

Radikationen, 55¹⁻³⁾

Die Einelektronen-Oxidation von Tetrahedran zum Cyclobutadien-Radikalkation

Hans Bock*^a, Bernhard Roth⁴⁾ und Günther Maier^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

Eingegangen am 18. März 1983

Tetra-*tert*-butyltetrahedran öffnet sich bei Einelektronen-Oxidation mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 zum Tetra-*tert*-butylcyclobutadien-Radikalkation, das unter gleichen Reaktionsbedingungen auch aus Tetra-*tert*-butylcyclobutadien erzeugt werden kann. Die Zuordnungen der ESR- und ENDOR-Spektren werden durch Deutero-Substitution einer *tert*-Butyl-Gruppe sowie durch MNDO-Hyperflächen für die thermischen und oxidativen Strukturänderungen der beiden C_4 -Gerüste gestützt. Die mögliche Bildung eines valenzisomeren *tert*-Butyl(tri-*tert*-butylcyclopropenyl)carben-Radikalkations wird diskutiert.

Radical Ions, 55¹⁻³⁾

The One-Electron Oxidation of Tetrahedrane to Cyclobutadiene Radical Cation

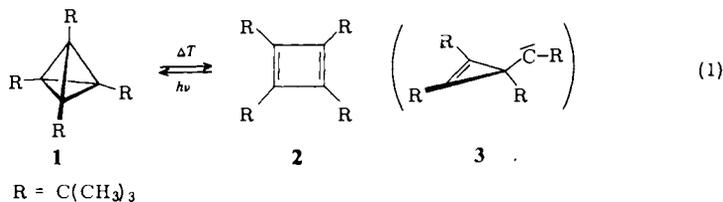
Tetra-*tert*-butyltetrahedrane, on one-electron oxidation using AlCl_3 in CH_2Cl_2 , opens to form tetra-*tert*-butylcyclobutadiene radical cation, which can also be generated under identical reaction conditions from tetra-*tert*-butylcyclobutadiene itself. The assignments of the ESR and ENDOR spectra are supported by deuterio substitution of one *tert*-butyl group and by MNDO hypersurfaces for the thermal and for the oxidative structural changes of both C_4 skeletons. The feasible formation of a valence isomeric *tert*-butyl(tri-*tert*-butylcyclopropenyl)carbene radical cation is discussed.

Redox-Reaktionen, d. h. durch Energiezufuhr erzwungene Ladungsverteilungen, ändern die Struktur der Reaktionspartner. So werden elektronenarme *closo*-Cluster, z. B. des Bors oder der Übergangsmetalle, durch Elektronenaufnahme in der Regel zu *nido*- oder *arachno*-Körben geöffnet⁵⁾; Elektronenentzug überführt z. B. den elektronenreichen S_4N_4 -Käfig in den planaren $\text{S}_4\text{N}_4^{\oplus\oplus}$ -Ring⁶⁾. Welche Umlagerungen erfolgen bei Oxidation elektronengesättigter Molekülgerüste wie des „platonischen“ C_4 -Tetraeders?

Für Tetrahedran mit raumerfüllenden Substituenten $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ sind bereits im neutralen Grundzustand mehrere Strukturisomere bekannt geworden⁷⁻⁹⁾, siehe (1).

Tetra-*tert*-butyltetrahedran (1) lagert sich beim Schmelzen in das thermodynamisch stabilere ($\Delta H^\ddagger = 107 \text{ kJ/mol}^9$) Cyclobutadien 2 um; photolytische Energiezufuhr überführt 2 in 1⁸⁾. *tert*-Butyl(tri-*tert*-butylcyclopropenyl)carben 3 wird als Zwischen-

produkt der photochemischen CO-Eliminierung aus *tert*-Butyl(tri-*tert*-butylcyclopropenyl)keten in Erwägung gezogen⁸⁾.



Beide in Substanz isolierbaren (RC)₄-Valenzisomeren geben leicht ein Elektron ab: die vertikalen ersten Ionisierungsenergien betragen 7.5 eV (**1**) und 6.35 eV (**2**)¹⁰⁾. Hinzugefügt sei, daß im PE-Spektrum von Tetra-*tert*-butyltetraederan das zum Radikalkation-(*T_g*)-Grundzustand $\bar{X}(^2E)$ gehörende Bandenpaar durch eine kräftige *Jahn/Teller*-Deformation um 0.7 eV aufgespalten ist¹⁰⁾. Das Halbstufen-Oxidationspotential des Tetraeders wird durch cyclische Voltammetrie als irreversibel und niedriger als erwartet bei 0.5 ± 0.1 V (SCE) bestimmt¹¹⁾; das hierdurch suggerierte, durch adiabatische Umlagerung stabilisierte $M^{\bullet\oplus}$ -Isomere konnte allerdings trotz seines bekannten ESR-Spektrums³⁾ in den elektrochemischen Oxidationslösungen nicht aufgefunden werden¹¹⁾.

Die geringe Isomerisierungsbarriere^{9,12)} bereits zwischen den Neutramolekülen Tetraederan (**1**) und Cyclobutadien (**2**) sowie die PE-spektroskopisch angedeutete Instabilität des Radikalkations $1^{\bullet\oplus}$ sind Ausgangspunkt der hier beschriebenen ESR-/ENDOR- und MNDO-Untersuchungen^{3,4)}. Vorteilhaft ist, daß aufgrund der niedrigen 1. Ionisierungsenergie $IE_1 \leq 8$ eV das vielfach bewährte selektive AlCl₃/CH₂Cl₂-Oxidationssystem¹³⁾ angewendet werden kann.

A. ESR-/ENDOR-Spektren

Die Einelektronen-Oxidationen von Tetra-*tert*-butyltetraederan und -cyclobutadien mit AlCl₃/CH₂Cl₂ werden wegen angeblicher Schwierigkeiten¹¹⁾ bei der Reproduktion des ESR-Spektrums³⁾ im Experimentellen Teil detailliert beschrieben: Die Komponenten werden in flüssigem N₂ ausgefroren; nach Auftauen des CH₂Cl₂ setzt die Reaktion bei -70°C ein. ESR-Signale werden nach 5 Minuten beobachtet; Farbänderungen treten nicht auf. Die optimale Aufnahmetemperatur für das ESR-Spektrum (Abb. 1: A) beträgt -80°C; die Signalintensität nimmt ab etwa -30°C irreversibel ab.

