

Kleine Ringe, 74<sup>[1]</sup>**Hexa-*tert*-butyl-3,3'-bicycloprenyl****Günther Maier<sup>a,\*</sup>, Andreas Schick<sup>a</sup>, Ines Bauer<sup>a</sup>, Roland Boese<sup>b</sup> und Michael Nussbaumer<sup>b</sup>**Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität<sup>a</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 GießenInstitut für Anorganische Chemie der Universität-GH<sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 5–7, W-4300 Essen

Eingegangen am 15. Februar 1992

**Key Words:** Steric hindrance / Redox chemistry / Bicycloprenyl / Small rings**Small Rings, 74<sup>[1]</sup>. – Hexa-*tert*-butyl-3,3'-bicycloprenyl**

Title compound **3** can be prepared by reductive coupling of tri-*tert*-butylcyclopropenylum tetrafluoroborate (**4a**) with lithium. Upon treatment with AgBF<sub>4</sub> **3** does not undergo valence isomerization to the Dewar form of hexa-*tert*-butylbenzene (**2**) but is reoxidized under backformation of substrate **4a**.

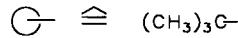
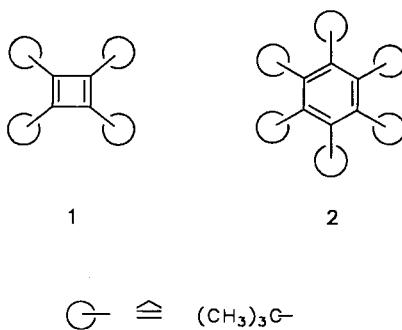
The photochemical behavior of **6** is also unusual: Irradiation at room temperature results in gas evolution. However, instead of **7**, the  $\sigma$ -diketone **5** is isolated. Monoketone **7** is only formed if **6** is irradiated in an organic matrix at  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (**1**) erfährt bei Belichtung eine Überkreuzaddition zu Tetra-*tert*-butyltetrahedran<sup>[2]</sup>. Der für Erfolg dieser Reaktion verantwortliche „Korsetteffekt“<sup>[2,3]</sup> sollte auch beim Hexa-*tert*-butylbenzol (**2**)<sup>[4]</sup> wirken und die Energie von Hexa-*tert*-butylprisman gegenüber der des Aromaten **2** beträchtlich herabsetzen. Einen Fingerzeig in diese Richtung gibt 3,4,5,6-Tetra-*tert*-butylphthalsäure-dimethylester, der thermodynamisch bereits instabiler ist als die entsprechende Dewar-Form<sup>[5]</sup>. Experimentelle Ergebnisse über die relativen Energien der Valenzisomeren der Zusammensetzung  $[\text{C}(\text{CMe}_3)]_6$  liegen nicht vor, denn bis heute ist kein derartiger Vertreter (Prisman-, Dewar-Benzol-, Benzvalen-, Benzol- oder Bicycloprenyl-Ringgerüst) bekannt. Mit der Titelverbindung ist erstmals ein Einstieg in dieses System gelungen.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma sahen wir in dem Ergebnis der Umsetzung von Cyclopropenyl-Salz **4a** mit Trimethylsilyldiazomethan. Bei dieser, auf Tri-*tert*-butyl(trimethylsilyl)tetrahedran ausgerichteten Reaktion<sup>[8]</sup>, entsteht außer (Tri-*tert*-butylcyclopropenyl)(trimethylsilyl)diazomethan (26%), 3,6-Bis(tri-*tert*-butylcyclopropenyl)-1,2,4,5-tetrazin (11%) und dessen 1,4-Dihydro-Derivat (4%) als Nebenprodukt (25%) das Acyldiimid **6**<sup>[9]</sup>. Dieses könnte bei Bestrahlung unter Abspaltung von Stickstoff und Kohlenmonoxid das gewünschte Bicycloprenyl **3** geben. Das experimentelle Ergebnis ist anders: Belichtung von **6** bei Raumtemperatur in Lösung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; Benzol, Cyclohexan oder Tetrahydrofuran) führt nicht zu **3**, auch nicht zu **7**, vielmehr isoliert man das  $\alpha$ -Diketon **5**. Bei Bestrahlung von **6** in einer organischen Matrix ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ , 77 K) entsteht immerhin das Dicycloprenylketon **7**, das unter diesen Bedingungen praktisch photostabil ist. Erst nach mehrtagiger Matrixbestrahlung von **6** oder **7** lässt sich eine Spur einer neuen Verbindung nachweisen, die aber nicht das gesuchte Bicycloprenyl **3** darstellt. Nach den spektroskopischen Daten und einer nicht publizierten Röntgenstruktur-Analyse (der *R*-Wert lässt eine genaue Strukturbestimmung zwar nicht zu, die Verknüpfung der Atome ist aber eindeutig) handelt es sich vielmehr um das zu **7** positionsisomere Keton **8**.

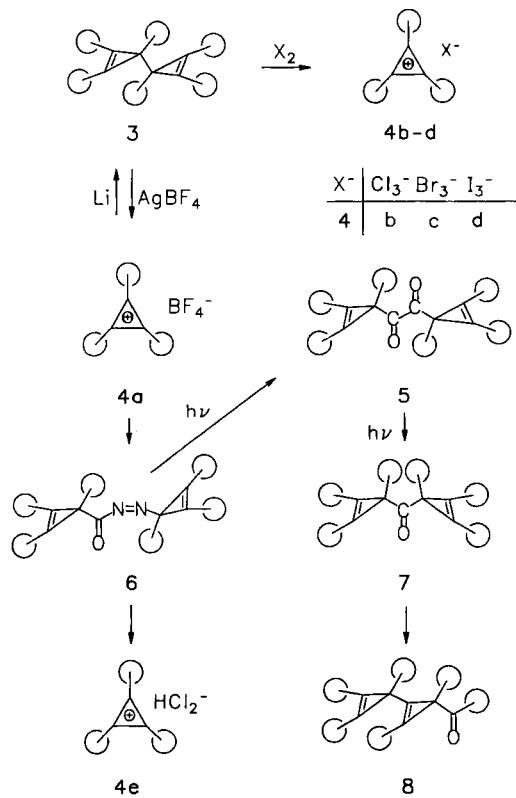
Das Verhalten von Acyldiimid **6** gegenüber Tetrachlormethan ist gleichfalls nicht alltäglich: Beim Stehen einer Lösung von **6** in CCl<sub>4</sub> bilden sich schöne Kristalle des Hydrogendifchlorids **4e**. Diese Verbindung ist von Interesse, denn die Bindungsverhältnisse in HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen sind ein aktuelles Problem<sup>[10a–e]</sup>, und **4e** bietet die Möglichkeit, die Struktur dieses Ions röntgenographisch genau zu bestimmen<sup>[10f]</sup>.

