

Kleine Ringe, 52¹⁾

Oxidative Ringöffnung von Tetra-*tert*-butyltetrahedran. — Kristall- und Molekularstruktur von Tetra-*tert*-butylcyclobutenylium-Ionen

Günther Maier^{*a}, Rolf Emrich^a, Klaus-Dieter Malsch^a, Klaus-Albert Schneider^a, Matthias Nixdorf^b und Hermann Irngartinger^{*b}

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 18. Juli 1984

Bei der oxidativen Ringöffnung von Tetra-*tert*-butyltetrahedran entstehen Cyclobutenylium-Salze vom Typ **4** oder **6**. Deren spektroskopische Eigenschaften, vor allem aber röntgenographische Strukturbestimmungen von **4h** oder **6c**, rechtfertigen es, diese Verbindungen als Homocyclopropenylium-Salze zu benennen. Die Ionen sind aufgrund von 1,3-bindenden Wechselwirkungen stark gefaltet (**4h**: 37.3°, **6c**: 36.4°), der 1,3-Abstand im Vierring ist kurz (**4h**: 1.806 Å, **6c**: 1.833 Å).

Small Rings, 52¹⁾

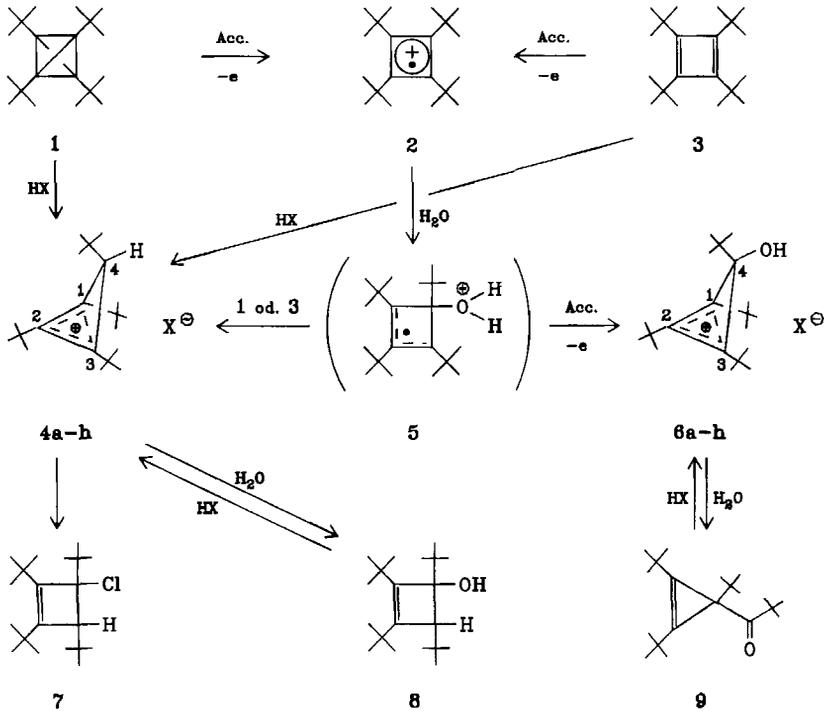
Oxidative Ring Opening of Tetra-*tert*-butyltetrahedrane. — Crystal and Molecular Structure of Tetra-*tert*-butylcyclobutenylium Ions

Oxidative ring opening of tetra-*tert*-butyltetrahedrane yields cyclobutenylium ions of type **4** or **6**. Their spectroscopic properties, but especially the crystal structure determination of **4h** and **6c**, show the characteristics expected for homocyclopropenylium salts. Because of 1,3-bonding interactions the ions are folded (**4h**: 37.3°, **6c**: 36.4°), the 1,3-distances across the four-membered ring are short (**4h**: 1.806 Å, **6c**: 1.833 Å).

Tetra-*tert*-butyltetrahedran (**1**)²⁾ ist im Gegensatz zum valenzisomeren Cyclobutadien **3** unter Normalbedingungen gegenüber Luft und Feuchtigkeit inert. Erst bei Zugabe eines Acceptors wird auch **1** sehr reaktiv³⁾. Der erste Schritt besteht dabei in der Oxidation zum Radikalkation **2**⁴⁾, welches gleichermaßen auch aus **3** zugänglich ist. So wird verständlich, warum Cyclobutadien **3** die gängigen Reaktionen mit Chlorwasserstoff, Wasser, Sauerstoff⁵⁾ und Acetylendicarbonsäureester⁶⁾ zeigt, Tetrahedran **1** aber erst einer primären Oxidation bedarf. Beispiele für den letztgenannten Fall sind die über Radikalionenpaare verlaufenden Additionen von Tricyanethylen und Dicyanacetylen⁷⁾, die ausgehend von **1** oder **3** via **2** zu identischen Produkten führen.

Einen ersten Hinweis, wie das reaktionsträge Tetrahedran **1** „aktiviert“ werden kann, haben wir bei dem Versuch erhalten, die erst bei 135°C eintretende Valenzisomerisierung **1**→**3** mit Ag[⊕]-Ionen zu katalysieren. Dabei tritt die erhoffte Reaktion nicht ein, **1** wird

vielmehr oxidiert und als Produkt läßt sich Keton **9** isolieren. Daneben findet man in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Mengen an Cyclobutenol **8**. Zwischenzeitlich lassen sich in den NMR-Spektren Signale für zusätzliche Spezies registrieren. Wir haben versucht, dieses Verwirrspiel zu enträtseln. Dabei hat sich gezeigt, daß die Oxidation von **1** und **3** zu stabilen, isolierbaren Cyclobutenylium-Salzen **4** und **6** führt. Die erstmals von *Applequist* und *Roberts*⁸⁾ postulierten und im Rahmen des Konzepts der *Winstonschen* Homoaromatizität⁹⁾ als Homocyclopropenylium-Ionen aufzufassenden Spezies sind neuerdings wieder heftig in der Diskussion¹⁰⁾. Aus dieser Sicht sind die Strukturdaten der Salze **4** und **6** von besonderem Interesse.



4/6	a	b	c	d	e	f	g	h
X^\ominus	ClO_4^\ominus	BF_4^\ominus	SbF_6^\ominus	Cl^\ominus	Br^\ominus	NO_3^\ominus	I^\ominus	I_3^\ominus

A. Darstellung der Cyclobutenylium-Salze **4** und **6**

Normalerweise sind Cyclobutenylium-Ionen nur in stark ionisierend wirkender Umgebung existenzfähig¹¹⁾. Ihre Darstellung erfolgt im allgemeinen durch Lösen geeigneter Cyclobutenyl-Derivate in Supersäuren oder durch direkte „Dimerisierung“ von Acetylenen in Gegenwart von starken Säuren^{12,13)}. Ein dritter Weg besteht in der Protonierung von Cyclobutadienen⁵⁾, die genügend kinetisch stabilisiert sein müssen, um monomer eingesetzt werden zu können.

