspruchsvollen Gruppen zurückzuführen^[97]. Die anderen Produkte sind die Diketone **56** und **57**, die sich übrigens photochemisch ineinander umwandeln lassen, und das Cyclopropenylketon **40**. Letzteres entsteht auch, wenn **2** tagelang in sauerstoffhaltigem Chloroform steht oder **12** in Anwesenheit von 0.1–0.5 Äquivalenten Acceptor oxidiert wird. Arbeitet man mit einem großen Überschuß an Sauerstoff in Di-*o*-methan als Lösungsmittel oder in Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff unter Zugabe einer Spur Iod, dann wird ausschließlich das cyclische Peroxid **53** gebildet, das einzige Reaktionsprodukt von **2**, in welchem nur eine Bindung aufgebrochen ist.

Zwei Reaktionen, bei denen die Oxidationsstufe unverändert bleibt, seien zusätzlich erwähnt: Bei der Chromatographie des Peroxids **53** an Silicagel entsteht das Diketon **56**^[80]. Letzteres wird auch bei der Säurebehandlung des Dioxetans **54** gefunden^[97]. Mineralsäure katalysiert offensichtlich die Ringöffnung zu **56** und nicht die Abspaltung von Wasserstoffperoxid zum Cyclopropenylketon **40**. Die-

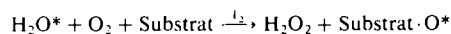
ses ist seltsamerweise einziges Produkt, wenn das Dioxetan **54** in Gegenwart von Iod mit Wasser versetzt wird.

Außer **53** dürften alle aus **2** mit Sauerstoff gebildeten Produkte via Radikalkation **30** entstanden sein. Es ist schwierig, ein konsistentes Gesamtbild über die Verzweigungen bei der Autoxidation von **2** und **12** anzugeben. Trotzdem sei es versucht: Das Halbstufenpotential (gegen SCE) von Sauerstoff [$E_{1/2}(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0.57^{[98a]}, -0.8^{[99]}, -0.83^{[100]}, -0.94 \text{ V}^{[98b]}$] ist zu niedrig, um **2** ($E_{\text{pa}} = 0.5 \text{ V}$, siehe oben) oxidieren zu können. Um **2** reaktionsbereit zu machen, braucht man einen genügend starken Acceptor (Ag^+ -Ionen, Iod, TCNE und ähnliche Oxidationsmittel). Über **31** entsteht das entscheidende Zwischenprodukt **30**. Jetzt wird Sauerstoff aufgenommen, und es werden die beiden Radikalkationen **60** und **61** gebildet. Eine Ringöffnung von **61** führt zu den offenkettigen Zwischenprodukten **63** und **64**^[101]. Diese stehen mit **62** im Gleichgewicht. Alle drei Spezies **62**, **63** und **64** können mit noch vorliegendem Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2** zu **55**, **56** bzw. **57** reduziert werden. Dabei entsteht erneut **30**. Eine derartige Reaktionskette kann die schnelle Oxidation von **2** erklären.



Die Herkunft des Ketons **40** ist schwieriger zu deuten. Dieses kann – wie oben geschildert – aus **30** durch Aufnahme von Wasser und nochmalige Oxidation gebildet werden. Es steht aber auch ein Weg über das Sauerstoff-Addukt **60** (oder **61**) offen. In Gegenwart von Wasser kann **60** in das Zwischenprodukt **59** übergehen (die umgekehrte Reaktionsfolge – zuerst Addition von Wasser an **30**, dann Reaktion des Zwischenprodukts **36** mit Sauerstoff – ist ebenfalls möglich). Die Reduktion von **59** (durch das bei der Oxidation von **2** mit Iod entstandene Iodid-Ion oder durch **2** bzw. **12**) führt zu der **59** entsprechenden Verbindung mit einer Hydroperoxid-Funktion, und durch Abspaltung von Wasserstoffperoxid erhält man das Cyclopropenylketon **40**. Stimmt dieser bislang rein spekulative

Mechanismus, wäre ein ungewöhnlicher Prozeß aufgedeckt, der gemäß folgendem Prinzip verlief:



Das Substrat-Molekül wird unter dem katalytischen Einfluß von Iod (dieses verschwindet zunächst, taucht am Ende der Reaktion aber wieder auf) in ein um ein Sauerstoffatom reicheres Oxidationsprodukt überführt. Das Sternchen soll andeuten, daß dabei das aufgenommene O-Atom nicht aus dem eigentlichen Oxidationsmittel (O_2), sondern aus dem Wasser stammt.

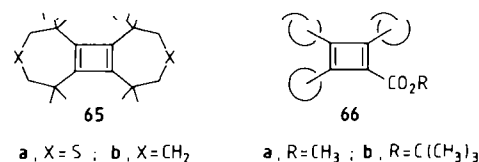
Schließlich ist noch die Frage nach der Entstehung des Peroxids **53** aus **2** zu beantworten. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten: Entweder fängt der im Überschuß vorhandene Sauerstoff das als Primärprodukt anzunehmende Radikalkation **31** ab – vorausgesetzt, **31** hat entgegen den Rechnungen (siehe oben) doch eine endliche Lebensdauer. Die Reduktion des Peroxid-Radikalkations **58** könnte dann **53** ergeben. Es könnte aber auch sein, daß **2** mit I_2 zunächst einen Charge-Transfer-Komplex bildet und dieser bei Anwesenheit von Sauerstoff im Überschuß sofort das Peroxid **53** liefert. Möglicherweise wird aber gar nicht **2**, sondern der angreifende Sauerstoff aktiviert. Dieses Phänomen ist nicht gänzlich unbekannt^[102]. Dies hieße, daß irgendein Iod/Sauerstoff-Komplex das angreifende Agens ist. Eine solche Art der Sauerstoff-Aktivierung mit Iod ist in der Literatur unseres Wissens nicht erwähnt^[103]. Berichte über eine entsprechende Funktion von Übergangsmetall-Sauerstoff-Komplexen gibt es dagegen sehr wohl^[104]. Dementsprechend haben wir **2** auch mit Kupfer(I)-bromid in Acetonitril^[105] mit Sauerstoff umgesetzt. Hierbei resultiert tatsächlich ausschließlich das Peroxid **53**^[76]. Da sich **2** gegenüber Kupferbromid alleine inert

verhält (das Normalpotential von Kupfer(I) ist unter diesen Bedingungen stark herabgesetzt^[105]), ist eine Sauerstoff-Aktivierung als Mechanismus für die Reaktion **2** → **53** nicht von der Hand zu weisen.

Das vorgestellte System bietet zusätzlich die Möglichkeit, gezielt den Mechanismus der Autoxidation von Cyclobutadienen^[106] aufzuklären. Das Dioxetan **54** entsteht vermutlich nicht über das Radikalkation **30** (dieses gibt, wie oben ausgeführt, andere Produkte), sondern ist eher das Resultat des diradikaloiden Charakters von **12**^[107]. Die Relevanz der Ergebnisse für die Diskussion von SET-Oxidationen allgemein^[108] (Anregung durch Bestrahlung oder Zugabe eines Oxidationsmittels, Abfangen des Radikalkations durch das Radikalanion $\text{O}_2^{\ominus\ominus}$ von Triplett-Sauerstoff, eventuell Kettenreaktion unter Radikalkation-Katalyse) ist offenkundig.

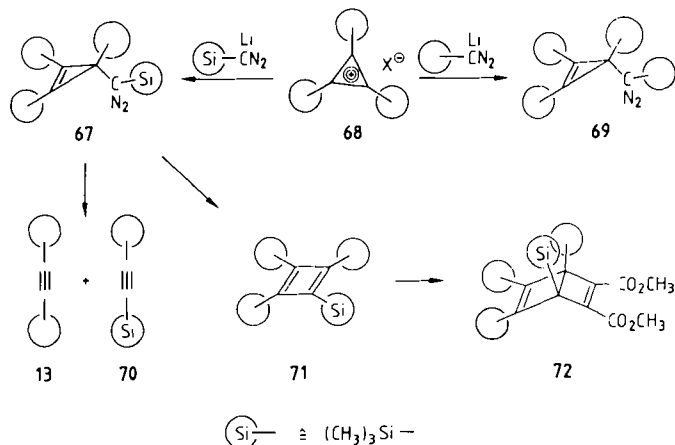
2.5. Wegweiser zu neuen Feldern

Tetra-*tert*-butyltetrahydro-**2** und -cyclobutadien **12** können als Endglieder einer Kette betrachtet werden, die beim noch sehr reaktionsfreudigen Tri-*tert*-butylcyclobutadien **6** beginnt, dessen prinzipielle Reaktionsmöglichkei-



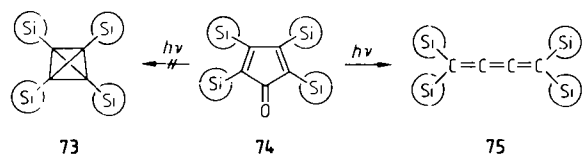
ten aufgeklärt wurden^[8b, 11, 12, 107, 109]. Zwischenglieder sind die Krebschen stabilen Cyclobutadiene **65a** und **65b**^[40, 43, 106, 110], der Masamune-Ester **66a**^[8c, 12] und der neuerdings von Regitz et al. breit eingesetzte *tert*-Butylester **66b**^[111].

Inwieweit kann die Beschäftigung mit **2** noch zu neuen Fragestellungen führen? Dazu einige Beispiele: Der Engpaß bei der Untersuchung von **2** ist dessen nach wie vor schlechte Zugänglichkeit. Es hat sich angeboten, als Alternative die Umsetzung von lithiiertem *tert*-Butyldiazomethan mit dem Cyclopropenylumsalz **68** zu versuchen. In der Literatur haben wir keine Hinweise auf Synthesen mit Anionen von Alkyldiazomethanen gefunden. Um so erstaunlicher ist die Beobachtung, daß sich die Umsetzung **68** → **69** verwirklichen läßt. Die Diazoverbindung **69** ist



thermisch bemerkenswert stabil^[20a] und schmilzt erst bei 120°C. Die Zukunft muß zeigen^[112], ob von **69** ein Weg zu **12** - und damit auch zum Tetraeder-Derivat **2** - führt. Das bekannte^[113] Lithiumsalz von (Trimethylsilyl)diazomethan ergibt mit **68** das silylierte Cyclopropenyldiazomethan **67**. Dieses fragmentiert bei Pyrolyse oder Bestrahlung in **13** und **70**. Katalysiert man mit Kupfer(I)-chlorid, kann man nach Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-ester das Addukt **72** isolieren^[114], ein Beweis dafür, daß im Rohprodukt das neue Cyclobutadien-Derivat **71** - das seinerseits ein potentieller Kandidat für Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetraeder ist^[112] - vorliegen muß.

In diesem Kontext hat sich die gezielte Nutzung von Trimethylsilylresten als neues Synthesekonzept erwiesen. Diese Substituenten haben den Vorteil, noch größer zu sein als *tert*-Butylgruppen. Zudem sind sie bequem abspaltbar, und man kann auf diese Weise zu den unsubstituierten Stammverbindungen kommen (siehe nächster Abschnitt). Außerdem bilden Edukte mit Trimethylsilylresten nach eigenen Erfahrungen bevorzugt polycyclische Verbindungen^[115-119]. Schließlich ist die kinetische Stabilisierung durch Trimethylsilylsubstituenten besonders groß. Es gibt



aber auch Nachteile. Infolge der langen Si-C-Bindungen dürfte der Korsett-Effekt bei **73** geringer sein als bei **2**. Außerdem neigen die Silylgruppen zu Umlagerungen. Dies ist der Grund dafür, warum **74** nicht das Tetraeder **73**, sondern das Butatrien **75** liefert^[120].

Die Beschäftigung mit **2** hat uns auch die Augen für einige Aspekte der Chemie von Carbenium-Ionen geöffnet. Die Redoxreaktionen von **2** ermöglichen es, erstmals kristalline Cyclobutenyliumsalze vom Typ **35** und **37** zu isolieren und ihre Kristallstruktur röntgenographisch zu bestimmen (Abb. 5)^[84]. Dies ist wichtig im Zusammenhang mit Winsteins^[121] Postulat, nach dem diese Ionen homoaromatischen Charakter aufweisen sollten. Dazu sind viele Untersuchungen - aber ausschließlich in Lösung - angestellt worden^[122]. Die jetzt ermittelten Strukturdaten von **35d** und **37g**^[84] (Faltung des Ringes, relativ kurze C1-C3-Abstände) rechtfertigen es - bei aller Skepsis der Theoretiker^[123] -, diese Verbindungen als Homocyclopropenyliumsalze anzusehen.

Das Kation der Salze **37** bietet eine weitere Überraschung. Es zeigt als Folge einer Karussell-Umlagerung $37 \rightleftharpoons 76 \rightleftharpoons 37'$ ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum^[124]. Von besonderem Interesse dabei ist, daß diese Reaktion entgegen den Vorhersagen der Woodward-Hoffmann-Regeln mit Inversion am wandernden C-Atom ver-

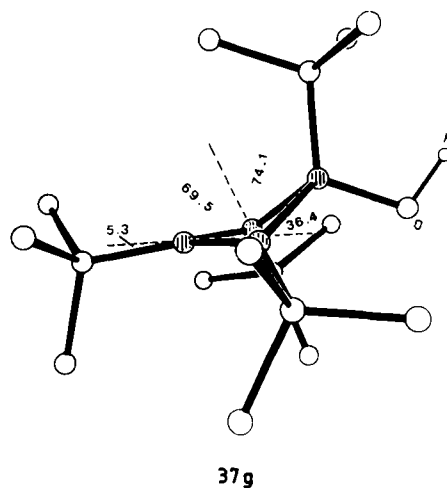
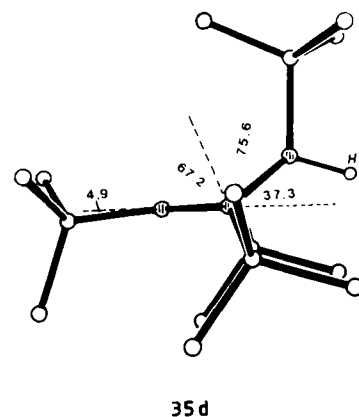
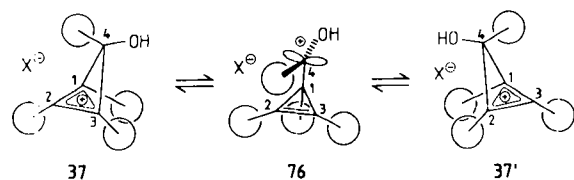
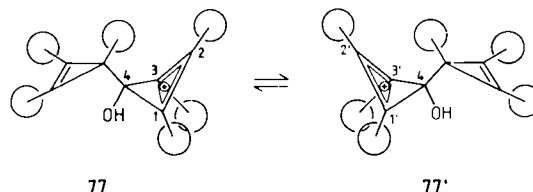


Abb. 5. Struktur (Faltungswinkel [°]) der Cyclobutenylium-Ionen von **35d** (C1-C3 = 1.806 Å) und von **37g** (C1-C3 = 1.833 Å) im Kristall. C1 und C3 sind die Atome an der Faltungsstelle des Gerüsts.

läuft, d.h. der bisektierte Übergangszustand **76** wird - wie prognostiziert^[125] - bevorzugt.

