

137. Di(*tert*-butyl)diazomethan: Thermische Zersetzung und Einelektronen-Redox-Reaktionen¹⁾

von Hans Bock*, Bodo Berkner²⁾, Bernhard Hierholzer²⁾ und Dieter Jaculi²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt (Main) 50

(10.VI.92)

Di(*tert*-butyl)diazomethane: Thermal Decomposition and One-Electron Redox Reactions

Di(*tert*-butyl)diazomethane is a potential precursor for the still unknown, presumably sterically overcrowded tetrakis(*tert*-butyl)ethane and, therefore, re-investigated. Its (HeI) photoelectron spectrum exhibits a low first vertical ionization energy of only 7.45 eV. Based on the ionization pattern, both the thermal decomposition above 600 K under nearly unimolecular conditions as well as the N₂ elimination at the surface of contacts, [Ni_x/C]_∞, [Rh₄(CO)₁₂/SiO₂]_∞, [Rh_x/SiO₂]_∞, and [Ag₂CO₃]_∞ are analyzed in a flow-system. Heterogeneously catalyzed, N₂ is split off already at room temperature, but in contrast to results for sterically less shielded diazo compounds, no dimer is formed, and only mixtures of known di(*tert*-butyl)carbene-isomerization products are isolated. Cyclic voltammetry at 233 K using a glassy carbon electrode proves a reversible oxidation followed by N₂ elimination at higher temperatures and an irreversible reduction. On chemical oxidation, however, no paramagnetic species can be detected, whereas chemical reduction at a potassium metal mirror in a THF solution containing (2.2.2)cryptand, yields the radical anion characterized by ESR spectroscopy. Without a cation-chelating ligand, the radical anion of a hitherto unknown dimer, ((CH₃)₃C)₂C=N=N=N=C(C(CH₃)₃)₂^{•-}, is generated, which dissociates at higher temperature, forming ((CH₃)₃C)₂=N₂^{•-}. This one-electron reduction product of di(*tert*-butyl)diazomethane can also be detected after quickly warming up a solution containing presumably the radical anion of the triphenylphosphane adduct ((CH₃)₃C)₂C=N=N-PPh₃^{•-}. In one of these reduction reactions, a N₂ elimination is observed.

1. Einleitung. – Diazoalkane, erstmalig vor nunmehr 109 Jahren von *Th. Curtius* synthetisiert, zeigen vielfältige Reaktivität [6]. Es lag daher nahe, ausgehend von dem in dreistufiger Synthese zugänglichen Bis(*tert*-butyl)diazomethan [7] (vgl. *Exper. Teil*) folgende weitere Möglichkeiten zur Herstellung des noch immer unbekannt³⁾⁴⁾⁵⁾, als sterisch überfüllt vorausgesagt⁶⁾ Tetra(*tert*-butyl)ethens zu untersuchen (*Schema 1*).

Bekannt ist, dass die heterogen-katalysierte N₂-Abspaltung aus gasförmigem 2-Diazopropan an *Raney*-Ni etwa gleiche Anteile Propen und Tetramethylethen liefert [12] (*Schema 2*). Auch bei thermischer Zersetzung von 9-Diazofluoren in einem (Xylol/*p*-Tolunitril)-Gemisch bildet sich das Ethen-Derivat [13], welches einen *Dieder*-Winkel von

¹⁾ 89. Mitteilung über Gasphasen-Reaktionen (88. Mitteilung: [1]) sowie 90. Mitteilung über Radikal-Ionen (89. Mitteilung: [2]).

²⁾ Teil der Dissertationen [3–5].

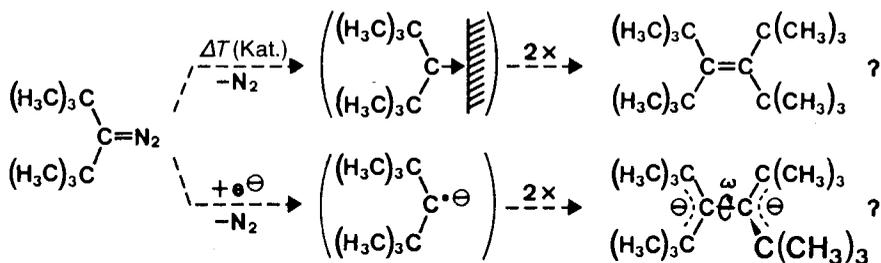
³⁾ Ein Literaturüberblick findet sich in [7] [8].

⁴⁾ Für Synthese-Versuche ausgehend von sterisch überfüllten Diazoalkan-Derivaten s. [9].

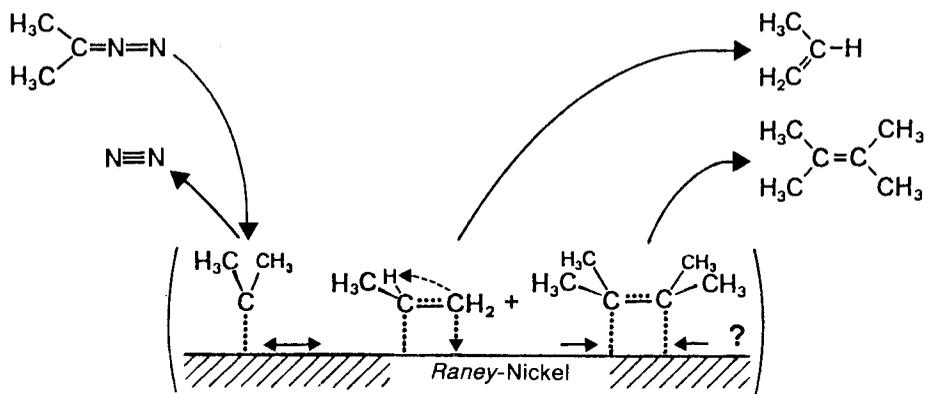
⁵⁾ Nach [7] gelingt die Synthese von Tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethen [10].

⁶⁾ Kraftfeld-Berechnungen für Tetra(*tert*-butyl)ethen: *Dieder*-Winkel $\omega = 45^\circ$ [11a], $\omega = 44^\circ$ [11b]; $\omega = 45^\circ$ [11c]; $\omega = 44-45^\circ$ [11d].

Schema 1



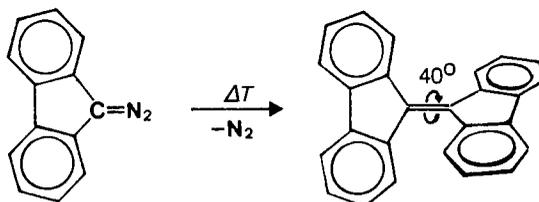
Schema 2



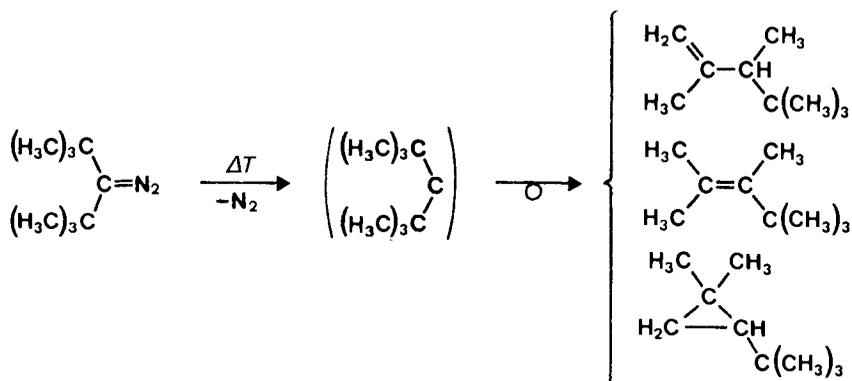
40° [14] aufweist (Schema 3). Dagegen entsteht bei Thermolyse der Titelverbindung in Lösung aus dem intermediär nachgewiesenen Di(*tert*-butyl)carben [9b] ein Gemisch der Folgeprodukte [3] [7a] [9b] (Schema 4).

Einelektronen-Redox-Reaktionen von Diazomethan-Derivaten zu ihren Radikal-Kationen und Radikal-Anionen sind elektrochemisch sorgfältig studiert worden [15]. Deren Beständigkeit steigt bei Ph-Substitution und erlaubt beispielsweise den ESR-spektroskopischen Nachweis des π -Radikal-Kations von (*tert*-Butyl)phenyldiazomethan [16] (Schema 5). Für Diphenyldiazomethan-Radikal-Kation sind Folgereaktionen zu Tetra-

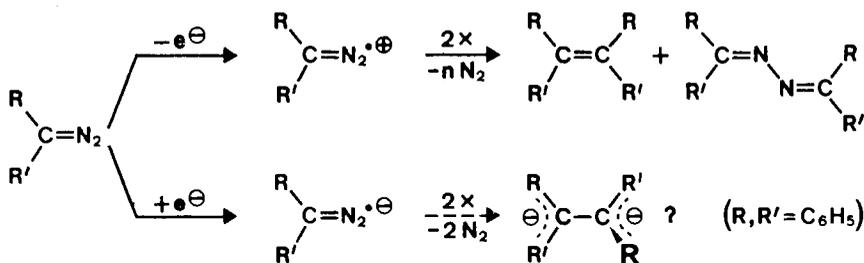
Schema 3



Schema 4



Schema 5



phenylethen und Tetraphenylketazin [15a] nachgewiesen. Für das unbekannte Tetra(*tert*-butyl)ethen sollten insbesondere Versuche zur Reduktion der Titelverbindung unter zweifacher N_2 -Eliminierung von Interesse sein: Die Struktur des als Einkristall züchtbaren Dinatrium-Salzes von Tetraphenylethen-Dianion weist infolge Cyanin-artiger Verzerrung eine (C–C)-Bindung von 149 pm Länge auf und seine beiden Molekül-Hälften sind um 56° gegeneinander verdrillt [17]. Beide Strukturänderungen könnten die sterische Überspannung des Tetra(*tert*-butyl)ethens in seinem Dianion herabsetzen (Schema 1).