Ein zusätzlicher Zugang zu Cyclobutenylium-Salzen wird durch folgende Befunde aufgezeigt: Läßt man auf Tetrahedran **1** Silberperchlorat in Benzol einwirken, so wird der Kohlenwasserstoff oxidiert, erkennbar an der Bildung von elementarem Silber. Laut NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts entstehen dabei die Salze **4a** und **6a**. Umsetzung von Cyclobutadien **3** zeitigt das gleiche Ergebnis. Wegen der größeren Löslichkeit in Benzol ist Silbertetrafluoroborat als Reagenz besser geeignet. Bei dieser Reaktion findet zunächst eine Phasentrennung statt. Die überstehende Benzolphase enthält praktisch keine Reaktionsprodukte. Die untere flüssige Phase setzt sich nach den NMR-Spektren hauptsächlich aus den Salzen **4b** und **6b** zusammen. Nach Hydrolyse erhält man Alkohol **8** und Keton **9**. Führt man die Oxidation mit Silberhexafluoroantimonat aus, so kann außer Benzol auch Ether als Lösungsmittel verwendet werden. In dem Maße, wie eine Lösung von Tetrahedran in Ether zu der Lösung von Silberhexafluoroantimonat im gleichen Lösungsmittel getropft wird, fällt ein Feststoff aus, der außer elementarem Silber ausschließlich das HO-Salz **6c** (NMR-Spektrum) enthält. Bei inverser Zugabe entsteht neben **6c** ein hoher Anteil an H-Salz **4c** (max. 40%).

Die H-Salze **4** lassen sich auch durch Addition von Halogenwasserstoffen an Tetrahedran **1** oder Cyclobutadien **3** gewinnen. Diese Variante hat den Vorteil, daß keine Salze **6** als Verunreinigung auftreten. Das mit Chlorwasserstoff aus **1** oder **3** zugängliche Chlorid **4d** läßt sich aber nicht in Substanz fassen, da beim Einengen der Lösung eine nucleophile Addition des Chlorid-Ions zu dem Cyclobutenylchlorid **7** stattfindet. Im Fall der Verwendung von Bromwasserstoff tritt eine solche Addition, vermutlich wegen des größeren Raumanpruchs des Bromid-Ions, nicht ein. Man erhält lediglich Salz **4e**.

Alle diese Beobachtungen lassen sich in ein konsistentes Bild einordnen: **1** oder **3** wird durch die Silber-Ionen zunächst zum Radikalkation **2** oxidiert. Auch noch so starkes Bemühen, unter absoluten Bedingungen zu arbeiten, kann nicht verhindern, daß stets Spuren an Wasser vorhanden sind. Diese reagieren mit **2** zu dem Addukt **5**. Dieses kann in einer zweiten Oxidationsstufe in das HO-Salz **6** übergehen. In der Tat werden zwei Äquivalente Ag^{\oplus} -Ionen verbraucht, sofern der Kohlenwasserstoff langsam zu einem Überschuß an Oxidationsmittel gegeben wird. Zwischenprodukt **5** kann aber auch ein Proton auf **1** oder **3** übertragen. Diese Reaktion kommt bei der inversen Zugabe zum Zuge. **5** wirkt dann gegenüber noch vorhandenem **1** oder **3** als Säure und es entstehen die Salze **4**.

Hydrolyse der H-Salze **4** führt zum Cyclobutenol **8**. Dieses kann mit Säure wieder in das entsprechende Salz zurückverwandelt werden. Reaktion der OH-Salze **6** mit Wasser gibt Keton **9**. Daraus wird mit starken Säuren, z. B. beim Lösen von **9** in konzentrierter Salpetersäure, das Nitrat **6f** zurückgebildet. Verdünnen mit Wasser führt wieder zum Keton **9**.

Trifluoressigsäure in Dichlormethan wandelt **9** gleichfalls in das Salz **6** (Trifluoracetat) um.

Bei längerem Stehenlassen in konzentrierter Salpetersäure tritt übrigens eine Spaltung von Salz **6f** in Tri-*tert*-butylcyclopropenylium-nitrat und Pivalinsäure

ein. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß Salpetersäure bei der Reaktion mit Tetrahedran **1** dieses schneller oxidiert als protoniert, d.h. es entsteht ausschließlich das HO-Salz **6f** und kein H-Salz **4f**. Das angegebene Reaktionsschema gilt zudem nicht nur für Oxidationen von **1** und **3** mit Hilfe von Silber-salzen oder Salpetersäure. Auch Brom und Iod reagieren nach dem gleichen Prinzip. Man erhält aus **1** oder **3** keine Halogenadditionsprodukte, sondern in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen der Salze **4e/6e** bzw. **4g/6g**.

Die Abschirmung durch die *tert*-Butylgruppen gestattet es, erstmals kristalline Vertreter von freien, alkylsubstituierten Cyclobutenylium-Salzen in die Hand zu bekommen. Einkristalle von HO-Salz **6c** sind — wie oben angegeben — direkt aus **1** und Silberhexafluoroantimonat zugänglich. Im H-Salz **4d**, hergestellt aus **1** und Chlorwasserstoff, läßt sich das Chlorid-Ion mittels Silberhexafluoroantimonat oder Natriumiodid austauschen. Auf diese Weise erhält man farbloses, kristallines **4c** bzw. das rote Triiodid **4h**. Letzteres entsteht aus dem zunächst gebildeten Monoiodid **4g** durch Aufnahme von Iod (entstanden durch Luftoxidation von Iodid-Ionen).

B. Spektroskopische Daten der Salze **4** und **6**

Cyclobutenylium-Ionen sind ideale Kandidaten für das Studium homoaromatischer Wechselwirkungen. Ist es berechtigt, die Ionen **4** und **6** als Homocyclopropenylium-Systeme zu klassifizieren?

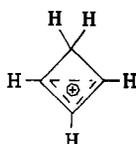
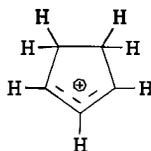
Zur Beantwortung von Fragen dieser Art sind bislang hauptsächlich die UV¹⁴⁾- und NMR¹¹⁾-Spektren herangezogen worden. Die UV-Absorption von isoliertem Salz **6c** liegt bei 240 nm ($\epsilon = 3970$) und stimmt mit der des Pentamethylcyclobutenylium-Ions¹⁴⁾ bei 245 nm gut überein. Wenn der von Katz¹⁴⁾ diskutierte Vergleich dieser Absorption mit den UV-Maxima von reinen Allyl-Kationen (300 nm) und Cyclopropenylium-Ionen (185 nm) als Beweis für eine 1,3-Überlappung gelten darf, so gilt dies auch für **6c**.

