

Abb. 3.  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2a-c** (31 MHz, Decan, 25 °C). a) Anfangsspektrum von **2a**. b) Das Spektrum derselben Probe nach 2 h Erhitzen auf 130 °C. Die Signale von **2a**, **2b** und **2c** sind deutlich zu erkennen, das Verhältnis der Signalintensität **2c**: (**2a** + **2b**) ist 7:5.

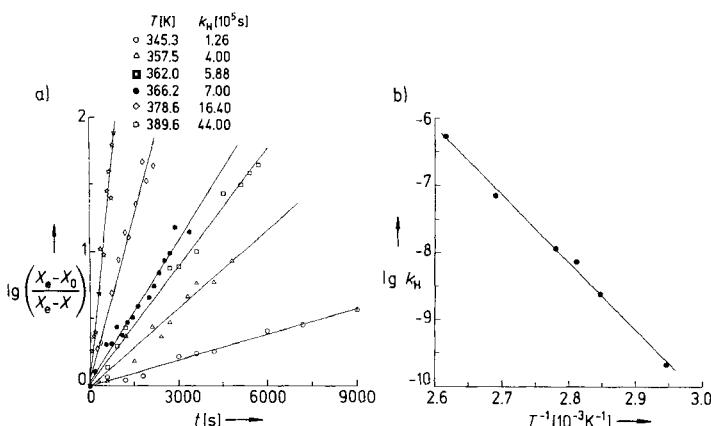


Abb. 4. a) Auftragungen der **2c**-Konzentrationen  $X$  für mehrere Temperaturen gegen die Zeit, linearisiert in Übereinstimmung mit Schema 4.  $X_0$  sind die Anfangskonzentrationen,  $X_e$  die Gleichgewichtskonzentrationen von **2c** bei jeder Temperatur. b) Auftragung von  $\lg k_H$  gegen  $T^{-1}$ .

Die Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4b ergibt eine gute lineare Korrelation und für die Geschwindigkeitskonstante  $k_H$  der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung **1** den Ausdruck (a).

$$k_H = 1.6 \times 10^8 e^{-\frac{87 + 3 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \text{ s}^{-1} \quad (\text{a})$$

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter in (a) mit den früher beschriebenen Werten für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in (*Z*)-1,3-Pentadien<sup>[17]</sup> ( $E_a = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A = 2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) ergibt, daß unsere experimentellen Ergebnisse die theoretische Voraussage stützen, daß [1,7]-Wasserstoffverschiebungen eine geringere Aktivierungsenergie, aber auch eine negativere Aktivierungsentropie haben sollten als [1,5]-Wasserstoffverschiebungen<sup>[6, 8]</sup>.

#### Experimentelles

Die spektroskopischen Daten (siehe auch Tabelle 1) wurden mit Bruker-AC-200P-, Bruker-AM-300-(NMR), UR-20-(IR) und Varian-MAT-311A-Spektrometern (HRMS) erhalten.

**3a-d** wurde aus Heptatrienyllithium in Hexan/THF [9] und Chlordipropylboran in einer Ausbeute von 70% erhalten.  $K_p = 75 \text{ °C}$  (2 Torr),  $n_0^{20} = 1.5115$ . IR:  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1584, 1629, 3010, 3023, 3091$ .  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz, in Substanz, 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 85.1$ . Befriedigende C,H,B-Analyse.

**4**: **3** wurde in Substanz in einem geschlossenen Rohr 1 h auf 100 °C erhitzt (Wasserbad). Es entstand das Gleichgewichtsgemisch von **4** (92%) und **3** (8%):  $n_0^{20} = 1.5029$ . IR:  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1556, 1598, 1729, 3017, 3045$ .  $^{11}\text{B}$ -NMR (64 MHz, in Substanz, 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 76.6$  (**4**), 85.1 (**3**).

**1** wurde aus Essigsäure und **4** erhalten (Ausbeute 65%).  $n_0^{20} = 1.5199$ . IR:  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1570, 1620, 3034, 3050, 3090$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz, in Substanz,

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] für die Verbindungen **1** [a], **3** und **4** (ohne  $\text{BPr}_2$ -Gruppen).