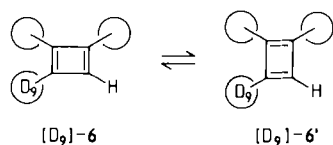
Fehlt übrigens im Kation von **76** die *tert*-Butylgruppe an C1, dann ist das Cyclopropenylmethylum- bezogen auf das entsprechende Homocyclopropenylmethylum-System in einem Energieminimum und damit einer direkten Beobachtung zugänglich^[126].

Das Wechselspiel zwischen dem Cyclobutenylium- und Cyclopropenylmethylum-System gipfelt schließlich im dynamischen Verhalten des Kations **77**^[127], welches auf einem unkonventionellen Wege aus der Diazoverbindung **67**



zu gewinnen ist. Verbindung **77** kann eine Tandem-Karussell-Umlagerung eingehen, d.h. es findet eine konsekutive Wanderung von C4 um das Segment C1/C2/C3 und zusätzlich ein gegenseitiger Austausch der Ringhälften im Sinne von $77 \rightleftharpoons 77'$ statt, mit der Konsequenz, daß C4 um sechs äquivalente Ringpositionen herumwandert.

Die Beschäftigung mit dem System **2/12** hat auch eine kleine Renaissance bezüglich unseres früheren Parademoleküls **6** mit sich gebracht. Die Erwartung, die Saunderssche Isotopenstörungsmethode, die bei Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2** eine statische Struktur beweist, müßte im Falle des deuterierten Tri-*tert*-butylcyclobutadiens $[D_9]$ -**6** ein dynamisches Gleichgewicht $[D_9]$ -**6** \rightleftharpoons $[D_9]$ -**6'** aufzeigen, hat

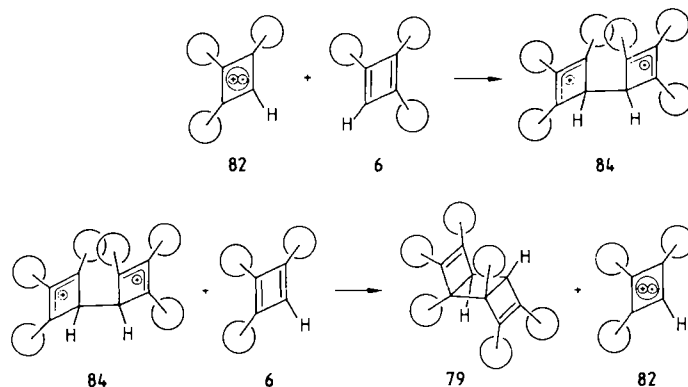


sich auf Antrieb erfüllt^[128]. Die gefundene Aufspaltung im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der erste direkte spektroskopische Beleg (die kinetische Beweisführung durch *Carpenter* et al.^[129] wird in Abschnitt 4.1 besprochen) für das Postulat, in Cyclobutadien läge kein mesomeriestabilisiertes Molekül, sondern ein valenztautomerer Gleichgewicht zwischen zwei Spezies mit rechteckigem Singulett-Grundzustand vor.

Eine andere Besonderheit von **6** betrifft die Stereochemie der Dimerisierung. Entgegen früheren Annahmen^[8b] hat das Dimer nicht die Struktur **78**, die bei einer Reaktion vom Diels-Alder-Typ zu erwarten wäre. In Wirklichkeit liegt der *anti*-Tricyclus **79** vor^[130]. Der Übergang **6** \rightarrow **79** muß demnach ein Zweistufenprozeß sein. Dabei kann der erste Schritt entweder in einer nucleophilen Addition eines Moleküls Singulett-**6** an ein anderes Molekül Singulett-**6** (Zwischenprodukt **80**) oder in der Reaktion eines Moleküls Singulett-**6** und eines Moleküls **6** mit thermisch populiertem Triplettzustand bestehen (Zwischenprodukt **81**). Über die thermische Aktivierung des Singulett-Grundzustandes zum angeregten Triplettzustand bei antiaromatischen Dianionen ist berichtet worden^[131]. Zwar haben *Wirz* und *Krebs* et al.^[110a] für das zweifach überbrückte Cyclobutadien **65b** einen Singulett-Triplett-Energieunterschied

dem Triplettexcimer $^3(6^*,6)$ ein Radikalenpaar **82**·**83** entstehen und aus diesem schließlich das Dimer **79** resultieren könnte. Beispiele für eine derartige, thermisch induzierte „Disproportionierung“ sind uns nicht bekannt^[132a], doch könnte sie vielleicht das Resultat des durch die Pseudo-Jahn-Teller-Verzerrung verursachten kleinen HOMO-LUMO-Abstandes in **6** sein.

Nicht auszuschließen ist aber auch, und dafür spricht die „Effektivität“ der Dimerisierung, daß eine durch das Radikalkation **82** katalysierte Kettenreaktion vorliegt^[185d, 132b]. Durch irgendwelche externen Einflüsse wird

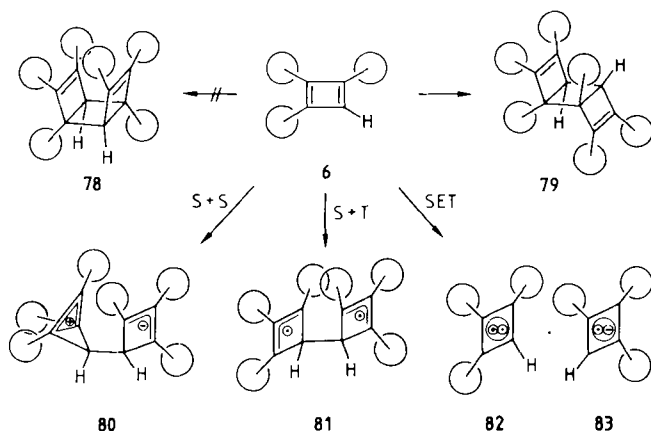


aus **6** eine Spur Radikalkation **82** gebildet. Dieses reagiert mit einem weiteren Molekül **6** – eventuell über einen π -Komplex zwischen beiden Spezies^[132c] – zum Kupplungsprodukt **84**, welches wiederum einen Redoxprozeß mit **6** eingeht, wodurch erneut ein Radikalkation **82** freigesetzt wird.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu wissen, daß **6** und **12**^[133, 134] wie übrigens auch der Masamune-Ester **66a**^[135] – im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen bei anderen Cyclobutadienen^[8] – breite, nur schlecht aufgelöste ESR-Signale im erwarteten Bereich für Monoradikale ergeben. Leider ist es sehr schwierig, den experimentellen Beweis für eine Zuordnung der beobachteten Signale zu einer bestimmten Spezies zu erbringen.

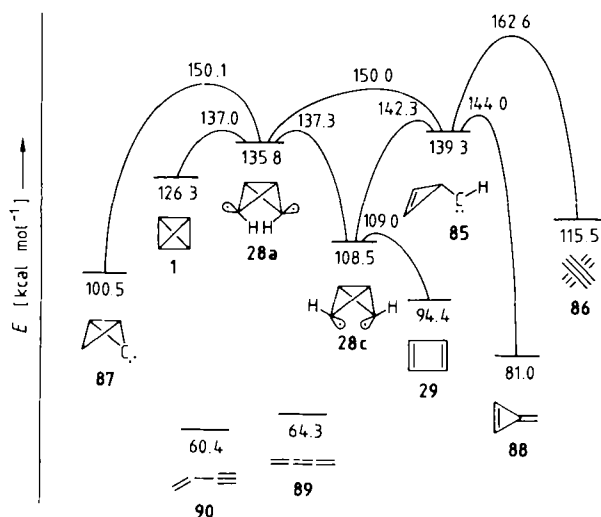
3. Unsubstituiertes Tetrahedran

Die Risiken, die mit der Suche nach der unsubstituierten Stammverbindung **1** verbunden sind, liegen auf der Hand^[1]. Das Korsett-Prinzip gilt – wie in Abschnitt 2 bereits kurz diskutiert – nicht mehr, wenn das Tetrahedran-skelett weniger als vier große Substituenten hat. Nimmt man auch nur einen Substituenten weg, wird der Bindungsbruch sogar leichter geschehen als im unsubstituierten Tetrahedran. Will man also sterisch weniger anspruchsvolle Tetrahedrane synthetisieren, so bleibt eigentlich nur eine Konsequenz: sich gleich an das völlig unsubstituierte Basismolekül **1** zu wagen. Dessen Matrixisolierung erscheint – wie oben ebenfalls bereits erwähnt – angesichts der energetischen Verhältnisse möglich. Die Frage ist nur, ob es einen brauchbaren Weg zu **1** gibt. Hielte man sich sklavisch an die theoretischen Voraussagen, dann brauchte man ein derartiges Projekt gar nicht zu beginnen. Zur Verdeutlichung sei in Schema 1 ein Ausschnitt der C_4H_4 -Energiehyperfläche angegeben. Die gerechneten^[52]



von wenigstens 12 (adiabatische Triplett-Energie) oder 29 kcal mol⁻¹ (vertikale Triplett-Energie) gemessen; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei **6** die Energieunterschiede wesentlich kleiner sind (eventuell geringere Alternanz, ähnlich wie in **12**). Eine dritte, noch verwegener These ist die, daß über eine Elektronenübertragung in ei-

Bildungsenthalpien der in den Energieminima liegenden C_4H_4 -Isomere **1**, **28a**, **28c** und **29** sowie **85** bis **90** und die Höhen der sie verbindenden Barrieren belegen, daß es nur einen sinnvollen Zugang zu **1** geben sollte, nämlich denjenigen, der vom Diradikal **28a** ausgeht. In Konkurrenz dazu kann **28a** aber zum Diradikal **28c** (gleiche Aktivierungsschwelle) isomerisieren. Noch schwieriger ist es, erst einmal **28a** zu erhalten. Unabhängig davon, wo man star-

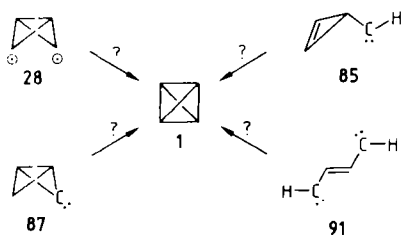


Schema 1. Berechnete [52] Bildungsenthalpien der wichtigsten C_4H_4 -Minima mit den Energien der sie verbindenden Übergangszustände.

tet, immer gibt es günstige Ausweichreaktionen. Der einzige Trost in dieser mißlichen Situation ist der, daß die Rechnungen nur den allgemeinen Trend angeben und die absoluten Zahlen weniger Aussagekraft haben. Zudem mag das Bild für die thermisch induzierten Übergänge gelten. Die bei photochemischer Fragmentierung geeigneter Vorstufen entstehenden elektronisch angeregten Spezies können ganz anders reagieren. In dieser Hoffnung – und geleitet durch den „Trimethylsilyl-Trick“ als Methode zur Darstellung der reaktionsfreudigen unsubstituierten Tetrahedran-Vorläufer – haben wir versucht, den Schwierigkeiten zu trotzen.

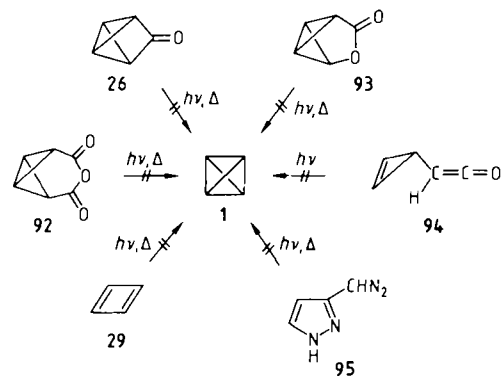
3.1. Versuche zur Synthese von Tetrahedran

Tetrahedran **1** könnte durch Ringschluß von **28** oder durch intramolekulare Carbenaddition in **85** entstehen. In Ergänzung dazu sind die beiden Carbene **87** und **91** von besonderem Interesse. Beide Vorstufen sind experimentell geprüft worden, und es wird behauptet, sie würden via Tetrahedran **1** in zwei Acetylenmoleküle zerfallen (Markie-

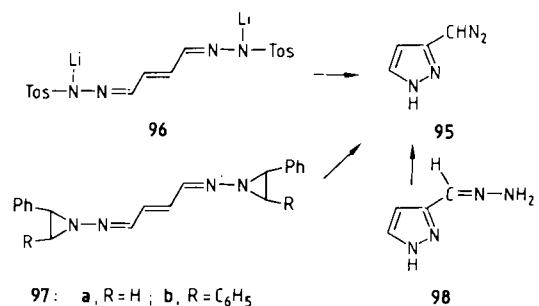


ungsversuche)^[136–138]. Die Vorstufe **87** soll bei der Addition von atomarem Kohlenstoff^[136] oder von C_2O ^[136, 137] an Cyclopropan (im letztgenannten Fall muß sich eine CO-Abspaltung anschließen) entstehen. Das Dicarben **91** und Cyclopropenylcarben **85** werden als Pyrolyseprodukte des Lithiumsalzes **96** angesehen^[138].

Wir haben uns bemüht, alle genannten Tetrahedranvorläufer **28**, **85**, **87** und **91** gezielt zu erzeugen und das erwartete Tetrahedran in einer Matrix bei 10 K zu fassen. Durch Desilylierung entsprechender Trimethylsilylderivate ist es möglich, das Anhydrid **92**^[115, 139] und das Keton **26**^[116, 140] in Substanz zu isolieren und in einer Edelgas-Matrix bei 10 K einer Photofragmentierung zu unterwerfen. Weder unter diesen Bedingungen noch bei der Kombination von Blitzpyrolyse mit Matrixisolierung (Tricyclopentanone **26** ergibt unter diesen Bedingungen neben Cyclobutadien noch Cyclopentadienon **142** und das Methylencyclobutenon **119**^[135]) läßt sich IR-spektroskopisch die Bildung von Tetrahedran **1** nachweisen. Läge das Zielmolekül **1** in der Matrix vor, müßte zumindest die stärkste (berechnet: 895^[54] und 940 cm^{-1} ^[30]) der drei theoretisch möglichen IR-Banden erkennbar sein. Das Diradikal **28** könnte auch aus dem Corey-Lacton **93**^[141] entstehen. Unter Matrixbedingungen ist **93** aber photostabil. Die Blitzpyrolyse führt nicht zu **1**, sondern zu Cyclobutadien **29**^[142, 143]. Matrixbestrahlung des Ketens **94**, eines idealen Vorläufers für die zweite zur Diskussion stehende Tetrahedranvorstufe **85**, liefert gleichfalls kein Tetrahedran^[143].