Da auch Diimid **6** als Quelle für Dicycloprenyl **3** versagt hat, haben wir wieder auf das Cyclopropenyl-Salz

**Darstellung von Hexa-*tert*-butylbicycloprenyl (**3**)**

Es bot sich an, die Synthese von **3** analog zur Herstellung von Hexaphenylbicycloprenyl nach Breslow<sup>[6]</sup> durch Reaktion von Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Salz **4a**<sup>[7]</sup> mit Zink zu versuchen. Dabei konnte aber nur Ausgangsstanz zurückgewonnen werden.

**4a** zurückgegriffen und dieses mit stärkeren Reduktionsmitteln als Zink zur Reaktion gebracht. In der Tat gibt **4a** mit Lithium relativ glatt neben Cyclopropen **10** (ca. 50%) Bicycloprenyl **3** (23%) in Form farbloser Kristalle.



### Reaktionen von Hexa-*tert*-butylbicycloprenyl (3)

Die Umlagerung von Bicycloprenylen zu Dewar-Benzol- bzw. Benzol-Derivaten (thermisch<sup>[1]</sup> oder unter der Katalyse von Silber-Ionen<sup>[1a]</sup>) ist wohlbekannt, und der von Weiss<sup>[1b]</sup> aufgeklärte Reaktionsablauf sollte relativ unempfindlich gegen sterische Hinderung sein.

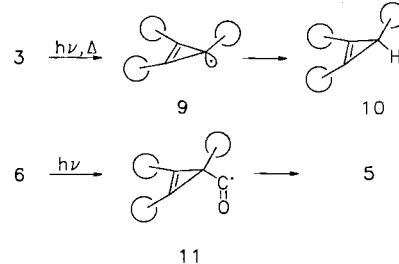
Erhitzen von **3** in Substanz bis zum Schmelzpunkt (250 °C) führt zu keiner Valenzisomerisierung, sondern zur Spaltung der zentralen Bindung. Endprodukt ist dabei Cyclopropen **10**<sup>[12]</sup>. Ein ähnliches Ergebnis findet man beim Erwärmen einer Lösung von **3** in Diphenylether auf Temperaturen oberhalb 200 °C. Dabei lassen sich NMR-spektroskopisch auch noch die Signale von Di-*tert*-butylacetylen beobachten. Bei der photochemischen Anregung von **3** entsteht gleichfalls ein Gemisch von **10** und Di-*tert*-butylacetylen.

Ist schon enttäuschend, daß die Pyrolyse oder Photolyse von **3** nicht Hexa-*tert*-butylbenzol (**2**) oder das entsprechende Dewar-Derivat zeitigt, so gilt dies noch mehr für das Verhalten von **3** gegenüber Silbertetrafluoroborat. Dabei tritt gleichfalls nicht die erhoffte Valenzisomerisierung ein, vielmehr findet man eine glatte Rückoxidation zum Salz **4a**.

Angesichts dieses Befundes ist nicht überraschend, daß auch bei der Einwirkung von Halogenen eine oxidative Spaltung der zentralen Bindung erfolgt. Mit Chlor, Brom und Iod entstehen glatt die Cyclopropeniumhalogenide **4b-d**.

### Diskussion der Ergebnisse

Für eine erfolgreiche Bicycloprenyl-Umlagerung ist es notwendig<sup>[11]</sup>, daß eine der peripheren Cyclopropen-Einfachbindungen gebrochen und abschließend eine neue Bindung unter Bildung der Dewar-Benzol-Isomeren geknüpft wird. In **3** sorgt die sterische Hinderung offenbar dafür, daß die zentrale Ringverknüpfung die labilste Bindung wird. Hinzu kommt: Selbst wenn ein Dreiring aufginge, wäre eine neue Ringbildung durch die Anhäufung von sterisch anspruchsvollen Resten behindert. Es ist also davon auszugehen, daß bei der Pyrolyse oder Photolyse von **3** das Cyclopropenyl-Radikal **9** entsteht. Dieses abstrahiert aus dem Lösungsmittel oder einer *tert*-Butyl-Gruppe ein Wasserstoff-Atom unter Ausbildung von Cyclopropen **10**.



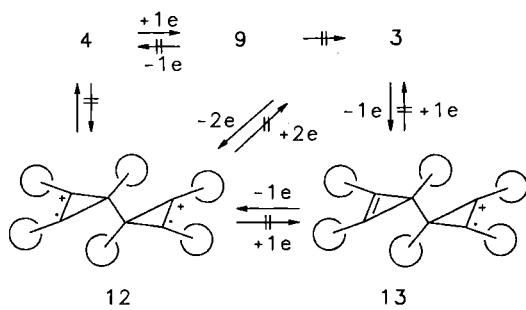
Spezies **9** ist schon 1976 von Berndt<sup>[13a]</sup> ESR-spektroskopisch untersucht und als ein  $\sigma$ -Radikal identifiziert worden. Dieses Charakteristikum ist später von Closs<sup>[13b]</sup> und unabhängig davon von Ingold<sup>[13c]</sup> beim Trimethyl- und Dimethyl-Derivat und – wiederum von Closs<sup>[13d]</sup> – auch bei der unsubstituierten Stammverbindung bestätigt worden. Die Rechnung (ab initio MCSCF)<sup>[13e]</sup> weist ebenfalls dem  $\sigma$ -Radikal mit  $C_s$ -Symmetrie die niedrigste Energie zu.

Ausgehend von Bicycloprenyl **3** ist Radikal **9** nur unter spezifischen Bedingungen ESR-spektroskopisch detektierbar<sup>[13f]</sup>. Bei der Thermolyse von **3** in Diphenylether (im Gerät) ist erst oberhalb von 230 °C ein ESR-Signal zu beobachten. Offenbar verläuft nur bei dieser hohen Temperatur die Bindungsspaltung in **3** schnell genug, um mit der Reaktion von **9** zum Cyclopropen **10** konkurrieren zu können. Belichtet man ( $\lambda = 254$  nm) **3** im Spektrometer, ist das ESR-Spektrum von **9** auch bei Raumtemperatur zu messen. Die Signale erschienen am schärfsten bei –100 °C, aber auch dann waren die beiden äußersten Satelliten ( $a = 30.0$  G)<sup>[13a]</sup> nicht zu erkennen. Die Absorptionen verschwanden beim Abschalten der Lampe sofort.