Verbindung	$\delta\text{H1}$ ( $J_{1,2}$ )	$\delta\text{H2}$ ( $J_{2,3}$ )	$\delta\text{H3}$ ( $J_{3,4}$ )	$\delta\text{H4}$ ( $J_{4,5}$ )	$\delta\text{H5}$ ( $J_{5,6}$ )	$\delta\text{H6}$ ( $J_{6,7}$ )	$\delta\text{H7c}$ ( $J_{7,8}$ )	$\delta\text{H7t}$ ( $J_{6,7}$ )
<b>1</b> [b]	1.70 (7.2)	5.55 (10.6)	6.52 (10.6)	6.31 (10.6)	6.03 (10.6)	6.85 (10.6)	5.11 (2.2)	5.21 (16.9)
<b>3a</b>	2.19 (8.4)	5.85 (14.9)	6.08 (9.8)	6.28 (14.7)	6.17 (9.8)	6.43 (9.8)	5.08 (1.9)	5.21 (17.0)
<b>3b</b>	2.29 (8.5)	5.70 (10.3)	[c]	6.61 (11.5)	[c]	6.92 (15.3)	[c]	[c]
<b>4</b>	1.81 (7.2)	5.63 (10.3)	6.81 (10.8)	6.55 (11.8)	6.31 (10.6)	7.87 (10.6)	6.68 ( $J_{6,7} = 16.6$ )	

[a] Die spektroskopischen Charakteristika der Verbindungen **2** sind mit denen von Verbindung **1** identisch, mit Ausnahme von: **2a**: 6.85 (ddt,  $^3J(\text{H},\text{D}) = 1.7$  Hz), das Signal für  $\text{H7c}$  fehlt. **2b**: 6.85 (ddt,  $^3J(\text{H},\text{D}) = 2.6$  Hz), das Signal für  $\text{H7t}$  fehlt. **2c**: 1.68 (dt,  $^2J(\text{H},\text{D}) = 2.2$  Hz). [b] Die Numerierung der Atome in der Tabelle ist für Verbindung **1** umgedreht und entspricht damit der für die Verbindungen **3** und **4**. [c] Die Signale überlappen mit den Signalen des Hauptisomers.

25 °C, TMS):  $\delta = 131.55$  (C2), 128.65 (C3), 126.77 (C6), 123.90 (C4), 123.80 (C5), 116.93 (C1), 12.99 (C7). Hochauflösendes MS ( $M^+$ ):  $m/z$  94.0763; ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{10}$  94.0782.

**2** wurde aus **4** und  $[\text{D}_4]$ -Essigsäure erhalten (Ausbeute 68%).  $n_0^{20} = 1.5211$ . IR:  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1710, 1712, 2200$ . Hochauflösendes MS ( $M^+$ ):  $m/z$  95.0853; ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{D}$  95.0845.

Die Kinetikmessungen wurden im AC-200P-NMR-Spektrometer mit 10proz. Lösungen von **2** in *n*-Nonan durchgeführt; die Temperatur wurde mit einem variablen Temperaturelement (Bruker VT-1000) eingestellt.

Ein eingegangen am 20. Dezember 1991 [Z 5084]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 30915-44-7; **2a**, 141090-25-7; **2b**, 141090-26-8; **2c**, 141090-27-9; **3a**, 141090-28-0; **3b**, 141090-29-1; **3c**, 141090-30-4; **3d**, 141090-31-5; **4**, 141090-32-6.

- [1] a) E. Havinga, J. L. M. A. Schlatmann, *Tetrahedron* **1961**, *16*, 146–152; b) J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, *83*, 1173–1184.
- [2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–850.
- [3] a) J. A. Palenzuela, H. Y. Elnagar, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1770–1776; b) J. D. Enas, G. Y. Shen, W. H. Okamura, *ibid.* **1991**, *113*, 3873–3881; c) K. M. Wu, W. H. Okamura, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4025–4036.
- [4] a) H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 173–176; b) *ibid.* **1972**, *55*, 1828–1845.
- [5] a) P. Courtot, R. Rumin, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1849–1852; b) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4238–4250; c) J. E. Baldwin, V. P. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8051–8056; d) *ibid.* **1988**, *110*, 8223–8228; e) *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1129–1132.
- [6] B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 149–154.
- [7] W. R. Roth, J. König, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 24–32.
- [8] C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187–217.
- [9] R. B. Bates, W. H. Deines, D. A. McCombs, D. E. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4608.