2. PE-Spektrum und thermische Zersetzung. – Bekannt sind bereits die PE-Spektren von Diazomethan [18] ($IE_1^v = 9,0$ eV; $IE_2^v = 14,13$ eV) und 2-Diazopropan [19] ($IE_1^v = 7,88$ eV; $IE_2^v = 12,66$ eV). Die erste PES-Bande ist jeweils anhand der Analyse der beobachteten Schwingungsfinestrukturen und gestützt auf quantenchemische Berechnungen einem angenähert nichtbindenden π -Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2B_2)$ zugeordnet worden [19]. Das He(I)-PE-Spektrum des zweifach (*t*-Bu)-substituierten Derivates (Fig. 1, oben) zeigt bei 7,45 eV eine Einzelbande, die um über 3 eV vom Ionisationshügel zwischen 10,5 und 17 eV abgesetzt ist. Wie für ein Molekül mit vielen Freiheitsgraden zu erwarten, zeigt sie eine komplexe Schwingungsfinestruktur (Fig. 1, Insert), welche in Analogie zu CH_2N_2 ([19]: $\tilde{\nu}_{2,4} = 2180$ und 970 cm^{-1}) und zu $(CH_3)_2CN_2$ ([19]: $\tilde{\nu}_{3,1} = 2000$ und 1300 cm^{-1}) ebenfalls Progressionen von *ca.* 2000 und 1000 cm^{-1} enthalten könnte.

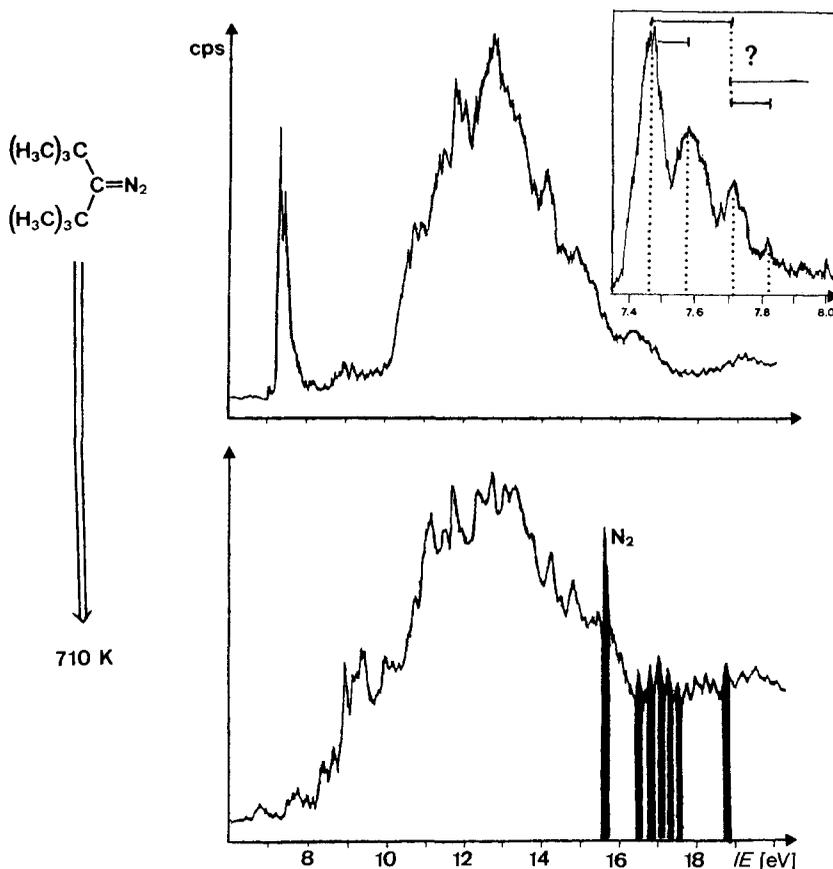


Fig. 1. He(I)-PE-Spektrum von Di(tert-butyl)diazomethan (Insert: gestreckte Aufnahme zwischen 7,4 und 8,0 eV) sowie seinen Thermolyse-Produkten bei 710 K (schwarz: N₂-Ionisationsmuster)

Zur Spektrenzuordnung sind geometrie-optimierte AM1-Berechnungen durchgeführt worden (Fig. 2). Diese liefern für das Neutramolekül eine den Erwartungswerten ([6]: $d(\text{N}\equiv\text{N}) \approx 113$ pm, $d(\text{C}=\text{N}) \approx 132$ pm, $\angle \text{RCR} \approx 129^\circ$) entsprechende Struktur, welche keine ungewöhnlichen sterischen oder elektronischen Effekte der (*t*-Bu)-Substituenten erkennen lässt. Zu dem nach *Koopmans'* Theorem, $IE_n^v = -\varepsilon_j^{\text{AM1}}$, mit der ersten vertikalen Ionisierungsenergie von 7,45 eV korrelierbaren Eigenwert $-\varepsilon_j^{\text{AM1}} = 8,19$ eV, der einen *Koopmans'*-Defekt von nur 0,7 eV aufweist, gehört ein oberstes besetztes π -Molekül-Orbital mit wiederum [19] einem Knoten nahe dem mittleren N-Zentrum (Fig. 2, a). Für den Grundzustand des Neutramoleküls wird eine Ladungsverteilung q_μ^{AM1} vorausgesagt, welche positive Anteile in den sechs Me-Gruppen und am zentralen N-Atom ausweist. Im Radikal-Kation sollte sich die zusätzliche positive Ladung überwiegend auf die Me-Gruppen, das zentrale C- und das endständige N-Atom verteilen (Fig. 2, a). Insgesamt werden für das 64 Valenzelektronen enthaltende $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{CN}_2$ im He(I)-Messbereich ca. 21 Ionisierungen erwartet; die berechneten AM1-Eigenwerte

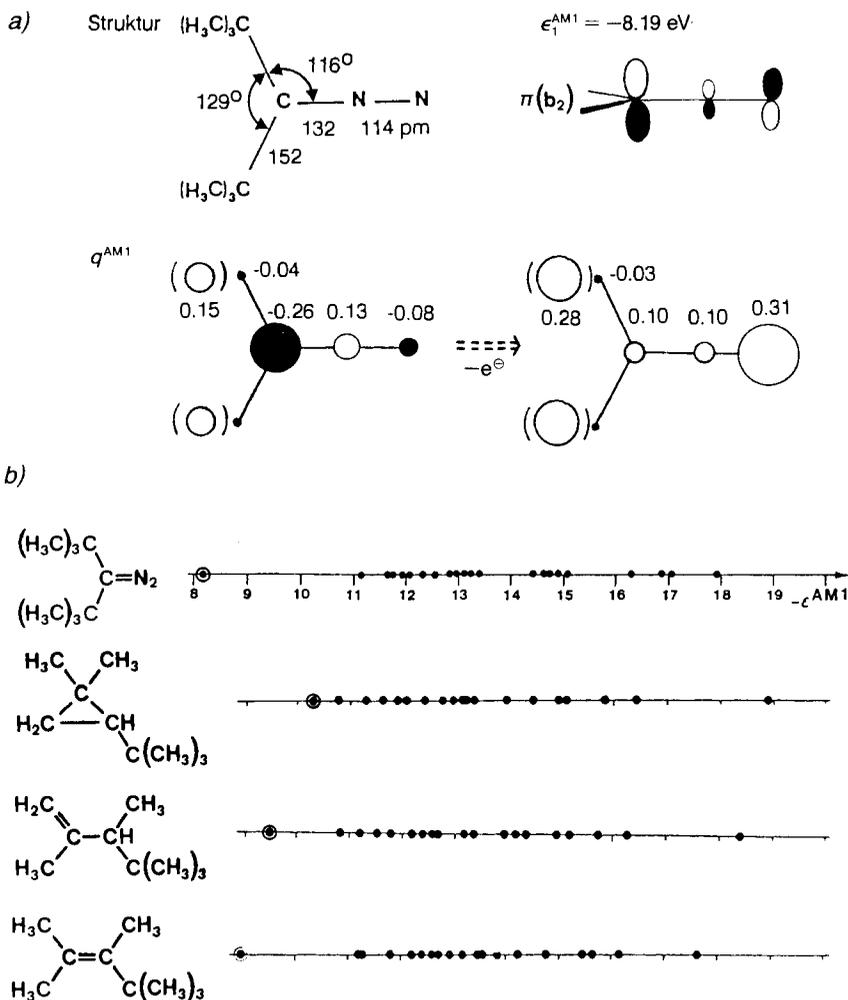


Fig. 2. Ergebnisse aus 'closed'- und 'open-shell'-AM1-Berechnungen. a) Geometrie-optimierte Struktur, oberstes besetztes π -Molekül-Orbital und Ladungsverteilung für Di(*tert*-butyl)diazomethan sowie Ladungsverteilung in seinem Radikalkation. b) AM1-Eigenwerte für Di(*tert*-butyl)diazomethan und die bei seiner Zersetzung unter N_2 -Abspaltung vermutlich entstehenden Kohlenwasserstoffe.

(Fig. 2, b) stimmen mit der Intensitätsverteilung im PE-Spektrum (Fig. 1, 300 K) zufriedenstellend überein.

