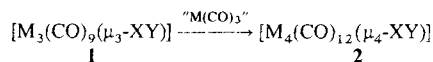


noch weitgehend unerschlossen. Die ungewöhnliche Chemie, die z.B. die exponierten C-Liganden in den Clustern $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}(\mu_4\text{-C})]^{[4]}$ und $[\text{HFe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-CH})]^{[5]}$ zeigen, läßt weitere präparative und Reaktivitätsstudien lohnend erscheinen. Als einfache Studienobjekte bieten sich die Cluster **1** an, von denen der Alkin-^[6] und Nitril-Komplex^[7] schon lange bekannt sind; der Azoalkan-Komplex^[8] wurde erst kürzlich erhalten. Zur Expansion dieser Cluster mit $\text{M}(\text{CO})_3$ -Bausteinen erwies sich das geläufige thermische Verfahren^[1] mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Fragmentquellen als ungeeignet. Die photochemische Reaktion^[9] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Ru}(\text{CO})_5$ macht jedoch die Vierkerncluster **2a** in 45%, **2b** in 42% bzw. **2c** in 64% Ausbeute zugänglich^[10].



a: M = Fe, XY = Me_2C_2 ; **b:** M = Fe, XY = PhCN;
c: M = Ru, XY = Et_2N_2

Bisher war nur **2b**^[7b] in sehr kleiner Ausbeute erhalten und strukturell charakterisiert worden; das Ru-Analogon^[11] von **2a** ist schon länger bekannt. Die neuen Verbindungen **2a** und **2c** wurden durch ihre Spektren^[12] und durch Strukturanalysen^[13] charakterisiert. Alle drei Cluster gehören dem Schmetterlingstyp an, bei dem sich der Ligand XY in der Furche der bicyclobutanartig gefalteten M_4 -Einheit befindet.

Der Vergleich der Strukturen von **2a**, **2b** und **2c** (Abb. 1) zeigt die Abhängigkeit der M_4XY -Gerüstform von der Elek-

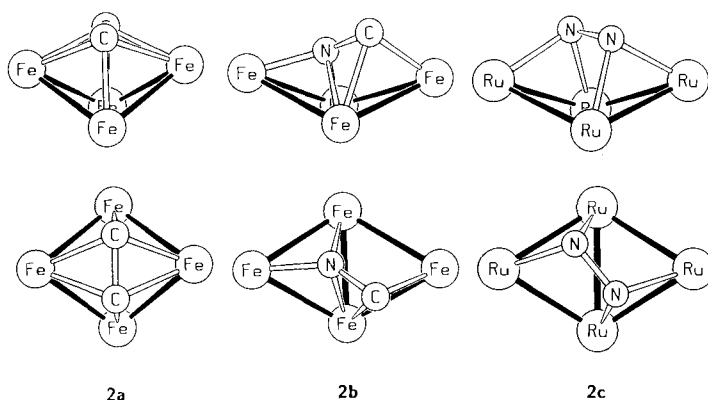


Abb. 1. Je zwei Ansichten der Molekülgerüste von **2a**–**2c**. Bindungslängen im XY-Liganden: **2a:** C–C 144(1), **2b:** C–N 135(1), **2c:** N–N 146(1) pm. Diederwinkel zwischen den beiden M_3 -Ebenen: **2a:** 115° , **2b:** 135° , **2c:** 124° .