#### Wie hoch ist die Barriere der Valenzisomerisierung von Cyclobutadien?\*\*

Von Günther Maier\*, Reinhard Wolf und Hans-Otto Kalinowski

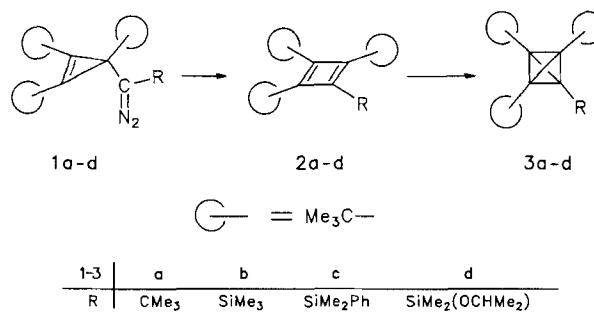
„Unser heutiges Wissen über Cyclobutadien<sup>[1]</sup> erlaubt es, dieses Kapitel zu schließen; es ist nunmehr gesicherter Stoff fürs Lehrbuch“, so schrieb vor rund drei Jahren der eine von

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. R. Wolf, Dr. H.-O. Kalinowski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

[\*\*] Kleine Ringe, 73. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 72. Mitteilung: G. Maier, D. Volz, J. Neudert, *Synthesis*, im Druck.

uns<sup>[1d]</sup>. Diese Aussage blieb nicht unwidersprochen<sup>[2]</sup>, obwohl schon damals auf zwei noch bestehende Lücken hingewiesen wurde. Die eine besteht in dem bis heute nicht eindeutig festgelegten UV-Spektrum von Cyclobutadien. Dieses muß ein Absorptionsmaximum oberhalb von 254 nm aufweisen, denn bei längerwelliger Bestrahlung tritt die Spaltung in zwei Moleküle Acetylen besonders schnell ein<sup>[1d]</sup>. Die Extinktion der Bande ist aber so klein, daß eine experimentelle Bestimmung bisher gescheitert ist. Die zweite noch offene Frage betrifft die Aktivierungsenergie der Valenzisomerisierung von Cyclobutadien. Wir berichten nun über die erste verlässliche experimentelle Bestimmung dieser Barriere.

Der „Masamune-Weg“<sup>[3a, b]</sup> zur Darstellung sterisch gehinderter Cyclobutadiene läßt sich auf die Cyclopropenyl-diazomethan-Derivate **1a-d** übertragen. Bestrahlung der aus **1a** und **b** zugänglichen Cyclobutadiene **2a** bzw. **2b** führt zu Tetra-*tert*-butyl-(**3a**)<sup>[4a]</sup> bzw. Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)-tetrahedran **3b**<sup>[4b]</sup>. Werden analog die Diazoverbindungen



**1c** (gelbe Kristalle,  $F_p = 33^\circ\text{C}$ ) und **1d** (oranges Öl) in Gegenwart von CuCl deazotiert, dann erhält man nach Umsetzung der dabei gebildeten Cyclobutadien-CuCl-Komplexe mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan die freien Cyclobutadiene **2c** (dunkelrote Kristalle,  $F_p = 55^\circ\text{C}$ , 40%) bzw. **2d** (dunkelrote Kristalle,  $F_p = 45^\circ\text{C}$ , 50%). Ihre Isomerisierung zu den entsprechenden Tetrahedranen **3c** (farblose Tafeln,  $F_p = 58^\circ\text{C}$ ) bzw. **3d** (farblose, wachsartige Kristalle,  $F_p = 77^\circ\text{C}$ ) gelingt durch Bestrahlung (**2c**  $\rightarrow$  **3c**:  $\lambda > 300\text{ nm}$ , 10%; **2d**  $\rightarrow$  **3d**:  $\lambda = 254\text{ nm}$ ; 40%). Die Struk-

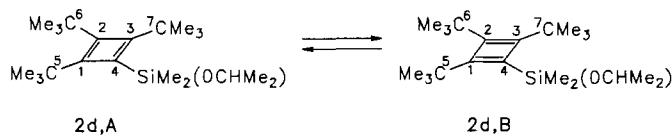
Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten (<sup>1</sup>H-NMR: 400.1 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100.6 MHz,  $\delta$ -Werte relativ zu TMS) der Verbindungen **1c,d**, **2c,d** und **3c,d**. Alle ergaben korrekte Elementaranalysen.