Wird das unter 10^{-5} mbar Druck verdampfte Di(*tert*-butyl)diazomethan beim Durchströmen des im PE-Spektrometer (Leybold Heraeus UPG 200) eingebauten Elektronenstossrohrs [20] zunehmend erhitzt, so ist oberhalb 600 K beginnende N_2 -Abspaltung zu beobachten. Diese erfolgt bei 710 K nahezu vollständig, wie das Verschwinden der niederenergetischen PE-Bande der Ausgangsverbindung belegt (Fig. 1, 710 K). Dafür tauchen zwischen 7,8 und 11 eV und oberhalb 15 eV zahlreiche neue Peaks auf, von denen die bei 15,6, 15,9, 16,7 bis 17,6 und 18,8 eV dem Bandenmuster des N_2 -Moleküls zuzuord-

nen sind (Fig. 1, schwarz). Für die aus dem mutmasslich zunächst entstehenden und für einen PE-spektroskopischen Nachweis zu kurzlebigen Di(*tert*-butyl)carben durch Ringschluss sowie CH₃- und H-Verschiebung entstehenden Kohlenwasserstoffe (Schema 4) sind ebenfalls geometrie-optimierte AM1-Berechnungen durchgeführt worden (Fig. 2, b). Die resultierenden Eigenwerte legen *via* Koopmans'-Korrelation nahe, dass die neuen Banden bei 8,4 und 9,1 eV den (*t*-Bu)- sowie dimethylbutyl-substituierten Ethen-Derivaten und die Bande bei *ca.* 9,3 eV dem (*tert*-Butyl)cyclopropan-Derivat zuzuordnen sein könnten (Fig. 1, 710 K). Für ein Entstehen des Zielmoleküls Tetra(*tert*-butyl)ethen, dessen erste vertikale Ionisierungsenergie weit unter 8 eV liegen sollte [12], liefern auch bei anderen Temperaturen zusätzlich registrierte PE-Spektren [3] keinen schlüssigen Hinweis. Da nicht auszuschliessen ist, dass sich das nach den Kraftfeld-Berechnungen [11] erheblich verdrillte Ethen-Derivat bei der zur N₂-Abspaltung aus Di(*tert*-butyl)diazomethan erforderlichen Temperatur > 600 K bereits zersetzt, wird diese in weiteren Versuchen durch Umsetzung an hierfür bewährten [3] [12] Kontakten gesenkt.

3. Heterogen-katalysierte N₂-Abspaltung. – Die Umsetzungen erfolgen in einem Strömungsreaktor bei 10⁻² mbar Druck, welcher über Intensiv-Kühlfallen zur Produkt-

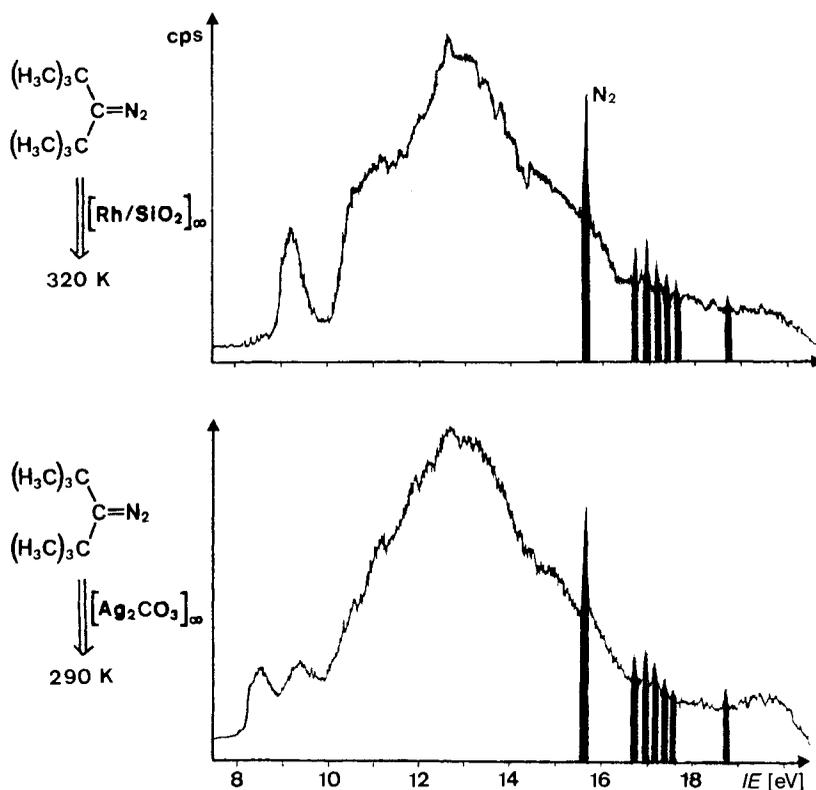


Fig. 3. He(I)-PE-Spektren der aus Di(*tert*-butyl)diazomethan an den Kontakten [Rh/SiO₂]_∞ bei 320 K und [Ag₂CO₃]_∞ bei 290 K gebildeten Zersetzungsprodukte (schwarz: N₂-Ionisationsnadeln)

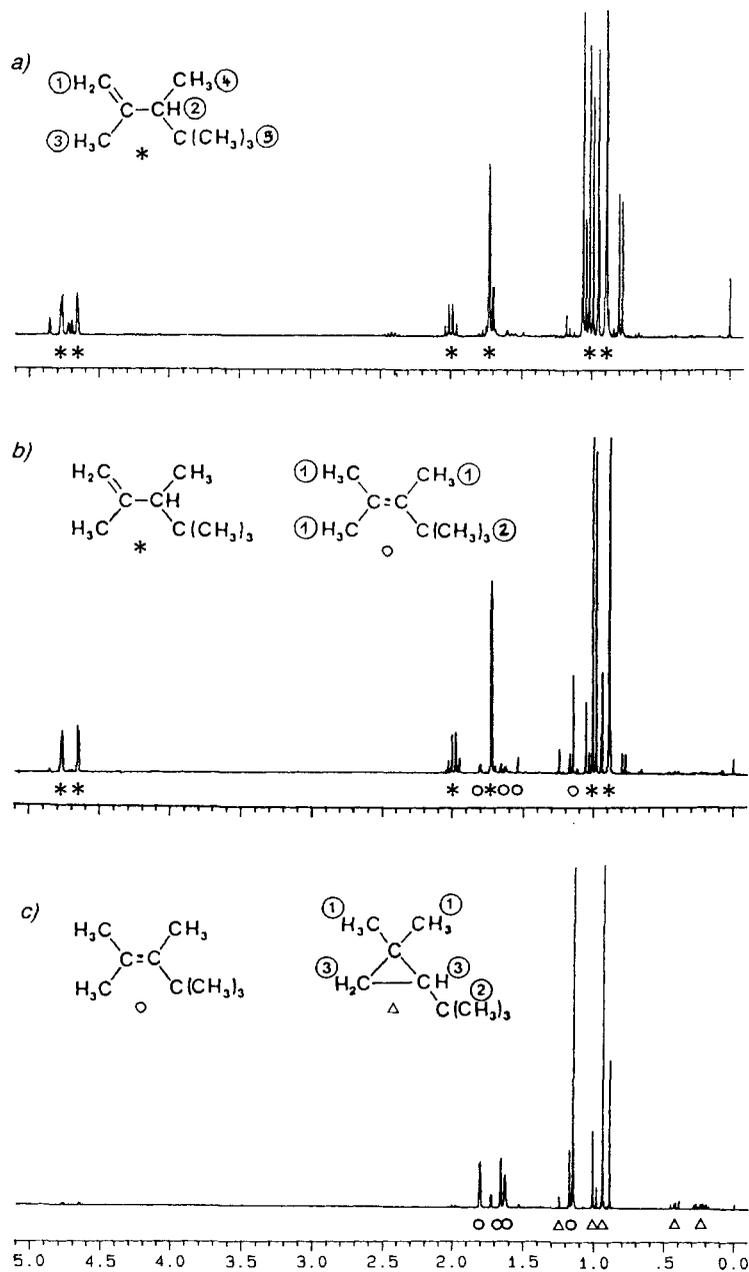
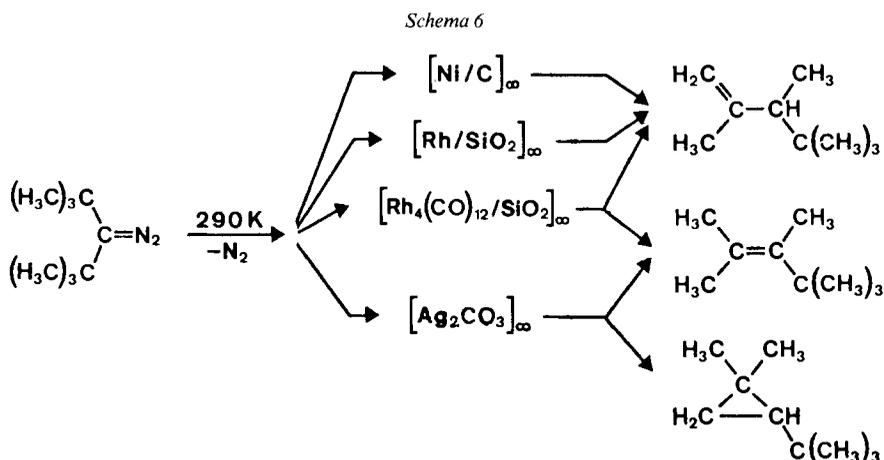


Fig. 4. ¹H-NMR-Spektren der nach Di(tert-butyl)diazomethan-Zersetzung an verschiedenartigen Kontakten isolierten Kohlenwasserstoffe. a) [Ni/C]_∞ und [Rh/SiO₂]_∞ liefern überwiegend 2,3,4,4-Tetramethylpent-1-en (*: δ [ppm] ① 4,76 und 4,65; ② 2,00; ③ 1,72; ④ 1,00 (7 Hz); ⑤ 0,89). b) An [Rh₄(CO)₁₂/SiO₂]_∞ entsteht ein Gemisch mit geringen Mengen 2,3,4,4-Tetramethylpent-2-en (O: δ [ppm] ① 1,80, 1,69, 1,65; ② 1,15). c) Dieses ist bei [Ag₂CO₃]_∞ Hauptprodukt, zusätzlich ist 1-(tert-Butyl)-2,2-dimethylcyclopropan nachzuweisen (Δ: δ [ppm] ① 1,17, 1,02; ② 0,93; 0,4 bis 0,1).

isolierung an ein PE-Spektrometer (*Perkin-Elmer PS 16*) angeschlossen ist [20] (vgl. *Exper. Teil*). Alle vier ausgewählten Kontakte – $[\text{Ni}/\text{C}]_\infty$, $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{SiO}_2]_\infty$, $[\text{Rh}/\text{SiO}_2]_\infty$ und $[\text{Ag}_2\text{CO}_3]_\infty$ (vgl. *Exper. Teil*) – ermöglichen die N_2 -Abspaltung bereits bei Raumtemperatur (*Fig. 2*).