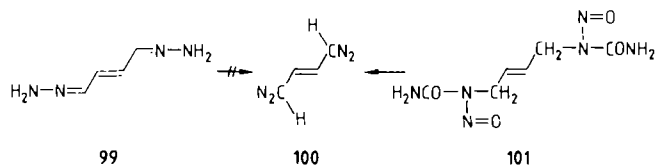
Es bleibt die Frage nach den Eigenschaften des Dicarbens **91**. Die Nacharbeitung der Vorschrift von Rodewald und Lee^[138] hat in unseren Händen nicht das mitgeteilte Ergebnis gezeigt. Nach unseren Befunden^[117] wird bei der Vakuumpyrolyse des Lithiumsalzes **96** gar kein Acetylen gebildet. Das einzige spektroskopisch identifizierbare Produkt ist vielmehr 3-Pyrazolyldiazomethan **95**. Ein unabhängiger Strukturbeweis für **95** ist der Befund, daß es



auch bei der Oxidation des Hydrazons **98** mit MnO_2 resultiert^[144], desgleichen bei der Vakuumpyrolyse der Bishydrazone **97a, b**^[145]. Diese nach der Methode von *Eschenmoser et al.*^[146] dargestellten Hydrazone haben gegenüber **96** den Vorteil, frei von anhaftendem Lösungsmittel in analysenreiner Form anzufallen und in gleicher Weise zu den gewünschten Carbenen zu spalten^[147] wie das bisher noch fehlende Cyclopropenyldiazomethan^[148].

Demnach ist davon auszugehen, daß auch bei den Versuchen von *Rodewald* und *Lee*^[138] das Pyrazolyldiazomethan **95** als Zwischenprodukt fungiert hat. Unter diesen Umständen ist es verwunderlich, daß **95** bei der Vakuumpyrolyse entgegen den Literaturangaben für die Pyrolyse des Salzes **96** kein Acetylen oder Vinylacetylen ergibt. Trotzdem ist **95** eine gute Quelle für C_4H_4 -Spezies. Bei der Matrixbestrahlung^[144] ist ein kompliziertes Bild zu verzeichnen. Unter den Produkten sind die beiden thermodynamisch stabilsten Isomere (Schema 1), nämlich Butatrien **89** und Vinylacetylen **90**, neben Methylencyclopropen **88** und Acetylen **86** auszumachen.

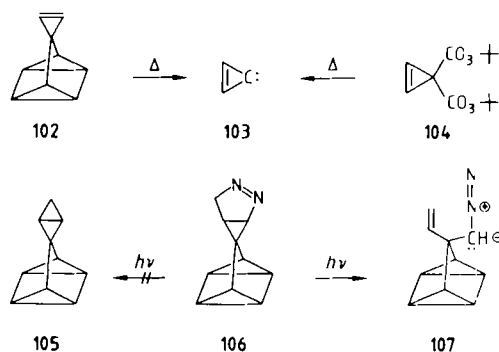
Ein weiterer Bericht in der Literatur^[149] über eine Dehydrierung des Bishydrazons **99** zur Bisdiazoverbindung **100** hat sich von uns gleichfalls nicht reproduzieren lassen. Wir^[145] glauben aber, **100** als eine violette, nur bei -196°C faßbare Substanz ausgehend vom Harnstoff-Derivat **101** präpariert zu haben. Vorläufige Matrixbelichtungen von **100** in Argon bei 10 K haben leider nur Acetylen gezeitigt.



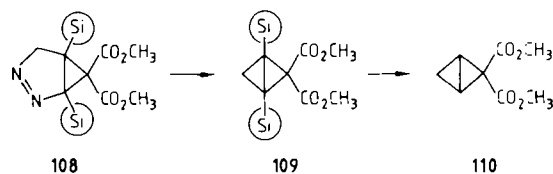
Bisher unerwähnt blieb der dritte potentielle Tetraedranvorläufer, nämlich Bicyclobutyliden **87**. Die Bildungsenthalpie dieses Kandidaten ist relativ niedrig. Ein Problem mag darin bestehen, daß bei **87** eine konzertierte Ringöffnung zu Vinylacetylen **90**^[150a] der formalen Einschiebung unter Bildung von Tetraedran **1** den Rang abläuft. Auch der praktischen Durchführung stehen Hürden entgegen, denn die gängigen Varianten zur Erzeugung von Carbenen (Bamford-Stevens-Reaktion) verbieten sich für diese Spezies, da das Bicyclobutan-Ringgerüst nur ungern ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom^[150b] toleriert. Ein Hinweis, wie hier vorgegangen werden kann, geben Modellstudien über Cyclopropenyliden **103**. Dieses Carben ist in Zusammenarbeit mit *R. W. Hoffmann* durch Blitzpyrolyse des Polycyclus **102** und anschließende Matrixisolierung dargestellt worden^[151]. Man kann auch vom Bisperoxyester **104** ausgehen^[152, 153]. Dieser Zugang ist nicht nur prinzipiell neu, sondern auch präparativ einfacher.

Will man Bicyclobutyliden **87** in Analogie zur Reaktion **102** → **103** herstellen, erscheint es sinnvoll, zunächst das aus **102** zugängliche^[144] Dihydropyrazol **106** zu synthetisieren. Matrixbestrahlung von **106** führt aber nicht zu **105**, der erhofften Startsubstanz für **87**, sondern zur Diazoverbindung **107**^[154], die erstaunlicherweise, aber in Einklang mit analogen Beobachtungen bei Diazomethan^[155], bei weiterer Matrixbestrahlung unverändert bleibt.

Logischerweise bietet sich als nächste Aufgabe die Darstellung und Blitzpyrolyse des Diesters von Bicyclobutan-2,2-bis(peroxycarbonsäure) an^[152] (vgl. **104**). Der Zugang



zum Diester **110**^[119] ist inzwischen wesentlich verbessert worden^[152]. Erhitzen von **108** in Gegenwart von Kupfer(I)-bromid gibt quantitativ (!) **109**. Die anschließende Desily-



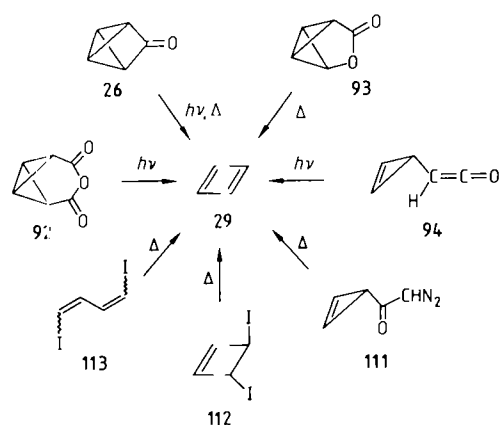
lierung mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid gelingt nur in Dioxan, in diesem Lösungsmittel aber mit 60–70% Ausbeute. Der letzte Schritt ist bisher daran gescheitert, daß die freie Dicarbonsäure – im Gegensatz zum Dianion – nicht existenzfähig ist.

Fazit: Ein hieb- und stichfester Beweis für die Existenz von Tetraedran **1** fehlt nach wie vor. Das Diradikal **28** öffnet sich bevorzugt zu Cyclobutadien (siehe Abschnitt 4.1). Cyclopropenylcarben **85** weicht der Carbenaddition zu **1**, nicht unerwartet^[156], aus. Statt dessen reagiert es unter Ringerweiterung zu Cyclobutadien **29**, unter Ringöffnung zu Vinylacetylen **90** (siehe Abschnitt 3.2) oder unter Fragmentierung zu zwei Acetylenmolekülen^[143]. Das Dicarben **91** wird bei der Zersetzung von Verbindungen des Typs **96** vermutlich gar nicht gebildet. Dies verwundert nicht, soll diese Spezies doch kein Minimum auf der C_4H_4 -Energiehyperfläche^[52] einnehmen. Bezüglich Bicyclobutyliden **87** ist das experimentelle Material noch zu dürftig für eine Aussage. Der Negativkatalog läßt sich noch ergänzen: Matrixbestrahlung von Cyclobutadien **29** liefert – im Gegensatz zur Photoisomerisierung **12** → **2** – kein Tetraedran **1**, sondern hauptsächlich Acetylen und wenig Vinylacetylen^[135, 157]. Die gleiche Fragmentierung von **29** in zwei Acetylenmoleküle wird auch bei der Gasphasenpyrolyse von Cyclobutadien beobachtet^[135, 142]. Angesichts dieser enttäuschenden Ergebnisse^[158, 159] erscheint es vernünftig, die Bemühungen auf aussichtsreichere Syntheseeziele als **1** zu lenken. Aber noch sind die Karten nicht ganz ausgereizt, und es gibt einen kleinen Trost: Man weiß wenigstens, wie man Tetraedran *nicht* machen kann.

3.2. Andere C₄H₄-Isomere

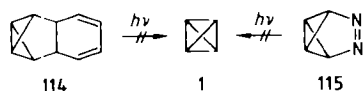
Von den in Schema 1 erwähnten C₄H₄-Isomeren sind Butatrien **89** und Vinylacetylen **90** schon lange bekannt. Beide liegen in energetischen Senken, und viele Pfade führen zu diesen thermodynamisch begünstigten Spezies. Viel interessanter sind die drei restlichen, bindungsmäßig abgesättigten Kohlenwasserstoffe **1**, **29** und **88**. Wenn sich das Tetrahedran auch noch ziert, so stimmt doch ein wenig versöhnlich, daß sich die Bemühungen um **1** wenigstens in „Erfolge“ bei Cyclobutadien **29** und Methylcyclopropen **88** ummünzen lassen.

Das Experiment zeigt, daß fast alle der oben erwähnten Tetrahedran-Vorstufen bei der Blitzpyrolyse oder Matrixbelichtung Cyclobutadien **29** ergeben. Dabei erzeugt man Cyclopropenylketen **94** entweder durch Tieftemperaturbelichtung des Diazoketons **111** in der Matrix^[143] oder pyrolysiert das formale Addukt von **111** an Hexafluor-*o*-xylol und kondensiert die Fragmente (**94** und Hexafluor-*o*-xylol) auf das kalte Fenster^[144]. Weitere thermische Vorstufen^[143] sind die Diiodide **112**^[160] und **113**^[161]. Diese Ergebnisse sind in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung: Zum einen wird die bisher vorliegende^[8] Palette an Cyclobutadien-Vorläufern wesentlich erweitert, zum anderen zeigen



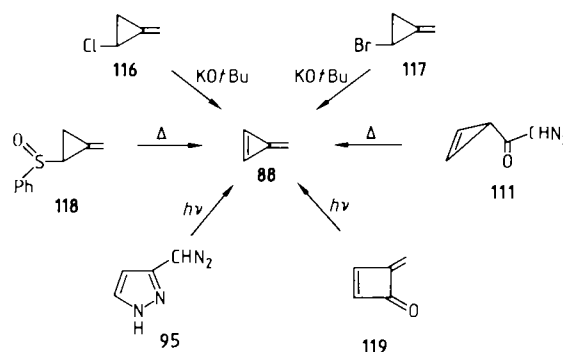
die Pyrolysen, daß Cyclobutadien in der Gasphase genügend langlebig ist, um den Weg bis zum Kühlfinger zu überleben^[162]. So ist es kürzlich gelungen, ausgehend von **93** das PE-Spektrum von Cyclobutadien zweifelsfrei zu ermitteln^[163]. Drittens ist für den Fall von **113** gezeigt, daß sogar offenkettige Edukte thermisch den Ring zum Cyclobutadien schließen können^[142, 143]!

Zwei weitere Beispiele für Fehlschläge bei Versuchen zur Synthese von Tetrahedran **1** dürfen nicht fehlen, gingen sie doch von „optimalen“ Vorläufern aus. Der von Christl et al.^[164a] dargestellte Polycyclus **114** (dasselbe gilt für im Sechsring substituierte Derivate) weicht bei der Matrixbestrahlung (Ar, 10 K) der Fragmentierung durch eine intramolekulare [2 + 2]-Photoaddition der beiden Doppelbindungen aus. Die Azoverbindung **115**^[164b] liefert nach Belichtung in einem organischen Glas bei 77 K und Auftauen neben Pyridazin nur das Dimer von Cyclobutadien



(Versuche in einer Argonmatrix stehen noch aus). Bei der Matrixbestrahlung von Pyridazin – dem formal „eleganteren“ Weg zu Tetrahedran – kann, wie wir schon früher festgestellt haben^[135], kein **115** oder gar **1** nachgewiesen werden. Man beobachtet lediglich eine Isomerisierung zu Pyrazin.

Die Darstellung von Methylcyclopropen **88** hat lange auf sich warten lassen. Erst jüngst haben Billups et al.^[165a] und Staley et al.^[165b] diese Substanz durch Behandlung von **116** bzw. **117** mit Kalium-*tert*-butylalkoholat erhalten. **88**



wird ebenfalls gefunden, wenn man das Sulfoxid **118**^[166] oder das Diazoketon **111** in der Gasphase pyrolysiert und die Fragmente auf 10 K abschreckt^[142, 143]. Eine Anmerkung am Rande: Eine Bande bei 904 cm⁻¹, die **88** zugeschrieben worden war^[165a], fehlte bei Verwendung der Edukte **111** und **118**. Auch das berechnete IR-Spektrum^[167] ließ diese Absorption vermissen. Inzwischen ist klar, daß die besagte Bande bei Einsatz von **116** nicht von **88** herrührt^[168] – ein weiterer Beweis für die Qualität der „state-of-the-art“-Berechnungen von Lage und Intensität der IR-Absorptionen von Molekülen geeigneter Größe^[169]. Ist die Reaktion **111** → **88** schon ungewöhnlich (Einschiebung des Carbenzentrums in die Brückenkopf-C–H-Bindung und anschließende CO-Abspaltung), so erstaunt noch mehr, daß Matrixbestrahlung von **95** gleichfalls zu Methylcyclopropen führt^[144]. Nachdem man jetzt das IR-Spektrum von **88** kennt, ist leicht nachzuvollziehen, daß auch die Belichtung von Methylcyclobutenon **119**, wie schon früher von Chapman berichtet^[158], **88** ergibt, welches bei Langzeitbestrahlung schließlich in Vinylacetylen **90** übergeht.