Informativer sind die ¹³C-NMR-Spektren. Eine 1,3-Überlappung muß sich in den chemischen Verschiebungen niederschlagen. Während bei Allyl-Kationen die terminalen C-Atome stärker entschirmt sein sollten als das zentrale, wird für Homocyclopropenylium-Ionen für die terminalen Positionen wegen ihrer gegenseitigen Überlappung eine geringere Entschirmung als für die zentrale erwartet. Dieser Wechsel in der Lage der chemischen Verschiebungen ist nach Olah¹¹⁾ ein

Tab. 1. ¹³C-NMR-Verschiebungen (δ) von **4h** und **6c** sowie relevanten Vergleichs-substanzen

	C-1/C-3	C-2	C-4	$\delta_{C-1} - \delta_{C-2}$
10	133.5	187.6	54.0	-54.1 ¹¹⁾
4h	156.6	196.6	78.5	-40.0
6c	161.5	184.9	101.0	-23.4
11	234.7	145.7	48.7	+89.0 ¹¹⁾

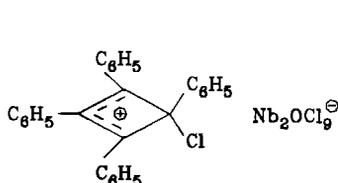
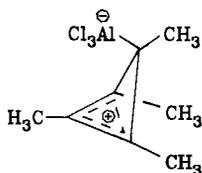
Maß für den Grad der 1,3-Wechselwirkung und wird z. B. in den unterschiedlichen Werten für $(\delta_{C-1} - \delta_{C-2})$ im Cyclobutenylium- (**10**) bzw. Cyclopentenylum-Ion (**11**) deutlich (Tab. 1). Die Salze **4** und **6** weisen in ihren NMR-Spektren die gleichen Charakteristika auf wie der Grundkörper **10** (Tab. 1).

**10****11**

Da zudem aus Koaleszenzstudien beim unsubstituierten Grundkörper **10** bekannt ist¹¹⁾, daß der Ring gefaltet sein muß (Inversionsbarriere 8.4 kcal/mol), ist auch für die Ionen **4** und **6** eine analoge Struktur anzunehmen.

C. Kristall- und Molekularstruktur der Salze **4h** und **6c**

Falls der Vierring als homoaromatisches System vorliegt, muß diese Faltung beträchtlich sein, um bindende 1,3-Wechselwirkungen und cyclische Delokalisierung der beiden π -Elektronen über drei C-Atome zu ermöglichen. Da die theoretischen Betrachtungen über den homoaromatischen Charakter der gefalteten Cyclobutenylium-Salze kein einheitliches Bild abgeben, sind röntgenographische Strukturdaten besonders erwünscht. Bislang liegen Strukturanalysen für zwei Verbindungen vor. Das tetraphenylsubstituierte Derivat **12**¹⁵⁾ besitzt einen nahezu planaren Vierring (Faltungswinkel 4.4°).

**12****13**

In Übereinstimmung damit weisen auch die kernresonanzspektroskopischen Befunde bei phenylierten Derivaten auf das Fehlen einer 1,3-Überlappung hin¹¹⁾. Dagegen zeigt das von Hogeveen synthetisierte¹⁶⁾ tetramethylsubstituierte Zwitterion **13** einen deutlich gefalteten Ring (31.5°). Beide Verbindungen sind keine optimalen Kandidaten. In der einen dominiert die Konjugation mit den Phenylresten, in der anderen mag eine intramolekulare Anziehung zwischen kationischem und anionischem Zentrum einen zusätzlichen Effekt bedingen.

Das Kation von **4h** liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene, die entlang der Ringdiagonalen verläuft. Die Vierringe der beiden Verbindungen **4h** und **6c**

sind stark gefaltet. Als Abweichung aus der planaren Anordnung ergeben sich die Faltungswinkel 37.3° (**4h**) und 36.4° (**6c**) (Abb. 1 und 2), jeweils zwischen der Ebene der drei sp^2 -hybridisierten C-Atome einerseits und der Ebene der beiden tetraedrisch koordinierten C-Atome (C1) und die beiden benachbarten Ringatome andererseits. Der entsprechende Winkel von **13** (31.5°) liegt in der gleichen Größenordnung. Die Konformationen der Vierringe von **4h** und **6c** werden durch die Torsionswinkel beschrieben, die Werte zwischen 27° und 29° (Tab. 2) haben.

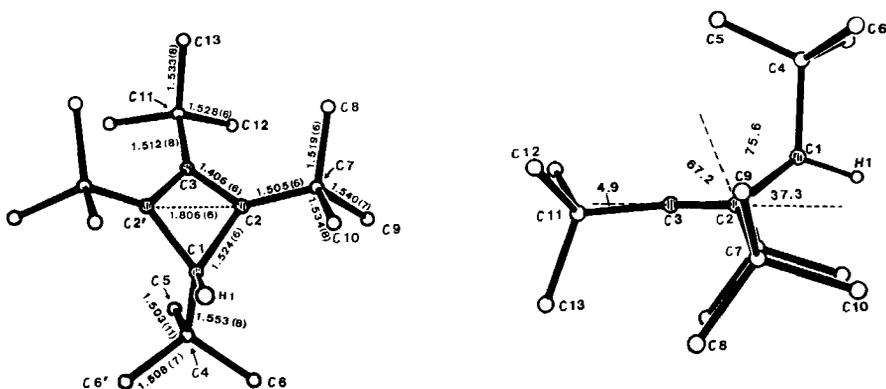


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und Faltungswinkel im Cyclobutenylium-Ion von **4h**. Die Standardabweichungen der Bindungslängen betragen 0.006–0.008 Å mit Ausnahme von C4–C5 (0.011 Å). Bindungslängen im Anion I_3^- : I1–I2 2.911(1), I3–I4 2.892(1) Å. Die Bezifferung der Atome gehorcht nicht den IUPAC-Regeln. Die Vierring-C-Atome sind schraffiert

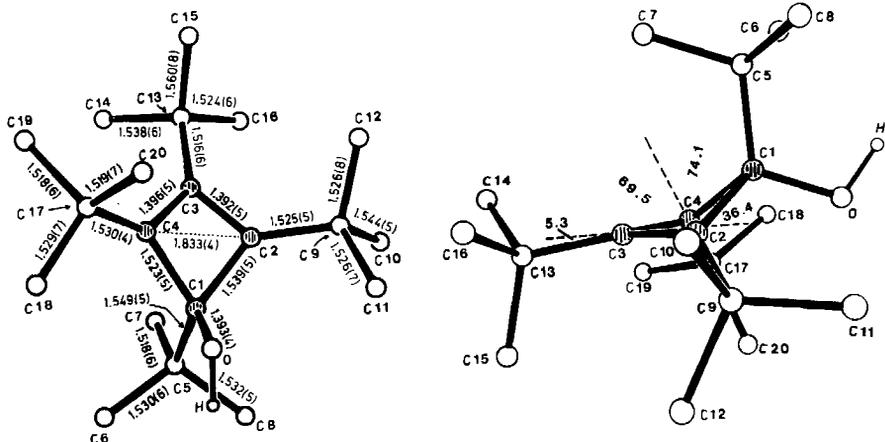


Abb. 2. Bindungslängen (Å) und Faltungswinkel im Cyclobutenylium-Ion von **6c**. Bindungslängen im Anion SbF_6^- : 1.780(4)–1.875(4) Å. Die Bezifferung der Atome gehorcht nicht den IUPAC-Regeln. Die Vierring-C-Atome sind schraffiert