An den niederenergetischen PES-Bandenmustern (*Fig. 3*) ist bereits zu erkennen, dass die Di(*tert*-butyl)diazomethan-Zersetzung an den verschiedenartigen Kontakten zu unterschiedlichen Kohlenwasserstoff-Gemischen erfolgt. Die massenspektroskopische Analyse der in den Kühlfallen isolierten Produkte belegt anhand des in allen Fällen vorhandenen Molekularpeaks m/z 126, dass es sich um Isomere der Zusammensetzung C_9H_{18} , d. h. um Di(*tert*-butyl)carben-Folgeprodukte (*Schema 4*) handelt. Ihre Analyse gelingt anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (*Fig. 3*) [7].

Aus den Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -Produktanalysen (*Fig. 4*) wird ersichtlich, dass Umlagerungen des chemisorbierten Di(*tert*-butyl)carbens unter Me-Wanderung bevorzugt an Kontakten mit (Metall–Metall)-Bindungen ablaufen; das Isomere mit einem Cyclopropan-Ring entsteht nur an Ag_2CO_3 in nachweisbaren Mengen (*Schema 6*).



Eine Bildung des Ziel-Moleküls Tetra(*tert*-butyl)ethen ist trotz der um über 300 K erniedrigten N_2 -Abspaltungstemperatur in den isolierten Produkten innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze nicht nachzuweisen; so findet sich in keinem der registrierten Massenspektren ein Molekularpeak m/z 252 für einen auf Carben-Dimerisierung hinweisenden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. Hervorgehoben sei, dass der durch $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ -Zersetzung auf der $[\text{SiO}_2]_\infty$ -Oberfläche hergestellte und hochreaktive Kontakt $[\text{Rh}/\text{SiO}_2]_\infty$ eine hohe Dimerisierungsselektivität aufweist und beispielsweise Diazoessigester bei 370 K vollständig in gaschromatographisch reinen Fumarsäure-dimethylester übergeführt [3].

4. Cyclovoltammetrische Messungen. – Elektrochemische Messungen an Diazo-Verbindungen [15] interessieren hier vor allem wegen der Folgereaktionen nach Einelektronentransfer (*Schema 7*). In die eigenen cyclovoltammetrischen Untersuchungen (*Fig. 5*) wird zusätzlich Di(*tert*-butyl)-*P*-triphenylphosphazin (*Tab. 1*), eine Zwischenstufe der

Schema 7

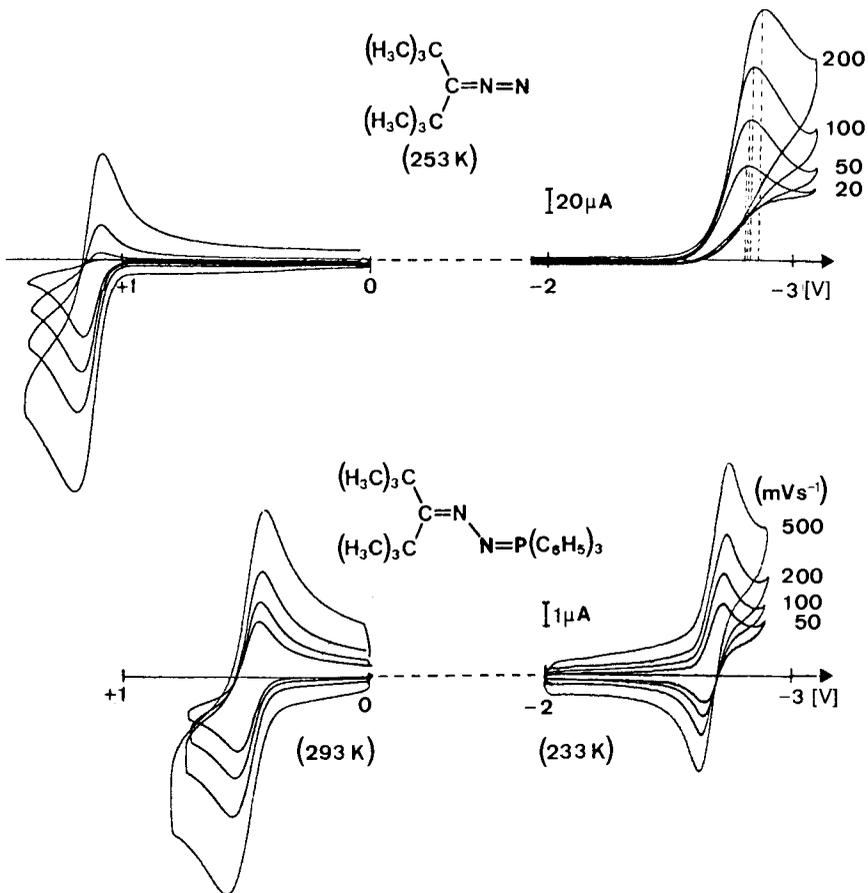
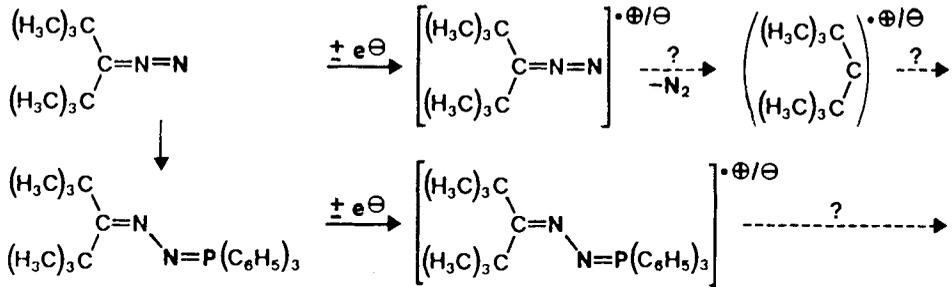


Fig. 5. Cyclovoltammogramme von Di(tert-butyl)diazomethan und von 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-(triphenylphosphoranylidene)hydrazone unter Ar in aprotischer Lösung/0.1 m $R_4N^{\oplus}PF_6^{\ominus}$ bei den angegebenen Temperaturen und Registriergeschwindigkeiten (GCE vs. Ag/AgCl)

Tab. 1. *Cyclovoltammetrische Messdaten für Di(tert-butyl)-P-triphenylphosphazin (Ar, aprotisch, THF/0,1 m R₄NaPF₆, GCE vs. Ag/AgCl) bei 293 und 233 K*

T	v	Oxidation				Reduktion			
		E _{1/2}	ΔE _P	i _p ^a /i _p ^c	i _p ^a /√v	E _{1/2}	ΔE _P	i _p ^a /i _p ^c	i _p ^a /√v
293 K	50	0,49	80	1,08	0,47	–	–	< 0,6	0,90
	100	0,49	100	1,08	0,46	– 2,66	110	0,68	0,73
	200	0,49	120	1,08	0,44	– 2,66	90	0,76	0,61
	500	0,50	150	1,09	0,44	– 2,65	75	0,88	0,56
233 K	50	0,42	100	1,16	0,28	– 2,67	80	0,82	0,46
	100	0,43	130	1,13	0,30	– 2,67	80	0,83	0,46
	200	0,43	160	1,16	0,30	– 2,67	100	0,84	0,45
	500	0,44	210	1,19	0,30	– 2,67	105	0,86	0,43

Di(*tert*-butyl)diazomethan-Synthese (vgl. *Exper. Teil*), als ‘Depot-Derivat’ einbezogen [4].

Die unter aprotischen Bedingungen ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 1$ ppm; vgl. *Exper. Teil*) und unter Ar sowie teils bei tiefen Temperaturen registrierten Cyclovoltammogramme (*Fig. 5*) liefern folgende Informationen: Di(*tert*-butyl)diazomethan lässt sich bei +1,13 V ($\Delta E = 70$ mV, THF) durch eine reversible Einelektronen-Oxidation in sein Radikal-Kation überführen, für das bei 233 K und einer Registriergeschwindigkeit $\dot{v} = 100$ mVs⁻¹ ein Zerfall unter N₂-Abspaltung nicht nachweisbar ist. Aus der Abhängigkeit des Peakstrom-Verhältnisses i_p^c/i_p^a von der Registriergeschwindigkeit geht hervor, dass bei 233 K rasch der Idealwert ($\dot{v} \rightarrow \infty$) [21] erreicht wird (*Fig. 6*).