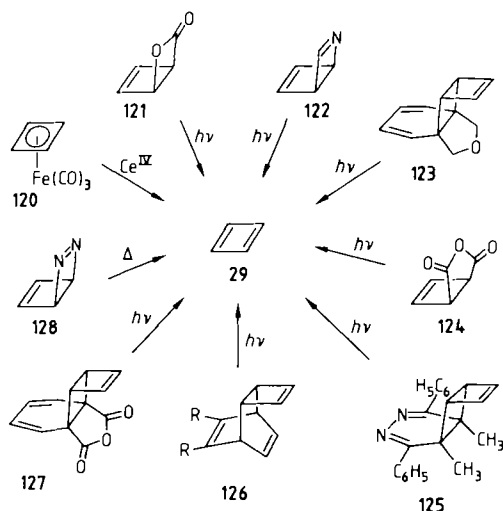
4. Vervollständigung des Bildes

In Ergänzung zu den beiden früheren Zusammenfassungen über das Cyclobutadien-Problem^[8b, c] seien an dieser Stelle bisher noch nicht erwähnte, in den letzten Jahren erschienene Arbeiten kurz skizziert. Dabei wird sich herausstellen, daß die Cyclobutadien-Thematik heute in weiten Bereichen als „abgeschlossen“ gelten kann.

4.1. Unsubstituiertes Cyclobutadien

Außer den im Abschnitt 3.2 erwähnten gibt es eine ganze Palette weiterer Cyclobutadien-Vorstufen. Für die präparative Chemie ist Pettits Tricarbonylisen-Komplex **120**^[170] nach wie vor ungeschlagen. Bei der spektroskopischen

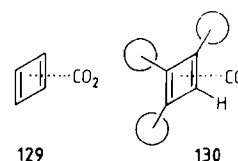
Identifizierung von Cyclobutadien **29** haben das Photo- α -pyron **121** (Chapman et al.^[171], Krantz et al.^[172]), das Dewar-Pyridin **122** (Chapman et al.^[171a]), der Ether **123** (Masamune et al.^[173]), das Anhydrid **124** (Maier et al.^[157, 174a]), der Heterocyclus **125** (Maier et al.^[174a]), Addukte vom Typ **126** (Maier et al.^[157]) und der Polycyclus **127** (Maier et al.^[174b]) eine wichtige Rolle gespielt. Die Azoverbindung **128** (Masamune et al.^[175a]) hat es Carpenter et al.^[129] er-



möglicht, die Automerisierung von Cyclobutadien zu untersuchen. Verblüffend ist, daß das zugehörige Azoxid^[175b] bei der Pyrolyse überhaupt kein, bei der Matrixphotolyse nur Spuren an Cyclobutadien liefert^[135]. Die bequemste Methode zur Matrixisolierung von Cyclobutadien **29** ist die photochemische Spaltung des Anhydrids **124**; am saubersten wird **29** dagegen aus Tricyclopentanon **26** erhalten.

Die erste Isolierung von Cyclobutadien in einer Argonmatrix durch Chapman et al.^[171] und Krantz et al.^[172b] im Jahre 1973 ist inzwischen ein „Klassiker“. Die richtige Deutung der experimentellen IR-Befunde reicht jedoch bis

in diese Tage. Die ursprünglich geforderte quadratische Struktur [eine D_{4h} -Geometrie erlaubt vier, eine rechteckige (D_{2h}) sieben Fundamentalschwingungen] wurde fragwürdig, als von uns^[157] und Masamune et al.^[173b] eine der postulierten Cyclobutadien-Banden als eine Absorption des zusammen mit **29** im Matrixkäfig eingeschlossenen Kohlendioxids identifiziert werden konnte. Spätere Isotopenversuche haben diese Annahme bestätigt^[172d]. Die Bildung eines derartigen, von der Umgebung fixierten Assoziates **129** erinnert an von uns früher postulierte Nachbarschafts-



verhältnisse im Sinne von Formel **130**^[14]. Die quadratische Geometrie von **29** war endgültig gestorben, als Masamune et al.^[173c] vier Banden unterhalb von 2000 cm^{-1} fanden, d.h. eine Bande mehr als für eine D_{4h} -Spezies zulässig ist. Berechnungen^[169, 176, 177] stützten die angenommene D_{2h} -Symmetrie.

Die beiden Linien höchster Frequenz ($>3000\text{ cm}^{-1}$) sind für die C,H-Valenzschwingungen zu erwarten. Sie sind von Masamune nicht registriert worden. Banden in diesem Bereich ($3105, 3073\text{ cm}^{-1}$) lassen sich aber beobachten, wenn Tricyclopentanon **26** in Argon belichtet wird^[135]. Das Differenzspektrum (Abb. 6) zeigt im oberen Teil das IR-Spektrum von Cyclobutadien **29**; nach unten sind die Banden seiner Photolyseprodukte aufgetragen (viel Acetylen **86**, Spuren Vinylacetylen **90**). Vorausgesetzt, die Absorptionen bei 3105 und 3073 cm^{-1} entsprechen den beiden erwarteten Grundschwingungen, dann erkennt man im Spektrum von **29** zumindest sechs der sieben für eine D_{2h} -Symmetrie zu erwartenden Banden. Eine siebte Bande bei 1028 cm^{-1} ist für eine eindeutige Zuordnung zu schwach. Sie würde aber zu der geforderten sieb-

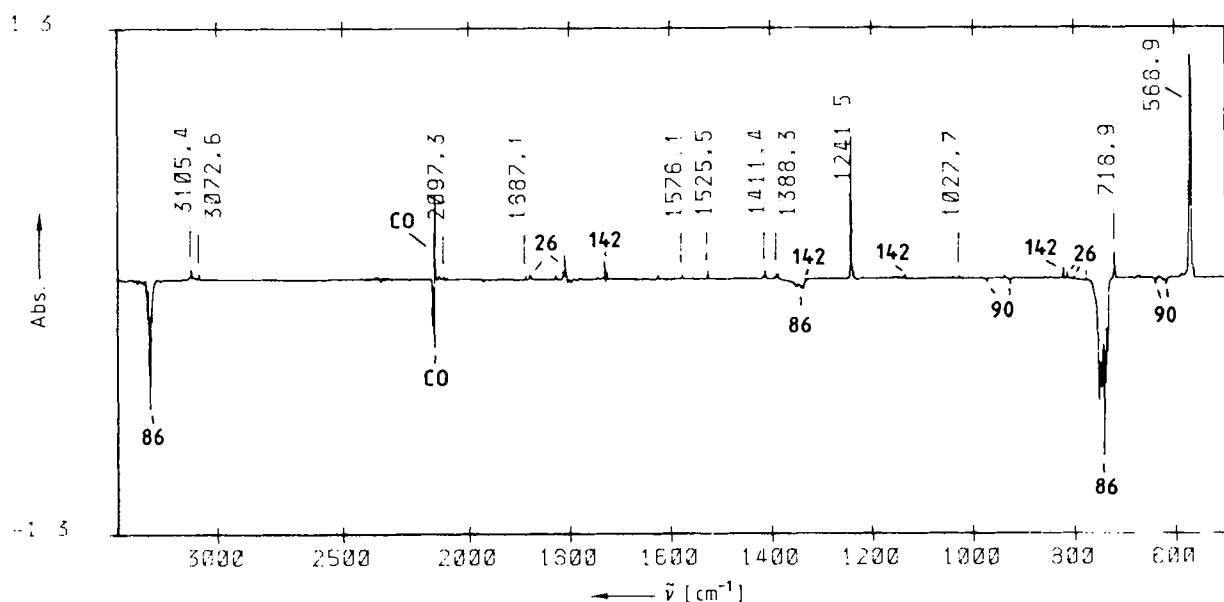


Abb. 6. Differenz-IR-Spektren (Ar-Matrix, 12 K) von Cyclobutadien **29** (oben: 3,5 h Bestrahlung von **26**, $\lambda = 254\text{ nm}$) und seinen Photoprodukten (unten: 3 h nachträgliche Bestrahlung von **29**, $\lambda = 250\text{--}420\text{ nm}$).

ten Absorptionsbande bei 1081 cm^{-1} (Tabelle 2) passen. Daneben treten weitere, sehr schwache Absorptionen bei 2098, 1887, 1576, 1411, 1388 und 1386 cm^{-1} auf, die vermutlich von Kombinationsschwingungen herrühren. Tabelle 2 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem von Hess und Schaad^[177c] für eine rechteckige Geometrie (Abb. 7) berechneten Spektrum.

Tabelle 2. Vergleich des experimentellen [135] und berechneten [177c] IR-Spektrums von D_{2h} -Cyclobutadien [cm^{-1}] (ϵ , rel. Int.).

Zuordnung	berechnet	gefunden
B_{1u} $\nu(\text{CH})$	3299 (14.4)	3105 (4.2)
B_{2u} $\nu(\text{CH})$	3279 (6.8)	3073 (1.7)
B_{1u} $\nu(\text{C}=\text{C})$	1619 (1.0)	1526 (1.2)
B_{2u} $\delta i.p.(\text{CH})$	1293 (24.4)	1242 (25.1)
B_{1u} $\delta i.p.(\text{CH})$	1081 (0.6)	1028 (0.6)
B_{2u} $\delta(\text{Ring})$	750 (4.4)	719 (5.7)
B_{3u} $\delta o.o.p.(\text{CH})$	560 (100)	569 (100)

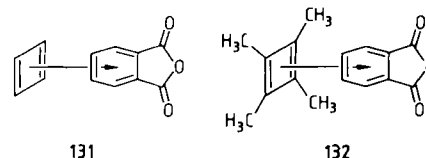
Inzwischen ist auch der letzte Schönheitsfehler eliminiert: Chapman^[171b] hatte aus zwei regioisomeren dideutierten Photo- α -pyronen, aus denen jeweils eines der beiden Valenzisomere $[D_2]$ -**29** oder $[D_2]$ -**29'** (siehe unten) hätte entstehen müssen, laut Matrix-IR-Spektrum nur ein einziges Cyclobutadien erhalten und deshalb auf eine quadratische Geometrie geschlossen. Ein Vergleich mit den von Hess, Schaad et al. berechneten Spektren^[169, 177, 178] zeigt aber auch hier, daß in Wirklichkeit ein Gleichgewichtsgemisch der rechteckigen 1,2- D_2 - und 1,4- D_2 -Isomere vorgelegen hat. Die jeweilige Entstehung beider Spezies mag daher rühren, daß bereits die Vorläufer bei Bestrahlung äquilibrieren^[172d]. Jedenfalls hatte Chapman bereits 1973 die beiden valenzisomeren Rechteckformen eines Cyclobutadiens nebeneinander in Händen, ohne dies zu bemerken.

Problematischer ist die Situation bezüglich des UV-Spektrums von Cyclobutadien. Das Handicap hierbei ist die geringe Extinktion der zu erwartenden Bande. Wir haben mehrfach versucht, das von Masamune et al.^[173a] und auch von uns früher^[174a] postulierte, aber nicht eindeutig belegbare^[157] Maximum bei ungefähr 300 nm ($\epsilon \leq 100$) zweifelsfrei abzusichern, jedoch ohne Erfolg. Vielleicht rühren die Ungereimtheiten daher, daß die äußerst schwache Bande nur im Differenzspektrum^[173a], nicht aber bei der direkten Messung^[135, 157] erkennbar ist.

Da die Rechnungen^[179] für die längstwellige UV-Absorptions-Bande des rechteckigen Singulett-Cyclobutadiens einen verbotenen Übergang zwischen 338 nm (3.67 eV) und 358 nm (3.46 eV) fordern, wäre die diskutierte schwache Bande bei 300 nm (4.13 eV) in gutem Einklang mit der Theorie. Ein Beleg für eine relativ langwellige Absorption von **29** ist übrigens auch darin zu sehen, daß Cyclobutadien bei der Verwendung von energiearmem Licht (Hg-Hochdrucklampe, Bereich $\lambda = 250\text{--}420\text{ nm}$) sehr viel schneller in zwei Moleküle Acetylen gespalten wird als bei kurzwelliger Bestrahlung (Hg-Niederdrucklampe, $\lambda = 254\text{ nm}$; siehe Legende zu Abb. 6). Eine zusätzliche Stütze ist im Vergleich der UV-Spektren von Cyclobutadienen und („isoelektronischen“) Cyclopentadienonen zu sehen: Tetra-*tert*-butylcyclopentadienon **9** absorbiert – analog zu anderen substituierten Cyclopentadienonen^[180] –

sehr langwellig bei 420 nm ($\epsilon = 186$)^[18c], das zugehörige Cyclobutadien **12** – wiederum in Einklang mit anderen Cyclobutadien-Derivaten^[18c] – bei 425 nm ($\epsilon = 38$)^[18c]. Infolge des leicht polarisierbaren π -Systems beider Verbindungsklassen ist für das unsubstituierte Stammsystem eine hypsochrome Verschiebung zu erwarten. Folgerichtig weist Cyclopentadienon **142** ein Maximum bei 360 nm auf^[181]. Für Cyclobutadien **29** ist demnach ein ähnlicher Wert zu erwarten.

Wenn Cyclobutadien bereits mit Molekülen wie CO_2 bzw. CO matrixfixierte „Assoziate“ wie **129** bzw. **130** bildet^[182], müssen Partner, die zu einer stabilisierenden elektronischen Wechselwirkung führen, besonders drastische Effekte zeitigen. In der Tat gibt **29** mit Phthalsäureanhydrid in einer organischen Matrix oder in Argon-Matrix den gelben Charge-Transfer-Komplex **131**^[174b] mit einem Ab-



sorptionsmaximum bei 375 nm ($\epsilon \approx 500$). Noch ausgeprägter ist die Donor-Acceptor-Beeinflussung beim Tetramethylcyclobutadien-Komplex **132**, der in organischer Matrix bei 495 ^[183], in Argon bei 525 nm ^[184] absorbiert. Die Donoreigenschaft von Cyclobutadienen kann also als „Hilfe“ bei der spektroskopischen Identifizierung herangezogen werden. Das Auftreten des Komplexes **132** bei der Photospaltung eines Edukts, aus dem eigentlich Tetramethyltetrahydrocyan zu erwarten war^[10d, 184], hat z. B. diese Hoffnung sehr schnell zunichte gemacht.

Wie in Abschnitt 3.2 bereits erwähnt, ist kürzlich von Schweig et al.^[163] auch das Photoelektronenspektrum von **29** direkt gemessen worden. Die niedrigste vertikale Ionisierungsenergie liegt bei 8.24 eV und stimmt somit ideal mit dem schon früher^[185] indirekt ermittelten Wert von 8.29 eV und den Ionisierungsenergien von substituierten Cyclobutadienen überein^[26, 186]. Da die besagte Bande relativ scharf ist, ein quadratisches Radikalkation **32** aber eine Jahn-Teller-Aufspaltung erster Ordnung zeigen müßte, kann nach Ansicht der Autoren das Aussehen des PE-Spektrums als ein unabhängiger Beweis für eine Rechteckform des Cyclobutadiens angesehen werden.