Nach Einelektronen-Oxidation¹³⁾ von Tetra-*tert*-butyltetraederan und von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien werden übereinstimmende ESR-Spektren (Abb. 1: A und B) mit etwa 27 erkennbaren äquidistanten Linien registriert, die sich durch Computersimulation (Abb. 1: C) auf 36 äquivalente koppelnde Protonen – Intensitätsverhältnis von Außen- zu Mittelsignal 1:9075135300(!) – zurückführen lassen. ¹³C-Satelliten können in natürlicher Häufigkeit (1.11% ¹³C) selbst bei Verstärkung der Randbereiche nicht beobachtet werden. Auch aus diesem Grunde wird das D₉-Derivat C₄[C(CH₃)₃]₃[C(CD₃)₃] in die Untersuchungen einbezogen: die kleinen Deuteronen-Kopplungen¹⁴⁾ liegen erfahrungsgemäß innerhalb der Linienbreite, und das verschmälerte Hauptspektrum (Abb. 2: A und B) mit dem geringeren Außen/Mittelsignal-Inten-

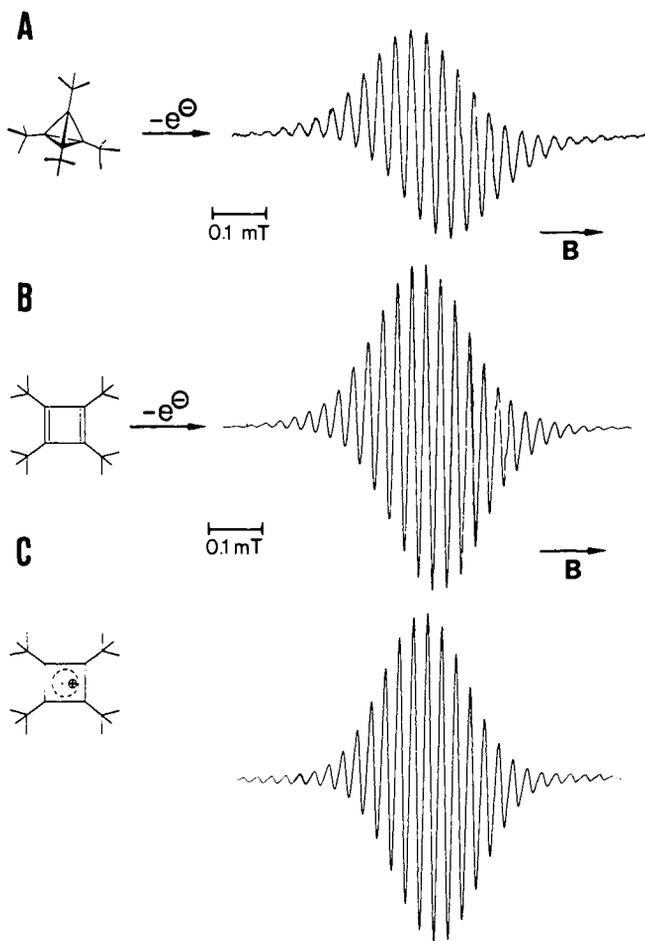


Abb. 1. ESR-Spektren des aus Tetra-*tert*-butyltetrahedran (A) und Tetra-*tert*-butylcyclobutadien (B) durch Einelektronen-Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erzeugten identischen Radikalkations sowie die zugehörige Computer-Simulation (C)

sitätsverhältnis 1:20058300 läßt in seinen Flanken ^{13}C -Satelliten mit etwa 2% der Hauptsignal-Intensität hervortreten. Unter dem Vorbehalt des hohen Signal/Rausch-Verhältnisses entspricht dies 4 äquivalenten ^{13}C -Positionen (Tab. 1).

Das ENDOR-Spektrum des D_9 -Radikalkations (Abb. 2: C) liefert identische Protonenkopplungen; die 9 Deuteronen führen zu einer unaufgelösten Einzelbande bei der Resonanzfrequenz des freien D-Kerns.

Zusammenfassend ergeben die ESR-/ENDOR-Untersuchungen, daß Einelektronen-Oxidation mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Tetra-*tert*-butyl-tetrahedran und -cyclobutadien in identische paramagnetische Spezies überführt, welche innerhalb der Meßgenauigkeit und der ESR-Zeitskala äquivalente Protonen-Kopplungen aufweisen und für die daher die Struktur eines Tetra-*tert*-butylcyclobutadien-Radikalkations vorgeschlagen wird (2).

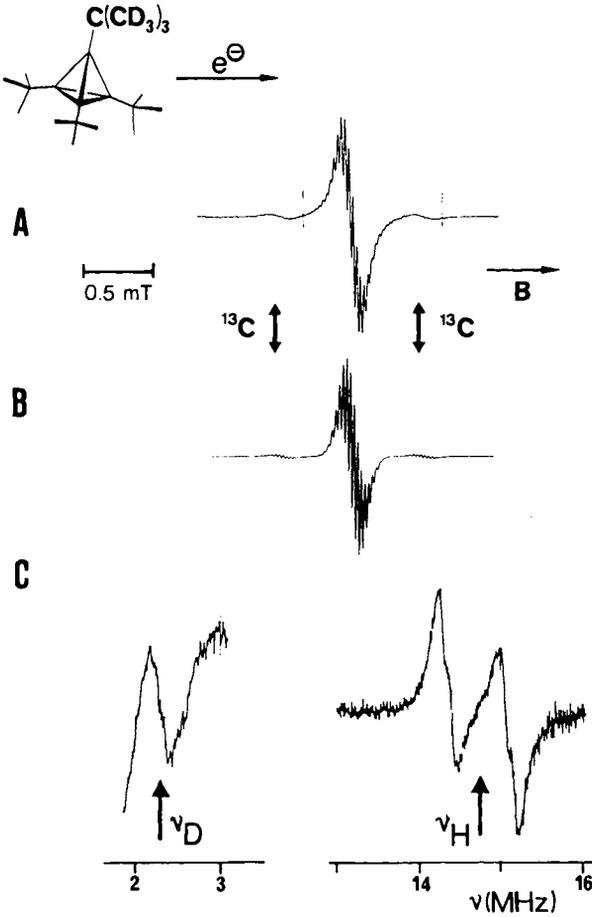
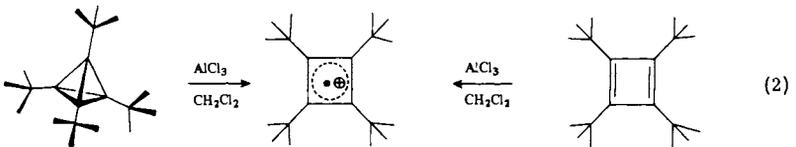