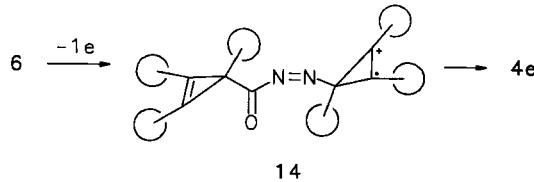
Offensichtlich ist Radikal **9** sterisch so abgeschirmt, daß eine Dimerisierung nicht eintritt. Dazu paßt die photochemische Bildung von Diketon **5** aus Acyldiimid **6**. Bei Belichtung in Lösung dimerisieren lediglich die sterisch wenig anspruchsvollen Acyl-Radikale **11**. Eine Rekombination von **11** mit einem Cyclopropenyl-Radikal **9** tritt nur ein, wenn das Acyl-Radikal **11** keine andere Wahl hat. Dies ist der Fall bei Bestrahlung in einer organischen Matrix, wenn die beiden Fragmente **9** und **11** im gleichen Lösungsmittelkäfig vorliegen. Wie wenig Neigung besteht, durch Abspaltung des zweiten CO-Moleküls und Rekombination von zwei Molekülen **9** zu **3** zu kommen, zeigt die Langzeit-Matrixbelichtung von **7** (oder **6**). Es findet eher eine Wanderung

einer *tert*-Butyl-Gruppe im Acyl-Radikal **11** statt, die schließlich in der Isolierung von Keton **8** mündet.

Auch das Redoxsystem **3/4a** verdient einen Kommentar. Das Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Kation von **4** wird nach Aussage des cyclischen Voltammogramms in zwei aufeinander folgenden Stufen zunächst zum Radikal **9** [ $E_{1/2} = -1.53$  ( $\text{Me}_2\text{SO}$ )<sup>[14]</sup> bzw.  $-1.51$  V ( $\text{DME}$ )<sup>[15a]</sup>], anschließend zum entsprechenden Anion [ $E_{1/2} = -2.12$  ( $\text{Me}_2\text{SO}$ )<sup>[14]</sup> bzw.  $-2.70$  V ( $\text{DME}$ )<sup>[15a]</sup>] reduziert. Umgekehrt wird das Dimere **3** in einer einzigen Oxidationswelle [ $E_{1/2} = 1.23$  V ( $\text{DME}$ )<sup>[15a]</sup>] in das Kation von **4** übergeführt. Die Peakstromhöhen für die Reduktion von **4** und die Oxidation von **3** verhalten sich ungefähr wie 1:2. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei der Oxidation von **3** ein Zweielektronen-Vorgang stattfindet oder zumindest zwei eng benachbarte Ein-Elektronen-Schritte erfolgen. Die Reduktion von **4** ist irreversibel, selbst dann, wenn man den Spannungsvorschub vor Erreichen der zweiten kathodischen Welle umkehrt. Auch dieser Befund spricht dafür, daß Radikal **9** nicht zu **3** dimerisiert, sondern anderweitig – z.B. durch H-Abstraktion – abreagiert. In Übereinstimmung damit wird bei der thermischen ( $140^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_2 - \text{CDCl}_2$ ) oder photochemischen (Raumtemperatur,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) Spaltung von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von Cyclopropen **10** (Bildung von **9**) kein Bicyclopropenyl **3** gefunden<sup>[15b]</sup>. Auch die Oxidation von **3** ist irreversibel. Eine Erklärung ist, daß zunächst die Oxidation zum Doppel-Radikalkation **12** (vermutlich via **13**<sup>[16]</sup>) stattfindet und dieses dann schnell in zwei Kationen **4** zerfällt.



Die Reaktion von **3** mit Halogenen läßt sich gleichfalls in dieses Schema einordnen. Die Halogene sind für Addition an die Doppelbindungen von **3** zu groß. Deshalb findet als Alternative ein Elektronenentzug statt, und die entscheidende Zwischenstufe dürfte wiederum das zweifache Radikalkation **12** sein. Sterische Hinderung ist u.a. auch der Grund dafür, daß nicht nur **4a**, sondern auch die Halogenide **4b–e** als heterovalente Salze vorliegen. Beim Grundkörper (3-Chlorcyclopropen) ist unter analogen Bedingungen das Chlor-Atom kovalent gebunden<sup>[17]</sup>.



Verwandt mit der Reaktion **3 → 4** ist die überraschende Bildung von Salz **4e** aus dem Acyldiimid **6**. Vermutlich oxidierten aus dem Tetrachlormethan stammende Cl-Atome

oder  $\text{CCl}_3$ -Radikale Edukt **6** zum Radikalkation **14**. Dieses zerfällt unter Stickstoff-Verlust in das Acyl-Radikal **11** und das Kation von **4**. Der bei der oxidativen Spaltung gleichzeitig auftretende Chlorwasserstoff (vermutlich Produkt einer durch Cl-Atome verursachten H-Abstraktion aus einer *tert*-Butyl-Gruppe) führt dann zum Hydrogendifchlorid **4e**.

### Kristall- und Molekülstruktur von Hexa-*tert*-butylbicyclopropenyl (3)

Die Molekülstruktur von **3** ist in Abb. 1 dargestellt, woraus erkennbar ist, daß die beiden Cyclopropenyl-Ringe in *gauche*-Konformation (Torsionswinkel  $\text{C}1-\text{C}3-\text{C}3'-\text{C}2' = 87.3^\circ$ ) stehen. Die in der Raumgruppe  $\text{C}2/c$  vorhandene  $\text{C}_2$ -Achse verläuft senkrecht zur zentralen Bindung und liegt horizontal in der Abbildungsebene von Abb. 2. Die Ringebenen schließen einen Interplanarwinkel von  $46.4^\circ$  ein. Bei einem derart sterisch überfrachteten Molekül ist nicht anzunehmen, daß Kristallpackungseffekte die Konformation