Innerhalb der Vierringe von **4h** und **6c** liegen zwei unterschiedliche Bindungstypen vor. Die kürzere der beiden Bindungen (**4h**: 1.406(6) Å; **6c**: 1.394(5) Å; gemittelt; Abb. 1 und 2) stimmt mit $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Abständen der Bindungsord-

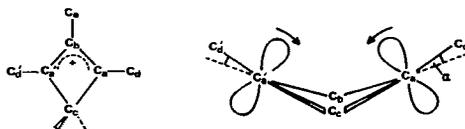
nung 1.5 überein, wie sie in Aromaten beobachtet werden. Da die beiden benachbarten Bindungen dieses Typs jeweils innerhalb der Moleküle gleich lang sind, muß die positive Ladung symmetrisch über die drei C-Atome des Vierrings delokalisiert sein. Die Bindungen des zweiten Typs sind deutlich länger (**4h**: 1.524(6) Å; **6c**: 1.531(5) Å; Abb. 1 und 2), da sie von einem formal sp^3 -hybridisierten C-Atom ausgehen. In den beiden Vierringen ist jeweils der diagonale 1,3-Abstand zwischen den sp^2 -hybridisierten C-Atomen sehr kurz (**4h**: C2...C2' 1.806(6) Å; **6c**: C2...C4 1.833(4) Å).

Tab. 2. Bindungswinkel und Torsionswinkel der Cyclobutenylium-Ionen **4h** und **6c**

4h				6c									
C2	-C1	-C4	121.2(4)	C2	-C1	-C4	73.5(2)	C3	-C13	-C14	109.7(4)		
C2	-C1	-C2'	72.7(3)	C2	-C1	-C5	118.0(2)	C3	-C13	-C15	111.0(4)		
C1	-C2	-C3	96.4(3)	C2	-C1	-O	114.4(3)	C3	-C13	-C16	109.4(4)		
C1	-C2	-C7	127.2(4)	C4	-C1	-C5	119.0(3)	C14	-C13	-C15	108.8(4)		
C3	-C2	-C7	134.4(3)	C4	-C1	-O	112.4(2)	C14	-C13	-C16	107.8(4)		
C2	-C3	-C11	139.8(2)	C5	-C1	-O	113.8(3)	C15	-C13	-C16	110.0(4)		
C2	-C3	-C2'	79.9(4)	C1	-C2	-C3	95.0(3)	C4	-C17	-C18	110.5(4)		
C1	-C4	-C5	113.6(5)	C4	-C2	-C1	52.8(2)	C4	-C17	-C19	112.0(3)		
C1	-C4	-C6	107.4(4)	C1	-C2	-C9	129.1(3)	C4	-C17	-C20	106.3(3)		
C5	-C4	-C6	110.2(4)	C4	-C2	-C3	49.0(2)	C18	-C17	-C19	108.0(4)		
C6	-C4	-C6'	108.0(5)	C3	-C2	-C9	134.2(4)	C18	-C17	-C20	110.1(4)		
C2	-C7	-C8	112.3(4)	C4	-C2	-C9	148.9(3)	C19	-C17	-C20	109.9(4)		
C2	-C7	-C9	106.8(4)	C2	-C3	-C4	82.2(3)						
C2	-C7	-C10	110.2(4)	C2	-C3	-C13	138.6(3)	C1	-C2	-C3	-C4	28.3(3)	
C8	-C7	-C9	109.1(4)	C4	-C3	-C13	138.6(3)	C1	-C2	-C3	-C13	-159.7(5)	
C8	-C7	-C10	108.8(4)	C1	-C4	-C2	53.6(2)	C1	-C4	-C3	-C2	-28.7(3)	
C9	-C7	-C10	109.5(4)	C1	-C4	-C3	95.6(2)	C1	-C4	-C3	-C13	159.3(5)	
C3	-C11	-C12	107.4(3)	C1	-C4	-C17	127.1(3)	C2	-C1	-C4	-C3	26.6(3)	
C3	-C11	-C13	114.6(5)	C3	-C4	-C2	48.8(2)	C2	-C1	-C4	-C17	-132.4(4)	
C12	-C11	-C13	109.2(3)	C2	-C4	-C17	142.2(3)	C2	-C3	-C4	-C17	128.3(4)	
C12	-C11	-C12'	109.0(5)	C3	-C4	-C17	133.0(4)	C3	-C2	-C1	-C4	-26.7(2)	
				C1	-C5	-C6	109.0(3)	C3	-C2	-C1	-C5	87.9(3)	
C1	-C2	-C3	-C11	158.2(6)	C1	-C5	-C7	112.5(4)	C3	-C2	-C1	-O	-134.2(3)
C3	-C2	-C1	-C4	-88.7(4)	C1	-C5	-C8	108.7(3)	C3	-C4	-C1	-C5	-86.7(3)
C4	-C1	-C2	-C7	105.8(5)	C6	-C5	-C7	108.3(4)	C3	-C4	-C1	-O	136.7(3)
C7	-C2	-C3	-C11	-37.9(9)	C6	-C5	-C8	110.0(4)	C4	-C1	-C2	-C9	140.2(3)
C1	-C2	-C3	-C2'	-29.4(3)	C7	-C5	-C8	108.3(3)	C4	-C3	-C2	-C9	-137.5(4)
C2'	-C1	-C2	-C3	27.8(3)	C2	-C9	-C10	105.8(3)	C5	-C1	-C2	-C9	-105.3(4)
				C2	-C9	-C11	112.9(4)	C5	-C1	-C4	-C17	114.3(4)	
				C2	-C9	-C12	111.3(3)	C9	-C2	-C1	-O	32.7(4)	
				C10	-C9	-C11	106.6(4)	C9	-C2	-C3	-C13	34.5(7)	
				C10	-C9	-C12	108.3(4)	C13	-C3	-C4	-C17	-43.7(7)	
				C11	-C9	-C12	111.7(4)	C17	-C4	-C1	-O	-22.3(5)	

Grundsätzlich sind zwei Bindungssysteme für ein Cyclobutenylium-Ion zu diskutieren: Eine allylische Ladungsdelokalisierung ohne bindende 1,3-Wechselwirkungen oder eine Ladungsdelokalisierung über alle drei sp^2 -hybridisierten C-Atome mit bindenden 1,3-Wechselwirkungen, die im Extremfall das homoaromatische System des Homocyclopropenylium-Ions ergibt. Die Struktur des Vierrings sollte im ersten Fall planar und im zweiten Fall stark gefaltet sein. Ein Beispiel zum ersten Bindungstyp ist Verbindung **12** mit praktisch planarem Vierring und deutlich längerem diagonalem 1,3-Abstand von 2.032(10) Å¹⁵⁾ (Tab. 3).