Abb. 2. Radikalkation aus der $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation von $([D_9]\text{-tert-Butyl})\text{tri-tert-butyltetra-}$ hedran: (A) ESR-Spektrum, (B) Computer-Simulation, (C) Tief- und Hochfrequenzteil des ENDOR-Spektrums



Ein Vergleich der ESR-/ENDOR-Daten (Tab. 1) mit Literaturwerten für methyl- und *tert*-butylsubstituierte π -Radikalkationen (3) liefert folgende Hinweise auf eine von der Planarität abweichende Vierring-Struktur des Tetra-*tert*-butylcyclobutadien-Radikalkations 2^{\oplus} :

– Die H-Kopplungen a_{H}^{R} der Alkylsubstituenten spiegeln im allgemeinen nach $a_{\text{H}}^{\text{R}} \approx \rho_{\mu} \approx (c_{\text{H}\mu}^{\text{HMO}})^2$ die π -Spindichten ρ_{μ} an den einzelnen Ringzentren μ wider: so $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ für

4- und 6-Ring-Radikalkationen ($0.875 \text{ mT} : 0.645 \text{ mT} \approx 1.4$) das Verhältnis der HMO-Koeffizientenquadrate ($c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2$ (hier $1/4 : 1/6 = 1.5$) oder $a_{\text{H}}^{\text{Ring}}$ für 1,4- und 1,3,5-Substitution am Benzolring ($0.21 \text{ mT} : 0.518 \text{ mT} \approx 0.4$) das HMO-Koeffizientenquadrate-Verhältnis $1/12 : 1/6 = 0.5$. Gegenüber den Kopplungen von Butylgruppen am Benzolring ((3): $a_{\text{H}}^{\text{C(CH}_3)_3} = 0.095 \text{ mT}$ und 0.063 mT für $(c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2 \approx 0.3$ und 0.2) fällt der für das Tetra-*tert*-butylcyclobutadien-Radikalkation gemessene Wert (Tab. 1: 0.030 mT ; $(c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2 = 0.25$) viel zu klein aus.

					(3)
$a_{\text{H}}(\text{mT})$	$0.875^{15)}$	$0.645^{16)}$	$0.21 (4 \text{ H})^{17)}$	$0.518(3 \text{ H})^{17)}$	
$a_{13\text{C}}^{\text{Ring}}$		$0.227^{16)}$	$0.095(18 \text{ H})$	$0.063(27 \text{ H})$	

– Ein Vergleich der ^{13}C -Kopplung für das Cyclobutadien-Radikalkation (Tab. 1: $a_{13\text{C}} = 1.0 \text{ mT}$), welche den 4 äquivalenten Ringzentren zugeordnet wird, mit dem Wert für Hexamethylbenzol-Radikalkation ((3): $a_{13\text{C}} = 0.227 \text{ mT}$) bestätigt weiterhin, daß die Spindichte im Radikalkation-Vierring unüblich groß sein muß.

Tab. 1. ESR- und ENDOR-Daten für die Radikalkationen aus Tetra-*tert*-butyltetraederan und -cyclobutadien sowie ihren D_g -Derivaten

Ausgangsprodukt	T	g -Faktor	Kopplungen a_{X} (mT)
	190 K	2.0022	0.030 (36H)
	190 K	2.0022	0.030 (36H)
	200 K	2.0024	ESR: 0.028 (27H) 0.004 ^{a)} (9D) 1.0 (4 ^{13}C)
	200 K	2.0024	ENDOR: 0.027 (H), $\nu_{\text{H}} = 14.72 \text{ MHz}$ – (D), $\nu_{\text{D}} = 2.26 \text{ MHz}$

^{a)} Nicht beobachtet, berechnet nach $\nu_{\text{D}}/\nu_{\text{H}} = 0.154$.

Bei vorsichtiger Bewertung der verglichenen Daten – die Zuordnung der ^{13}C -Kopplung zu den Vierring-Zentren erfolgt aus Analogiegründen, und es ist auch eine rhomboedrische Verzerrung ($D_{2h} \rightarrow C_{2h}$) des Vierring-Gerüsts denkbar – erscheint dennoch die dachförmige Abknickung durch einander gegenüberliegende Zentren (D_2) die einleuchtendere Erklärung für die hohe Spindichte im Vierring und die relativ geringe in den *tert*-Butylgruppen. Durch die begleitende günstigere Ladungsverteilung, welche bereits durch die niedrigere vertikale 1. Ionisierungsenergie von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien nahegelegt und welche möglicherweise nach adiabatischer Oxidation durch eine Vierring-Pseudorotation innerhalb der ESR-Zeitskala unterstützt wird, würde zugleich verständlich, warum sich der C_4 -Käfig bei Elektronenentnahme zum stabileren Tetra-*tert*-butylcyclobutadien-Radikalkation öffnet.