Alle Informationen sprechen also dafür, daß Cyclobutadien **29** einen rechteckigen Singulett-Grundzustand hat. Abbildung 7 zeigt die zur Berechnung des IR-Spektrums eingesetzten Strukturdaten^[177c]. Sie dürften die Realität ziemlich gut treffen.

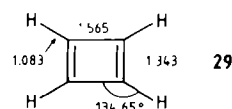


Abb. 7. Bindungslängen [\AA] und -winkel in Cyclobutadien **29** [177c].

Die Schwierigkeiten bei der theoretischen Behandlung von Cyclobutadien^[8c] sind mittlerweile gleichfalls ausgeräumt. Das Ergebnis hängt entscheidend davon ab, ob die

Konfigurations-Wechselwirkung berücksichtigt wird oder nicht. Ist sie einbezogen, ist die Singulett- günstiger als die Triplett-Spezies, und dies selbst bei quadratischer Geometrie^[187]. Die Bevorzugung der rechteckigen gegenüber der quadratischen Anordnung von Singulett-Cyclobutadien resultiert aus einer Mischung von energetisch naheliegenden Zuständen („pseudo“-Jahn-Teller-Effekt; Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung)^[8c, 188]. Die Quintessenz ist: Eine quadratische Geometrie ist ein Minimum für das Triplett-Cyclobutadien, auf der Singulett-Energiehyperfläche aber ein Übergangszustand für die gegenseitige Umwandlung von zwei entarteten rechteckigen Singulett-Grundzuständen (Abb. 8).

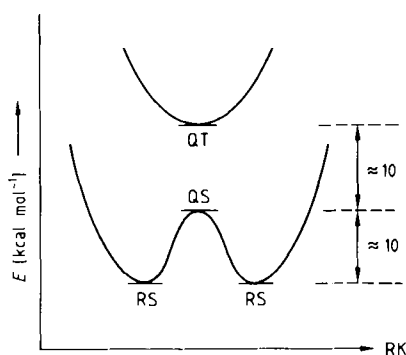


Abb. 8. Reaktionsdiagramm für die gegenseitige Umwandlung von zwei rechteckigen Cyclobutadien-Formen. RS = rechteckiges Singulett-, QS = quadratisches Singulett-, QT = quadratisches Triplett-Molekül.

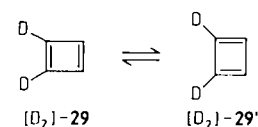
Die Höhe der Barriere der Automerisierung soll nach den neuesten Rechnungen etwa 10 kcal mol⁻¹ betragen (MINDO/3: 8.1^[189]; ab initio: 8.3^[190], 9.0^[179c], 9.0^[191], 13.4^[188]). Dieselbe Größenordnung wird auch für die Differenz zwischen QS- und QT-Cyclobutadien angegeben (8.6^[188], 11.0^[191], 14.1^[190] kcal mol⁻¹). Ein rhomboedrischer Übergangszustand für die RS,RS-Äquilibration ist übrigens ungünstiger^[8c, 190, 191] als der quadratische. Ebenso bringt eine Faltung von RS-Cyclobutadien keinen Energiegewinn^[192, 193]. Die nicht ebene Struktur des Cyclobutadien-Derivats **12** ist also durch die sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppen bedingt. Der zusätzliche, durch die vier räumlich anspruchsvollen Gruppen bewirkte Effekt, nämlich die Angleichung der Bindungslängen^[39, 44, 46], ist in Abschnitt 2.2 bereits besprochen worden. Die Anhäufung der vier voluminösen Substituenten begünstigt aber nicht nur das Tetraeder-Derivat **2** relativ zu **12**, sondern auch QS-**12** relativ zu RS-**12**. Nach Kraftfeldrechnungen von Mislow et al.^[64] (vgl. ^[187]) entspricht dieser Effekt etwa der RS, QS-Differenz im unsubstituierten Cyclobutadien. Es wäre also durchaus erklärbar, wenn bei der Stammverbindung **29** (Abb. 7) eine stärkere Alternanz vorläge als beim Tetra-*tert*-butyl-Derivat **12** (Abb. 3). Eine weitere Konsequenz davon ist, daß die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung und der HOMO-LUMO-Energieunterschied in **12** geringer sein werden als im Grundkörper **29**.

Die hohe Reaktivität von Cyclobutadien **29** wird gerne mit dessen „Antiaromatizität“ in Verbindung gebracht. Ist es schon schwierig, den Begriff „aromatisch“ sauber

zu definieren^[194], so gilt dies noch mehr für die Festlegung des „antiaromatischen“ Charakters einer Verbindung^[8c, 193, 195]. Der heuristische Wert dieser Kennzeichnung ist aber nicht zu leugnen, unabhängig davon, welche Referenz man wählt (entsprechend den unterschiedlichen Definitionen von Hückel, Dewar, Hess und Schaad oder Haddon, Herndon, Trinajstić, Aihara, Randić und anderen^[8b, c, 196]). Informativ ist auch die Aufteilung der „Überschußenergie“ des Cyclobutadiens in zwei Beiträge, nämlich die Spannungsenergie und die Energie der elektronischen Destabilisierung^[197, 198]. Der erste Betrag macht etwa 40%, der zweite etwa 60% aus (z. B. stecken in der in Schema 1 aufgeführten Bildungswärme von Cyclobutadien eine Spannungsenergie von 24 und eine „Antiaromatizität“ von 35 kcal mol⁻¹^[198]). Hat das Edukt schon einen hohen Energieinhalt, so ist die leichte Dimerisierung von **29** zum *syn*-Tricyclus (**78** ohne *tert*-Butylgruppen) zusätzlich dadurch begünstigt, daß hier eine orbitalsymmetrie-erlaubte [4+2]-Cycloaddition vorliegt. Die Bevorzugung des *syn*-Übergangszustandes wird durch eine Sekundär-Orbitalwechselwirkung bedingt^[88a].

Wir haben heute also ein „Gefühl“ dafür, worin die Besonderheiten des Cyclobutadiensystems liegen. Für den Theoretiker hat Cyclobutadien aber seine Faszination noch lange nicht verloren^[199].

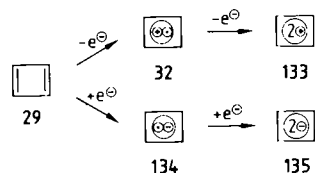
Die Diskussion des unsubstituierten Cyclobutadiens soll mit den Arbeiten von Carpenter et al.^[129] abgeschlossen werden. Er hat in einer eleganten kinetischen Studie die Aktivierungsparameter der Valenzisomerisierung [D₂]-**29** ⇌ [D₂]-**29'** bestimmt. Fängt man das durch thermische [4+2]-Cycloreversion von 1,4-Dideuterio-2,3-diazabicyclo-[2.2.0]hexa-2,5-dien [D₂]-**128** erzeugte Cyclobutadien mit 3-Cyanacrylsäureester in einer Diels-Alder-Addition ab, erhält man aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Produkte für die Valenzisomerisierung [D₂]-**29** ⇌ [D₂]-**29'** eine Aktivierungsenthalpie in den Grenzen zwischen 1.6 und 10 kcal mol⁻¹ (vgl. die oben angegebenen berechneten „klassischen“ Barrieren für den RS ⇌ QS ⇌ RS-Prozeß von 8.1–13.4 kcal mol⁻¹) und eine überraschenderweise sehr stark negative Aktivierungsentropie im Bereich zwischen –17 und –32 cal mol⁻¹ K⁻¹.



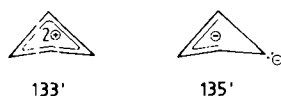
Carpenter^[129c] postuliert anhand dieser Parameter, daß die Automerisierung von Cyclobutadien durch ein Tunneln der CH-Einheiten dominiert wird. Unterhalb von 0°C soll dieser Prozeß 97% Anteil an der Gesamtgeschwindigkeit ausmachen. Der Nachweis eines derartigen Schweratom-Tunneleffekts ist von allgemeiner Bedeutung. Die Skepsis, daß die großen Methin-Einheiten im Cyclobutadien überhaupt tunneln können, ist inzwischen durch theoretische Rechnungen weitgehend ausgeräumt^[189, 200], wenn auch nicht ganz^[201]. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das Tunneln von C-Atomen auch bei anderen Bindungsverschiebungen (in Cyclooctatetraen^[129c] oder im unsubstituierten Norbornyl-Kation^[202]) eine Rolle spielt.

4.2. Cyclobutadien-Dikationen und -Dianionen

Im Gegensatz zum elektroneutralen Cyclobutadien **29** (und dem Radikalkation **32** sowie dem Radikalanion **134**) sollten sein Dikation **133** und Dianion **135** nach der Hückel-Regel „aromatisch“ sein. Aufwendigere Rechnungen



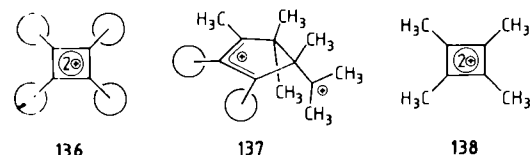
zeigen aber, daß **133**^[197c, 203, 204] wie **135**^[203b, 204, 205] wegen der destabilisierenden 1,3-Wechselwirkungen als „Nicht-arene“ betrachtet werden müssen, d.h. bei diesen doppelt geladenen Spezies schlägt die Stabilisierung durch die cyclische Delokalisation nicht durch. Dementsprechend ist auch nicht mehr zu erwarten, daß diese Ionen eine Hückel- D_{4h} -Geometrie haben. Nach *Schleyer et al.*^[203a] ist das Dikation gefaltet (**133'**, D_{2d} -Symmetrie). Für das Dianion ga-



ben ab-initio-Rechnungen zwar zunächst eine quadratische Anordnung^[204, 205]; eine zusätzliche Vibrationsanalyse zeigte aber, daß das Minimum von einer C_s -Konformation **135'** eingenommen wird^[204], in der ein Allyl-Anion und eine lokalisierte negative Ladung vorliegen.

Aus den genannten Gründen wird verständlich, warum das unsubstituierte Dikation **133** bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Die Hoffnung, ausgehend von Hydroxysalzen **37** in „Magischer Säure“ ein stabiles Dikation **136** zu erhalten, hat sich nicht erfüllt. Vermutlich wird **136** intermediär gebildet, lagert sich aber sofort zum ringerweiterten Dikation **137** um^[76]. Es leuchtet ein, daß eine Folge von Wagner-Meerwein-Umlagerungen gegenüber der Spaltung in zwei einfach geladene Acetylenfragmente – ebenfalls eine potentielle Stabilisierungsreaktion für Cyclobutadien-Dikationen^[206] – gewinnt.

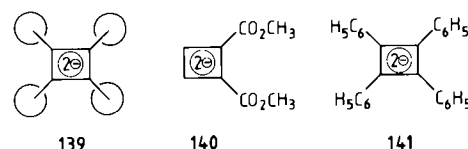
Im Prinzip reichen Alkylreste aus, um die positive Ladung genügend zu verteilen. So ist es *Olah et al.*^[207a] gelungen, das Tetramethylcyclobutadien-Dikation **138** zweifels-



frei zu identifizieren. Auch für diese Spezies ist eine Faltung zu erwarten^[203a]. Leider lassen NMR-Spektren darüber keine Entscheidung zu. Eine Information über die genaue Struktur von Cyclobutadien-Dikationen steht somit noch aus. Das isolierbare Tetrakis(dimethylamino)-Derivat^[207b] ist keine gute Bezugssubstanz, da es seine Ladungen weitgehend in die Substituenten delokalisiert hat.

Bei Cyclobutadien-Dianionen^[208] ist eine Alkylgruppe nicht hilfreich, ganz im Gegenteil: Das Dianion **135** und Alkylderivate davon sind auch nicht bekannt. Dazu paßt, daß man bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **12** weder bei der Oxidation (im Sinne von **29** → **32** → **133**) noch bei der Reduktion (im Sinne von **29** → **134** → **135**) Schleifen für eine Redoxreaktion des Dikations **136** oder des Dianions **139** gefunden hat^[74]. Auch durch Deprotonierung des entsprechenden Monoanions ist **139** nicht zugänglich^[109b].

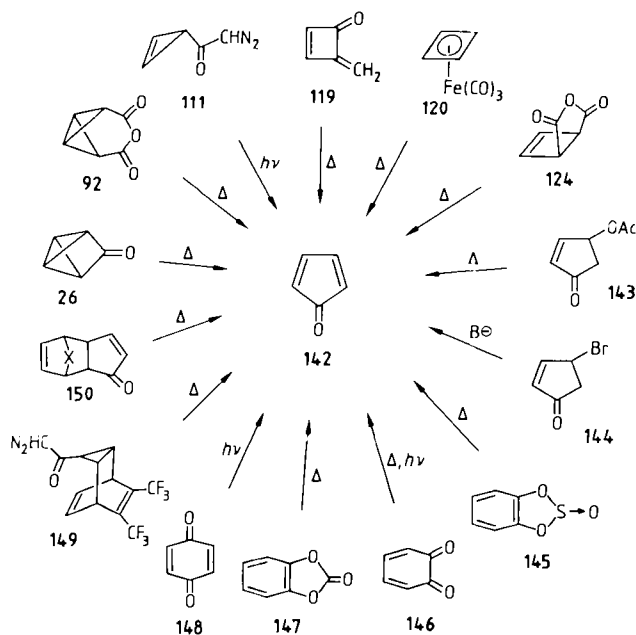
Durch Substitution mit Estergruppen ist es *Garratt et al.*^[209] aber doch gelungen, die Delokalisation der negativen Ladung so weit zu treiben, daß ein bei Raumtemperatur stabiles Dianion **140** resultiert. Nach Meinung der Au-



toren sind in **140** nur 40% der negativen Ladung im Vier-ring lokalisiert. Aus pK_a -Messungen folgt, daß das Dianion nichts von einer „aromatischen“ Stabilisierung verspürt. Dasselbe gilt auch für das von *Boche et al.*^[210] synthetisierte Tetraphenylcyclobutadiendiid **141**. Wieder wird die Ladung, wie übrigens auch beim Dikation vom Tetraphenylcyclobutadien^[207a] hauptsächlich (64%) von den Phenylresten übernommen. Die destabilisierende Elektronenabstoßung kompensiert den für ein abgeschlossenes $(4+2)\pi$ -Elektronensystem erwarteten Energiegewinn.