Die starke Faltung und die kurzen Diagonalabstände in **4h**, **6c** und **13** sprechen für eine bindende 1,3-Wechselwirkung. Diese kommt vor allem durch einseitige Überlappung der p-Orbitale der beiden C_a-Atome zustande (s. Schema in Tab. 3), die eine Mittelstellung zwischen einer (pp)π- und (pp)σ-Überlappung einnimmt. Je stärker sich die beiden p-Orbitale, die im Schema der Tab. 3 eingezeichnet sind, aufeinander zuneigen, desto günstiger sind die Bedingungen für eine solche Wech-

Tab. 3. Vergleich einiger geometrischer Daten der vier Cyclobutenylium-Ionen **4h**, **6c**, **12**¹⁵⁾, **13**¹⁷⁾

	4h	6c	12	13
C _a —C _b	1.406 (6)	1.394 (5)	1.396 (10)	1.387 (3)
C _a —C _c	1.524 (6)	1.531 (5)	1.536 (10)	1.510 (3)
C _a ... C _d	1.806 (6)	1.833 (4)	2.032 (10)	1.775 (4)
α	11.4	10.1/16.6	2.5/3.1	13.8
Faltungswinkel				
C _a , C _a ', C _b /C _b ', C _a ', C _c	37.3	36.4	4.4	31.5

selwirkung. Die einseitige Annäherung der p-Orbitale wird durch die Faltung des Vierrings ermöglicht und durch eine zusätzliche „disrotatorische“ Neigung der p-Orbitale verstärkt (siehe Schema in Tab. 3). Eine derartige Neigung sollte zu einer Abweichung des Substituenten C_d aus der planaren Anordnung am C_a-Atom führen (Tab. 3). Tatsächlich sind die *tert*-Butylgruppen in **4h** und **6c** bzw. die Methylgruppen in **13** um den Winkel α gegen die Ebene, C_a, C_b, C_c in die entsprechende Richtung geneigt (Tab. 3), obwohl an beiden *tert*-Butylgruppen in **4h** und an einer *tert*-Butylgruppe (C₉ bis C₁₂) in **6c** 1,4-Kontakte (**4h**: C₁ ... C₁₀ 3.018(7); C₃ ... C₈ 3.106(6); **6c**: C₁ ... C₁₁ 3.107(6), C₃ ... C₁₂ 3.118(7) Å) zur gegenläufigen Auslenkung führen sollten. Wegen der unterschiedlichen Konformation der zweiten *tert*-Butylgruppe in **6c** (C₁₇ bis C₂₀, siehe Abb. 2) sind die entsprechenden 1,4-Kontakte (C₁ ... C₁₈ 3.124(5); C₃ ... C₁₉ 3.231(5) Å) länger. Daher steht den beiden α-Winkeln von 11.4° in **4h** und 10.1° in **6c** der größere α-Winkel von 16.6° in **6c** gegenüber. Die *tert*-Butylgruppe am dritten sp²-hybridisierten C-Atom C_b (Tab. 3) ist um 4.9° (**4h**) bzw. 5.3° (**6c**) gegen die Ebene C_a, C_a', C_b geneigt (Abb. 1 und 2). Dadurch wird die durch die Faltung verursachte Torsion der p-Orbitale entlang der Ringbindungen und somit die Störung der (pp)π-Wechselwirkungen verringert.

Die Faltung des Vierrings von **4h** und **6c** wird nicht durch die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den voluminösen *tert*-Butylgruppen verursacht, weil auch **13** mit den kleineren Methylgruppen als Substituenten¹⁷⁾ eine Faltung der gleichen Größenordnung zeigt. Eine durch sterische Wechselwirkungen zwischen *tert*-Butylgruppen hervorgerufene Faltung beträgt beim Tetra-*tert*-butylcyclobutadien¹⁸⁾ nur 10°.

D. Fazit

Die starke Faltung und die kurzen transannularen 1,3-Abstände zusammen mit den Deformationen der α-Winkel sprechen für bindende 1,3-Wechselwirkungen und somit für einen homoaromatischen Bindungscharakter in den Cyclobuteny-

lium-Kationen **4h** und **6c**. Damit soll nicht gesagt sein, daß für die 1,3-wechselwirkenden Atome eine exakt definierte homoaromatische Bindung (Sattelpunkt der Elektronendichteverteilung^{10c)}) angenommen wird. Ähnlich wie bei den Homoborirenen¹⁹⁾ gestatten es aber die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Ionen **4** und **6**, diese Verbindungen als Homocyclopropenylium-Salze zu kennzeichnen und gegenüber Ionen vom Typ **12** einprägsam und qualitativ richtig abzugrenzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung, der Firma Bruker, Rheinstetten, für die Aufnahme der Hochfeld-NMR-Spektren von **6c**.

Experimenteller Teil

Bei allen Umsetzungen mit Tetraedran **1**²⁾ oder Cyclobutadien **3**²⁾ wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknete Uvasol-Lösungsmittel verwendet. Die Lösungen wurden mehrfach entgast und die Reaktionen unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

Gemische der Salze 4 und 6 aus 1 und 3 mit Silbersalzen (NMR-Versuche): Zu einer Suspension des Silbersalzes (AgClO₄, AgBF₄ oder AgSbF₆) in Benzol wurde eine benzolische Lösung von **1** oder **3** (20–30 mg) gegeben. Es fiel elementares Silber aus und nach etwa 15 min hatte sich eine violette Schicht abgeschieden. Diese ließ sich abtrennen und in Dichlormethan lösen. Sie enthielt laut NMR-spektroskopischer Analyse die Salzpaare **4a/6a**, **4b/6b** bzw. **4c/6c**.

Kristalle von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-4-hydroxy-2-cyclobuten-1-ylrium-hexafluoroantimonat (6c): 50 mg (0.18 mmol) **1** in 4 ml Ether wurden innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 130 mg (0.39 mmol) AgSbF₆ in 1.5 ml Ether getropft. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und zweimaligem Waschen mit Ether isolierte man 95 mg (quant.) Salz **6c**. Einkristalle wurden durch Umlösen bei –30°C aus Dichlormethan erhalten. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, –10°C): δ = 4.60 (s, OH), 1.58 (s, 9H), 1.50 (s, 18H), 1.10 (s, 9H). – ¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, –20°C): δ = 184.9 (C-2), 161.5 (C-1/3), 101.0 (C-4), 40.9, 38.1, 34.9, 31.3 (CH₃, *t*Bu), 30.6 (CH₃, 2 *t*Bu), 29.1 (CH₃, *t*Bu). – UV (CD₂Cl₂): λ_{max}(ε) 240 nm (3970). – MS (Felddesorption²⁰⁾): *m/e* = 293 (C₂₀H₃₇O⁺), 237, 236, 207, 85, 57 (100%).

C₂₀H₃₇F₆OSb (529.2) Ber. C 45.41 H 7.00 Gef. C 45.10 H 7.03

tert-Butyl(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)keton (9): Eine Lösung von **6c** in Dichlormethan wurde mit Wasser geschüttelt. Im Verlauf von einigen Minuten hatte sich das Salz laut NMR-Spektrum quantitativ in das Keton **9** umgewandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieben farblose Kristalle, Schmp. 136.5°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.30 (s, 18H), 1.12 (s, 9H), 0.96 (s, 9H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 217.8 (C=O), 125.6 (C=C), 49.8, 44.3, 35.8, 31.9, 30.7 (CH₃, 3 *t*Bu), 8.3 (CH₃, *t*Bu). – IR (CCl₄): 1665 cm⁻¹. – UV (C₆H₁₂): λ_{max}(ε) = 225 (3300, Schulter), 318 nm (115). – MS: *m/e* = 207 (M⁺ – Pivaloyl), 85 (Pivaloyl), 57 (100%).