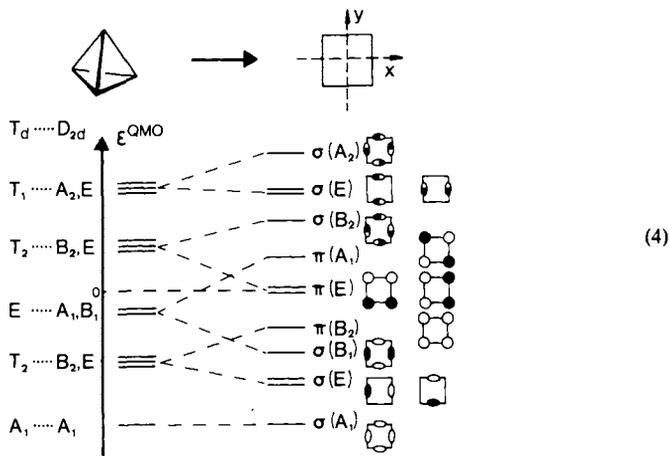
B. MNDO closed und open shell-Berechnungen

In Fällen experimenteller Einzelergebnisse, die nicht durch Vergleich äquivalenter Zustände chemisch verwandter und möglichst iso(valenz)elektronischer Moleküle¹⁸⁾ rationalisiert werden können, bieten quantenchemische Berechnungen eine willkommene Stütze. Als Modellsystem für die hier interessierenden elektronischen Effekte wird Tetramethylcyclobutadien gewählt und die Energie-Hyperflächen für das Neutramolekül und das zugehörige Radikalkation berechnet. Für Berechnungen mit $R = \text{H}$ sei auf Lit.¹⁹⁻²²⁾ und Lit.¹¹⁾, für solche mit $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ auf Lit.¹²⁾ verwiesen; für Cyclobutadien insbesondere auf den Übersichtsartikel²³⁾.

Wahl der Reaktionskoordinate

Ausgangspunkt ist die PE-spektroskopisch¹⁰⁾ unterbaute Orbital-Reihenfolge für die Tetraeder- T_d -Struktur. Wird für den Übergang zu Cyclobutadien als maximal zu erhaltende Symmetrie²⁴⁾ D_{2d} verlangt, so ist eine Überkreuzung von A_1 und E zu der üblichen π -Orbitalsequenz¹⁰⁾ des Vierrings unvermeidlich, (4).

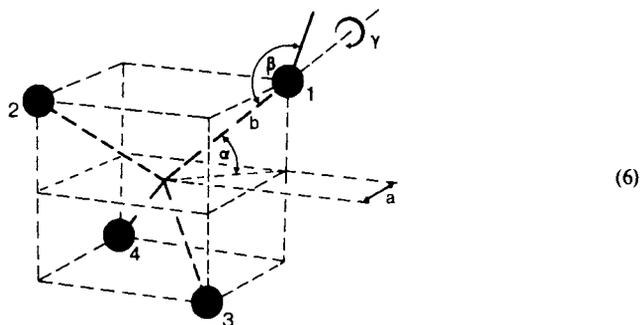
Die Symmetrierassen A_1 und E verhalten sich bei weiterer Symmetrierniedrigung wie (5).



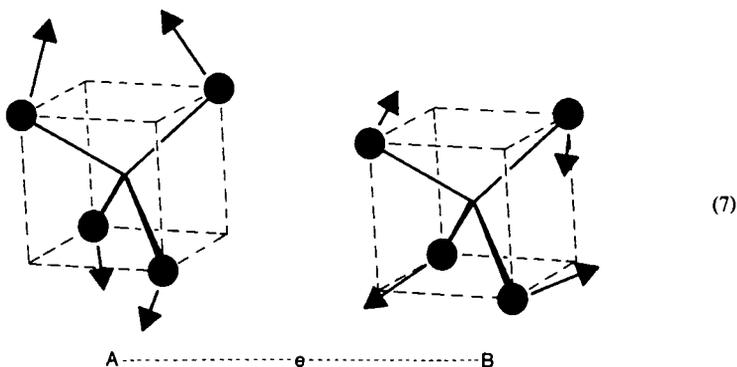
$D_{2d} \rightarrow$	C_{2v}	C_s	D_2	$C_2(x,y)$
A_1	A_1	A'	A	A
E	B_1, B_2	A', A''	B_2, B_3	A, B

(5)

Zur Aufhebung des Symmetrieverbotes ist – wie ersichtlich – Deformation nach C_s oder $C_2(x,y)$ erforderlich. Da diese Bedingung für die zu berechnenden MNDO-Hyperflächen eine prohibitive Anzahl unabhängiger Parameter verlangt, wird als Näherung ein Isomerisierungsweg nach D_2 gewählt, der zudem elegant mit einer einzigen Reaktionskoordinate beschrieben werden kann,(6).



Die Winkelkoordinate α spiegelt mit abnehmendem Betrag die Abflachung des Tetraeders zum ebenen Viereck wider. Gleichzeitig werden die Zentrenpaare C^1C^2 und C^3C^4 gegeneinander gedreht. Bei Erreichen eines gleichschenkeligen Dreiecks in der Mittelpunktsebene (vgl. Exp. Teil: $a \approx 100$ pm) liegt D_{2d} -Symmetrie vor. In den MNDO-Berechnungen (Exp. Teil) werden die Parameter a , b , β und γ entlang des Reaktionsweges intern optimiert, als Festwerte $d_{C-CH_3} = 151$ pm, $d_{C-H} = 108.4$ pm sowie $\angle CCH = 109.5^\circ$ eingesetzt und α in Schritten von 5° zwischen 0° und 35° variiert (regulärer Tetraeder: $\alpha = 35.26^\circ$). Die hierdurch beschriebene Deformation entspricht in etwa den e-Normalschwingungs-Komponenten, die im 2E -Grundzustand eines tetraedrischen Radikalkations (4) die *Jahn/Teller*-Deformation¹⁰⁾ 1. Ordnung bewirken, (7).



A entspricht einer synchronen Pendelschwingung und B einer Verdrillung der Molekülhälften gegeneinander; beide Bewegungsformen erhalten die D_2 -Symmetrie, die hier der open shell-Berechnung für die Einebnung des Tetrahedrans zum Cyclobutadien-Radikalkation zugrundegelegt wird.