4.3. Cyclopentadienon

In der früheren Zusammenfassung^[8b] ist auf die Verwandtschaft Cyclobutadien/Cyclopentadienon hingewiesen worden. Inzwischen sind auch die Geheimnisse des letztgenannten Ringsystems enthüllt^[133, 180, 181]. Das unsubstituierte Cyclopentadienon **142** kann aus einer Vielzahl

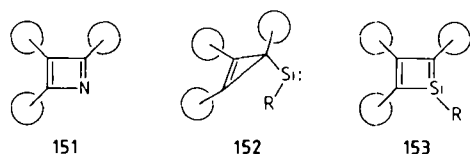


von Edukten (**26**, **92**, **111**, **119**, **120**, **124**, **143–150**) hergestellt werden. Das Molekül ist in einer Argonmatrix stabil und zeigt, wie auch seine Derivate, im Grundzustand das Verhalten (PE-, NMR-, IR-Spektren, Dipolmoment, Bindungsalternanz) eines normalen α,β -ungesättigten Ketons. Den Grenzstrukturen mit einem Cyclopentadienyl-Kation oder einer „falsch“ polarisierten C=O-Doppelbindung kommt kaum Gewicht zu. Die ungewöhnlichen Eigenschaften (UV-Spektren, Redox-Verhalten, Diels-Alder-Reaktivität) haben ihre Ursache im stark delokalisierten und dadurch tiefliegenden LUMO^[211].

5. Ausblick

Der Nachweis für die Existenz des unsubstituierten Tetrahedrans **1** und die Synthese gezielt modifizierter Derivate von Tetra-*tert*-butyltetrahdran **2** sind nach wie vor eine Herausforderung.

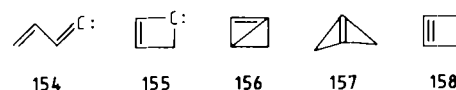
Heterocyclobutadiene und -tetrahedrane werden in Zukunft steigende Bedeutung erlangen. Zwischen dem (HC)₄-Cluster **1** und dem tetraedrisch gebauten weißen Phosphor^[212] liegt eine Fülle an Möglichkeiten. Ein erster Erfolg ist die Synthese von Tri-*tert*-butylazacyclobutadien **151** durch Regitz et al.^[213]. Andere reizvolle Zielmoleküle



sind die Sila-Derivate, sei es das Monosila^[214a] oder das Tetrasila-System^[214b,c]. Ein lohnendes Studienobjekt ist in diesem Zusammenhang das Silylen (Silandiyl) **152**^[215]. Jede mögliche Stabilisierungsreaktion ist interessant, sei es die Ringerweiterung zum Silacyclobutadien **153**, der Ringschluß zum entsprechenden Silatetrahdran oder die Spaltung unter Bildung eines Silaacetyls^[216].

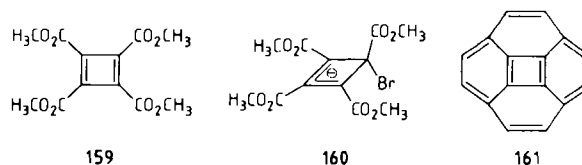
Kommende Aktivitäten bei den unsubstituierten C₄H₄-Systemen sind gleichfalls unschwer vorauszusagen: Dewar et al.^[52] haben nicht weniger als 19, Hehre und Pople^[35] haben immerhin zehn Minima auf der Singulett-C₄H₄-Energiehyperfläche lokalisiert (Schema 1 gibt nur einen kleinen Teil wieder). Bekannt sind bis heute insgesamt vier (**29**, **88**, **89** und **90**). Der Wettlauf um weitere „Exoten“ wird nicht auf sich warten lassen, besser gesagt, er ist schon im Gange: Bei der photochemischen CO-Eliminierung aus Vinylpropadienon erhält man^[152] vermutlich Butadienyliden **154**, ein bei der globalen Betrachtung^[52] „unterschlagenes“ C₄H₄-Isomer. Der direkte Nachweis von **154** ist aber schwierig, da es sich unter den angewendeten Bedingungen sofort in Vinylacetylen **90** umwandelt. Informationen über Cyclobutenyliden **155** gibt es bereits. Shevlin et al.^[217] haben versucht, diese Spezies durch Umsetzung von Cyclobutenon mit atomarem Kohlenstoff zu gewinnen, konnten dabei aber nur Vinylacetylen **90** isolieren, das wahrscheinlich durch Ringspaltung von **155** entstanden ist. Diese Reaktion soll nach MINDO/3-Rechnungen schneller ablaufen als die Ringverengung zu Methylcyclopropan **88** oder die CH-Einschiebung unter Bildung von Cy-

clobutadien **29**. Eventuell ist **155** aber nur der Übergangszustand der Ringinversion von Bicyclo[1.1.0]but-1-en **156**. Letzteres ist nach Dewar et al.^[52] eines der energieärmsten der 19 berechneten Minima. Der Versuch zur Matrixisolierung von **156** steht also an. Dasselbe gilt für Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en **157** und Cyclobutin **158**. Das Bicyclo-



buten **157** soll gefaltet sein. Sein IR-Spektrum hat man berechnet^[63]. Überbrückte Derivate von **157** sind von Szeimies et al.^[218a] in beeindruckenden Versuchen als Zwischenprodukte bereits nachgewiesen worden. Fehlt die Brücke, werden leider keine Bicyclobutene gebildet. In diesen Fällen kann man nur Butatriene oder Vinylacetylene nachweisen^[218b]. Das IR-Spektrum von Cyclobutin **158** ist ebenfalls berechnet worden^[219]. Die Aussichten, **158** nachzuweisen, sind jedoch relativ schlecht: Es liegt energetisch noch höher als Tetrahdran^[63]. Eventuell ist es gar keine Delle auf der Energiehyperfläche^[52].

Zwei abschließende Beispiele mögen zeigen, daß es immer wieder praktische oder theoretische Facetten gibt, die einer Untersuchung wert sind. Für präparative Zwecke ist es attraktiv, einen guten Zugang zu dem von Scharf et al.^[220] schon früher als Intermediat nachgewiesenen polyfunktionellen Cyclobutadien **159** zu haben. Behandelt man 1,2-Dibromcyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäuremethylester bei -78°C mit Kalium-*tert*-butylalkoholat, erhält man das Anion **160**. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur ergibt **160** in sehr guter Ausbeute Produkte (z. B. Diels-Alder-Addukte), die sich formal von **159** ableiten^[221]. Was die theoretische Seite angeht, kann man die Frage stellen, wie man einem Cyclobutadien eine quadratische Struktur „aufzwingen“ kann. Ein solches Molekül, und damit wird zum einzigen Mal ein anelliertes Cyclobutadien erwähnt, könnte das einfachste denkbare, bis jetzt „vergessene“ Circulen **161**^[222, 223] sein. Immerhin errechnet sich nach der



von Hess und Schaad vorgeschlagenen Methode^[197] ein Molekül mit D_{4h} -Symmetrie und einer Resonanzenergie pro Elektron (REPE) von 0.028β ^[135]. Vielleicht gelingt die Synthese von **161**^[224] trotz der beträchtlichen Winkelspannung, die für dieses Molekül vorherzusehen ist.

6. Bilanz

Unser heutiges Wissen über Cyclobutadien **29** erlaubt es, dieses Kapitel zu schließen; es ist nunmehr gesicherter Stoff fürs Lehrbuch. Ob das unsubstituierte Tetrahdran **1** je synthetisiert werden kann, wer weiß es? Einfach ist es

dagegen, eine Antwort auf die im Vorspann gestellte Frage zu geben: Der Reiz eines ungewöhnlichen Moleküls wie Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2** erlischt nicht mit seiner schieren Synthese, wenn auch nicht vergessen werden darf, daß sich hinter jedem der in diesem Beitrag erwähnten Beispiele eine langwierige Folge von oft schwierigen Syntheseschritten verbirgt. Die eigentliche Bedeutung liegt vielmehr in dem, was man aus der Beschäftigung mit derartigen „Raritäten“ an grundlegend Neuem lernen kann.

Der Umgang mit Tetra-*tert*-butyltetrahedran **2** hat a) unser Auge geschärft für den subtilen Einfluß sterisch anspruchsvoller Gruppen (Begünstigung sonst nicht praktikabler Synthesewege, Umkehrung von thermodynamischen Stabilitäten), b) zu breit anwendbaren Konzepten (Korsett-Prinzip, Silyl-Trick, Bildung von Radikalionenpaaren) geführt, c) den Zugang zu mehreren nicht bekannten oder zumindest nur schwer zu erschließenden Substanzklassen eröffnet, d) die Isolierung von kristallinen Derivaten hochreaktiver Systeme ermöglicht, e) röntgenographische Untersuchungen mit überraschenden Befunden (extrem gebogene Bindungen, Abhängigkeit der Alternanz vom Substitutionsgrad, Gaseinschlußverbindungen, Strukturmerkmale für „homoaromatischen“ Charakter) gezeitigt f) detaillierten Einblick in das Verhalten von Radikalkationen zugelassen und g) das Aufspüren neuer Reaktionsmechanismen (bei Additionen, Autoxidationen und kationischen Umlagerungen) ermöglicht. In ihren physikalischen Eigenschaften (Spannungsenergie, NMR-Daten, Ionisierungspotentiale, Redoxpotentiale usw.) haben **2** und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **12** Rekordwerte am laufenden Band geliefert.

Hat man das hochgespannte Tetrahedran-Derivat **2** synthetisiert, schwindet die Scheu vor anderen sterisch belasteten Molekülen^[225, 226].

Die für **1** und **2** entworfenen Bausteine (geminale Diperoxyester, lithiierte Diazoalkane usw.) können auch Bedeutung in anderen Anwendungsbereichen erlangen. Schließlich haben die Anstrengungen um das unsubstituierte Tetrahedran **1** eine intensive Nutzung der Matrixisoliertechnik in Kombination mit photolytischen und blitzthermolytischen Fragmentierungen erfordert. Die dabei erworbene Fertigkeit hat uns den Mut gegeben, diese Methodik auf viele andere Felder zu übertragen. Dabei reicht der Bogen von ungesättigten Silicium-^[227] und Bor-Verbindungen^[228] über Radikale^[229], Carbene^[153] und neue Isomere von Polyhalogenmethanen^[230] bis hin zu interstellaren Molekülen^[231]. Diese einfachen Moleküle eröffnen einen anderen wichtigen Aspekt: Sie sind so klein, daß moderne Rechenverfahren zu „verlässlichen“ Voraussagen führen. Insofern bietet sich hier die ideale Möglichkeit, die Qualität der theoretischen Berechnungen durch das Experiment zu überprüfen^[135, 151, 153]. Kurzum, eine ursprünglich sehr spezifische und für manchen Außenstehenden absolut „irrelevante“ Fragestellung hat zu vielen, uns zuvor völlig fremden Ufern weitab vom primär anvisierten Ziel geführt. Es zählt sich also aus, „das Abenteuer zu suchen, ohne das Wissenschaft wie Leben schal wären“ (R. Criegee)^[232].

Die aus dem eigenen Arbeitskreis mitgeteilten Ergebnisse sind das Resultat der Anstrengungen einer Reihe von risikofreudigen und motivierten Mitarbeitern. Ihre Namen sind in den zugehörigen Fußnoten genannt. Ihnen gilt mein aufrich-

tiger Dank, desgleichen dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 2. Februar 1987,
ergänzt am 4. Januar 1988 [A 659]

- [1] Zusammenfassung über das Tetrahedran-Problem: N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 47 (1978) 163. Dieser Überblick erwähnt auch die „Enten“ über eine vermeintliche Darstellung von Tetrahedran.
- [2] Platon: *Timaios*.
- [3] W. Grahn, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 52.
- [4] H. P. Schultz, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1361.
- [5] a) P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 962, 3157; b) Zusammenfassung: P. E. Eaton, *Tetrahedron* 35 (1979) 2189.
- [6] a) R. J. Ternansky, D. W. Balogh, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4503; b) L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *ibid.* 105 (1983) 5446; c) Zusammenfassung: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1; d) Pagoda-Route zu Dodecahedran nach Prinzbach: W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, J. Wörth, D. Hunkler, H. Fritz, H. Prinzbach, W. D. Roth, P. von R. Schleyer, A. B. McEwen, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 99 (1987) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 452.
- [7] Wenn die Dodecahedran-Synthese mit der Erstbesteigung des Mount Everest verglichen wird [6b], so ist die Luft – weniger der Stufen als des hohen Energieinhalts wegen – beim Tetrahedran nicht weniger dünn.
- [8] a) Frühere Zusammenfassungen: M. R. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967; b) G. Maier, *Angew. Chem.* 86 (1974) 491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 425; c) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343; d) D. Lloyd: *Non-benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 197–244. Anmerkung: Cyclobutadien-Komplexe und anellierte Systeme werden im vorliegenden Beitrag nicht diskutiert.
- [9] F. H. White, R. E. K. Winter, R. Graeve, U. Zirngibl, E. W. Friend, H. Maskill, U. Mende, G. Kreiling, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3906.
- [10] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. A. Freitag, *Tetrahedron Lett.* 1978, 121; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3916; c) G. Maier, M. Schneider, G. Kreiling, W. Mayer, *ibid.* 114 (1981) 3922; d) G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer, R. Askani, *ibid.* 114 (1981) 3935; e) G. Maier, H. P. Reisenauer, *ibid.* 114 (1981) 3959.
- [11] G. Maier, A. Alzérreca, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 1015.
- [12] Gleichzeitig und unabhängig von uns ist **6** von Masamune et al. auf einem anderen Weg erhalten worden: S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481.
- [13] G. Maier, F. Bölet, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1025.
- [14] G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1837.
- [15] W. Sauer, *Dissertation*, Universität Marburg 1977.
- [16] H.-G. Hartan, *Dissertation*, Universität Marburg 1976.
- [17] A. Schweig, W. Thiel, *J. Comput. Chem.* 1 (1980) 129.
- [18] a) G. Maier, S. Pfiem, *Angew. Chem.* 90 (1978) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 519; b) G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, R. Matusch, *ibid.* 90 (1978) 552 bzw. 17 (1978) 520; c) G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
- [19] a) Praktisch gleichzeitig mit der Synthese von **2** wurde über die Herstellung einer Verbindung berichtet, die ein Tetralithiotetrahedran sein könnte: G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 276. Ein sicherer Strukturbeweis für diese Spezies (Lithiumatome über den Flächen des Kohlenstofftetraeders) steht noch aus. Zusammenfassung über ungewöhnliche Strukturen von Lithiumverbindungen: P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151. b) Neuerdings wird in Frage gestellt, ob die angenommene Konstitution überhaupt ein Energieminimum ist: J. P. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2083; R. L. Disch, J. M. Schulmann, J. P. Ritchie, *ibid.* 106 (1984) 6246. c) Aufwendigere Rechnungen (K. Raghavachari, P. von R. Schleyer) bestätigen aber wiederum die T_d -Symmetrie von Li_4C_4 (Fußnote [12] in H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* 98 (1986) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 566). d) Nach einer neueren Mitteilung soll Tetralithiotetrahedran mit Methylid Tetramethyltetrahedran gegeben haben: N. S. Zefirov, V. N. Kirin, N. M. Yur'eva, A. S. Koz'min, N. S. Kulikov, Y. N. Luzikov, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1925. Diese Angabe ist inkorrekt (N. S. Zefirov, persönliche Mitteilung).
- [20] a) G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1845; b) L. H. Franz, *Dissertation*, Universität Gießen 1982.
- [21] R. Boese, unveröffentlicht. Für diese Strukturuntersuchungen sind wir Dr. Boese, Universität Essen, zu großem Dank verpflichtet.