Bei höheren Temperaturen und geringeren Vorschubgeschwindigkeiten verschwindet jedoch der kathodische Gegenpeak. Aus der Korrelation des Peakstrom-Verhältnisses

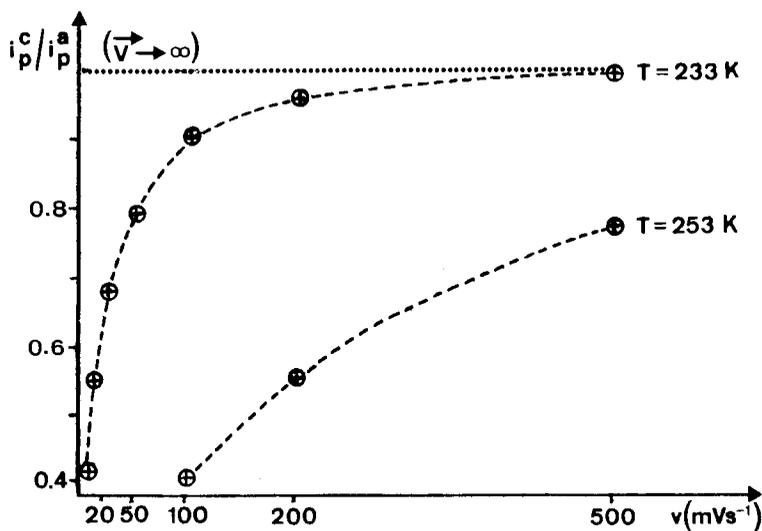


Fig. 6. *Peakstrom-Verhältnis vs. Registriergeschwindigkeit*

mit der Registriergeschwindigkeit lassen sich unter der Annahme einer unimolekularen N_2 -Abspaltung [15] aus dem erzeugten Di(*tert*-butyl)diazomethan-Radikal-Kation die Geschwindigkeitskonstanten $k = 0,5 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$ (253 K) und $k = 0,032 \pm 0,002 \text{ s}^{-1}$ (233 K) abschätzen (vgl. *Exper. Teil*). Trotz der hiernach mit sinkender Temperatur zunehmenden Stabilität gelingt es bei Tieftemperatur-Elektrolyse nicht, das Radikal-Kation ESR-spektroskopisch nachzuweisen; vermutlich wird seine N_2 -Abspaltung durch die verwendete Pt-Elektrode heterogen katalysiert. Bei einer daraufhin versuchten chemischen Oxidation mit Tris(4-bromophenyl)aminyl-hexachloroantimonat ($E_{1/2}^{\text{Ox}} = +1,10 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) in H_2CCl_2 bei 193 K lassen sich trotz des unter diesen Bedingungen bestimmten reversiblen Halbstufen-Oxidationspotentials von +0,98 V ($\Delta E = 65 \text{ mV}$) jedoch ebenfalls keine ESR-Signale detektieren.

Reduziert wird Di(*tert*-butyl)diazomethan unter gleichen Messbedingungen erst bei $-2,81$ bis $-2,86 \text{ V}$; die Elektroneneinlagerung erfolgt irreversibel (*Fig. 5*).

Bei 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-(triphenylphosphoranyliden)hydrazon steigt die Beständigkeit der erzeugten Radikal-Ionen ebenfalls mit sinkender Temperatur (*Tab. 1*). Gegenüber Di(*tert*-butyl)diazomethan sind die ersten Halbstufenpotentiale (*Fig. 5* und *Tab. 1*) wegen verbesserter Ladungsdelokalisation um $\Delta E_{1/2}^{\text{Ox}1} = -0,7 \text{ V}$ und $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}1} = +0,2 \text{ V}$ erniedrigt; beide Eielektronentransfer-Vorgänge erfolgen quasireversibel. Eine zweite, geschwindigkeitsabhängige und irreversible Oxidationsstufe wird bei +1,16 gefunden. Bei der Reduktion lassen die Peakstrom-Werte (*Tab. 1*: i_p^a/i_p^c und i_p^a/\sqrt{v}) auf eine komplexe Folgereaktion schliessen und sind daher Anlass für zusätzliche ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen.

5. (ESR/ENDOR)-Messungen. – Ausgangspunkt waren Versuche zur Erzeugung des Radikal-Anions von Di(*tert*-butyl)-*P*-triphenylphosphazin, welche mit K/(2.2.2)Kryptand in THF bei einer Temperatur unterhalb 210 K durchgeführt wurden [5]. Das registrierte ESR-Signalmuster (*Fig. 7, a* und *Tab. 2*) wird durch ein ^{31}P -Dublett dominiert, welches durch weitere ^1H - oder ^{14}N -Kopplungen zusätzlich in Septetts aufgespalten wird. Kurzes Anwärmen der Lösung und erneutes Kühlen auf 190 K führt zu einem hiervon verschiedenen ESR-Spektrum (*Fig. 7, b* und *Tab. 2*), in welchem ein grosses Quintett in

Tab. 2. ESR/ENDOR-Kopplungskonstanten [mT] sowie *g*-Faktoren der Radikal-Anionen von Di(*tert*-butyl)-*P*-triphenylphosphazin oder Folgeprodukten (A)⁷⁾, von Tetra(*tert*-butyl)-2,3,4,5-tetraazahexa-1,3,5-trien (B), von Di(*tert*-butyl)diazomethan (C) und von Tetra(*tert*-butyl)ketazin (D).

In Klammern: aus Linienbreiten abgeschätzte ^1H -Kopplungskonstanten.

M^{\ominus} (R = (CH ₃) ₃ C)	<i>g</i>	<i>a</i> (^{31}P)	<i>a</i> (^{14}N)	<i>a_x</i>	<i>a</i> (^1H)
A	2,0030	1,613	0,225	0,45 ⁷⁾	(0,024)
B	2,0029	–	0,197	0,515	0,020
C	2,0027	–	0,875	1,40	(0,026)
D	–	–	0,25	–	0,030 0,018

⁷⁾ **Anmerkung bei Korrektur:** Auf Veranlassung eines der Gutachter wurden umfangreiche Signalmuster-Simulationen durchgeführt. Danach zeigt das ESR-Spektrum (*Fig. 7a*) zwei Radikale mit unterschiedlichen *g*-Faktoren. Die weitere Aufspaltung des ^{31}P -Dubletts könnte entweder durch 4 äquivalente ^{14}N - oder 8 bis 10 ^1H -Zentren mit gleicher Kopplung oder einem Vielfachen derselben bedingt sein.

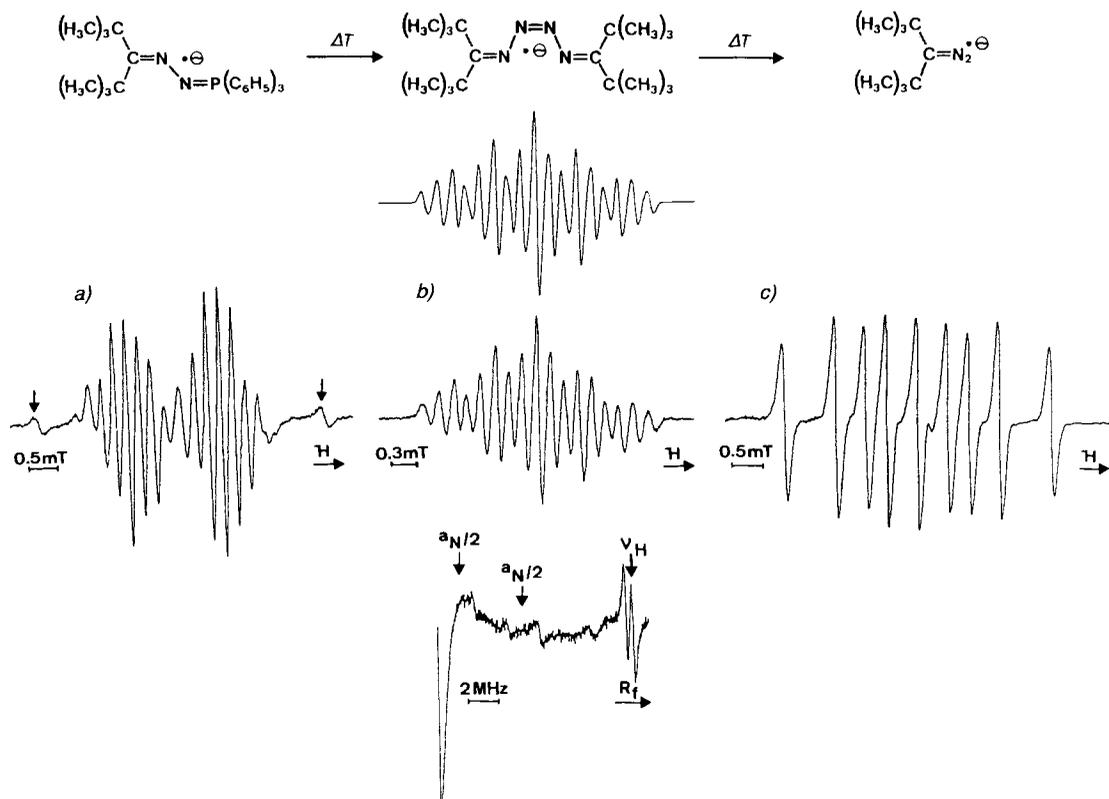
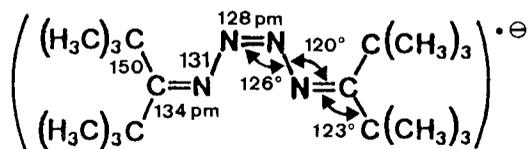


Fig. 7. ESR-Spektren der Radikal-Anionen von a) 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-(triphenylphosphoranyliden)-hydrazon, erzeugt durch Reduktion mit $K[(2.2.2)]$ Kryptand in THF bei 190 K (\downarrow : vermutlich radikalisches Folgeprodukt), b) von Tetra(tert-butyl)-2,3,4,5-tetraazahexa-1,3,5-trien, erzeugt mit Na in THF bei 190 K mit zusätzlicher Simulation (oben) und das bei 270 K registrierte ENDOR-Spektrum (unten) sowie c) von Di(tert-butyl)diazomethan, erzeugt mit $K[(2.2.2)]$ Kryptand in THF bei 230 K (vgl. Text)

weitere Quintetts aufgespalten ist. Das bei 270 K registrierte ENDOR-Spektrum (Fig. 7, b, unten) belegt erwartungsgemäss zwei ^{14}N -Kopplungen und zeigt zusätzlich um die ^1H -Larmor-Frequenz ν_{H} ein Linienpaar.