C₂₀H₃₆O (292.5) Ber. C 82.12 H 12.41 Gef. C 82.06 H 12.42

Salze 4 aus 1 und 3 mit Chlor- und Bromwasserstoff (NMR-Versuche): Auf eine entgaste Lösung von 20–50 mg **1** oder **3** in 1–2 ml CD₂Cl₂ oder CDCl₂CDCl₂ wurde bei –196°C in einem NMR-Rohr über P₂O₅ getrockneter Chlor- oder Bromwasserstoff kondensiert. Man ließ auftauen und wiederholte das gleiche Verfahren (3–4mal), bis laut NMR-Spek-

trum alles Ausgangsprodukt in das Salz **4d** oder **4e** umgewandelt war. — *1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-2-cyclobuten-1-ylum-chlorid* (**4d**): $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , HCl-gesättigt): $\delta = 4.05$ (s, 1H), 1.60 (s, 9H), 1.47 (s, 18H), 1.13 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , HCl-gesättigt, -60°C): $\delta = 196.6$ (C-2), 156.0 (C-1/3), 78.5 (C-4), 37.7, 36.6, 35.9, 30.3 (CH_3 , *t*Bu), 29.8 (CH_3 , 3 *t*Bu). — *1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-2-cyclobuten-1-ylum-bromid* (**4e**): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, HBr-gesättigt): $\delta = 4.28$ (s, 1H), 1.63 (s, 9H), 1.51 (s, 18H), 1.10 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$, HBr-gesättigt): $\delta = 197.7$ (C-2), 156.4 (C-1/3), 78.2 (C-4), 37.5, 36.4, 35.6, 30.7 (CH_3 , *t*Bu), 29.9 (CH_3 , 3 *t*Bu).

Kristalle von 1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-2-cyclobuten-1-ylum-triiodid (**4h**): Auf eine Lösung von 25 mg (0.09 mmol) **1** in 3 ml Dichlormethan wurde — wie oben beschrieben — mehrfach HCl-Gas kondensiert. Nach insgesamt 3stdg. Reaktionszeit wurden das Lösungsmittel und der überschüssige Chlorwasserstoff abgezogen.

Zum Austausch des Chlorid-Ions gegen das Iodid-Ion wurde der Rückstand in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ aufgenommen und mit einer Lösung von 15 mg (0.1 mmol) NaI in 1.5 ml $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ versetzt. Dabei blieb nach dem NMR-Spektrum das Cyclobutenylium-Kation erhalten. Es wurde vom ausgefallenen NaCl abfiltriert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1:1) gelöst. Das Monoiodid **4g** blieb gelöst, dagegen kristallisierten nach längerem Stehenlassen bei -20°C rubinrote Blättchen von Triiodid **4h** aus. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.30$ (s, 1H), 1.60 (s, 9H), 1.47 (s, 18H), 1.05 (s, 9H).

Aus der Lösung des Monoiodids **4g** in CDCl_3 konnten bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungsmittels grünbraune, metallisch glänzende Kristalle des Heptaiodids isoliert werden. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.33$ (s, 1H), 1.69 (s, 9H), 1.57 (s, 18H), 1.17 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 196.6$ (C-2), 156.6 (C-1/3), 78.5 (C-4), 37.9, 36.8, 36.0, 31.2 (CH_3 , *t*Bu), 29.9 (CH_3 , 3 *t*Bu).

$\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{I}_7$ (1165.9) Ber. C 20.60 H 3.20 Gef. C 20.65 H 3.03

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-3-chlor-1-cyclobuten (**7**): Nach Abblasen des Lösungsmittels mittels eines Argonstroms verblieben aus der Lösung des Salzes **4d** farblose Kristalle, Schmp. $152 - 154^\circ\text{C}$, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten nicht mehr um **4d**, sondern das Additionsprodukt **7** handelte. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.71$ (s, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 1.13 (s, 9H). — UV (C_6H_{12}): λ_{max} (ϵ) = 214 nm (6400). — MS: $m/e = 312/314$ (M^+ , sehr schwach), 277, 255/257, 220, 219, 199/201, 163, 149, 57 (100%). — Für **7**, wie auch **8**, ist aus sterischen Gründen eine *trans*-Konfiguration anzunehmen.

Aus Chlorcyclobuten **7** lassen sich wieder leicht Cyclobutenylium-Salze, z. B. **4c**, herstellen: Zu einer Lösung von **7**, erhalten gemäß oben aus 30 mg (0.1 mmol) **1**, in Tetrahydrofuran wurden 35 mg (0.1 mmol) AgSbF_6 , ebenfalls gelöst in Tetrahydrofuran, getropft. Dabei fiel AgCl aus. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb reines Salz **4c**, das aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (2:1) fiedrige Einkristalle lieferte.

1,2,3,4-Tetra-tert-butyl-2-cyclobuten-1-ol (**8**): Hydrolyse der Salze **4** liefert leicht Cyclobutenol **8**, das auch durch direkte Hydratation von **3**⁵⁾ zugänglich ist. Mit Säuren findet eine Rückreaktion zum entsprechenden Salz **4** statt.

Schüttelte man eine CD_2Cl_2 -Lösung von Triiodid **4h** mit Wasser, fand keine Reaktion statt. Ging man zu verd. Natronlauge über, bildete sich nach dem NMR-Spektrum quantitativ Cyclobutenol **8**. Gab man zu einer NMR-Probe von **8** in CDCl_3 etwas Trifluoressigsäure, registrierte man nur das Spektrum von **4** (Trifluoacetat).