tronenzahl des Liganden XY, aber auch ihre Variabilität bei konstanter Elektronenzahl. So liegt in **2a** mit dem 4e-Alkinliganden ein 60e-Cluster mit sieben Gerüstelektronenpaaren vor, dem in Übereinstimmung mit den Wade-Regeln die *closo*-Oktaeder-Form zukommt. **2b** und **2c** sind 62e-Cluster mit acht Gerüstelektronenpaaren, da Nitril wie Azoalkan 6e-Liganden sind. Beide Cluster zeigen, wie erwartet, ein offeneres M_4XY -Gerüst, das sich aber nicht in einfacher Weise von einem *nido*-[7]-Polyeder ableiten läßt. **2b** läßt sich als überdachte trigonale Bipyramide (mit dem C-Atom als Dach) ansehen. **2c** ist am besten als *arachno*- D_{2d} -Dodekaeder zu beschreiben, dessen unbesetzte Positionen über den beiden Ru_2N_2 -Vierecken liegen, eine Gerüstform, die hier zum ersten Mal beobachtet wird. Alle drei Cluster **2** lassen noch die Form des Ausgangsclusters **1** erkennen, an den eine $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit seitlich addiert ist.

Trotz sehr unterschiedlicher Orientierung des XY-Liganden zur M_4 -Einheit zeigen alle drei Komplexe eine ähnliche

Aufweitung der vormaligen X–Y-Mehrfachbindung bis fast auf Einfachbindungslänge (Abb. 1). Der Schwächung dieser Bindung („Reduktion durch Koordination“^[13]) sollte eine deutlich modifizierte Reaktivität der XY-Liganden entsprechen, die in **2b** und **2c** auch durch deren exponierte Lage erhöht sein dürfte.

Die photochemische Clusterexpansion läßt sich – solange der Ligand XY photochemisch stabil ist – allgemeiner anwenden, z.B. bei anderen Organometall-Bausteinen (wie $\text{Cp}(\text{CO})\text{Rh}$) und Liganden (wie Vinyliden)^[14].

Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z3176]

- [1] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [2] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30 (1986) 123.
- [3] H. Vahrenkamp in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg 1989.
- [4] P. L. Bogdan, C. Woodcock, D. F. Shriver, *Organometallics* 6 (1987) 1377, zit. Lit.
- [5] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203.
- [6] J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand, W. Hübner, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 292.
- [7] a) M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7255; b) E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1572.
- [8] E. J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 99 (1987) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 355. Für Derivate cyclischer Azoalkane vgl. A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65 (1976) 105.
- [9] R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4514; *ibid.* 26 (1987) 2807.
- [10] Ansatzgrößen ca. 0.25 mmol (**2a**, **2b**) oder 0.03 mmol (**2c**) in jeweils 100 mL Hexan. Bestrahlung mit Duran-gefiltertem Licht eines innenliegenden Hanau-TQ-150 W-Hg-Hochdruckbrenners für 48 (**2a**), 17 (**2b**) bzw. 2.5 h (**2c**). Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan, dem mehr und mehr (bis 10%) CH_2Cl_2 zugesetzt wurde.
- [11] B. F. G. Johnson, J. Lewis, K. T. Schorpp, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) C13.
- [12] **2a:** IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2055(\text{s})$, $2030(\text{vs})$, $1987(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 2.98$. **2c:** IR: $\tilde{\nu} = 2096(\text{vw})$, $2070(\text{vs})$, $2036(\text{vs})$, $2021(\text{m})$, $1993(\text{sh})$, $1987(\text{m})$, $1937(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.94$ (m, 2H), 3.20 (m, 2H), 1.11 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 6H).
- [13] **2a:** orthorhombisch, *Pnma*, $a = 1281.1(4)$, $b = 1321.6(2)$, $c = 1178.9(2) \text{ pm}$, $Z = 4$, 1602 Reflexe, $R = 0.040$; **2b:** monoklin, $P2_1/n$, $a = 949.2(2)$, $b = 1764.1(4)$, $c = 1417.0(3) \text{ pm}$, $\beta = 98.34(2)^\circ$, $Z = 4$, 3783 Reflexe, $R = 0.022$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53632, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] T. Albiez, H. Bantel, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tricyclo[1.1.0.0^{2,4}]butan, ein zweites Tetraeder-Derivat**