Mit den ENDOR-Daten (Tab. 2) lässt sich das ESR-Spektrum simulieren (Fig. 7, b, oben) und die Kopplungen für zwei verschiedenartige N-Zentren sowie nur eine Protonensorte legen eine Zuordnung als Radikal-Anion des noch unbekanntes Tetra(tert-butyl)-2,3,4,5-tetraazahexa-1,3,5-triens nahe. 'Open-shell'-AM1-Berechnungen für das als Modell-Verbindung gewählte Tetramethyl-Derivat sagen das (Z)-Isomere um ca. 70 kJ/mol günstiger voraus als das (E)-Isomere. Ursache dürfte vor allem die geringe Wechselwirkung zwischen den N-Elektronenpaaren sein, welche sich bei planarer (Z)-Anordnung in 1,4-Positionen, bei (E)-Konfiguration dagegen in 1,3-Positionen befinden. In Gegenkation-haltigen Lösungen kommt die Möglichkeit einer Fünfring-Chelat-Bildung hinzu. Die geometrie-optimiert berechneten Struktur-Parameter entsprechen Erwartungswerten (Schema 8).

Schema 8

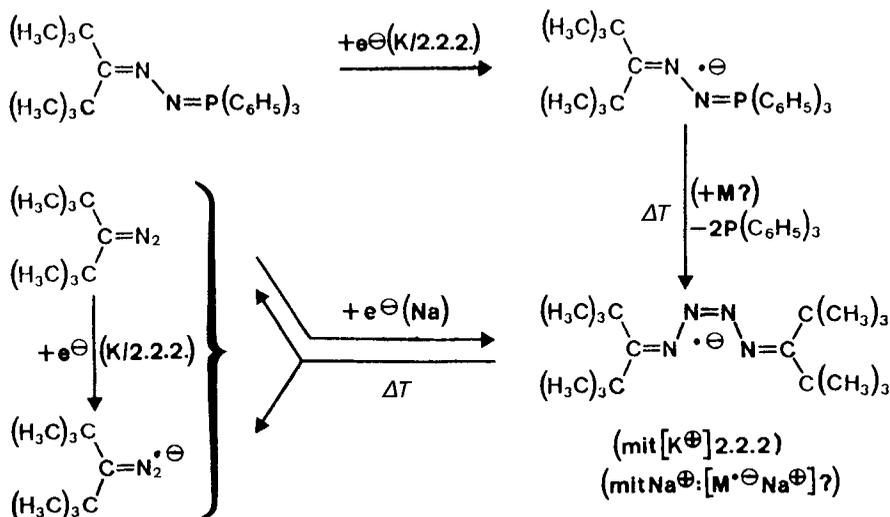


Die Güte der AM1-Berechnungen lässt sich an den nach der *McConnell*-Beziehung, $a_N = |Q_N|(c_{-1,N}^{\pi})^2$, berechneten Kopplungskonstanten testen: Die π -Orbital-Koeffizienten ($[3]: 0,438$ und $0,232$) liefern mit $|Q_N| = 2,6$ mT [22] die mit den ESR/ENDOR-Daten für das tetra(*tert*-butyl)-substituierte Radikal-Anion (*Tab. 2*) zufriedenstellend übereinstimmenden Voraussagen $a_N^{\text{per}} = 0,50$ und $0,14$ mT.

Ein kurzzeitiges Anwärmen der paramagnetischen Lösung bewirkt erneut eine Änderung des ESR-Signalmusters (*Fig. 7, b*, und *Tab. 2*), welches nun 9 Linien gleicher Intensität, d. h. ein Triplett von Tripletts, aufweist und daher dem Radikal-Anion von Di(*tert*-butyl)diazomethan zugeordnet wird. Dieses lässt sich auch durch Reduktion an einem K-Metallspiegel in einer Lösung mit Zusatz von (2.2.2)Kryptand erzeugen, welcher das Reduktionspotential erhöht und zugleich Chelat-Bildung nach Dimerisierung verhindert. Hierbei resultiert ein identisches ESR-Spektrum (*Fig. 7, b*, und *Tab. 2*).

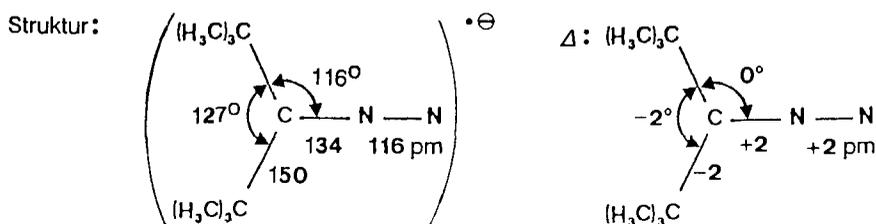
Zu den ESR-Untersuchungen sei zusätzlich angemerkt: Das nicht aufgelöste ESR- und das zwei ^1H -Linienpaare aufweisende ENDOR-Signalmuster (*Tab. 2*) des Tetra(*tert*-butyl)ketazin-Radikal-Anions, das sich durch Na-Reduktion in THF bei 200 K erzeugen lässt [4], werden in den durchgeführten Untersuchungen nie beobachtet. Daher kann dieses mögliche paramagnetische Zwischenprodukt, dessen Bildung z. B. aus dem Tetraazahexatrien-Radikal-Anion durch N_2 -Abspaltung plausibel wäre, bei der Aufstellung eines Überblickes über die (ESR/ENDOR)-Ergebnisse vernachlässigt werden (*Schema 9*).

Schema 9



Nach den ESR/ENDOR-Untersuchungen lässt sich somit das solvens-getrennte Kontakt-Ionenpaar [Phosphazene[⊖]]_{solv}[K[⊕](2.2.2)]_{solv} durch geringe Temperaturerhöhung ΔT in das Radikal-Anion des unbekanntes Tetra(*tert*-butyl)tetraazahexadiens überführen. Auch wenn in ESR/ENDOR-Spektren stets nur die leichtest reduzierbare paramagnetische ‘Spitze des Eisbergs’ in der Lösung sichtbar wird, darf wegen der Spin- und Ladung-Stöchiometrie vermutet werden, dass hier Radikal-Anion und Neutralmolekül nach $[M^{\ominus}] + M \rightarrow [M-M^{\ominus}]$ unter Abspaltung von zwei $P(C_6H_5)_3$ abreagieren. N_2 -Entwicklung wird nicht beobachtet, auch nicht bei der Dissoziation von $[M-M^{\ominus}]$ in Diazomethan M und Diazomethan-Radikal-Anion M^{\ominus} . Letzteres kann bei Zusatz des Chelat-Bildners (2.2.2)Kryptand als bis *ca.* 270 K persistente paramagnetische Species detektiert werden; die Na-Reduktion ohne Kryptand-Zusatz liefert vermutlich sein Fünfring-Chelat-Kontaktionenpaar $[M^{\ominus}Na^{\oplus}]$. Für das Radikal-Anion von Di(*tert*-butyl)diazomethan werden nach geometrie-optimierten AM1-Berechnungen gegenüber dem Neutralmolekül nur geringe Struktur-Änderungen ΔG erwartet (Schema 10).

Schema 10



Aus dem Radikal-Anion wird daher im Gegensatz zum Radikal-Kation [4] [15a] unter den Messbedingungen kein N_2 zum Di(*tert*-butyl)carben-Radikal-Anion abgespalten, so dass eine Dimerisierung [15a] zum Dianion des Zielmoleküls Tetra(*tert*-butyl)ethen nicht eintreten kann.

6. Zusammenfassung und Ausblick. – Zu den zahllosen, in der Literatur dokumentierten Bemühungen, Tetra(*tert*-butyl)ethen erstmalig darzustellen, addiert der vorliegende Bericht vier weitere, bislang nicht beschrittene Wege: die PE-spektroskopisch temperaturabhängig verfolgte Gasphasen-Thermolyse von Di(*tert*-butyl)diazomethan unter angenähert unimolekularen Bedingungen (Kap. 2), seine heterogen-katalysierte N_2 -Abspaltung an Kontakt-Oberflächen (Kap. 3), die cyclovoltammetrischen Hinweise auf seine reversible Oxidation und seine irreversible Reduktion an einer Glaskohlenstoff-Elektrode (Kap. 4), sowie die ESR/ENDOR-spektroskopische Charakterisierung seines Radikal-Anions (Kap. 5). Wenn sich auch ein Entstehen von Tetra(*tert*-butyl)ethen oder seinem Dianion nicht nachweisen liess, so wurden doch zahlreiche interessante Informationen erhalten. Zu diesen gehören beispielsweise, dass sich Di(*tert*-butyl)carben auch nach Chemisorption rasch in Isomere umlagert anstatt zu dimerisieren [3] [6] [12], oder dass das Di(*tert*-butyl)diazomethan-Radikal-Anion gegenüber N_2 -Eliminierung zu Carben-Radikal-Anion persistent ist [15]. Bleibt zu hoffen, dass dieser Bericht weitere Bemühungen stimuliert, das sterisch überfüllte Tetra(*tert*-butyl)ethen darzustellen und seine

Struktur unter anderem mit der des gleichfalls verzerrten Tetrakis(dimethylamino)ethens [23] zu vergleichen.