- [22] W. Thiel, unveröffentlicht. Wir danken Prof. Thiel, Universität Wuppertal, für diese Daten (persönliche Mitteilung).
- [23] Vgl. [8c], Fußnote 58. In [8c], Schema 10, muß der von **22b** ausgehende Reaktionspfeil bei **22a** stehen.
- [24] Für Tetraedran 1 wird eine chemische Verschiebung von $\delta = -15.9$ berechnet: M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1360; berücksichtigt man eine durch die *tert*-Butylgruppen verursachte Tieffeldverschiebung von 25 ppm, erhält man für **2** einen Wert von $\delta \approx 9$. Bezüglich der Berechnung der Abschirmungstensoren vgl. auch: J. C. Facelli, A. M. Orendt, M. S. Solum, G. Depke, D. M. Grant, J. Michl, *ibid.* 108 (1986) 4268.
- [25] Zusammenfassung über die spektroskopischen Eigenschaften von **2**: G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3988.
- [26] E. Heilbronner, T.-B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington, A. Schmelzer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 564.
- [27] M. Saunders, G. E. Walter, unveröffentlicht; G. E. Walter, *Dissertation*, Yale University 1983.
- [28] T. Loezzer, *Dissertation*, Universität Göttingen 1983.
- [29] T. Loezzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 878.
- [30] J. M. Schulman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739.
- [31] Die in [30] angegebenen Werte für die NMR-Kopplungskonstanten von 1, $^1J_{CC} = 7.1$, $^1J_{CH} = 240$ Hz, sollen nach einer anderen Rechnung (Coupled Hartree-Fock Perturbation Theory) 14.5 bzw. 273.1 Hz betragen (J. M. Schulman, persönliche Mitteilung 1978).
- [32] K. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 539.
- [33] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R. Emrich, *Angew. Chem.* 96 (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 993.
- [34] H. Irngartinger, R. Jahn, G. Maier, R. Emrich, *Angew. Chem.* 99 (1987) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 356.
- [35] W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6941.
- [36] A. Schweig, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4742.
- [37] H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2617.
- [38] W. D. Hounshell, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1205.
- [39] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211.
- [40] H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* 84 (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 932; A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 431; siehe auch [43].
- [41] L. T. J. Delbaere, M. N. G. James, N. Nakamura, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1973.
- [42] H. Irngartinger, H. Rodewald, *Angew. Chem.* 86 (1974) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 740; siehe auch [39].
- [43] H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, K. A. Schneider, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [44] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7958.
- [45] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402.
- [46] a) H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 403; b) *Chem. Ber.*, im Druck; c) J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, F. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 3.
- [47] Zeichenprogramm SCHAKAL: E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56; 20 (1986) 178; für Abb. 4 sind wir Dr. Keller zu Dank verpflichtet.
- [48] a) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 2269; Zusammenfassungen: b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 297; c) K. B. Wiberg, *ibid.* 98 (1986) 312 bzw. 25 (1986) 312; siehe auch: d) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- [49] a) N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3966; b) N. C. Baird, *Tetrahedron* 26 (1970) 2185.
- [50] I. J. Miller, *Tetrahedron* 25 (1969) 1349.
- [51] A. B. Bolotin, V. A. Bolotin, J. Sulskus, S. S. Yarovoi, *Zh. Strukt. Khim.* 25 (1984) 161; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 170253f.
- [52] H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5292.
- [53] a) K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 197; b) K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 985, 1001.
- [54] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 865.
- [55] R. L. Disch, J. M. Schulman, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1904.
- [56] M. Månsson, unveröffentlicht. – Frau Dr. Månsson, Universität Lund (Schweden), gilt für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen unser herzlicher Dank.
- [57] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, B. Dogan, unveröffentlicht. Der Freiburger Gruppe haben wir für die Bestimmung der Sublimationswärme gleichfalls zu danken.
- [58] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377.
- [59] Aus Kraftfeldrechnungen ergibt sich für **2** eine um nur 7.9 kcal mol⁻¹ höhere Spannungsenthalpie als für **1** (C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, persönliche Mitteilung).
- [60] Die Spannung ist auch größer als bei [1.1.1]Propellan, bei dem sie 14 kcal mol⁻¹ pro Ringbindung beträgt [48c, 61].
- [61] M. D. Newton, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 773.
- [62] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4342.
- [63] B. A. Hess, Jr., W. D. Allen, D. Michalska, L. J. Schaad, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1615; siehe auch: B. A. Hess, Jr., D. Michalska, L. J. Schaad, *ibid.* 109 (1987) 7546.
- [64] a) K. Mislow, W. D. Hounshell, persönliche Mitteilung, März 1978; b) Zitat Nr. 24 in [187].
- [65] M. C. Böhm, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1179.
- [66] a) H. Bock, B. Roth, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 209; b) *Chem. Ber.* 117 (1984) 172.
- [67] Versuche von H. Schwarz, Technische Universität Berlin; bereits zitiert in [25]. Wir danken Prof. Schwarz für diese Messungen.
- [68] a) Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, P. M. Kok, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 173; b) Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, *ibid.* 24 (1983) 639.
- [69] a) J. L. Courtneidge, A. G. Davies, J. Luszyk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 893; b) J. L. Courtneidge, A. G. Davies, J. E. Parkin, *ibid.* 1983, 1262; c) J. L. Courtneidge, A. G. Davies, E. Luszyk, *J. Luszyk, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 155; d) J. L. Courtneidge, A. G. Davies, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 90.
- [70] Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, R. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2043.
- [71] M. Chan, J. L. Courtneidge, A. G. Davies, J. C. Evans, A. G. Neville, C. C. Rowlands, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4121.
- [72] W. T. Borden, E. R. Davidson, D. Feller, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5725.
- [73] M. Shiotani, K. Ohta, Y. Nagata, J. Sohma, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2562.
- [74] M. A. Fox, K. A. Campbell, S. Hünig, H. Berneth, G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3408.
- [75] Auch in der Reihe der Radikalkationen des unsubstituierten Tetraedrans **1** und Cyclobutadiens **29** ist die errechnete Barriere praktisch Null [74].
- [76] R. Emrich, *Dissertation*, Universität Gießen 1986.
- [77] Zusammenfassungen: a) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* 86 (1986) 401; b) M. A. Fox, *Adv. Photochem.* 13 (1986) 237; vgl. auch c) P. G. Gassman, B. A. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4227; d) J. Mattay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 825.
- [78] Die experimentellen, zum größten Teil noch unpublizierten Einzelheiten zur Chemie von **2** und **12** sind in den Dissertationen von K.-D. Malsch [79], K. A. Schneider [80] und R. Emrich [76] niedergelegt.
- [79] K.-D. Malsch, *Dissertation*, Universität Gießen 1982.
- [80] K.-A. Schneider, *Dissertation*, Universität Gießen 1982.
- [81] I. J. Miller, *Aust. J. Chem.* 24 (1971) 2013.
- [82] Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin 1985, S. 246.
- [83] Übersichten zur Ag⁺-Katalyse: a) L. A. Paquette, *Synthesis* 1975, 347; b) K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* 76 (1976) 461.
- [84] G. Maier, R. Emrich, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2798.
- [85] Übersichten über Erzeugung und Reaktionen von Radikationen: a) L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 79; b) O. Hammerich, V. D. Parker, *ibid.* 20 (1984) 55; c) A. Pross, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 212; d) L. Ebersson: *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1987.
- [86] a) J. R. Miller, J. A. Peeples, M. J. Schmitt, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6488; b) L. T. Calcaterra, G. L. Closs, J. R. Miller, *ibid.* 105 (1983) 670.
- [87] Säurestärke von Radikalkationen: F. G. Bordwell, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2473.
- [88] Dieser „Extremfall“ der Diels-Alder-Reaktion wurde bisher kaum diskutiert, auch nicht in: a) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779. b) Inzwischen haben R. Sustmann et al. über ein System berichtet, in welchem überzeugende Befunde für das intermediäre Auftreten eines Radikalkationenpaares sprechen: M. Dern, H.-G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann, *ibid.* 97 (1985) 324 bzw. 24 (1985) 337.
- [89] G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irngartinger, A. Lenz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1072.
- [90] Ähnliche Zwitterionen werden bei der Addition von Tetracyanethylen an Olefine diskutiert: a) R. Huisgen, J. P. Ortega, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3975. Relevante Zusammenfassungen: b) R. Gompper, *Angew.*

- Chem.* 81 (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 312; c) R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117.
- [91] Eine ausführliche Diskussion über die SET-Aktivierung der Diels-Alder-Reaktion zwischen Tetracyanethylen und Anthracen findet sich bei: S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* 38 (1982) 1035.
- [92] G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1022.
- [93] 2,3,4,5-Tetra-*tert*-butylbiphenyl zeigt das gleiche Phänomen (A. Krebs, persönliche Mitteilung); vgl. auch: A. Krebs, E. Franken, S. Müller, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1675.
- [94] a) Bei Hexakis(pentafluorethyl)benzol wird aus Entropiegründen ab 278°C das Dewar-Benzol-Derivat energetisch günstiger: E. D. Clifton, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1216; A.-M. Dabbagh, W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, P. J. Robinson, *ibid.* 1975, 323. b) Bezüglich einer thermischen Valenzisomerisierung zwischen den Dianionen eines Naphthalins und Hemi-Dewar-Naphthalins vgl.: I. B. Goldberg, H. R. Crowe, R. W. Franck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7641.
- [95] a) L. E. Friedrich, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4602; b) L. E. Friedrich, J. D. Bower, *ibid.* 95 (1973) 6869; c) Y. Kobayashi, Y. Hanzawa, W. Miyashita, T. Kashiwagi, T. Nakano, I. Kumadaki, *ibid.* 101 (1979) 6445.
- [96] P. C. Martino, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5429.
- [97] Die Problematik wird weiter untersucht: H. Rang, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1986.
- [98] a) J. Eriksen, C. S. Foote, T. L. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6455; b) J. Eriksen, C. S. Foote, *ibid.* 102 (1980) 6083.
- [99] K. Okada, K. Hisamitsu, Y. Takahashi, T. Hanaoka, T. Miyashi, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5311.
- [100] H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305.
- [101] Ringöffnungen von Radikalkationen verlaufen häufig sehr leicht, siehe [85b].
- [102] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 86 (1974) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 29.
- [103] Siehe jedoch: a) Cl₂-O₂: G. Porter, I. J. Wright, *Discuss. Faraday Soc.* 14 (1953) 23; b) ICl-O₂: M. Hawkins, L. Andrews, A. J. Downs, D. J. Drury, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3076.
- [104] Zusammenfassungen: a) S. Fallab, *Angew. Chem.* 79 (1967) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 496; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 175; c) A. B. P. Lever, H. B. Gray, *ibid.* 11 (1978) 348; d) D. Cremer in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, Wiley, London 1983, S. 1-84.
- [105] R. D. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 56.
- [106] A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow, K.-H. Klaska, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3171.
- [107] G. Maier, W. Sauer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 51.
- [108] Neuere Arbeiten mit Literaturübersicht: a) Y. Kabe, T. Takata, K. Ueno, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8174; b) L. E. Manring, M. K. Kramer, C. S. Foote, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2523; c) K. Gollnick, A. Schnatterer, *ibid.* 25 (1984) 185; d) R. Curci, I. Lopez, L. Troisi, S. M. K. Rashid, A. P. Schaap, *ibid.* 28 (1987) 5319; e) S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 269.
- [109] a) G. Maier, W. Sauer, *Angew. Chem.* 87 (1975) 675; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 648; b) G. Maier, F. Köhler, *ibid.* 91 (1979) 327 bzw. 18 (1979) 308.
- [110] a) J. Wirz, A. Krebs, H. Schmalstieg, H. Angliker, *Angew. Chem.* 93 (1981) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 192; b) J. Pocklington, *Dissertation*, Universität Hamburg 1979.
- [111] 1. Mitteilung: P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3796; 19. Mitteilung: J. Fink, H. Gümbel, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1027, zit. Lit.
- [112] D. Born, Gießen, unveröffentlicht.
- [113] U. Schöllkopf, H.-U. Scholz, *Synthesis* 1976, 271.
- [114] I. Bauer, *Dissertation*, Universität Gießen 1986.
- [115] H. W. Lage, *Dissertation*, Universität Gießen 1982.
- [116] M. Hoppe, *Dissertation*, Universität Gießen 1984.
- [117] B. Wolf, *Dissertation*, Universität Gießen 1985.
- [118] D. Volz, *Dissertation*, Universität Gießen 1987.
- [119] G. Maier, B. Wolf, *Synthesis* 1985, 871.
- [120] G. Maier, H. W. Lage, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 976.
- [121] Zusammenfassungen: a) S. Winstein, *Q. Rev. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; b) P. Warner, *Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem.* 2 (1977) 283; c) L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 90 (1978) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 106.
- [122] a) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6233; G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, *ibid.* 97 (1975) 5489; siehe aber auch: W. J. Hehre, A. J. P. Devaquet, *ibid.* 98 (1976) 4370; b) A. E. Lodder, H. M. Buck, L. J. Oosterhoff, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 89 (1970) 1229; c) G. A. Olah, R. J. Spear, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1845.
- [123] Neuere theoretische Arbeiten: a) R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 118; b) D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slec, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *ibid.* 105 (1983) 5069; R. F. W. Bader, T. S. Slec, D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* 105 (1983) 5061; c) D. Cremer, J. Gauß, P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, *Angew. Chem.* 96 (1984) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 370.
- [124] G. Maier, R. Emrich, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* 97 (1985) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 429.
- [125] a) ab initio: W. J. Hehre, A. J. P. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4370; 96 (1974) 3644; b) MINDO/2: K. Morio, S. Masamune, *Chem. Lett.* 1974, 1251.
- [126] G. Maier, K. Euler, R. Emrich, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3607.
- [127] G. Maier, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1093.
- [128] G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 693. Es sei daran erinnert, daß sich das Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 6'$ selbst bei -185°C nicht einfrieren läßt, was für eine Aktivierungsbarriere $< 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ spricht [14]. Vielleicht ist für diesen niedrigen Wert ein Tunneleffekt verantwortlich [129b].
- [129] a) D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4272; b) 104 (1982) 6473; c) B. K. Carpenter, *ibid.* 105 (1983) 1700.
- [130] G. Maier, K. Euler, H. Ingartinger, M. Nixdorf, *Chem. Ber.* 118 (1985) 409.
- [131] a) A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 45; b) A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Poupko, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2164.
- [132] a) Ein Radikalenpaar $\text{C}_6\text{F}_5^{\bullet}\text{C}_6\text{F}_5^{\bullet}$ wird aber zur Deutung des photophysikalischen Verhaltens von Hexafluorbenzol herangezogen: J. L. G. Suijker, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 513; b) N. L. Bauld, D. J. Bellville, B. Harichian, K. T. Lorenz, R. A. Pabon, Jr., D. W. Reynolds, D. D. Wirth, H.-S. Chioh, B. K. Marsh, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 371; c) W. Lau, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1801.
- [133] H.-O. Kalinowski, L. H. Franz, G. Maier, *Org. Magn. Reson.* 17 (1981) 6.
- [134] G. Maier, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 95.
- [135] G. Maier, H. P. Reisenauer, unveröffentlicht.
- [136] R. F. Peterson, R. T. K. Baker, R. L. Wolfgang, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4749.
- [137] P. B. Shevlin, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 406, 5291.
- [138] L. B. Rodewald, H.-K. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 623, 3084.
- [139] H. W. Lage, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3893.
- [140] a) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 990; b) das PF-Spektrum von Tricyclopentanone 26 ist von Prof. Gleiter gemessen worden (unveröffentlicht). Die drei ersten Banden erscheinen bei 9.7 (4b₁), HOMO, einsames Elektronenpaar am Sauerstoff), 10.4 (7a₁) und 11.0 eV (1a₂); Spektrum des Dimethylderivats: R. Gleiter, R. Haider, P. Bischof, N. S. Zefirov, A. M. Boganov, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 375.
- [141] E. J. Corey, W. H. Pirkle, *Tetrahedron Lett.* 1967, 5255.
- [142] K. Lanz, *Dissertation*, Universität Gießen 1985.
- [143] G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5645.
- [144] U. Köhler, *Dissertation*, Universität Gießen 1986.
- [145] J. Gebhardt, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1985.
- [146] a) D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1461; b) D. Felix, C. Wintner, A. Eschenmoser, *Org. Synth.* 55 (1976) 52, zit. Lit.
- [147] Belichtung von 97a oder 97b in Lösung gibt das entsprechende N-Aziridinylimin von Cyclopropencarbaldehyd [145], das seinerseits auch durch Desilylierung der bis(trimethylsilylierten) analogen Hydrazone dieses Aldehyds zugänglich ist (A. Rubo, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1986). Bestrebungen, daraus das unsubstituierte Cyclopropenyldiazomethan [148] zu erhalten, sind im Gange.
- [148] G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061.
- [149] H. Lee, *Daehan Hwahak Hwojee (J. Korean Chem. Soc.)* 13 (1969) 333.
- [150] a) S.-W. Chiu, W.-K. Li, *Croat. Chem. Acta* 54 (1981) 183; b) Versuche in dieser Richtung (Bicyclobutanone): O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 331.
- [151] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 641.
- [152] W. Schwab, *Dissertation*, Universität Gießen 1987.
- [153] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čarský, B. A. Hess, Jr., I. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5183.