Von Günther Maier* und Dieter Born

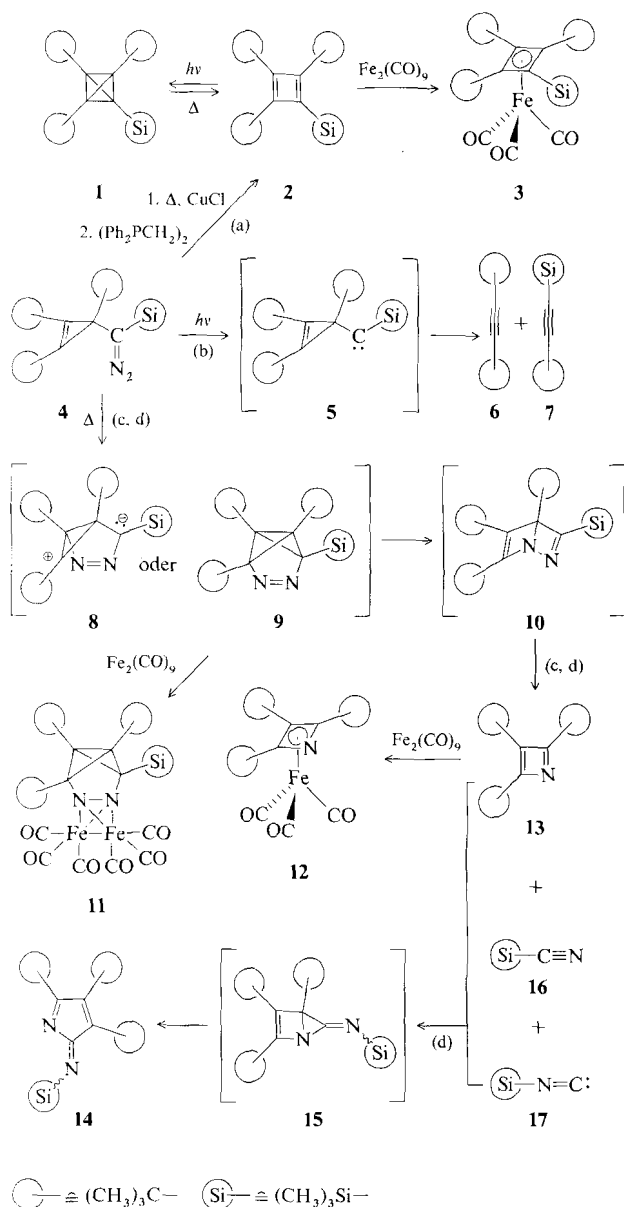
Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Das vor nunmehr elf Jahren synthetisierte Tetra-*tert*-butyltetraeder^[1] ist bis heute der einzige zweifelsfrei identifizierte Kohlenwasserstoff mit tetraedrischem Ringgerüst. Dieses Molekül verdankt seine verblüffende Stabilität einem „Korsett-Effekt“^[2], der auch auftreten sollte, wenn die *tert*-Butylsubstituenten durch andere voluminöse Gruppen ersetzt werden. Dies ist in der Tat der Fall, wie hier anhand

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

[**] Kleine Ringe, 67. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 66. Mitteilung: [1].

von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran **1** gezeigt wird. Trotz der hohen Ringspannung ist dieses Molekül bis 180 °C (!) stabil.



Die Synthese von **1** ist ausgehend von der Diazoverbindung **4**^[3a] gelungen, deren Chemie unerwartet vielseitig ist^[3b]. Bei Belichtung [Weg (b)] fragmentiert **4** ausschließlich über das Carben **5** zu den beiden Acetylenen **6** und **7**^[3a]. Die Blitzthermolyse [Weg (c)] verläuft dagegen weniger einheitlich: Außer den beiden Acetylenen^[3a] entstehen noch (Trimethylsilyl)cyanid **16** und Tri-*tert*-butylazet **13** – kürzlich von Regitz et al.^[4] erstmals beschrieben – als Spaltprodukte. Vermutlich isomerisiert **4** beim Erwärmen zunächst über das Betain **8**^[5a] oder das Diazabenzvalen **9** zum Dewar-Diazabenzol **10**^[5b], welches seinerseits als Vorläufer für das Azet **13** und (Trimethylsilyl)cyanid **16** dient, das im thermischen Gleichgewicht mit (Trimethylsilyl)isocyanid **17** steht^[6].