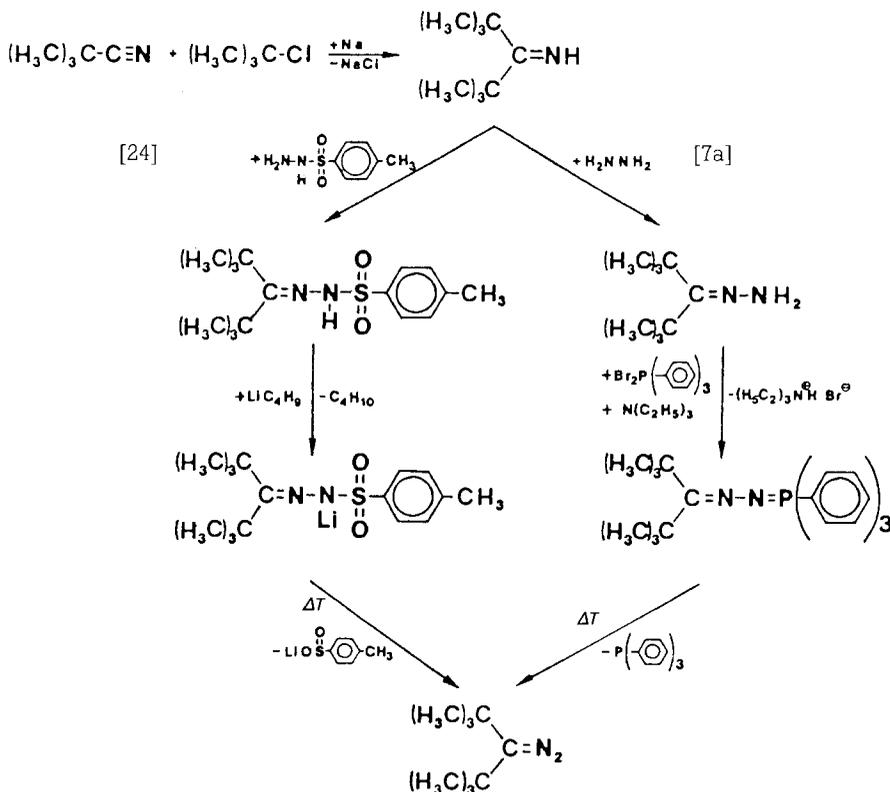
Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Land Hessen* und der *A. Messer-Stiftung* gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Maier, Universität Giessen, danken wir für freundliche Überlassung der Dissertationen E. Röcker und O. Tuchscherer (Universität Giessen, 1985 und 1989).

Experimenteller Teil

Allgemeines. CH_2Cl_2 wurde durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss über P_2O_{10} getrocknet und unter Ar destilliert. THF (*Aldrich*) wurde 2mal unter Ar über geschmolzenem K destilliert und unter Ar aufbewahrt. DMF wurde mit aktiviertem Molekularsieb (4 Å) vorgetrocknet und über H_2O -freiem CuSO_4 bei 20 mbar Druck – eingestellt durch Zuleiten getrockneten Ar – destilliert. AlCl_3 (*Merck*) wurde 2mal unter 10^{-2} mbar Druck sublimiert und unter Ar aufbewahrt. $\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$ (*Fluka*) wurde mehrfach aus EtOH umkristallisiert und bei 330 K/ 10^{-4} mbar getrocknet. (2.2.2)Kryptand (*Merck*) wurde 7 Tage bei 320 K/ 10^{-4} mbar getrocknet und unter Inert-Gas aufbewahrt.

Herstellung von Di(tert-butyl)diazomethan und seines Triphenylphosphan-Adduktes. Von den beiden Literaturvarianten [7a] [24] bietet [24] Vorteile für die Herstellung des Diazoalkans; [7a] liefert das Triphenylphosphan-Addukt (*Schema 11*).

Schema 11



Di(tert-butyl)ketimin [24]. Zu einer gerührten Suspension von 18,4 g (0,715 mol) Na-Staub in einem Lsgm.-Gemisch von 80 ml Petrolether und 20 ml THF werden unter N₂-Schutzgas und Kühlung auf 20° simultan 33,2 g (0,4 mol) Pivalonitril und 44 g (0,56 mol) *t*-BuCl getropft. Anschliessend wird weitere 5 h gerührt und die Reaktion durch Eintropfen von 20 ml MeOH beendet. Nach Zufügen von H₂O bis zu Phasentrennung werden die org. Phase abgetrennt und die wässr. 3mal mit 70 ml Ether extrahiert. Die vereinigte org. Lsg. wird getrocknet (Na₂SO₄), filtriert und bei 0,1 mbar eingengt. Vakuum-Destillation des Ketimins bereitet wegen starkem Aufschäumen Schwierigkeiten; Destillation in einer Drehbandkolonne bei 17 mbar liefert 18,3 g Ketimin mit K.p.¹⁷ = 55–56°. Ausbeute 33% d.Th. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,1 (s, 18 H); 8,9 (br., 1 H).

2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-(p-toluolsulfonyl)hydrazon. *Di(tert-butyl)ketonimin* (9,6 g, 0,068 mol) und 13,9 g (0,075 mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazin werden in 28 ml H₂CCl₂ und 4,2 ml Eisessig gelöst und 16 h unter N₂ unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wird mit 50 ml H₂CCl₂ versetzt, mit 100 ml H₂O und 2mal mit 50 ml 2N HCl ausgeschüttelt und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Filtration wird das Lsgm. bei 10 mbar vollständig abgezogen und der Rückstand aus CHCl₃/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 8,4 g (39% d.Th.). F.p. = 175–177°. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10, 1,29 (2s, je 9 H); 2,32 (s, 3 H); 7,3, 7,8 (2d, je 2 H).

Di(tert-butyl)diazomethan [24]. 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-(*p*-toluolsulfonyl)hydrazon (1,55 g, 0,005 mol) werden in 20 ml trockenem, Ar-gesättigtem THF gelöst und auf –20° gekühlt. Unter Ar werden 3,2 ml einer 15% BuLi-Lsg. in Hexan zugetropft und nach Aufwärmen auf RT. 1 h gerührt. Bei 10 mbar wird zur Trockene eingedampft und das hinterbleibende Li-Salz bei 130° und 0,001 mbar zersetzt. Das *Di(tert-butyl)diazomethan* wird in einer 77-K-Durchgangskühlfalle aufgefangen und am PE-Spektrometer bei einer Kühlfalltemp. von 240 K von Verunreinigungen befreit. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,2 (s, 18 H). MS (70 eV): 154 (*M*⁺).

2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-hydrazon. *Di(tert-butyl)ketonimin* (= 2,2,4,4-Tetramethylpentan-2-imin) (18,3 g, 0,13 mol) und 25 ml (0,5 mol) Hydrazin-hydrat werden in 25 ml Diethylenglykol gelöst und unter N₂-Schutzgas 18 h unter Rückfluss erhitzt. Bei Abkühlen scheidet sich bereits 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-hydrazon aus; der Kristallbrei wird in Eiswasser gegossen und abfiltriert. Die trockengesaugten Blättchen werden in MeOH aufgenommen und aus H₂O auskristallisiert. Nach Trocknen (KOH) Ausbeute: 75% d.Th. F.p. 65–68°. Anal. ber. für C₉H₂₀N₂: C 69,2, H 12,8, N 17,9; gef.: C 68,9, H 13,2, N 17,8.

2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-(triphenylphosphoranyliden)hydrazon [7a]. In 150 ml trockenem Benzol werden 13,1 g (0,05 mol) frisch sublimiertes Ph₃P vorgelegt, auf 0° gekühlt und während 30 min eine Lsg. von 8 g (0,1 mol) Br₂ in 50 ml Benzol zugetropft. Nach weiteren 30 min werden 15,6 g (0,05 mol) 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on-hydrazon und 10,1 g (0,1 mol) Et₃N in 50 ml Benzol während 1 h eingetropt. Nach 5 h Rühren bei RT. wird vom Hydrobromid abfiltriert, das Lsgm. bei 10 mbar abgezogen und das resultierende gelbe Öl aus CHCl₃/Petrolether umkristallisiert: hellgelbe Rhomben. F.p. 108–110°. Ausbeute: 68% d.Th. Anal. ber. für C₂₇H₃₃N₂P: C 77,5, H 8,37, N 6,7; gef.: C 77,54, H 8,15, N 6,84.

Di(tert-butyl)diazomethan kann hieraus durch thermische Zersetzung bei 160° Bad-Temp. und 0,001 mbar hergestellt und in eine 77-K-Kühlfalle kondensiert werden. Seine Reinigung erfolgt vorteilhaft durch Abkondensieren der Verunreinigungen unter PE-spektroskopischer Kontrolle.

Di(tert-butyl)-keton-azin [7a]. *Di(tert-butyl)diazomethan* (1,54 g) wird unter Rühren mit 150 mg CuBr versetzt; die Zersetzung unter Gas-Entwicklung setzt sofort ein. Nach 30 min wird in 100 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, 2mal mit 50 ml H₂O gewaschen und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Abziehen von CH₂Cl₂ wird aus wenig Et₂O umkristallisiert: farblose Nadeln. F.p. 67–68°. Ausbeute: 30% d.Th. Anal. ber. für C₁₈H₃₆N₂: C 77,14, H 12,85, N 10,00; gef.: C 76,73, H 13,25, N 10,04.

PE-Spektrum. Registriert mit einem Spektrometer *Leybold Heraeus UPG 200* unter Verwendung eines beheizten Einlass-Systems; Eichung mit Xe(²P_{3/2}) = 12,13 eV und Ar(²P_{3/2}) = 15,76 eV.