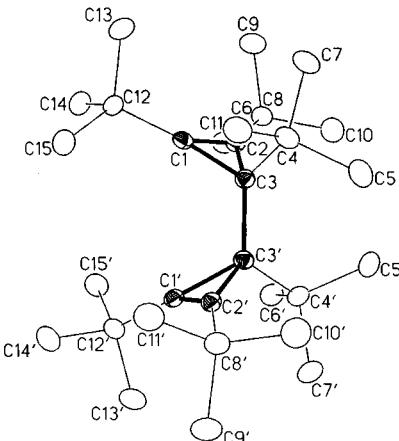


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**; Darstellung der Ellipsoide mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit der Elektronen, die der *tert*-Butyl-Gruppen nur als Rand-Ellipsen, der Übersicht halber ohne Wasserstoff-Atome; ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{C}(3)-\text{C}(2) 1.550(2)$ ,  $\text{C}(3)-\text{C}(1) 1.536(2)$ ,  $\text{C}(3)-\text{C}(4) 1.578(3)$ ,  $\text{C}(3)-\text{C}(3') 1.570(3)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(1) 1.294(2)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(8) 1.526(2)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(12) 1.519(3)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(1) 49.6(1)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4) 118.0(1)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(3)-\text{C}(4) 114.7(1)$ ,  $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(3') 120.6(2)$ ,  $\text{C}(1)-\text{C}(3)-\text{C}(3') 120.0(1)$ ,  $\text{C}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(3') 116.9(1)$ ,  $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1) 64.6(1)$ ,  $\text{C}(3)-\text{C}(1)-\text{C}(2) 65.8(1)$

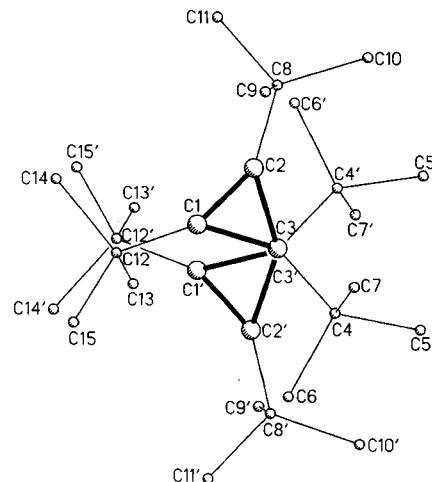


Abb. 2. Darstellung von **3** in Richtung der  $\text{C}3-\text{C}3'$ -Bindung; die Kugelradien sind beliebig gewählt

wesentlich beeinflussen, sie sollte vielmehr durch intra- als durch intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt sein. Tatsächlich finden sich zahlreiche intramolekulare H···H-Abstände zwischen den *tert*-Butyl-Gruppen, die unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen, der Minimalabstand beträgt 2.10 Å. Von uns durchgeführte Kraftfeldrechnungen (MM2) zeigen, daß bei Verdrehung in die *anti*-Konformation zu dichten intramolekularen H···H-Kontakte entstehen würden. Daher führen wir die vorliegenden *gauche*-Konformation ausschließlich auf intramolekulare Wechselwirkungen zurück. Die Packung der Moleküle ist in Abb. 3 dargestellt.

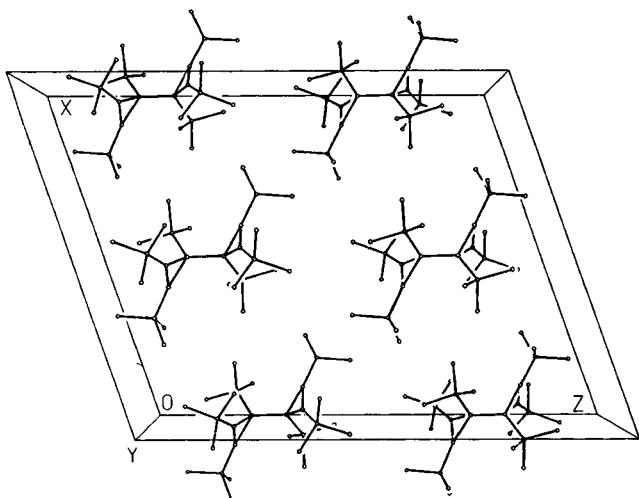


Abb. 3. Darstellung der Molekülpackung im Kristallgitter

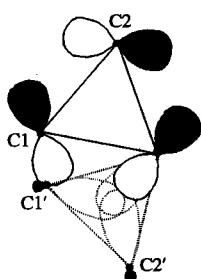


Abb. 4. Darstellung der  $\omega_a$ -Orbitale im Ring C1–C3 und der  $\omega_i$ -Orbitale im Ring C1'–C3'

Unsubstituiertes 3,3'-Bicycloprenyl wurde im Festkörper in der *anti*-Konformation mit parallelen Ringen gefunden (Torsionswinkel C1–C3–C3'–C2' 180°)<sup>[18]</sup>; bei der Verdrehung in die *gauche*-Konformation sollte ein lokales Minimum bei 45° (STO 4–31 G)<sup>[19]</sup> vorhanden sein. Die für 3 geringere Torsion ist sicherlich ebenfalls auf die sperrigen *tert*-Butyl-Gruppen zurückzuführen, zumal die Atome C8 und C12 um 0.219 bzw. 0.170 Å aus der Dreiringebene in Richtung des Atoms C4 herausgehoben sind, was ein Hinweis auf die Abstoßung der Substituenten zwischen den beiden Cyclopropenyl-Ringen ist.

Der Atomabstand in der zentralen Bindung von 1.570(3) Å entspricht dem einer aufgeweiteten Einfachbin-

dungslänge. Offenbar wird im Grundkörper die starke Konjugation zwischen den Ringen, die den s-Charakter der Verknüpfungsatome erhöht<sup>[20]</sup>, durch die *gauche*-Konformation in 3 weitgehend aufgehoben. Eine Bindungsverkürzung der zentralen Bindung wird auch in Bicycloprenyl gefunden, das in der Gasphase<sup>[12a,b]</sup> (1.499 Å) als Gemisch eines *gauche*- und *anti*-Konformeren vorliegt, im Festkörper<sup>[22a,b]</sup> [1.4924(4) Å] in der *anti*-Form. Hingegen existiert 1,1'-Dimethylbicycloprenyl in der Gasphase<sup>[22c]</sup> (1.508 Å) ausschließlich als *anti*-Konformeres. Die Abstände in den Cyclopropen-Ringen in 3 sind mit 1.536(2) (C3–C1) und 1.550(2) Å (C3–C2) länger als in unsubstituiertem 3,3'-Bicycloprenyl, ihre unterschiedlichen Abstände erklären sich jedoch durch eine Konjugation über die Bindungen C1–C3–C3'–C1' d.h. der Walsh- $\omega_a$ - $\omega_a$ -Orbitale (bzw. vice versa) des einen Ringes mit denjenigen des anderen Rings, wie in Abb. 4 schematisch dargestellt ist. Eine „through-space“-Wechselwirkung wie im Grundkörper ist durch die starke Verkipfung der Ringe auszuschließen, der Abstand C1···C1' beträgt 3.176 Å.

Die Doppelbindungen in 3 sind mit einem Abstand von 1.294(2) Å vergleichbar mit denen in 3,3'-Bicycloprenyl selbst [1.290(1) Å] und in Cyclopropen [1.2959(4) Å, Mikrowellen-Strukturbestimmung<sup>[23]</sup>].