<b>1c:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.6 - 7.3$ (m, 5H; Ph), 1.1 (s, 18 H; 2 <i>t</i> Bu), 1.0 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 0.5 (s, 6 H; SiMe <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 138.7, 134.1, 129.1, 127.7$ (Ph), 128.1 (C = C), 42.4 (CN <sub>2</sub> ), 40.1 (quart. C), 36.8 (CMe <sub>3</sub> ), 31.1 (2CMe <sub>3</sub> ), 30.9 (2CMe <sub>3</sub> ), 30.4 (CMe <sub>3</sub> ), 0.9 (SiMe <sub>2</sub> ) <sup>[a]</sup>
<b>1d:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 4.0$ (sept, 1 H, $J = 6.0\text{ Hz}$ ; CHMe <sub>2</sub> ), 1.2 (s, 18 H; 2 <i>t</i> Bu), 1.1 (d, 6 H, $J = 6.0\text{ Hz}$ ; CHMe <sub>2</sub> ), 0.9 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 0.3 (s, 6 H; SiMe <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 128.0$ (C = C), 65.5 (CHMe <sub>2</sub> ), 42.3 (CN <sub>2</sub> ), 39.9 (quart. C), 36.2 (CMe <sub>3</sub> ), 31.6 (2CMe <sub>3</sub> ), 31.4 (2CMe <sub>3</sub> ), 30.4 (CMe <sub>3</sub> ), 25.7 (CHMe <sub>2</sub> ), 0.0 (SiMe <sub>2</sub> ) <sup>[a]</sup>
<b>2c:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.8 - 7.2$ (m, 5H; Ph), 1.3 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.2 (s, 18 H; 2 <i>t</i> Bu), 0.5 (s, 6 H; SiMe <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 168.4$ (C-1/C-3), 149.1 (C-2), 142.3 (Ph), 140.4 (C-4), 134.4, 128.9, 128.1 (Ph), 34.0 (2CMe <sub>3</sub> ), 32.5 (CMe <sub>3</sub> ), 31.0 (CMe <sub>3</sub> ), 30.1 (2CMe <sub>3</sub> ), 2.6 (SiMe <sub>2</sub> ) <sup>[b]</sup>
<b>2d:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 3.9$ (sept, 1 H, $J = 6.0\text{ Hz}$ ; CHMe <sub>2</sub> ), 1.4 (s, 18 H; 2 <i>t</i> Bu), 1.3 (s, 9 H; <i>t</i> Bu), 1.2 (d, 6 H, $J = 6.0\text{ Hz}$ ; CHMe <sub>2</sub> ), 0.4 (s, 6 H; SiMe <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 168.1$ (C-1/C-3), 148.4 (C-2), 141.9 (C-4), 64.9 (CHMe <sub>2</sub> ), 35.5 (2CMe <sub>3</sub> ), 33.3 (CMe <sub>3</sub> ), 32.6 (CMe <sub>3</sub> ), 31.1 (2CMe <sub>3</sub> ), 27.0 (CHMe <sub>2</sub> ), 3.0 (SiMe <sub>2</sub> ) <sup>[b]</sup>
<b>3c:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 7.8 - 7.2$ (m, 5H; Ph), 1.2 (s, 27 H; 3 <i>t</i> Bu), 0.6 (s, 6 H; SiMe <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 140.6, 134.1, 129.0, 127.8$ (Ph), 31.3 (3CMe <sub>3</sub> ), 27.1 (3CMe <sub>3</sub> ), 13.9 (3C- <i>t</i> Bu), 0.3 (SiMe <sub>2</sub> ), -22.1 (C-SiMe <sub>2</sub> ) <sup>[b]</sup>
<b>3d:</b> <sup>1</sup> H-NMR: $\delta = 4.1$ (sept, 1 H, $J = 6.0\text{ Hz}$ ; CHMe <sub>2</sub> ), 1.2 (s, 27 H; 3 <i>t</i> Bu), 1.15 (d, 6 H, $J = 6.0\text{ Hz}$ ; CHMe <sub>2</sub> ), 0.4 (s, 6 H; SiMe <sub>2</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta = 64.7$ (CHMe <sub>2</sub> ), 31.2 (3CMe <sub>3</sub> ), 27.1 (3CMe <sub>3</sub> ), 26.2 (CHMe <sub>2</sub> ), 14.0 (3C- <i>t</i> Bu), 2.1 (SiMe <sub>2</sub> ), -22.4 (C-SiMe <sub>2</sub> ) <sup>[b]</sup>