Ergebnisse der MNDO closed shell-Berechnungen

Der entlang der vorstehend spezifizierten Reaktionskoordinate α berechnete ein-dimensionale Schnitt durch den $(3n-6)$ -dimensionalen Hyperraum (Abb. 3: A) gibt die für die tetra-*tert*-butylsubstituierten Derivate experimentell aufgefundenen thermodynamischen Stabilitäten wieder: Thermolyse würde auch die Modellverbindung Tetramethyltetrahydrofuran in das valenzisomere Cyclobutadien überführen, zur Umkehrung ist Zufuhr z. B. photochemischer Energie vonnöten.

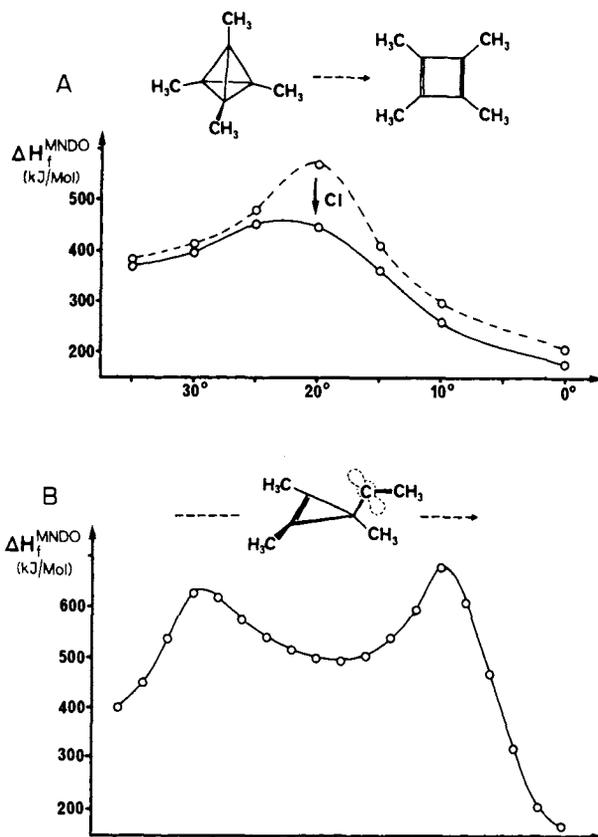


Abb. 3. MNDO closed shell-Schnitte entlang möglicher Tetramethyltetrahydrofuran \longrightarrow Tetramethylcyclobutadien-Reaktionskoordinaten: (A) direkter Übergang entlang α (----- ohne Cl, ——— mit Cl, vgl. Text) und (B) unter Berücksichtigung eines Cyclopropenylcarben-Zwischenproduktes

Tetrahedran \rightarrow Cyclobutadien-Umlagerung stimulierte entsprechende MNDO open shell-Rechnungen entlang der eingangs spezifizierten Reaktionskoordinate α (6) zwischen den isomeren $(RC)_4^{\oplus}$ -Radikalkationen (Abb. 4 und Tab. 3 im Exp. Teil).

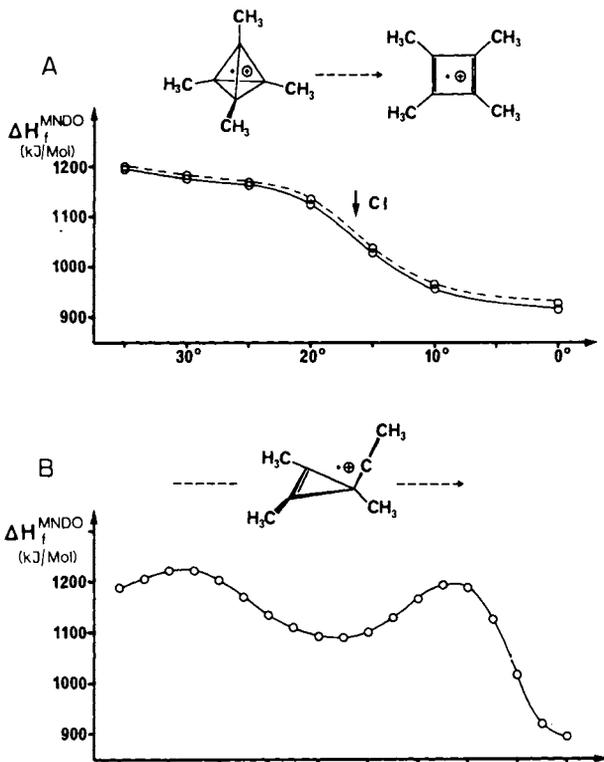
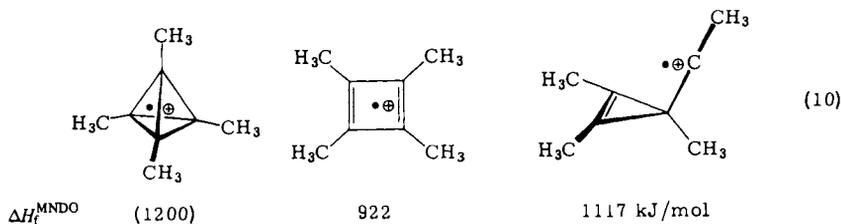


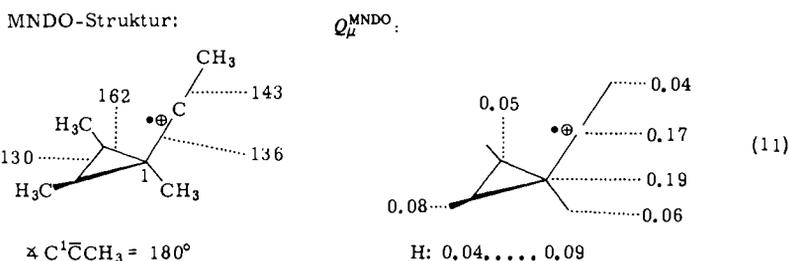
Abb. 4. MNDO open shell-Schnitte entlang möglicher Tetramethyltetrahedran/Tetramethylcyclobutadien-Radikalkationen-Reaktionskoordinaten: (A) direkter Übergang entlang α (----- ohne CI, ——— mit CI) und (B) unter Berücksichtigung eines Cyclopropenylcarben-Zwischenproduktes

Im Gegensatz zur MNDO closed shell-Barriere zwischen den neutralen $[H_3CC]_4$ -Isomeren (Abb. 3), fällt bei den zugehörigen Radikalkationen der Reaktionsweg entlang α stetig zum Endprodukt Tetramethylcyclobutadien-Radikalkation ab; selbst unter Einschaltung der Konfigurationswechselwirkung (Abb. 4: ——— mit CI) wird die Kurve lediglich um 5–10 kJ/mol parallel verschoben. Der (positiv geladene) Tetrahedran-Ausgangszustand ist strukturell ein in Richtung e(B)-Normal-Schwingungen (7) verzerrter Tetraeder (Tab. 3: $\alpha = 35^\circ$); für den $(RC)_4^{\oplus}$ -Cyclobutadien-Endzustand wird wiederum eine Rechteck-Struktur berechnet (Tab. 3).