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines:* Als Bestrahlungsquelle diente ein Hg-Niederdruck-Photoreaktor (254 nm, 400 W, Vycor-Filter) der Firma Gräntzel (Karlsruhe).

*N-(1,2,3-Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-ylcarbonyl)-N'-(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)diimid (6)*<sup>[9]</sup>: Eine Lösung von 2.73 g (24.0 mmol) Diazot(trimethylsilyl)methan in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran wurde im Ethanol/Trockeneis-Bad auf –78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur tropfte man 16.2 ml einer 1.64 M Lösung von Methylolithium in Diethylether zu. Die nunmehr farblose Lösung des metallierten Diazomethans wurde ca. 0.5 h gerührt und anschließend, immer noch bei –78 °C, portionsweise mit insgesamt 7.02 g (24.0 mmol) Cyclopropenium-Salz 4a<sup>[7]</sup> versetzt. Dann ließ man langsam bis auf –10 °C erwärmen und goß die Reaktionslösung unter heftigem Rühren auf ein Gemisch aus 600 ml ges. NaCl-Lösung und 300 ml Diethylether. Die organische Phase wurde zur Entfernung von Tetrahydrofuran mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Die Auf trennung des Produktgemisches erfolgte chromatographisch an 400 g neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Pentan als Laufmittel bei –20 °C. Dabei konnten nacheinander vier verschiedene Fraktionen eluiert werden: 1) 2.00 g (26%) von bereits beschriebenem<sup>[8,24]</sup> Diazo(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylsilyl)methan, 2) 0.66 g (11%) 3,6-Bis(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin, 3) 1.40 g (25%) Acyldiimid 6, 4) 0.23 g (3.8%) 1,4-Dihydro-3,6-bis(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin.

*Diazo(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylsilyl)methan*: Gelbes Öl; bei Raumtemp. über Tage haltbar. – IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2040/2020 cm<sup>–1</sup> (C=N<sub>2</sub>), 1817 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.29 (s, 18 H, tBu), 0.98 (s, 9 H, tBu), 0.25 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; –50 °C):  $\delta$  = 128.0 (C=C), 42.5/39.7/37.5/31.7

(C=N<sub>2</sub>, Cyclopropen, CMe<sub>3</sub>), 31.5 (CMe<sub>3</sub>), 30.7 (CMe<sub>3</sub>), 0.6 (SiMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 320 (0.3) [M<sup>+</sup>], 277 (55) [M<sup>+</sup> — N<sub>2</sub> — Me], 207 (9.5) [Cyclopropenylum-Ion], 139 (23), 123 (18), 73 (100) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>], 57 (47) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>Si [M<sup>+</sup> — N<sub>2</sub> — Me] Ber. 277.2352 Gef. 277.2355 (MS)

3,6-Bis(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin: Dunkelviolette Kristalle, Schmp. 157 °C (aus Pentan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1845 cm<sup>-1</sup>, 1700 (C=C). — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 556 nm (300), 317 (1250), 252 (11460). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.20 (s, 36H, *tBu*), 1.16 (s, 18H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 171.2 (C=N), 123.0 (C=C), 44.2 (Cyclopropen), 34.8 (CMe<sub>3</sub>), 31.6 (CMe<sub>3</sub>), 437 (100) [M<sup>+</sup> — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 207 [Cyclopropenylum-Ion], 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub> (494.8) Ber. C 77.68 H 10.98 N 11.32  
Gef. C 77.99 H 11.06 N 11.20

**6:** Orangerote Kristalle, Schmp. 105 °C (aus Pentan). — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1840 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1695 (C=O). — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 420 nm (50), 255 (4900). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.24 (s, 18H, *tBu*), 1.16 (s, 18H, *tBu*), 1.15 (s, 9H, *tBu*), 0.95 (s, 9H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 199.4 (C=O), 125.0 (C=C), 119.6 (C=C), 74.9 (Cyclopropen), 47.3 (Cyclopropen), 34.8 (CMe<sub>3</sub>), 32.8 (CMe<sub>3</sub>), 31.1 (CMe<sub>3</sub>), 31.0 (CMe<sub>3</sub>), 30.8 (CMe<sub>3</sub>), 30.3 (CMe<sub>3</sub>), 30.1 (CMe<sub>3</sub>), 29.7 (CMe<sub>3</sub>).

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O (470.8) Ber. C 79.10 H 11.56 N 5.95  
Gef. C 79.16 H 11.70 N 6.11

1,4-Dihydro-3,6-bis(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin: Farblose Kristalle, Schmp. 153 °C. — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1835 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1630. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.13 (s, 2H, NH), 1.27 (s, 36H, *tBu*), 1.04 (s, 18H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 152.8 (C=N), 123.4 (C=C), 40.2 (Cyclopropen), 34.4 (CMe<sub>3</sub>), 31.4 (CMe<sub>3</sub>), 30.7 (CMe<sub>3</sub>), 30.0 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 207 (100) [Cyclopropenylum-Ion], 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub> (496.8) Ber. C 77.36 H 11.36 N 11.27  
Gef. C 77.29 H 11.48 N 11.22

#### Belichtung von Acyldiimid 6

a) In Lösung bei Raumtemperatur: Eine Lösung von 460 mg (0.98 mmol) Acyldiimid **6** in ca. 10 ml Benzol wurde in einem Quarzrohr bei Raumtemp. mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe ( $\lambda$  = 254 nm) bestrahlt. Bereits nach wenigen min setzte eine deutliche Gasentwicklung ein. Anhand von entnommenen Proben konnte die Reaktion <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Nach ca. 6 h waren die Signale der Ausgangsverbindung verschwunden, und die Belichtung wurde abgebrochen, obwohl noch immer Gasblasen aus der Lösung aufstiegen. Die Aufarbeitung des so gewonnenen Rohprodukts erfolgte dünnenschichtchromatographisch an basischem Aluminiumoxid mit Pentan/Dichlormethan (10:1) als Laufmittel. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 114 mg (25%) Diketon **5**.