[a] In CDCl<sub>3</sub>. [b] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

turen der beiden neuen stabilen Tetrahedrane **3c** und **3d**<sup>[5]</sup> und ihrer Vorläufer folgen aus den in Tabelle 1 angegebenen spektroskopischen Daten; das Tetrahedran **3c** konnte auch durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> charakterisiert werden.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der silylsubstituierten Cyclobutadiene **2b-d** sind temperaturabhängig. Dies ist von besonderem Interesse, denn die Konstitution dieser Cyclobutadiene bietet die Möglichkeit, eine Valenzisomerisierung zwischen zwei Rechteckformen mit dynamischer NMR-Spektroskopie beobachten zu können. Sind zum Beispiel im Cyclobutadien **2d** die rechteckigen Strukturen **A** oder **B** eingefroren, so sind die beiden diagonal stehenden Atome C-1 und C-3 – und die daran gebundenen Sustituenten – magnetisch inäquivalent, bei quadratischer Ringstruktur wären sie äquivalent. Ein gemeinsames Signal würde aber auch dann gefunden, wenn ein schnelles Gleichgewicht **A**  $\rightleftharpoons$  **B** bestünde und somit eine quadratische Struktur vorgetäuscht würde. Bisher ist es nie gelungen, getrennte NMR-Signale für C-1 und C-3 zu registrieren, auch nicht beim Tri-*tert*-butylcyclobutadien (**2**, R = H)<sup>[7a]</sup>. Durch Anwendung der Isotopen-Störungsmethode nach Saunders auf das gleiche Cyclobutadien-Derivat mit einer perdeuterierten *tert*-Butylgruppe in 1-Position hat sich aber zeigen lassen<sup>[7b]</sup>, daß ein Doppelminimum-System vorliegt.



Kühlt man eine Lösung von **2d** in Propan/[D<sub>10</sub>]Diethyl-ether (ca. 80:20) auf  $-60^\circ\text{C}$  ab, findet man nach wie vor für C-1/C-3 ein einziges <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei  $\delta = 167.7$  und für C-5/C-7 bei  $\delta = 35.3$ . Bei weiterer Temperaturniedrigung werden diese Signale zunächst breiter und spalten allmählich in je zwei getrennte Signale auf, die bei  $-158^\circ\text{C}$  wieder die übliche Halbwertsbreite aufweisen. Das erstgenannte Signal ( $\delta = 167.7$ ) ist in zwei einzelne bei  $\delta = 178.4$  und 157.3 aufgespalten, das zweite ( $\delta = 35.3$ ) erscheint jetzt getrennt bei  $\delta = 36.0$  und 34.6. Die Koaleszenztemperatur  $T_c$  für das Paar C-1/C-3 beträgt  $-123^\circ\text{C}$  ( $150 \pm 5\text{ K}$ ), für C-5/C-7 ist  $T_c = -145^\circ\text{C}$  ( $128 \pm 3\text{ K}$ ); diese Bestimmung für C-5/C-7 ist etwas genauer als diejenige für C-1/C-3). Es stehen demnach zwei unabhängige Sonden zur Verfügung, um die freie Aktivierungsenthalpie der Valenzisomerisierung in **2d** zu bestimmen. Sie ergibt sich zu  $5.8 \pm 0.2$  (C-5/C-7,  $\Delta\nu = 134\text{ Hz}$ ) bzw.  $6.0 \pm 0.2$  (C-1/C-3;  $\Delta\nu = 2120\text{ Hz}$ ) kcal mol<sup>-1</sup>. Die Linienformanalyse im Bereich des mittleren Austausches von C-5 und C-7 liefert folgende Aktivierungsparameter:  $\Delta H^\ddagger = 5.3 \pm 0.3$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = -4.8 \pm 0.1$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,  $\Delta G^\ddagger = 5.9 \pm 0.3$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $E_a = 6.6 \pm 0.3$  kcal mol<sup>-1</sup>.