Anders verläuft die Thermolyse von **4** in Substanz oder in Lösung (z. B. in Benzol) [Weg (d)]. Dabei isomerisiert **4** zu einer grünen Verbindung, der spektroskopischen Daten nach Struktur **14** zukommt (ob die Trimethylsilyl-Gruppe *syn* oder *anti* zum Ring-Stickstoffatom steht, ist offen). Die Entstehung von **14** läßt sich folgendermaßen erklären: Das Isotriazol **17**, das mit **16** im Gleichgewicht ist, reagiert mit dem in vergleichbarer Konzentration vorliegenden Azet **13** über **15**^[7] zum stabilen Endprodukt **14**. Der bei der thermischen Anregung von **4** diskutierte Reaktionsablauf wird durch die Isolierung der beiden Carbonylisen-Komplexe **11**^[8] und **12** gestützt, die sich beim Erwärmen von **4** in Gegenwart von Nonacarbonyldieisen bilden.

Wie kommt man aber von der Diazoverbindung **4** zum Tetrahedran **1**? Um dies herauszufinden, waren viele Versuche nötig. Dabei zeigte sich schon früh, daß bei der mit CuCl katalysierten thermischen Zersetzung von **4** [Weg (a)] das Cyclobutadien **2** entsteht. Wird nämlich nach beendeter Stickstoff-Abspaltung Acetylendicarbonsäuredimethylester zur Reaktionsmischung gegeben, so läßt sich das entsprechende Diels-Alder-Addukt an **2** isolieren^[2c, 9]. Maleinsäureanhydrid sowie Citraconsäureanhydrid reagieren entsprechend. Mit Nonacarbonyldieisen erhält man bei gleicher Reaktionsführung den Cyclobutadien-Komplex **3**^[8]. Dagegen gelingt es nicht, das freie Cyclobutadien **2** direkt aus der Reaktionsmischung zu gewinnen. Vermutlich liegt **2** unter den genannten Bedingungen als CuCl-Komplex vor. Erst nach Zugabe von Ethylenbis(diphenylphosphan)^[10] kann man **2** isolieren. Die Struktur von Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)cyclobutadien **2** wird eindeutig durch die in Tabelle 1 angegebenen Daten bestätigt.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **11**, **12** und **14**. NMR: δ -Werte relativ zu TMS. **1**, **3**, **11** und **14** lieferten korrekte Elementaranalysen.