1,2-Bis(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2-ethandion (**5**): Rote Kristalle, Schmp. 174 °C (aus Hexan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 420 nm (55), 230 (5060). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26 (s, 36H, *tBu*), 1.02 (s, 18H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.7 (C=O), 120.9 (C=C), 50.0 (Cyclopropen), 34.1 (CMe<sub>3</sub>), 31.5 (CMe<sub>3</sub>), 30.5 (CMe<sub>3</sub>), 30.4 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 207 (100) [Cyclopropenylum-Ion], 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (470.8) Ber. C 81.64 H 11.56 Gef. C 80.46 H 11.66

b) In organischer Matrix bei 77 K: Eine Lösung von 340 mg (0.72 mmol) Acyldiimid **6** in ca. 10 ml Rigisolve [3,3-Dimethylbutan/n-Pentan (8:3); Merck] wurde in einem Quarzrohr mit flüssigem

Stickstoff auf 77 K gekühlt und bei dieser Temperatur im Quecksilber-Niederdruckreaktor ( $\lambda$  = 254 nm) belichtet. Nach ca. 15 h war die Matrix fast farblos geworden, und beim Auftauen entwichen Gasblasen. Das so erhaltene Rohprodukt zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Signale der Ausgangsverbindung mehr. Die Aufarbeitung dieses Produktgemisches erfolgte dünnenschichtchromatographisch an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel. Auf diese Weise konnten 68 mg (21%) farbloses Keton **7** gewonnen werden.

Bis(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)keton (**7**): Farblose Kristalle, Schmp. 94 °C (aus Hexan). — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 1630 cm<sup>-1</sup> (C=O). — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 330 nm (130), 218 (5310). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.27 (s, 36H, *tBu*), 0.95 (s, 18H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 216.5 (C=O), 126.0 (C=C), 56.3 (Cyclopropen), 34.8 (CMe<sub>3</sub>), 31.9 (CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CMe<sub>3</sub>), 31.4 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 442 [M<sup>+</sup>], 385 [M<sup>+</sup> — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 207 (100) [Cyclopropenylum-Ion], 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O (442.6) Ber. C 84.16 H 12.21 Gef. C 83.90 H 12.58

Führte man eine erschöpfende Belichtung<sup>[25]</sup> von 2.00 g (4.25 mmol) Acyldiimid **b** in Rigisolve im Quecksilber-Niederdruckreaktor bei 77 K durch, so wurde Keton **8** gebildet. Nach Chromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Pentan als Laufmittel, gefolgt von Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie mit Acetonitril/Diethylether (97:3) als mobile Phase, konnten 15.3 mg (0.7%) **8** isoliert werden. Das Positionsizomere **8** wurde auch erhalten, wenn man Keton **7** einer Langzeit-Matrixbestrahlung aussetzte: 300 mg (0.68 mmol) Keton **7** wurden in 18 ml Rigisolve gelöst, in ein Quarz-Belichtungsgefäß gefüllt, mehrfach entgast und bei 77 K mit Quecksilber-Niederdrucklampen 80 h belichtet. Anschließend chromatographierte man das Produktgemisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel. Als erste Fraktion erhielt man dabei unreines Keton **8**, als zweites Ausgangsprodukt **7**. Die Reinigung von **8** erfolgte durch Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (siehe oben). Dabei erhielt man 3.50 mg (1.8%) reines Keton **8**.

tert-Butyl/[1,2-di-tert-butyl-3-(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-2-cyclopropen-1-yl]keton (**8**): Farblose Kristalle, Schmp. 190 °C. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 1820 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1665 (C=O). — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 321 nm (165). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.42 (s, 9H, *tBu*), 1.29 (s, 9H, *tBu*), 1.26 (s, 9H, *tBu*), 1.18 (s, 9H, *tBu*), 0.98 (s, 18H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 217.7 (C=O), 127.1 (C=O), 127.1 (C=C), 127.0 (C=C), 125.7 (C=C), 121.6 (C=C), 49.4/44.1/41.0/36.7/35.8/32.6 (Cyclopropen, CMe<sub>3</sub>), 32.0 (CMe<sub>3</sub>), 31.7 (CMe<sub>3</sub>), 31.6 (CMe<sub>3</sub>), 31.4 (CMe<sub>3</sub>), 31.2 (CMe<sub>3</sub>), 31.1 (CMe<sub>3</sub>), 30.9 (CMe<sub>3</sub>), 29.0 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 442 [M<sup>+</sup>], 385 [M<sup>+</sup> — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 357 [M<sup>+</sup> — CO — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 207 (100) [Cyclopropenylum-Ion], 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

1,2,3-Tri-tert-butylcyclopropenylum-hydrogendichlorid (**4e**): Man ließ 470 mg (1.00 mmol) Acyldiimid **6** in ca. 3 ml Tetrachlormethan im geschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehen. Im Verlauf von 2 d entfärbte sich die Lösung fast vollständig, und es fielen große, farblose Kristalle aus. Diese Kristalle wurden aus der Lösung entfernt und sorgfältig mit Petrolether gewaschen. Auf diese Weise konnten 255 mg (46%) Hydrogendichlorid **4e** erhalten werden. Das so gewonnene Produkt war analysenrein und bedurfte keiner weiteren Reinigung. Farblose Kristalle (aus CCl<sub>4</sub>), Schmp. 165–170 °C (Zers.). — IR (KI):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 1485, 1465, 1425, 1370, 1230, 1200, 840. — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 275 nm (140; Schülter). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.66 (s, 1H, HCl<sub>2</sub>), 1.65 (s, 27H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 180.7 (Ring-C), 35.5 (CMe<sub>3</sub>), 28.5 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 207 (100) [Cyclopropenylum-Ion], 57 [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub> (279.3) Ber. C 64.50 H 10.10 Gef. C 64.46 H 10.09

**1,1',2,2',3,3'-Hexa-*tert*-butyl-3,3'-bicycloprenyl (3):** 1.00 g (3.40 mmol) 1,2,3-Tri-*tert*-butylcycloprenyl-tetrafluoroborat (**4a**) wurde in 30 ml THF suspendiert und zusammen mit 0.07 g (10.0 mmol) Lithium-Pulver 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Pentan arbeitete man das Reaktionsgemisch zur Beseitigung des Lithium-Überschusses mit 2 N Ammoniumchlorid-Lösung wäßrig auf. Nach Waschen mit ges. NaCl-Lösung extrahierte man dreimal mit *n*-Pantan. Schließlich wurden die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die flüchtigen Be standteile (laut GC-Analyse war darin auch das zu ca. 50% ent standene Cyclopropen **10** enthalten) im Wasserstrahlvakuum entfernt. Die Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol ergab 0.16 g (23%) farblose Kristalle, Schmp. 250°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1790 cm<sup>-1</sup> (C=C). — UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): Endabsorption. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (s, 36H, *tBu*), 1.03 (s, 18H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 131.4 (C=C), 52.4 (Cyclopropen), 37.6 (CMe<sub>3</sub>), 32.3 (CMe<sub>3</sub>), 33.7 (CMe<sub>3</sub>), 32.2 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 357 (29) [M<sup>+</sup> — 57], 300 (18) [M<sup>+</sup> — 2 × 57], 207 (100) [Cyclopropenyl-Ion], 57 (65) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub> (414.8) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.49 H 12.98

**Pyrolyse von 3:** 45.0 mg (0.11 mmol) Bicycloprenyl **3** wurden in einem NMR-Röhrchen bis zum Schmp. bei 250°C erhitzt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß als einzige definierte Substanz Cyclopropen **10** entstanden war. Erhitzen von **3** in Diphenylether brachte kein anderes Ergebnis. Ab 205°C konnte man die Ausbildung der Signale von Cyclopropen **10** und Di-*tert*-butylacetylen registrieren.