Was besagt die für **2d** experimentell bestimmte Barriere  $\Delta G^\ddagger = 5.8$  kcal mol<sup>-1</sup> ( $24.4\text{ kJ mol}^{-1}$ )? Zunächst fällt auf, daß sie niedriger ist als die für die Stammverbindung berechneten Werte ( $\Delta E^\ddagger = 8.1 - 13.4$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[1d, 8]</sup>), aber überraschend gut neuesten Ergebnissen von CI-Rechnungen (CI = Configuration Interaction) entspricht, denen Mehrkonfigurationen-Referenzwellenfunktionen zugrundelagen und bei denen auch die Nullpunktsschwingung bei der Bestimmung der  $\Delta H^\ddagger$ -Werte berücksichtigt wurde. Das CAS(4,4)-CEPA-Rechenverfahren ergibt nach Janoschek<sup>[8b, c]</sup> eine Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H^\ddagger = 6.2$  kcal mol<sup>-1</sup>. Bedenkt man, daß die Bindungsalternanz im Cyclobutadien-Ringsystem nur wenig vom Substitutionsmuster abhängt<sup>[1d, 9]</sup>, ist die gute Übereinstimmung zwi-

schen dem für **2d** bestimmten und dem für den Grundkörper berechneten Aktivierungsberg nicht überraschend.

Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Messungen mit einem Höchstfeld-NMR-Spektrometer<sup>[11]</sup> haben die Barriere von 5.8 kcal mol<sup>-1</sup> für **2d** bestätigt. Zusätzlich hat sich unter diesen Meßbedingungen ein analoges Koaleszenzphänomen für die C-Atome 1 und 3 von **2c** beobachten lassen. Bei Temperaturen oberhalb von -150 °C registriert man nur ein einziges breites Signal, bei -168 °C ist die Aufspaltung in zwei getrennte Signale deutlich zu erkennen. Aus der Koaleszenztemperatur  $T_c = -158$  °C ( $115 \pm 5$  K) und der Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta = 17.1$  ergibt sich für **2c** eine freie Aktivierungsenthalpie von  $4.5 \pm 0.2$  kcal mol<sup>-1</sup>. Im Falle von **2b** ist die Koaleszenz auch mit dem Höchstfeld-NMR-Spektrometer nicht mehr zu erfassen. Es läßt sich abschätzen, daß bei **2b** die Koaleszenztemperatur noch einmal um etwa 35 K tiefer, d.h. bei rund 80 K liegen dürfte, was bei ähnlicher Verschiebungsdifferenz einer Barriere von  $\Delta G^* \approx 3.5$  kcal mol<sup>-1</sup> entspräche. Die für **2d** und **2c** gemessenen Aktivierungsbarrieren haben eine wichtige Konsequenz: Die kinetische Studie von Carpenter<sup>[11]</sup> zur Automerisierung von 1,2-Dideuteriocyclobutadien ( $\Delta H^*$  zwischen 1.6 und 10 kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^*$  zwischen -17 und -32 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) hat eine intensive Diskussion darüber entfacht<sup>[12]</sup>, inwieweit ein Schweratom-Tunneleffekt an diesem Prozeß beteiligt ist. Nach den meisten Rechnungen<sup>[12]</sup> soll die Tunnelgeschwindigkeit so hoch sein, daß die „thermische“ Barriere praktisch keine Rolle mehr spielt.