Verb.	Farbe, Fp [°C]	Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	$\delta(^1\text{H})$, 400.1 MHz	$\delta(^{13}\text{C})$, 100.6 MHz
1	farblose Kristalle, 162	siehe Arbeitsvorschrift	25	1.10 (s, 27 H; <i>t</i> Bu), 0.12 (s, 9 H; SiMe ₃) [a]	31.09 (q; <i>t</i> Bu), 26.88 (s; <i>t</i> Bu), 13.27 (s; <i>C-t</i> Bu), 1.46 (q; SiMe ₃), -23.09 (s; <i>C-SiMe₃</i>) [a]
2	dunkelrote Kristalle, 87	siehe Arbeitsvorschrift	52	1.16 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.15 (s, 18 H; <i>t</i> Bu), 0.18 (s, 9 H; SiMe ₃) [b]	167.11 (s; 2 <i>C-t</i> Bu), 149.23 (s; 1 <i>C-t</i> Bu), 142.63 (s; <i>C-SiMe₃</i>), 34.05 (s; 2 <i>t</i> Bu), 32.40 (s; 1 <i>t</i> Bu), 31.43 (q; 1 <i>t</i> Bu), 30.21 (q; 2 <i>t</i> Bu), 3.64 (q; SiMe ₃) [c]
3	gelblich-weiße Kristalle, 250–254 (Zers.)	Zugabe von Fe ₂ (CO) ₉ zur Lösung von 2 , 6 h Rückfluß	20	1.35 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.27 (s, 18 H; <i>t</i> Bu), 0.41 (s, 9 H; SiMe ₃) [a]	217.08 (s; CO), 102.83 (s; 2 <i>C-t</i> Bu), 102.32 (s; 1 <i>C-t</i> Bu), 64.92 (s; <i>C-SiMe₃</i>), 34.12 (q; 3 <i>t</i> Bu), 32.17 (s; 2 <i>t</i> Bu), 31.90 (s; 1 <i>t</i> Bu), 6.54 (q; SiMe ₃) [d]
11	dunkelrote Kristalle, 203–205 (Zers.)	4 und Fe ₂ (CO) ₉ , Benzol, 8 h 80 °C, DC-Trennung	2	1.39 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.34 (s, 18 H; <i>t</i> Bu), 0.41 (s, 9 H; SiMe ₃) [a]	211.00 (s; CO), 83.12 (s; 1 <i>C-t</i> Bu), 69.81 (s; 2 <i>C-t</i> Bu), 67.80 (s; <i>C-SiMe₃</i>), 34.13 (s; 1 <i>t</i> Bu), 33.64 (q; 2 <i>t</i> Bu), 32.86 (s; 2 <i>t</i> Bu), 31.09 (q; 1 <i>t</i> Bu), 2.97 (q; SiMe ₃) [a]
12	blaßgelbe Kristalle	wie bei 11	30	1.23 (s, 18 H; <i>t</i> Bu), 1.20 (s, 9 H; <i>t</i> Bu) [b]	215.28 (s; CO), 112.77 (s; 2 <i>C-t</i> Bu), 97.68 (s; 1 <i>C-t</i> Bu), 33.38 (s; 1 <i>t</i> Bu), 32.40 (s; 2 <i>t</i> Bu), 30.50 (q; 2 <i>t</i> Bu), 30.01 (q; 1 <i>t</i> Bu) [b]
14	braungrünes Öl	4 , Benzol, 8 h 80 °C, GC-Trennung oder 13 zusammen mit 16 auf 80 °C erhitzen, GC-Trennung	40	1.43 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.29 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.25 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 0.23 (s, 9 H; SiMe ₃) [a]	171.56 (s; C=N), 170.15 (s; C=N), 163.16 (s; C=C), 125.50 (s; C=C), 35.71 (s; <i>t</i> Bu), 34.35 (s; <i>t</i> Bu), 32.25 (q; <i>t</i> Bu), 31.62 (s; <i>t</i> Bu), 31.23 (q; <i>t</i> Bu), 28.72 (q; <i>t</i> Bu), 2.07 (q; SiMe ₃) [a]

[a] CDCl₃, [b] C₆D₁₂, [c] CD₂Cl₂, [d] C₆D₆.

Belichtet man **2** in Cyclohexan oder Diethylether ($\lambda \geq 300$ nm), so tritt quantitativ Valenzisomerisierung zum Tetrahedran **1** ein. Dieses zweite spektroskopisch gesicherte^[8] Tetrahedran-Derivat ist thermisch noch stabiler (höhere Barriere der Rückisomerisierung zum Cyclobutadien) als Tetra-*tert*-butyltetrahedran. Während letzteres bei 135 °C in das zugehörige Cyclobutadien umlagert, schmilzt **1** bei 162 °C unzerlegt zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst bei 180 °C unter Rotfärbung in das Cyclobutadien **2** übergeht. Da der „Korsett-Effekt“ in **1** nicht stärker sein sollte als im Tetra-*tert*-butyl-Analogon (längere C—Si-Bindung), liegt nahe, daß die Tetrahedran-Struktur von der Trimethylsilyl-Gruppe auch aufgrund von elektronischen Effekten^[11] stabilisiert wird.