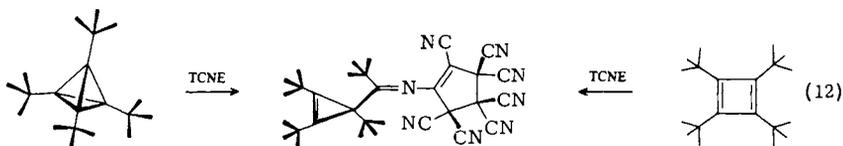
Die bislang vorgestellten MNDO open shell-Ergebnisse suggerieren für die Einelektronen-Oxidation von Tetra-*tert*-butyltetrahedran und von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien die Bildung des gleichen Radikalkations mit planarer Struktur. Ein Vergleich der



MNDO-Bildungsenthalpien (10) ergibt für das als weiteres mögliches Zwischenprodukt zu diskutierende Cyclopropenylcarben-Radikalkation einen dazwischen liegenden Wert.



Die MNDO open shell-optimierte Struktur und Ladungsverteilung (11) liegen im Erwartungsbereich und wären in Einklang mit der Annahme eines Radikalkations als Zwischenstufe in der experimentell aufgeklärten Tetracyanethen-Addition²⁷⁾, (12).



Vor allem sei auf die starke Positivierung des Carben-Zentrums in der MNDO-Ladungsverteilung (11) hingewiesen, welche die postulierte TCNE[⊖]-Addition über den Cyan-Stickstoff mit hoher e^- -Dichte zwanglos verstehen ließe. Das Stabilitätsdefizit des Methyl(trimethylcyclopropenyl)-Radikalkations relativ zum Cyclobutadien-Isomeren könnte z. B. durch die verminderte sterische Abstoßung der *tert*-Butyl-Gruppen überkompensiert werden. Entlang des zusätzlich berechneten Reaktionsweges (Abb. 4: B) wird die Barriere vom tetramethylierten Tetraeder-Radikalkation zum Cyclopropenylcarben-Isomeren zu nur $\Delta H_f^{\text{MNDO}} \approx 20$ kJ/mol abgeschätzt. Andererseits läßt die relativ hohe Barriere zum Cyclobutadien-Radikalkation $\Delta H_f^{\text{MNDO}} \leq 100$ kJ/mol, welche wegen des ausführlich diskutierten prohibitiven Rechenaufwandes für eine vollständige Optimierung aller Übergangsstrukturen allerdings nur als oberer Grenzwert anzusehen ist, die Möglichkeit offen, daß eine Cyclopropenylcarben-Radikalkation-Zwischenstufe unter besonderen Meßbedingungen z. B. durch ESR oder cyclische Voltammetrie nachweisbar sein könnte.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die MNDO open shell-Rechnungen mit den ESR-/ENDOR-Befunden³⁾ in Einklang stehen: Das gemeinsame Radikalkation der

Einelektronen-Oxidationen von Tetra-*tert*-butyltetrahydrofuran und von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien zeigt Signale von 4 äquivalenten ^{13}C -Zentren. Die entstehende Species $[\text{C}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4]^\bullet$ ist – wie die begrenzte Nachweisbarkeit bis nur -30°C belegt – reaktiv und weitere Untersuchungen ihrer Folgereaktionen wie in Lit.²⁷⁾ sind wünschenswert.

Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Tetra-tert-butyltetrahydrofuran wurde nach Lit.⁸⁾ hergestellt.

Tetra-tert-butylcyclobutadien: Meßproben wurden jeweils durch 1/2 stdg. Erhitzen von Tetra-*tert*-butyltetrahydrofuran⁸⁾ auf 135°C in evakuierten und zugeschmolzenen Kapillarrohren gewonnen und innerhalb der ESR-/ENDOR-Proberohre unter N_2 zertrümmert.

Erzeugung der Radikalkationen: Zweischenkelige, mit Substanz sowie AlCl_3 beschickte ESR-Proberohre werden abgeschmolzen und an der Hochvak.-Apparatur evakuiert. Nach mehrfacher Umsublimieren des AlCl_3 unter jeweiligem Abschmelzen des rückstandhaltigen Rohrteiles wird über AlCl_3 getrocknetes CH_2Cl_2 einkondensiert und das ESR-Proberohr abgeschmolzen. Das feste CH_2Cl_2 wird in einem -70°C -Kältebad aufgetaut und durch Neigen des ESR-Proberohres die Komponenten bei -70°C vereinigt.

ESR-Spektren wurden auf ESR-Spektrometern Varian E 9 oder Bruker 220 D bei einer Feldstärke von 0.33 Tesla und einer Mikrowellen-Frequenz von 10 GHz registriert. Zur Feldeichung und als *g*-Faktor-Referenz diente am Varian E 9 das Perylen-Radikalanion ($g = 2.00267^{28)}$; das Bruker 220 D-Spektrometer ist mit einem NMR-Gauß-Meter ausgerüstet.

ENDOR-Spektren wurden unter Verwendung einer zusätzlichen ENDOR-Ausrüstung am Bruker 220 D-Spektrometer vermessen. Die erforderliche Radiofrequenz-Einstrahlung erfolgte im Bereich von 0.5 – 30 MHz mit einer Leistung von ca. 150 W (Maximum 300 W).