Diese Prognose gilt sicher nicht für die Valenzisomerisierung der Cyclobutadiene **2**, bei denen die Ring-C-Atome samt den großen Substituenten bewegt werden müssen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß es selbst bei Wanderungen von unsubstituierten C-Atomen bis heute nicht gelungen ist, einen Schweratom-Tunneleffekt mit der dynamischen NMR-Spektroskopie experimentell zu belegen<sup>[13]</sup>. Fazit: Die Valenzisomerisierung von Cyclobutadien **2d** verläuft über einer Energiebarriere von  $\Delta G^* = 5.8$  kcal mol<sup>-1</sup>. Bei **2c** ist die freie Aktivierungsenthalpie noch niedriger (4.5 kcal mol<sup>-1</sup>) und für **2b** läßt sich eine nochmalige Verminderung um etwa 1 kcal mol<sup>-1</sup> abschätzen. Diese Reaktionen verlaufen entgegen früheren Rechnungen schneller als erwartet. Trotzdem schließen wir die Beteiligung eines Schweratom-Tunneleffekts aus<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 20. Januar 1991 [Z 5132]

CAS-Registry-Nummern:

**1c**, 140633-74-5; **1d**, 140633-75-6; **2c**, 140633-76-7; **2d**, 140633-77-8; **3c**, 140633-78-9; **3d**, 140633-79-0; 3, R = SiHMe<sub>2</sub>, 140633-80-3; 3, R = CHMe<sub>2</sub>, 140633-81-4.

[1] Zusammenfassungen über das Cyclobutadien-Problem: a) M. R. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, 1967; b) G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425–438; c) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343–370; d) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.

[2] a) B. R. Arnold, J. Michl, *Spectroscopy of Cyclobutadiene in Kinetics and Spectroscopy of Carbenes and Biradicals* (Hrsg.: M. S. Platz), Plenum, New York, 1990, S. 1–35; b) H. Hopf, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1137–1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1117.

[3] a) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8481–8483; b) P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3796–3810.

[4] a) G. Maier, F. Fleischer, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 57–60; b) G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050–1052.

[5] Außer den vier stabilen Tetrahedran-Derivaten **3a**–**3d** (von **3a** gibt es auch die Isotopomere, in welchen entweder das quartäre Zentrum einer *tert*-Butylgruppe <sup>13</sup>C-markiert ist oder deren Wasserstoff durch Deuterium ersetzt sind [1d]) haben wir zwei weitere, weniger beständige Tetrahedrane hergestellt: Bei der Umsetzung von **3d** mit Lithiumaluminimumhydrid wird der Isopropoxy-Substituent durch ein H-Atom ersetzt. Das so gebildete Tri-*tert*-butyl(dimethylsilyl)tetrahedran [3, R = SiHMe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.8$  (sept, 1 H,  $J = 3.6$  Hz; SiHMe<sub>2</sub>), 1.1 (s, 27 H; 3 *t*Bu),

0.3 (d, 6 H,  $J = 3.6$  Hz; SiHMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.2$  (3 CMe<sub>3</sub>), 27.0 (3 CMe<sub>3</sub>), 14.3 (3 *C-t*Bu), -0.8 (SiMe<sub>3</sub>), -24.7 (C-SiMe<sub>2</sub>)] ist – entsprechend dem „Korsett-Prinzip“ [1d] – erst unterhalb -25 °C unbegrenzt haltbar. Das gleiche gilt für Tri-*tert*-butyl(isopropyl)tetrahedran [3, R = CHMe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.7$  (sept, 1 H,  $J = 6.8$  Hz; CHMe<sub>2</sub>), 1.2 (s, 27 H; 3 *t*Bu), 1.15 (d, 6 H,  $J = 6.8$  Hz; CHMe<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.9$  (3 CMe<sub>3</sub>), 27.6 (3 CMe<sub>3</sub>), 24.8 (CHMe<sub>2</sub>), 21.9 (CHMe<sub>2</sub>), 10.1 (3 *C-t*Bu), 4.8 (C-CHMe<sub>2</sub>)], welches via Reaktionsfolge **1** → **2** → **3** zugänglich ist, in Gegenwart von Luft bei Raumtemperatur aber innerhalb weniger Minuten zerstört wird (F. Fleischer, geplante Dissertation, Universität Gießen).