**Belichtung von 3:** 90.0 mg (0.22 mmol) Bicycloprenyl **3** wurden in 0.6 ml [D<sub>6</sub>]Benzol gelöst und in einem Quarz-NMR-Rohr bei Raumtemp. mit Quecksilber-Niederdrucklampen belichtet. Der Reaktionsverlauf wurde <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 24, 39, 61 und 86 h wurden jeweils NMR-Spektren (400 MHz) aufgenommen. Bei der Belichtung entstanden Cyclopropen **10** und Di-*tert*-butylacetylen (Verhältnis ca. 4:1). Das NMR-Resultat wurde durch die GC/MS-Analyse bestätigt.

**Rückoxidation von 3:** 25.0 mg (0.06 mmol) Bicycloprenyl **3** wurden in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst und mit einer äquimolaren Menge an wasserfreiem AgBF<sub>4</sub> versetzt. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnte innerhalb von 18 h eine quantitative Reaktion zum Cyclopropenyl-Salz **4a** [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.55 (s, 27H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 182.9 (Ring-C), 35.2 (CMe<sub>3</sub>), 28.1 (CMe<sub>3</sub>)] beobachtet werden.

#### Reaktionen von 3 mit Halogenen

**1,2,3-Tri-*tert*-butylcycloprenyl-trichlorid (**4b**):** Man leitete bei Raumtemp. einen schwachen Chlor-Gassstrom in eine Lösung von 53.0 mg (0.13 mmol) Bicycloprenyl **3** in 3 ml Tetrachlormethan. Der Reaktionsverlauf wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2.5 h waren die Edukt-Signale verschwunden. Abdampfen des Lösungsmittels und Sublimation bei 50°C/10<sup>-2</sup> Torr lieferten 24.0 mg (30%) Cyclopropenyl-Salz **4b**. Blaßgelbes Pulver, Schmp. 150°C. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 238 nm (4500). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.58 (s, 27H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 182.1 (Ring-C), 35.4 (CMe<sub>3</sub>), 28.4 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 207 (82) [Cyclopropenyl-Ion], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>], 41 (49).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub> (313.7) Ber. C 57.43 H 8.67 Gef. C 57.29 H 8.36

**1,2,3-Tri-*tert*-butylcycloprenyl-tribromid (**4c**):** Zu einer Lösung von 50.0 mg (0.12 mmol) Bicycloprenyl **3** in 1.5 ml CCl<sub>4</sub> gab man 65.0 mg (0.41 mmol) Br<sub>2</sub> (gelöst in 1 ml CCl<sub>4</sub>). Aufarbeitung wie bei **4b** ergab 65.0 mg (58%) **4c**. Gelbe Kristalle (aus CCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 171–172°C (Zers.). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 236 nm (480). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.60 (s, 27H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 183.4 (Ring-C), 35.5 (CMe<sub>3</sub>), 28.5 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* = 207 (100) [Cyclopropenyl-Ion], 57 (82) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>3</sub> (447.1) Ber. C 40.28 H 6.09 Gef. C 40.49 H 5.89

**1,2,3-Tri-*tert*-butylcycloprenyl-triiodid (**4d**):** 75.0 mg (0.18 mmol) Bicycloprenyl **3** wurden in 2 ml Tetrachlormethan gelöst und mit 140 mg (0.55 mmol) Iod 2.5 h gerührt. Nach gängiger Aufarbeitung erhielt man 86.0 mg (41%) Cyclopropenyl-Salz **4d**. Braune Kristalle (aus CCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 175°C (Zers.). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 360 nm (8800), 292 (15070), 224 (6870). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.61 (s, 27H, *tBu*). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 183.4 (Ring-C), 35.5 (CMe<sub>3</sub>), 28.5 (CMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 254 (73) [I<sub>2</sub><sup>+</sup>], 207 (100) [Cyclopropenyl-Ion], 57 (77) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>I<sub>3</sub> (588.1) Ber. C 30.63 H 4.63 Gef. C 30.81 H 4.44

**Strukturbestimmung von 3:** Ein Kristall der etwaigen Größe 0.22 · 0.18 · 0.16 mm wurde mit einem R3m/V-Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) bei 120 K vermessen. Kristallsystem: monoklin; Zelldimensionen verfeinert aus den Diffraktometerwinkel von 30 zentrierten Reflexen im 2 $\Theta$ -Bereich 15–25°;  $a$  = 15.507(2),  $b$  = 9.190(1),  $c$  = 19.907(3) Å;  $\beta$  = 109.02(1);  $V$  = 2682.0(6) Å<sup>3</sup>; Raumgruppe C2/c (Nr. 15);  $Z$  = 4;  $Q_{\text{ber.}}$  = 1.027 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 0.06 mm<sup>-1</sup>;  $2\Theta_{\text{max}}$  = 55°; 2609 unabhängige Intensitäten, davon 1896 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ]. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung erfolgten mit dem SHELXTL-Plus Programmpaket (Vers. 4.11/V); 165 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungs faktoren; die Wasserstoff-Atome wurden als starre Gruppen (C—H-Abstand 0.96 Å, H—C—H-Winkel 109°) mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungs faktoren einbezogen.  $R$  = 0.0448;  $R_w$  = 0.0451,  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.004 \cdot F_o^2]$ ; maximale Restelektronendichte: 0.28 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320471, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente  $U$ -Werte ( $\cdot 10^4$ ) von 3

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
C(1)	252(1)	1341(2)	3340(1)	148(5)
C(2)	893(1)	374(2)	3502(1)	146(5)
C(3)	12(1)	-60(2)	2897(1)	144(5)
C(4)	-692(1)	-1081(2)	3089(1)	182(5)
C(5)	-849(1)	-2570(2)	2720(1)	236(6)
C(6)	-1620(1)	-309(2)	2883(1)	216(6)
C(7)	-400(1)	-1403(2)	3888(1)	227(6)
C(8)	1810(1)	-2(2)	4055(1)	175(5)
C(9)	1735(1)	205(2)	4802(1)	233(6)
C(10)	2132(1)	-1564(2)	4006(1)	242(6)
C(11)	2545(1)	1062(2)	3988(1)	227(6)
C(12)	-78(1)	2741(2)	3582(1)	175(5)
C(13)	-421(1)	2445(2)	4214(1)	245(6)
C(14)	722(1)	3813(2)	3852(1)	239(6)
C(15)	-856(1)	3458(2)	2987(1)	227(6)

<sup>[1]</sup> 73. Mitteilung: G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, angenommen zur Publikation in *Angew. Chem.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

<sup>[2]</sup> Zusammenfassung über das Tetrahedran-Problem: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 309–332.