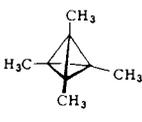
ESR-Spektrensimulation ermöglichte das Programm ESPLLOT auf dem DEC 10-Rechner des Hochschul-Rechenzentrums Frankfurt, eine modifizierte Version des Programms ESOP²⁹⁾, das Prof. v. Zelewsky, Universität Fribourg, freundlicherweise zur Verfügung stellte. Ausgehend von der Eingabe der Kernzahlen, Kernspins, Kopplungskonstanten und Linienbreiten wird ein ESR-Spektrum wahlweise mit Lorentz- oder Gauß-Linienform simuliert. Zusätzlich kann die Anwesenheit magnetisch aktiver Isotope wie ^{13}C , ^{33}S mit vorgegebener Häufigkeit berücksichtigt werden: Im vorliegenden Fall von ($[\text{D}_9]$ -*tert*-Butyl)tri-*tert*-butylcyclobutadien-Radikalkation (Tab. 1) konnte die experimentelle Intensität der ^{13}C -Satelliten am besten mit vier äquivalenten ^{13}C -Positionen reproduziert werden (vgl. Abb. 2). Für das nicht D-substituierte Radikalkation liefert diese Parameterwahl ebenfalls befriedigende Simulation der Spektrenränder (vgl. Abb. 1).

MNDO-Rechnungen wurden mit einer adaptierten und erweiterten Version des MNDO-Programms von M. J. S. Dewar und W. Thiel³⁰⁾ durchgeführt, das uns freundlicherweise von Prof. M. J. S. Dewar, Austin, überlassen wurde. Bei allen Rechnungen wurde vorgegebene³⁰⁾ Parametrisierung für C und H zugrundegelegt. Das MNDO-Programm wurde um einen Cl-Teil erweitert, der ausgehend von einer Referenzkonfiguration bis zu 60 einfach oder doppelt angeregte Konfigurationen zu berücksichtigen gestattet. Als Referenz wird in closed shell-Fällen die MNDO-Wellenfunktion verwendet. Für open shell-Fälle wurde zur Erzeugung einer entsprechenden Referenz eine Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Prozedur³¹⁾ verwendet.

Reaktionswege für die Übergänge Tetrahedran \rightarrow Cyclobutadien entlang der definierten eindimensionalen Reaktionskoordinate α (Abb. 3: A und Abb. 4: A) wurden unter schrittweiser Variation von α und Optimierung (*Davidson-Fletcher-Powell-Verfahren*) der restlichen Struktur-Parameter berechnet. Die anschließende CI-Rechnung erfolgte bei fixierter optimierter Geometrie: Für closed und open shell-Rechnungen wurden in analoger Weise durch zweifache Anregung aus den drei obersten doppelt besetzten Orbitalen in die drei untersten 9 zusätzliche Konfigurationen generiert. Für den Fall der Neutralmoleküle wird damit die zwischen $\alpha = 25^\circ$ und $\alpha = 20^\circ$ (vgl. Abb. 3: A und Tab. 2) stattfindende Orbitalkreuzung erfaßt, (13).

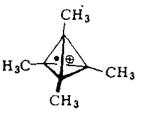
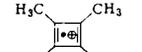
D_2	Molekülorbitale	
	besetzt	unbesetzt
$\alpha = 25^\circ$... B ₂ , B ₃ , A, B ₁ , A	B ₂ , B ₃ , B ₁ , B ₃ ...
$\alpha = 20^\circ$... B ₂ , B ₃ , A, B ₁ , B ₃	A, B ₂ , B ₁ , B ₁ , B ₂ , B ₃ ...

Tab. 2. MNDO closed shell-Änderungen entlang der Reaktionskoordinate α . Es bedeuten: Δ CI die CI-Korrekturen, $\overline{C^x C^y}$: mittlere Bindungsabstände und ω die in (9) spezifizierten Torsionswinkel

$(H_3C)_4C_4 : \alpha$	ΔH_f^{MNDO} [kJ/mol]	Δ CI [kJ/mol]	$\overline{C^1 C^4}$ [pm]	$\overline{C^1 C^3}$ [pm]	$\omega(C^4 C^1 / C^3 C^2)$ [Grad]	$\omega(C^2 C^4 / C^1 C^3)$ [Grad]	
	35°	383.3	-13.5	152.3	151.9	70	70.5
	30°	414.8	-16.4	148.6	148.3	64.5	64.75
	25°	481.1	-28.0	146.1	147.2	58.0	57.3
	20°	569.2	-121.5	144.7	150.9	50.6	47.8
	15°	411.6	-49.2	143.2	149.5	40	38
	10°	298.2	-37.6	142.1	148.0	27.8	26.6
	5°	230.9	-	141.9	148.2	14.3	13.7
	0.1°	208.6 ^{a)}	-29.9	141.5	148.0	0.3	0.3

^{a)} Optimierter Endzustand ($\Delta H_f^{MNDO} = 192.8$ kJ/mol, $\overline{C^1 C^4} = 136$ pm, $\overline{C^1 C^3} = 154$ pm); vgl. (9).

Tab. 3. MNDO open shell-Änderungen entlang der Reaktionskoordinate α . Es bedeuten: Δ CI die CI-Korrekturen, $\overline{C^x C^y}$: mittlere Bindungsabstände und ω die in (9) spezifizierten Torsionswinkel

$(H_3C)_4C_4^\oplus : \alpha$	ΔH_f^{MNDO} [kJ/mol]	Δ CI [kJ/mol]	$\overline{C^1 C^4}$ [pm]	$\overline{C^1 C^3}$ [pm]	$\omega(C^4 C^1 / C^3 C^2)$ [Grad]	$\omega(C^2 C^4 / C^1 C^3)$ [Grad]	
	35°	1200.1	-4.8	159	150	65.8	75.0
	30°	1182.1	-6.7	151	150	66.4	66.4
	25°	1168.7	-5.8	146	146	57.7	57.6
	20°	1135.0	-10.6	147	148	49.4	49.0
	15°	1037.1	-9.6	146	148	39.2	38.8
	10°	964.5	-9.6	146	145	27.1	22.3
	5°	939.0	-	144	147	14.1	13.9
	0.1°	927.3 ^{a)}	-12.6	144	147	0.3	0.3