H₂O-Addition an 3: Zu einer entgasten Lösung von aus 25 mg (0.09 mmol) **1** hergestelltem **3** in CHCl_3 wurde unter Argon wenig entgastes, aber mit Wasser gesättigtes Chloroform gegeben. Die orange Lösung entfärbte sich innerhalb von Minuten. Nach Abziehen des

Lösungsmittels, dünn-schichtchromatographischer Trennung (SiO_2 , CHCl_3) sowie Sublimation (Raumtemp./ 10^{-2} Torr) isolierte man 14 mg (62%) farblose Kristalle von **8**, Schmp. 74°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.57$ (s, 1H), 1.56 (s, OH), 1.29 (s, 9H), 1.20 (s, 9H), 1.04 (s, 9H), 0.98 (s, 9H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151.6$ (C=C), 151.1 (C=C), 84.9 (C—OH), 60.4 (CH), 38.5, 33.6, 32.8, 32.6, 31.1 (CH_3 , *t*Bu), 30.8 (CH_3 , *t*Bu), 30.3 (CH_3 , *t*Bu), 27.8 (CH_3 , *t*Bu). — IR (CCl_4): 3650 cm^{-1} (OH). — MS: $m/e = 294$ (M^+), 238, 181, 163, 125, 57 (100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}$ (294.5) Ber. C 81.56 H 13.00 Gef. C 81.10 H 12.89

Molmasse Ber. 294.2922 Gef. 294.2934 (MS)

Salze 6 aus 1 mit Salpetersäure und Halogenen (NMR-Versuche): Schüttelte man eine Lösung von **1** in CCl_4 mit konz. Salpetersäure, so ging der Kohlenwasserstoff — unter Entwicklung nitroser Gase — innerhalb von 5 min in die wäßrige Phase über und deren NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen von **6f** an. Beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser fiel Keton **9** als farbloser Festkörper aus. Dieses ließ sich wieder in CH_2Cl_2 aufnehmen und ging beim Schütteln mit konz. Salpetersäure gleichfalls in die anorganische Phase über, wobei erneut das Spektrum von **6f** registriert wurde. Im Verlauf eines Tages verschwanden die Signale von **6f**, dafür traten zwei Absorptionen bei $\delta = 1.58$ und 1.23 im Verhältnis 3:1 auf, die durch Vergleich mit authentischen Proben dem Tri-*tert*-butylcyclopropenylum-Salz und Pivalinsäure zugeordnet werden konnten.

Wurde eine Lösung von 25 mg (0.09 mmol) **1** in CCl_4 zu 30 mg (0.38 mmol) Brom, gelöst in 5 ml CCl_4 , getropft, dann fiel unter HBr-Entwicklung ein hellgelber Niederschlag aus. Dieser wurde in CH_2Cl_2 gelöst und konnte anhand der NMR-Spektren [$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.48$ (br. s, 27H), 1.25 (s, 9H); die chemischen Verschiebungen waren stark von den Reaktionsbedingungen (Konz. usw.) abhängig; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren praktisch identisch mit dem von **6c**] und der Tatsache, daß bei Zugabe von Benzylamin Keton **9** entstand, als Salz **6e** identifiziert werden. In einigen Versuchen (bei schneller Zugabe von **1**) waren spektroskopisch auch kleine Mengen an H-Salz **4e** nachzuweisen. Ähnlich verlief die Reaktion von **1** in CDCl_3 mit 1.5 Äquiv. Iod. Bei Zugabe von Pentan fiel ein braungelber Niederschlag aus, der in CDCl_3 die Banden für das HO-Salz **6g** [$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.66$ (s, 27H), 1.28 (s, 9H)] und das H-Salz **4g** zeigte. Dementsprechend entstand bei der Behandlung des Produkts mit verd. Natronlauge ein Gemisch von Keton **9** und Cyclobutenol **8**. Wurde die Lösung von **1** sehr langsam zu der Iodlösung gegeben, war praktisch nur HO-Salz **6g** zu entdecken.

Strukturanalysen

Die kristallographischen Daten von **4h** und **6c** gehen aus Tab. 4 hervor. Die Gitterkonstanten wurden aus Reflexen hoher Ordnung ermittelt. Die Meßdaten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer erfaßt (Enraf-Nonius CAD4, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -2 Θ -Abtastung). Aufgrund von Zersetzungserscheinungen sanken die Intensitäten von **6c** gegen Ende der Messung auf 78%. Die Lp-Korrektur wurde durchgeführt und die Absorptionskorrekturen semiempirisch²¹⁾ vorgenommen. Die aus statistischen Tests resultierende zentrische Raumgruppe für **4h** wurde durch die Verfeinerung bestätigt. Die Lösung beider Strukturen gelang nach der Patterson-Schweratom-Methode²²⁾. Die Kristallstruktur von **4h** ist pseudoinnenzentriert. Anomale Dispersionseffekte wurden während der Verfeinerung berücksichtigt. Die Verfeinerung erfolgte nach der Kleinsten-Quadrate-Methode im Vollmatrix-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome und isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome. Die Positionen von zwei (**4h**) bzw. elf (**6c**) Methyl-Wasserstoffatomen wurden festgehalten. Die thermischen Parameter der Wasserstoffatome von **4h** und **6c** wurden auf einen Mittelwert

Tab. 4. Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung von **4h** und **6c**

	4h	6c
Summenformel	$C_{20}H_{37}I_3$	$C_{20}H_{37}OSbF_6$
Molmasse	658.2	529.3
Kristallgröße (mm ³)	0.4 × 0.3 × 0.05	0.3 × 0.2 × 0.2
Kristallfarbe	rot	farblos
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> 11.629 (2) <i>b</i> 13.243 (2) <i>c</i> 16.317 (2) β 100.39 (1) ^o	8.990 (1) 20.419 (3) 14.294 (1) 133.33 (1) ^o
Volumen (Å ³)	2471.7 (12)	2409.5 (9)
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>F</i> (000)	1264	1080
Dichte (Mg/m ³) ber.	1.77	1.46
exp.	1.77 (2)	1.50 (5)
Maximum $\sin \Theta / \lambda$ (Å ⁻¹)	0.66	0.66
μ (Mo-K α) (cm ⁻¹)	37.54	12.02
Anzahl der unabhängigen Reflexe	3126	5796
Anzahl der beobachteten Reflexe (<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>))	2413	3920
Reflexe pro Variable	14.1	11.8
<i>R</i> -Wert	0.048	0.041
<i>R_w</i> ($w = 4F^2/\sigma^2(F^2) + (0.03F^2)^2$)	0.055	0.056

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **4h** und **6c**

$$UEQ = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i \cdot a_j a_i^* a_j^*$$