- [154] H. Teles, Gießen, unveröffentlicht.
- [155] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 819.
- [156] O. Sinanoğlu, C. Trindle, *Middle East Tech. Univ. J. Pure Appl. Sci.* 7 (1974) 265.
- [157] G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayraç, *Angew. Chem.* 88 (1976) 252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 226.
- [158] Siehe auch: O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* 40 (1974) 511.
- [159] Zusammenfassung auch in [134].
- [160] H. Hoberg, C. Fröhlich, *Synthesis* 1981, 830.
- [161] Isomerenmischung, erhalten durch Erhitzen von **112** auf 120°C [142].
- [162] Bezüglich indirekter Hinweise auf die Existenz von freiem Cyclobutadien in der Gasphase siehe: a) E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo, P. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1875; b) E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo, P. Schissel, *ibid.* 91 (1969) 6880, zit. Lit.
- [163] J. Kreile, N. Münzel, A. Schweig, H. Specht, *Chem. Phys. Lett.* 124 (1986) 140.
- [164] a) M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* 118 (1985) 979; b) D. A. Kaisaki, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5263.
- [165] a) W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3698; b) S. W. Staley, T. D. Norden, *ibid.* 106 (1984) 3699.
- [166] A. Weber, U. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 93 (1981) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 774; siehe auch: J. Krebs, D. Guggisberg, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 835.
- [167] a) B. A. Hess, Jr., D. Michalska, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1449; b) D. Michalska, B. A. Hess, Jr., *Int. J. Quantum Chem.* 29 (1986) 2217.
- [168] Zitiert in [167a].
- [169] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čársky, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 253; b) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čársky, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 253; c) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čársky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* 86 (1986) 709.
- [170] G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 131.
- [171] a) O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 614; b) O. L. Chapman, D. De La Cruz, R. Roth, J. Pacansky, *ibid.* 95 (1973) 1337.
- [172] a) C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1111; b) A. Krantz, C. Y. Lin, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2744; c) R. G. S. Pong, B. S. Huang, J. Laureni, A. Krantz, *ibid.* 99 (1974) 4153; d) B. S. Huang, R. G. S. Pong, J. Laureni, A. Krantz, *ibid.* 99 (1977) 4154.
- [173] a) S. Masamune, M. Suda, H. Ona, L. M. Leichter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1268; b) S. Masamune, Y. Sugihara, K. Morio, J. E. Bertie, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 2679; c) S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller, T. Machiguchi, J. E. Bertie, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4889.
- [174] a) G. Maier, B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1973, 861; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, *ibid.* 1976, 3591.
- [175] a) S. Masamune, N. Nakamura, J. Spadaro, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 918; b) W. R. Roth, M. Dogan, C. Beck, unveröffentlicht.
- [176] H. Kollmar, V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4304.
- [177] a) L. J. Schaad, B. A. Hess, C. S. Ewig, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2281; b) B. A. Hess, Jr., P. Čársky, L. J. Schaad, *ibid.* 105 (1983) 695; c) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, persönliche Mitteilung: Basissatz: MP2/6-31G* (Gaussian 82, Version K).
- [178] L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., C. S. Ewig, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2904.
- [179] a) R. C. Haddon, G. R. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6582; b) M. D. Newton in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry, Vol. IV*, Plenum Press, New York 1977, S. 264ff; c) F. Fratev, V. Monev, R. Janoschek, *Tetrahedron* 38 (1982) 2929.
- [180] M. A. Fox, K. Campbell, G. Maier, L. H. Franz, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1762.
- [181] G. Maier, L. H. Franz, H.-G. Hartan, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3196.
- [182] Bezüglich Rechnungen zur Wechselwirkung von Cyclobutadien mit Partner-Molekülen vgl.: a) K. B. Lipkowitz, R. Larter, *Tetrahedron Lett.* 1978, 33; b) K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7535; c) A. Schweig, W. Thiel, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1841; d) S. Fraga, *ibid.* 22 (1981) 3343; siehe auch e) Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, R. F. Kingma, F. van Bolhuis, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5722.
- [183] G. Maier, W. Mayer, C. Haacke, R. Askani, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 1016.
- [184] G. Maier, H. P. Reisenauer, H.-A. Freitag, *Tetrahedron Lett.* 1978, 121.
- [185] S. D. Worley, T. R. Webb, D. H. Gibson, T.-S. Ong, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) C 16.
- [186] a) G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, A. Krebs, *Angew. Chem.* 86 (1974) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 544; b) G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier, A. Alzérreca, *ibid.* 87 (1975) 194 bzw. 14 (1975) 172.
- [187] W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 69.
- [188] H. Kollmar, V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3583.
- [189] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4040.
- [190] W. T. Borden, E. R. Davidson, P. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 388.
- [191] J. A. Jafri, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5012.
- [192] L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., persönliche Mitteilung.
- [193] A. F. Voter, W. A. Goddard, III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2830.
- [194] a) G. Binsch, *Naturwissenschaften* 60 (1973) 369; b) G. Maier, *Chem. Unserer Zeit* 9 (1975) 131.
- [195] N. L. Bauld, T. L. Welsher, J. Cessac, R. L. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6920.
- [196] Siehe Zusammenstellung in [197].
- [197] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7500; b) L. J. Schaad, B. A. Hess, Jr., *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1097; c) B. A. Hess, Jr., L. A. Schaad, *ibid.* 52 (1980) 1471.
- [198] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6175.
- [199] Außer den oben zitierten Arbeiten vgl. folgende, die Hückel-Regel betreffende Artikel: a) J. J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2750; b) S. Inagaki, Y. Hirabayashi, *ibid.* 99 (1977) 7418; c) S. Kuwajima, *ibid.* 106 (1984) 6496; d) D. J. Klein, N. Trinajstić, *ibid.* 106 (1984) 8050; e) J. K. Burdett, S. Lee, W. C. Sha, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 757; f) C. Zhi-xing, H. Siqu, *Theor. Chim. Acta* 67 (1985) 409.
- [200] M.-J. Huang, M. Wolfsberg, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4039.
- [201] J. Michl, Anmerkung in Buchbesprechung, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1005. Anmerkung bei der Korrektur (1. Febr. 1988): Inzwischen sind Zweifel am Auftreten eines Tunneleffekts kaum mehr berechtigt: Aus dem in einer Argon-Matrix aufgenommenen polarisierten IR-Spektrum und dem Festkörper-¹³C-NMR-Spektrum von in zwei benachbarten Positionen ¹³C-markiertem **29** geht hervor, daß die Automerisierung von Cyclobutadien selbst bei 25 K noch eine Geschwindigkeitskonstante von wenigstens 10⁵ s⁻¹ aufweist (J. Michl, persönliche Mitteilung).
- [202] Die durch Yannoni et al. mitgeteilten experimentellen Fakten lassen einen Tunneleffekt fraglich erscheinen: a) C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 907, 7380; b) P. C. Myhre, K. L. McLaren, C. S. Yannoni, *ibid.* 107 (1985) 5294. c) Nach Dewar et al. spielt dieser Effekt beim 1,2-Dimethyl-2-norbornyl-Kation [202b] in der Tat keine Rolle, wohl aber bei der Stammverbindung [202a]: M. J. S. Dewar, K. A. Merz, Jr., *ibid.* 108 (1986) 5634.
- [203] a) K. Krogh-Jespersen, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4301; b) T. Clark, D. Wilhelm, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3547.
- [204] B. A. Hess, Jr., C. S. Ewig, L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5869.
- [205] A. Skancke, I. Agrat, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 577.
- [206] L. Radom, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7522.
- [207] a) G. K. Surya Prakash, T. N. Rawdah, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 95 (1983) 356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390, zit. Lit.: b) A. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, *Synthesis* 1983, 718.
- [208] K. Müllen, *Chem. Rev.* 84 (1984) 603.
- [209] P. J. Garratt, R. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7753.
- [210] G. Boche, H. Eitzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133; G. Boche, H. Eitzrodt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5477. Dianion von 1,2-Diphenylcyclobutadien: G. Boche, H. Eitzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 132; G. Boche, H. Eitzrodt, W. Massa, G. Baum, *ibid.* 97 (1985) 858 bzw. 24 (1985) 863.
- [211] Siehe zit. Lit. in [181].
- [212] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [213] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1986) 842.
- [214] a) Berechnung: M. S. Gordon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1131; b) Berechnung: D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4344; c) Versuche zur Darstellung von Tetra-*tert*-butyl-tetrasilacyclobutadien/tetrahedran: U. Wessolek, unveröffentlicht.
- [215] P. Lingelbach, Gießen, unveröffentlicht.
- [216] Aus einer gerade erschienenen Arbeit geht hervor, daß dieser Aspekt auch von anderer Seite untersucht wird: M. J. Fink, D. B. Puranik, *Organometallics* 6 (1987) 1809.
- [217] a) S. F. Dyer, S. Kammula, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8104; b) Tetraphenyl-Derivat: H. Nickels, H. Dürr, F. Toda, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2249.

- [218] a) K.-D. Baumgart, H. Harnisch, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2883, zit. Lit.; b) A. Düker, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3555, zit. Lit.
- [219] a) G. Fitzgerald, P. Saxe, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 690; b) H. F. Schaefer III, Y. Yamaguchi, *J. Mol. Struct.* 135 (1986) 369.
- [220] H. D. Scharf, K. R. Stahlke, *Angew. Chem.* 82 (1970) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 810.
- [221] R. Wilmes, *Dissertation*, Universität Gießen 1987.
- [222] Präparative Arbeiten: a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1730; b) K. Yamamoto, T. Harada, M. Nakazaki, *ibid.* 105 (1983) 7171.
- [223] Rechnungen: a) M. Randić, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4428; b) J. Aihara, *ibid.* 107 (1985) 298; c) I. Agranat, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1399.
- [224] M. Scholtissek, Gießen, unveröffentlicht.
- [225] Versuche zur Synthese von Tetra-*tert*-butylethen: H.-O. Kalinowski, E. Röcker, G. Maier, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 64.
- [226] Versuche in Richtung auf Hexa-*tert*-butylbenzol: G. Maier, I. Bauer, U. Huber-Patz, R. Jahn, D. Kallfaß, H. Rodewald, H. Irgartinger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1111.
- [227] a) Silaethen: G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2351; b) Silabenzol: G. Maier, G. Mihm, R. O. W. Baumgärtner, H. P. Reisenauer, *ibid.* 117 (1984) 2337.
- [228] a) Boraethene: G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1065; b) Pyridin-Borabenzol: R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1644; c) Stickstoff-Fixierung durch Borabenzol: G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Henkelmann, C. Kliche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 295.
- [229] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* 116 (1983) 732.
- [230] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 819.
- [231] a) Cyclopropenyliden 103 ist kürzlich im interstellaren Raum nachgewiesen worden: P. Thaddeus, J. M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.* 299 (1985) L63; b) einfach substituierte Nitriloxide als weitere potentielle Kandidaten: G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* 99 (1987) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 155; c) hinzu kommen ein neues Oxid des Kohlenstoffs (C₃O₂) [135] und die Isoknallsäure [154]; noch unveröffentlicht.
- [232] Siehe dazu G. Maier: „Rudolf Criegee“, *Chem. Ber.* 110 (1977) XXVII.