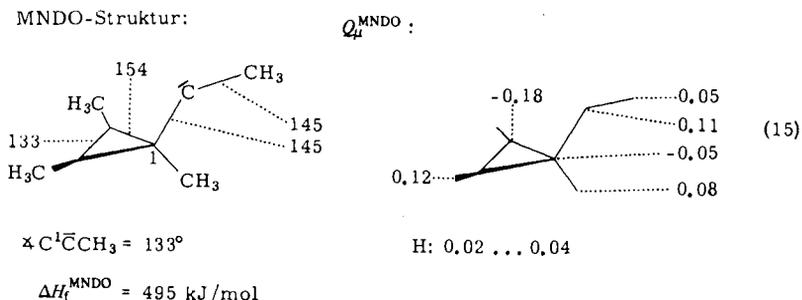
^{a)} Optimierter Endzustand $\Delta H_f^{MNDO} = 921.8$ kJ/mol, $\overline{C^1 C^4} = 142$ pm, $\overline{C^1 C^3} = 150$ pm.

Die wesentlichen Struktur-Veränderungen entlang der Reaktionskoordinate α fassen Tab. 2 (MNDO closed shell) und Tab. 3 (MNDO open shell) zusammen.

Die Reaktionswege mit eingeschaltetem Cyclopropenylcarben-Zwischenprodukt (Abb. 3: B und Abb. 4: B) wurden mit schrittweise variierender Geometrie – Abstands- und Winkel-Parameter wurden linear zwischen den durch die optimierten Strukturen vorgegebenen Anfangs- und Endwerten verändert – ohne Optimierung berechnet, (14).



Die so angenäherten Barrieren sind als obere Grenzwerte zu betrachten. Für den open shell-Reaktionsweg wurde das vorstehend beschriebene CI-Verfahren eingeschaltet. Für die neutrale Carben-Struktur werden als Struktur und Ladungsverteilung die Werte in (15) berechnet.



- ¹⁾ 54. Mittel.: *W. Kaim, P. Hänel und H. Bock, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1382 (1982).*
- ²⁾ 47. Mittel. über kleine Ringe; 46. Mittel.: *H. W. Lage, H. P. Reisenauer und G. Maier, Tetrahedron Lett. 23, 3893 (1982).*
- ³⁾ Vgl. *H. Bock, B. Roth und G. Maier, Angew. Chem. 92, 213 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 209 (1980).*
- ⁴⁾ Teil der Dissertation *B. Roth, Univ. Frankfurt 1983.*
- ⁵⁾ Vgl. z. B. *R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976), oder K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976), und zit. Lit.*
- ⁶⁾ *R. Gleiter, J. Chem. Soc. A 1970, 3174, und R. J. Gillespie, D. R. Shin und J. D. Tyrer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 253.*
- ⁷⁾ *G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer und R. Matusch, Angew. Chem. 90, 552 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 520 (1978).*
- ⁸⁾ *G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch und R. Matusch, Chem. Ber. 114, 3965 (1981).*
- ⁹⁾ *G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski und K. Dehnicke, Chem. Ber. 114, 3988 (1981).*
- ¹⁰⁾ *E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington und A. Schmelzer, J. Am. Chem. Soc. 102, 564 (1980).*
- ¹¹⁾ *M. A. Fox, K. A. Campbell, S. Hünig, H. Berneth, G. Maier, K.-A. Schneider und K.-D. Malsch, J. Org. Chem. 47, 3408 (1982).*
- ¹²⁾ *A. Schweig und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 101, 4742 (1979).*
- ¹³⁾ *H. Bock und W. Kaim, Acc. Chem. Res. 15, 9 (1982), und zit. Lit.; insbesondere H. Bock, G. Brähler, W. Kaim, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein und A. Tabatabai, Novel Radical Ions: Generation and Properties in Computational Methods in Chemistry (ed. J. Bargon), S. 103–132, Plenum Publ. Corp., New York 1980.*
- ¹⁴⁾ Vgl. z. B. *K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, S. 49f., Springer-Verlag, Heidelberg 1970.*
- ¹⁵⁾ *Q. B. Broxterman, H. Hogeveen und P. M. Kok, Tetrahedron Lett. 22, 173 (1981).*

- 16) R. Hulme und M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1120.
- 17) R. M. Dessau, S. Shih und E. I. Heiba, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 412 (1970).
- 18) Vgl. z. B. H. Bock, Molekülzustände und Molekülorbitale, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977).
- 19) M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.* **44**, 767 (1975); vgl. auch M. C. Böhm und R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1179, und zit. Lit.
- 20) J. M. Schulman und T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4739 (1974), und zit. Lit.
- 21) W. Hehre und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6941 (1975), und zit. Lit.
- 22) H. Kollmar und V. Stämmler, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3583 (1977), und zit. Lit.
- 23) T. Bally und S. Masamune, *Tetrahedron* **36**, 343 (1980), beschreiben Historie und gegenwärtigen Stand des Cyclobutadien-Problems; vgl. zit. Lit.
- 24) Vgl. A. Halevi, *Angew. Chem.* **88**, 664 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 593 (1976).
- 25) J. Buenker und S. Peyerimhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4342 (1969).
- 26) H. Irngartinger, N. Riegler, K. D. Malsch, K. A. Schneider und G. Maier, *Angew. Chem.* **92**, 214 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 211 (1980). Vgl. hierzu O. Ermer und E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **95**, 414 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 402 (1983), sowie H. Irngartinger und M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **95**, 415 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 403 (1983).
- 27) G. Maier, K. A. Schneider, K. D. Malsch, H. Irngartinger und A. Lenz, *Angew. Chem.* **94**, 446 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 437 (1982).
- 28) Vgl. z. B. K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, S. 392, Springer, Heidelberg 1970.
- 29) S. Richter, C. Daul und A. v. Zelewsky, *Inorg. Chem.* **15**, 943 (1976).
- 30) M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- 31) Vgl. z. B. R. Mc Weeny und B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, S. 127, Academic Press, London 1969.

[104/83]