Arbeitsvorschriften

2: Zu 500 mg (5.06 mmol) CuCl gibt man bei 0 °C 320 mg (1.00 mmol) Diazoverbindung **4** in 5 mL CH₂Cl₂. Nach 14 h wird auf Raumtemperatur erwärmt, die rote Lösung mit 400 mg (1.00 mmol) Ethylenbis(diphenylphosphan) in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt, 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Argonstrom verdampft und das freigesetzte Cyclobutadien **2** bei 3×10^{-2} Torr im Luftbad bei etwa 120 °C sublimiert (vgl. Tabelle 1).

1: 50 mg (0.17 mmol) **2**, gelöst in 0.4 mL [D₁₂]Cyclohexan, werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 4 d belichtet ($\lambda \geq 300$ nm; 200 W-Hg-Hochdrucklampe). Die Lösung wird im Laufe der Belichtung farblos, und im ¹³C-NMR-Spektrum sind nur die Signale von **1** zu erkennen. Chromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel, gefolgt von einer Sublimation (30 °C, 3×10^{-2} Torr), liefert reines Tetrahedran **1** (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 3. April 1989 [Z 3267]

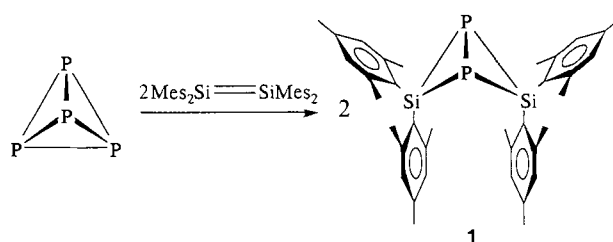
CAS-Registry-Nummern:

1, 120883-27-4; **2**, 120883-28-5; **3**, 120883-30-9; **4**, 97476-04-5; **11**, 120883-31-0; **12**, 120883-32-1; **14**, 120883-29-6; Fe₃(CO)₉, 15321-51-4.

Synthese, Charakterisierung und Komplexierung eines ungewöhnlichen P₂Si₂-Bicyclobutans mit Schmetterlingsstruktur: 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3-diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan**

Von Matthias Driess, Alan D. Fanta, Doug Powell und Robert West*

Disilene, Verbindungen mit Si-Si-Doppelbindungen, sind nützliche Vorläufer für die Synthese neuartiger Si-Heterocyclen^[1]. Von besonderem Interesse sind die jüngst beschriebenen Synthesen drei- und viergliedriger Ringsysteme durch Umsetzung von Disilenen mit Elementen der sechsten Hauptgruppe, O, S, Se und Te^[1, 2]. Die Produkte der Reaktion von Mes₄Si₂ (Mes = 2,4,6-C₆H₂Me₃) mit molekularem Sauerstoff haben ungewöhnliche Strukturen, die interessante Fragen hinsichtlich der chemischen Bindung aufwerfen^[2, 3]. Wir haben jetzt gefunden, daß Mes₄Si₂ auch gegenüber Phosphor, einem Element der fünften Hauptgruppe, eine bemerkenswerte Reaktivität aufweist. Bei der Reaktion von Tetramesityldisilen mit weißem Phosphor (40 °C, Toluol, 24 h) erhält man 87 % des gelben Bicyclobutans **1**, das Schmetterlingsstruktur hat.