$\frac{Z}{2}$					$\frac{Z}{2}$				
ATOM	X/A	Y/B	Z/C	URQ*10 ⁴	ATOM	X/A	Y/B	Z/C	URQ*10 ³
I1	0.00000	0.00000	0.00000	498(3)	Sb	0.5407(0 ₂)	0.6365(0 ₂)	0.3436(0 ₂)	58(0 ₁)
I2	-0.20524(5)	0.00000	0.07915(4)	865(3)	F1	0.6375(4)	0.6434(2)	0.2495(2)	114(2)
I3	0.50000	0.50000	0.50000	395(3)	F2	0.3277(5)	0.7260(2)	0.3393(2)	174(3)
I4	0.50000	0.71840(4)	0.50000	723(3)	F3	0.3387(5)	0.6338(2)	0.2369(3)	162(3)
					F4	0.4388(5)	0.6291(2)	0.4304(2)	150(2)
ATOM	X/A	Y/B	Z/C	URQ*10 ³	F5	0.5432(4)	0.5473(2)	0.3306(3)	169(2)
					F6	0.7375(6)	0.6391(3)	0.4433(3)	223(4)
C1	0.5330(5)	0.0000	0.2386(4)	33(2)	C1	0.7725(4)	0.4151(2)	0.2439(2)	43(1)
C2	0.4260(3)	0.0682(3)	0.2311(2)	32(2)	C2	0.9376(4)	0.4163(2)	0.2352(2)	44(1)
C3	0.3560(4)	0.0000	0.2664(3)	30(2)	C3	0.9204(4)	0.3546(2)	0.1904(2)	47(1)
C4	0.6287(5)	0.0000	0.3184(4)	40(3)	C4	0.7563(4)	0.3707(2)	0.1548(2)	42(1)
C5	0.5803(7)	0.0000	0.3978(5)	67(4)	C5	0.7639(4)	0.3844(2)	0.2408(2)	51(1)
C6	0.7038(5)	0.0921(5)	0.3147(4)	75(3)	C6	0.5864(5)	0.3723(3)	0.3220(3)	81(2)
C7	0.4021(4)	0.1629(3)	0.1799(3)	38(2)	C7	0.6537(6)	0.3196(2)	0.3493(3)	79(2)
C8	0.2729(4)	0.1768(4)	0.1451(3)	53(2)	C8	0.8404(6)	0.4321(3)	0.4298(3)	77(2)
C9	0.4451(5)	0.2520(4)	0.2381(4)	61(3)	C9	1.0522(4)	0.4738(2)	0.2477(3)	59(2)
C10	0.4695(5)	0.1610(5)	0.1073(3)	64(3)	C10	1.1928(5)	0.4641(3)	0.3527(4)	84(2)
C11	0.2507(5)	0.0000	0.3088(4)	39(3)	C11	0.9751(7)	0.5397(2)	0.2516(5)	96(3)
C12	0.2590(4)	0.0939(4)	0.3640(3)	54(2)	C12	1.1221(6)	0.4728(3)	0.1863(4)	98(3)
C13	0.1326(5)	0.0000	0.2492(5)	51(3)	C13	1.0286(5)	0.3015(2)	0.1752(3)	71(2)
					C14	0.9488(5)	0.2341(2)	0.1729(4)	81(2)
					C15	1.0482(6)	0.3117(3)	0.0731(4)	112(3)
					C16	1.1912(5)	0.3020(3)	0.2644(5)	111(3)
					C17	0.6192(5)	0.3706(2)	0.0466(3)	59(2)
					C18	0.4537(6)	0.3805(3)	0.0501(4)	71(2)
					C19	0.4119(5)	0.3067(2)	-0.0075(3)	73(2)
					C20	0.6534(6)	0.4270(2)	-0.0091(3)	77(2)
					O	0.6831(3)	0.4726(1)	0.2125(2)	58(1)

fixiert. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter stehen in Tab. 5. Alle Rechnungen wurden auf einem PDP11/44-Computer mit dem SDP-Programmsystem von Enraf-Nonius²³⁾ durchgeführt²⁴⁾.

- ¹⁾ 51. Mitteil.: *H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann und R. W. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **96**, 596 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 641 (1984).
- ²⁾ *G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch und R. Matusch*, *Chem. Ber.* **114**, 3965 (1981).
- ³⁾ Bereits erwähnt in *G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski und K. Dehnicke*, *Chem. Ber.* **114**, 3988 (1981).
- ⁴⁾ Die leichte Bildung von **2** aus **1** und/oder **3** ist mehrfach belegt: ^{4a)} PE-Spektrum: *E. Heilbronner, T. B. Jones, A. Krebs, G. Maier, K.-D. Malsch, J. Pocklington und A. Schmelzer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 564 (1980). — ^{4b)} ESR-Spektrum: *H. Bock, B. Roth und G. Maier*, *Angew. Chem.* **92**, 213 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 209 (1980); *Chem. Ber.* **117**, 172 (1984). — ^{4c)} Chemische Ionisation: Versuche von Prof. *H. Schwarz*, *Techn. Univ. Berlin*, siehe Lit.³⁾. — ^{4d)} Cyclische Voltammetrie: *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).
- ⁵⁾ *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).
- ⁶⁾ *G. Maier und K.-A. Schneider*, *Angew. Chem.* **92**, 1056 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1022 (1980).
- ⁷⁾ *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).
- ⁸⁾ *D. E. Applequist und J. D. Roberts*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4012 (1956).
- ⁹⁾ Zusammenfassungen: ^{9a)} *S. Winstein*, *Q. Rev., Chem. Soc.* **23**, 141 (1969). — ^{9b)} *P. Warner*, *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. II, S. 283, Hirokawa, Tokyo 1977. — ^{9c)} *L. A. Paquette*, *Angew. Chem.* **90**, 114 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 106 (1978).
- ¹⁰⁾ Jüngst erschienene theoretische Arbeiten: ^{10a)} *R. C. Haddon und K. Raghavachari*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 118 (1983). — ^{10b)} *D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang und P. J. MacDougall*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5069 (1983); *R. F. W. Bader, T. S. Slee, D. Cremer und E. Kraka*, ebenda **105**, 5061 (1983). — ^{10c)} *D. Cremer, J. Gauß, P. v. R. Schleyer und P. H. M. Budzelaar*, *Angew. Chem.* **96**, 370 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 370 (1984).
- ¹¹⁾ *G. A. Olah, J. S. Staral und G. Liang*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6233 (1974); *G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear und G. Liang*, ebenda **97**, 5489 (1975). — Siehe aber auch: *W. J. Hehre und J. P. Devaquet*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4370 (1976).
- ¹²⁾ *A. E. Lodder, H. M. Buck und L. J. Oosterhoff*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1229 (1970).
- ¹³⁾ *G. A. Olah und R. J. Spear*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1845 (1975).
- ¹⁴⁾ *T. J. Katz und E. H. Gold*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1600 (1964); *E. H. Gold und T. J. Katz*, *J. Org. Chem.* **31**, 372 (1966).
- ¹⁵⁾ *E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 45 (1983). — Bezüglich einer früheren, allerdings ungenaueren Strukturbestimmung des Pentachlorostannats vgl. *R. F. Bryan*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 733 (1964).
- ¹⁶⁾ *P. B. J. Driessen und H. Hogeveen*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1193 (1978); dort zit. Lit.
- ¹⁷⁾ *C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay und J. B. Koster*, *J. Organomet. Chem.* **78**, 69 (1974).
- ¹⁸⁾ *H. Irngartinger und M. Nixdorf*, *Angew. Chem.* **95**, 415 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 403 (1983); siehe auch Lit.⁵⁾.
- ¹⁹⁾ *R. Wehrmann, H. Klusik und A. Berndt*, *Angew. Chem.* **96**, 369 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 369 (1984).
- ²⁰⁾ Für diese Messung sind wir Herrn Dr. *K. Steinbach*, Univ. Marburg, zu Dank verpflichtet.
- ²¹⁾ *A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Mathews*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 351 (1968).
- ²²⁾ *A. L. Patterson*, *Z. Kristallogr. A* **90**, 517 (1935).
- ²³⁾ Das SDP-Programmsystem wird beschrieben von *B. A. Frenz*, in *Computing in Crystallography*, ed. *H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G. C. Bassi*, S. 64, Delft University Press, Delft, Holland 1968.
- ²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50965, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[232/84]