- [<sup>3</sup>] Nach Kraftfeldrechnungen (K. Mislow, W. D. Hounshell, zitiert bei W. T. Borden, E. R. Davidson, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, *14*, 69–76) bedingt die Substitution mit vier *tert*-Butyl-Gruppen eine Bevorzugung der Tetrahedran-Form um 43,8, nach MNDO-Rechnungen (A. Schweig, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4742–4743) um 39,2 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [<sup>4</sup>] Berechnungen zur Struktur von **2**: W. Weissensteiner, I. I. Schuster, J. F. Blount, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6664–6668.
- [<sup>5</sup>] G. Maier, K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1056–1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1022–1023.
- [<sup>6</sup>] [<sup>6a</sup>] R. Breslow, P. Gal, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4747–4748. — [<sup>6b</sup>] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang, L. J. Altman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5139–5144.
- [<sup>7</sup>] J. Ciabattoni, E. C. Nathan, III, A. E. Feiring, P. J. Kocienski, *Org. Synth.* **1974**, *54*, 97–102; J. Ciabattoni, E. C. Nathan, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4495–4496.
- [<sup>8</sup>] G. Maier, D. Born, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1050–1052.
- [<sup>9</sup>] G. Maier, I. Bauer, D. Born, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1132–1134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1093–1096.
- [<sup>10</sup>] [<sup>10a</sup>] J. Manz, J. Römel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, *33*, 210–213. — [<sup>10b</sup>] J. Emsley, D. J. Jones, J. Lucas, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 105. — [<sup>10c</sup>] B. S. Ault, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 103–109. — [<sup>10d</sup>] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424–425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 391. — [<sup>10e</sup>] H. J. Berthold, W. Preibsch, E. Vonhold, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1581–1583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1527. — [<sup>10f</sup>] R. Boese, N. Augart, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 32–35.
- [<sup>11</sup>] [<sup>11a</sup>] R. Weiss, C. Schlierf, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 887–888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 811. — [<sup>11b</sup>] R. Weiss, S. Andrae, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 145–147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 150–152.
- [<sup>12</sup>] J. Ciabattoni, E. C. Nathan, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4766–4771.
- [<sup>13</sup>] [<sup>13a</sup>] A. Berndt, K. Schreiner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 764–765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 697. — [<sup>13b</sup>] G. L. Closs, W. T. Evanochko, J. R. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 350–352. — [<sup>13c</sup>] R. Sutcliffe, D. A. Lindsay, D. Griller, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4674–4676. — [<sup>13d</sup>] G. L. Closs, O. D. Redwine, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 506–507. — [<sup>13e</sup>] D. M. Chipman, K. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6236–6242. — [<sup>13f</sup>] Versuche von H. P. Reisenauer, Universität Gießen, **1991**.
- [<sup>14</sup>] M. R. Wassilewski, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4222–4229.
- [<sup>15</sup>] [<sup>15a</sup>] Die cyclovoltammetrischen Messungen (Lösungsmittel: Dimethoxyethan(DME)/Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; Raumtemperatur; dE/dt = 200 mV/s) wurden von Dipl.-Chem. Andreas Behrendt durchgeführt. Wir danken Herrn Prof. Elschenbroich und Herrn Behrendt, Universität Marburg, für die elektrochemischen Experimente und ihre Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse. — [<sup>15b</sup>] Versuche von C. Weidemeyer, Universität Gießen, **1991**.
- [<sup>16</sup>] K. Raghavachari, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7132–7136.
- [<sup>17</sup>] R. Breslow, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 984–987; R. Breslow, G. Ryan, J. T. Groves, *ibid.* **1970**, *92*, 988–993.
- [<sup>18</sup>] R. Boese, D. Bläser, M. Nussbaumer, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, W. E. Billups, M. M. Haley, Publikation in Vorbereitung.
- [<sup>19</sup>] A. Greenberg, J. F. Liebmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 44–48.
- [<sup>20</sup>] Z. B. Maksić in *Theoretical Models of Chemical Bonding* (Ed.: Z. B. Maksić), Teil II, Springer Verlag, **1990**, S. 137.
- [<sup>21</sup>] [<sup>21a</sup>] O. Bastiansen, A. de Meijere, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 516–521. — [<sup>21b</sup>] K. Hagen, G. Hagen, M. Trætteberg, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3649–3661.
- [<sup>22</sup>] [<sup>22a</sup>] J. Eraker, C. Romming, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2721–2726. — [<sup>22b</sup>] D. Nijvelt, Dissertation, Universität Groningen, **1985**. — [<sup>22c</sup>] A. de Meijere, M. Trætteberg, *J. Molec. Struct.* **1987**, *161*, 97.
- [<sup>23</sup>] W. M. Stigliani, V. W. Laurie, J. C. Li, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1890–1892.
- [<sup>24</sup>] [<sup>24a</sup>] L. Franz, Dissertation, Universität Gießen, **1982**. — [<sup>24b</sup>] G. Maier, K. A. Reuter, L. Franz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 1845–1848.
- [<sup>25</sup>] D. Born, Dissertation, Universität Gießen, **1989**.

[79/92]

## CAS-Registry-Nummern

- 3: 142634-79-5 / **4a**: 60391-90-4 / **4b**: 142634-80-8 / **4f**: 142634-81-9 / **4d**: 142634-82-0 / **4e**: 105562-65-0 / **5**: 105562-63-8 / **6**: 142634-76-2 / **7**: 105562-64-9 / **8**: 142634-78-4 / **10**: 23438-08-6 / Diazo(trimethylsilyl)methan: 18107-18-1 / Diazo(1,2,3-tri-*tert*-bu-

tyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylsilyl)methan: 97476-04-5 / 3,6-Bis(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin: 105562-60-5 / 1,4-Dihydro-3,6-bis(1,2,3-tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin: 142634-77-3 / Di-*tert*-butylacetylen: 17530-24-4