³¹P- und ²⁹Si-NMR-spektroskopisch ist keine phosphorreiche Verbindung als Zwischenprodukt nachzuweisen. **1** ist ein blaßgelber Feststoff, der sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Seine Zusammensetzung wurde durch ¹H-, ³¹P- und ²⁹Si-NMR-Spektren, ein hochaufgelöstes Massenspektrum und eine Elementaranalyse bestätigt^[4]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** weist Signalgruppen für zwei chemisch nicht äquivalente Mesitylreste (*exo*- und *endo*-ständig) auf. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett mit ²⁹Si-Satelliten bei sehr hohem Feld ($\delta = -324.0$), einem für Phosphabicyclo[1.1.0]butane mit Brückenkopf-P-Atomen typischen Bereich^[5]. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei $\delta = -49.5$. Der relativ hohe Wert der $J(^{29}\text{Si}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante (77 Hz) ist typisch für dreigliedrige Silicium-Phosphor-Ringverbindungen und läßt sich damit erklären, daß man hier bei der Si-P-Bindung einen größeren Anteil an s-Charakter als bei größeren cyclischen und acyclischen Si-P-Verbindungen findet^[6].

1 reagiert mit [W(CO)₅(THF)] und [(Ph₃P)₂Pt(C₂H₄)₂] zu den kristallinen Übergangsmetallkomplexen **2** und **3** bzw. **4**; für **4** wird eine neuartige, propellanartige Struktur vorgeschlagen. Zusammensetzung und Struktur der Metallkomplexe **2–4** werden durch FAB-Massenspektren sowie ¹H-, ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Spektren bestätigt^[7]. Bei **4** zeigen die ³¹P-Kerne des Ph₃P-Liganden am Pt eine typische große $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ -Kopplungskonstante (2522.6 Hz), während

] Prof. Dr. R. West, Dr. M. Driess [], A. D. Fanta, Dr. D. Powell
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[*] Ständige Adresse: Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research gefördert.
M. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

- [1] G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [2] a) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520; b) G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, R. Matusch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965; c) Zusammenfassung: [1].
- [3] a) G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1845; b) G. Maier, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1098; in dieser Arbeit wird unter anderem eine Dimerisierung von **4** diskutiert.
- [4] U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* 98 (1986) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 842.
- [5] a) A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, M. Regitz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2965; b) P. Eisenbarth, M. Regitz, *ibid.* 117 (1984) 445.
- [6] M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Chem. Commun.* 1968, 1347; b) *Spectrochim. Acta Part A* 26 (1970) 859; c) J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 501.
- [7] a) 2,3,4-Tri-*tert*-butylcyclobutadien-1-carbonsäureester addieren Isonitrile in der gleichen Weise: J. Fink, M. Regitz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2159; b) Die Umsetzung vom Azet **13** mit *tert*-Butylisocyanid liefert nach eigenen Untersuchungen ein zu **14** analoges Addukt.
- [8] Wir danken Dr. R. Boese, Gesamthochschule Essen, für die Strukturanalysen der Komplexe **3** und **11**. Nach ersten Befunden von Dr. Boese treten beim Cyclobutadien **2** und beim Tetrahedran **1** die gleichen Fehlordnungsprobleme auf, mit denen Prof. H. Inrgartinger, Universität Heidelberg, auch bei der Strukturbestimmung von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und Tetra-*tert*-butyltetrahedran zu kämpfen hatte (vgl. Diskussion in [1]).
- [9] I. Bauer, *Dissertation*, Universität Gießen 1986.
- [10] Mit diesem Reagens ist es Krebs et al. gelungen, das erste kinetisch stabilisierte Cyclobutadien aus seinem PdCl₂-Komplex freizusetzen: H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.* 84 (1972) 952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 932; A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 431.
- [11] Beispiele: eigene Arbeiten, zitiert in [1]. Nach der Theorie können σ -Donor- π -Acceptor-Substituenten Dreiringe stabilisieren: J. D. Dill, A. Greenberg, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6814; T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. von R. Schleyer, *ibid.* 106 (1984) 4412; D. Cremer, E. Kraka, *ibid.* 107 (1985) 3811. Dieser Effekt ist auch von einer Trimethylsilyl-Gruppe zu erwarten.