- [6] R. Boese, unveröffentlicht. Wir danken Priv. Doz. Dr. Boese, Universität-Gesamthochschule Essen, für die Strukturbestimmung.  
[7] a) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, R. Matusch, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *21*, 1837–1840; b) G. Maier, H.-O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 706–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 693–694.  
[8] a) H. Ågren, N. Correia, A. Flores-Riveros, H. J. A. Jensen, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1986**, *19*, 237–246; b) R. Janoschek, J. Kalcher, *ibid.* **1990**, *38*, 653–664; c) R. Janoschek, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, *25*, 59–66.  
[9] Infolge von Fehlordinnungen ist es schwierig, die Bindungsalternanz in Verbindungen wie **2a** und **2b** röntgenographisch zu bestimmen. Die für **2a** erhaltenen Meßdaten lassen sich sehr wohl mit einer Mittelung – im Sinne einer Überlagerung von zwei um 90° verdrehten, rechteckigen Ringen mit dem für die Stammverbindung berechneten Unterschied der Bindungslängen (0.22 Å) – vereinbaren: J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irmgartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 415–417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 387–389.  
[10] 150.9 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Gerät. Wir danken der Fa. Bruker, Karlsruhe, für die Durchführung dieser Messungen.  
[11] a) D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4272–4274; b) *ibid.* **1982**, *104*, 6473–6474.  
[12] a) B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1700–1701; b) M.-J. Huang, M. Wolfsberg, *ibid.* **1984**, *106*, 4039–4040; c) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., J. J. P. Stewart, *ibid.* **1984**, *106*, 4040–4041; d) P. Čársky, R. J. Bartlett, G. Fitzgerald, J. Noga, V. Špirko, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3008–3015; e) R. Lefebvre, Moi seyev, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5052–5054.  
[13] a) M. Saunders, C. S. Johnson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4401–4402. – Nach Aussage dieser Autoren gibt es auch keinen Grund, beim Norbornylkation (C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myhre, *ibid.* **1982**, *104*, 907–909, 7380–7381) einen Schweratom-Tunneleffekt (M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr. *ibid.* **1986**, *108*, 5634–5635) zu diskutieren.  
[14] Bereits ein Wert von  $\Delta G^* = 5.8$  kcal mol<sup>-1</sup> würde für das unsubstituierte Cyclobutadien eine Geschwindigkeitskonstante bedingen, welche die von Carpenter experimentell ermittelte schnelle Automerisierung bei -50 °C zuließe. Dieses gilt aber nicht für die von Michl (A. M. Orendt, B. R. Arnold, J. G. Radziszewski, J. C. Facelli, K.-D. Malsch, H. Strub, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648–2650) anhand des Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von doppelt <sup>13</sup>C-markiertem Cyclobutadien abgeschätzte Austauschgeschwindigkeit [ $k(25\text{K}) \geq 10^3$  s<sup>-1</sup>]. Der Einfluß der Substituenten auf die Austauschgeschwindigkeit ist schwer abzuschätzen. Die Verminderung der Barriere von **2d** über **2c** hin zu **2b** spricht dafür, daß mit wachsender sterischer Hinderung die Geschwindigkeit der Valenzisomerisierung zunimmt. Dies könnte daran liegen, daß die Substitution den rechteckigen Grundzustand energetisch stärker anhebt als den Übergangszustand; a) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7958–7960; b) *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 69–76; c) K. Mislow, W. D. Hounshell, unveröffentlicht. Siehe Fußnote 24 in Lit. [14 b].

## 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaplumbocen – eine stabile Azacyclopentadienyl-Verbindung des Bleis \*\*

Von Norbert Kuhn\*, Gerald Henkel und Stefan Stubenrauch  
Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Azacyclopentadienide<sup>[1]</sup> und weitere vom Cyclopentadienid-Ion formal durch Austausch von CH-Fragmenten ge-

[\*] Prof. Dr. N. Kuhn, Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. S. Stubenrauch  
Fachbereich 6 der Universität-Gesamthochschule  
Lotharstraße 1, W-4100 Duisburg 1

[\*\*] Heterocyclen als Liganden, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 13. Mitteilung: [7 b].