Heterogen-katalysierte N₂-Absaltungen. Die verwendeten Kontakte werden wie folgt hergestellt:

[Ni/C]_∞. Aktivkohle (*Degussa Katepon AS 30*) (10 g) wird in einem Rundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter bei 0,01 mbar evakuiert und langsam 50 ml einer ges. wässr. Ni(NO₃)₂-Lsg. eingetropt. Das vollständige Aufsaugen kann durch Ultraschall beschleunigt werden. Nach Beendigung der Gasblasen-Entwicklung wird die überstehende Lsg. abdekantiert und der Kontakt bei 100° 12 h getrocknet. Vor Verwendung wird er mit H₂ je 2 h bei 50, 100, 150, 300 und 350° reduziert und 15 h bei 450° und 0,01 mbar getrocknet.

[Rh₄(CO)₁₂/SiO₂]_∞. 'Large pore' Silicia (*Ventron*) (3 g) wird im Trockenschrank bei 80° vorgetrocknet, in einem Rundkolben mit aufgesetztem Tropftrichter bei 0,01 mbar evakuiert und eine feinverteilte Suspension von 0,3 g Rh₄(CO)₁₂ (*Ventron*) in 25 ml trockenem Ar-ges. Cyclohexan langsam zugegeben. Nach Abziehen des Lsgm. bei 10 mbar wird der Kontakt unter Schutzgas in ein Reaktionsrohr übergeführt und unter PES-Messbedingungen von noch anhaftenden flüchtigen Verbindungen befreit.

$[Rh/SiO_2]_{\infty}$. Dieser Kontakt wird aus $[Rh_4(CO)_{12}/SiO_2]$ durch Zersetzen des Carbonyl-Komplexes bei 150° und 0,01 mbar hergestellt. Zur Regenerierung wird er bei 400° im H_2 -Strom reduziert und bei gleicher Temp. und 0,01 mbar 15 h ausgeheizt.

$[Ag_2CO_3]_{\infty}$. Ag_2CO_3 (Merck) wird im Reaktionsrohr in 40-mm-langer, loser Schüttung mit Quarzwolle fixiert und vor Verwendung 4 h bei 50° und 0,01 mbar evakuiert.

¹H-NMR-Spektren. Registriert mit einem Spektrometer Bruker WH 2790.

Massenspektren. Registriert mit einem Spektrometer Varian MAT 4.

Gas-Reaktionen. Die verwendete Baukasten-Apparatur (Fig. 8) ermöglicht mit Hilfe PE-spektroskopischer Gas-Analytik, die Reaktionsbedingungen anhand der registrierten Ionisationsmuster zu optimieren und die Produkte in den Intensiv-Kühlfällen mit Beipass zu isolieren.

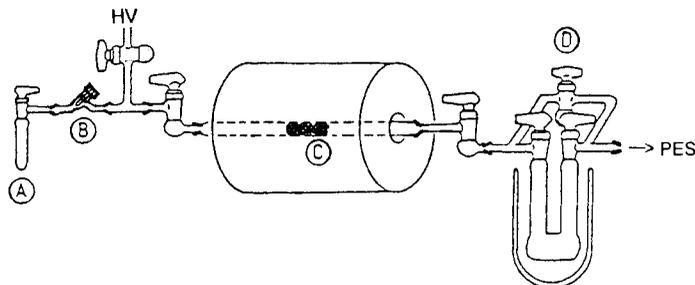


Fig. 8. Baukasten-Apparatur für – gegebenenfalls heterogen-katalysierte – Umsetzungen strömender Gase unter PES-Gas-Analytik. A: Probenbehälter, B: Zwischenstück zur Evakuierung mit Feinreguliertventil, C: Ofen mit Reaktionsrohr, welches eventuell den Kontakt enthält, D: Intensiv-Kühlfalle mit absperbarem Beipass; HV und PES: Anschlüsse an eine Hochvakuum-Apparatur und das PE-Spektrometer.

Cyclovoltammogramme. Als Potentiostat diente die Gerätekombination M173/M276 mit dem Funktionsgenerator M175 von EG & G Princeton Applied Research. Als Referenz-Elektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet; sie war über eine mit Vycor-R-Tips (EG & G) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Mess-Lsg. verbunden, welche unter getrocknetem Ar eingefüllt wurde. Die Messungen unter aprotischen Bedingungen ($c(H^{\oplus}) < 1$ ppm) werden in einer geschlossenen Apparatur [25] durchgeführt, in der die Elektrolyt-Lsg. über bei 600 K im Vakuum ausgeheiztem Al_2O_3 zirkuliert werden kann. Die Geschwindigkeitskonstanten werden nach [21] ermittelt.

Erzeugung der Radikal-Ionen erfolgte nach Kühlung auf die jeweils angegebene Temp. durch Kontakt der Substanz-Lsg. mit dem betreffenden Redox-Agens. So wurden die Reduktionen zu den Radikal-Anionen in einer mehrarmigen, an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossenen Glas-Apparatur durchgeführt, welche die Mess-Kapillare enthält. Nach Einbringen von 2 mg Substanz, gegebenenfalls (2.2.2)Kryptand und des als Reduktionsmittel verwendeten Alkalimetalls, wird zunächst durch dessen mehrfache Destillation bei 10^{-4} mbar ein Metallspiegel erzeugt, danach aus der angeschlossenen Hochvakuum-Apparatur ca. 1 ml THF einkondensiert und nach jeweiligem Evakuieren alle Stützen abgeschmolzen.

(ESR/ENDOR)-Messungen wurden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D durchgeführt. ESR-Messungen erfolgten bei etwa 9,1 GHz entsprechend einer Feldstärke von 345 mT bei 12,5 kHz Feldmodulation. Für ENDOR-Messungen ermöglichten Signal-Generatoren Wavetec 5000 zusammen mit dem R₁-Verstärker ENI A 300 Frequenzen im Bereich 0,3 bis 35 MHz. Ein 'field/frequency-lock' korrigierte Feld- und Frequenz-Schwankungen relativ zum g-Faktor der Standardprobe Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal. Die Konstanz der Messtemp. ($\pm 1^\circ$) regelte die Temperier-Einheit Bruker ER 4111 VT. Die Rechner- und Steuereinheit ESP 300 gestattet die digitale Akkumulation von Spektren.

AM1-Berechnungen [26] erfolgten mit dem freundlicherweise von M. J. S. Dewar, Universität Austin/Texas, zur Verfügung gestellten Programm auf der VAX 11/750 des Arbeitskreises.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Nefedov, V. Korolev, L. Zanathy, B. Solouki, H. Bock, *Mendeleev. Commun.* **1992**, 67.
- [2] H. Bock, P. Rittmeyer, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Rel. Elements* **1992**, 68, 261.
- [3] Teil der Dissertation B. Berkner, Universität Frankfurt, 1988; derzeitige Adresse: *Degussa AG*, Weissfrauenstrasse, 6000 Frankfurt (Main).
- [4] Teil der Dissertation D. Jaculi, Universität Frankfurt, 1988; derzeitige Adresse: *Hoechst AG*, Postfach 8003 20, 6000 Frankfurt (Main).
- [5] Teil der Dissertation B. Hierholzer, Universität Frankfurt, 1988; derzeitige Adresse: *Hoechst AG*, Postfach 8003 20, 6000 Frankfurt (Main).
- [6] M. Regitz, G. Maas, 'Diazo Compounds – Properties and Syntheses', Academic Press Inc., Orlando, 1986; vgl. auch M. Regitz, 'Diazoalkane – Eigenschaften und Synthesen', Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
- [7] a) T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 2079; b) F. S. Guziec, L. J. San Filippo, C. J. Murphy, C. A. Moustakis, E. R. Cullen, *Tetrahedron* **1985**, 41, 4843 und zit. Lit.; vgl. auch R. Wheland, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6057.
- [8] Dissertation, O. Tuchscherer, Univ. Giessen, 1989; J. E. Gano, B.-S. Park, A. A. Pinkerton, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2688; J. E. Gano, B.-S. Park, G. Subramanian, D. Lenoir, R. Gleiter, *ibid.* **1991**, 56, 4806.
- [9] a) [5a]; b) J. E. Gano, R. H. Wettach, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2326; c) A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke, M. Wilke, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 277; d) vgl. [8].
- [10] a) T. Loerzer, R. Gerke, W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 5861; b) G. Böhrer, R. Knorr, *ibid.* **1984**, 3675.
- [11] a) U. Burkert, *Tetrahedron* **1981**, 37, 333; b) A. Krebs, W. Rüger, W. U. Nickel, M. Wilke, U. Burkert, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 310; c) G. Favini, M. Simonetta, R. Todeschini, *J. Comput. Chem.* **1981**, 2, 149; d) D. Lenoir, H. Durner, R. M. Frank, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2636 und zit. Lit.; vgl. auch W. E. v. Doehring, W. R. Roth, F. Bauer, R. Brenckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H. W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *ibid.* **1989**, 122, 1263.
- [12] H. Bock, G. Tschmutowa, H.-P. Wolf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1068; vgl. auch H. Bock, H.-P. Wolf, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 411; *ibid. Int. Ed.* **1985**, 24, 418 sowie *Z. Naturforsch., B* **1989**, 44, 699.
- [13] E. Fahr, K.-H. Heil, H. Lind, F. Schreckenbach, *Z. Naturforsch., B* **1965**, 20, 526.
- [14] Vgl. die Literaturübersicht W. Luef, R. Kesse, 'Nonplanar Carbon-Carbon Double Bonds', in 'Topics in Stereochemistry', Ed. E. Eliel und S. H. Wilen, Wiley & Sons, Chichester, 1985, Vol. 20, S. 231–318.
- [15] Übersicht: D. Bethell, V. D. Parker, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 400 und zit. Lit., insbesondere a) V. D. Parker, D. Bethell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5066; b) D. E. Herbranson, F. J. Theisen, M. D. Hawley, R. N. McDonald, *ibid.* **1983**, 105, 2544 sowie c) F. Pragst, W. Jugelt, *Electrochim. Acta* **1970**, 15, 1543.
- [16] K. Ishiguro, Y. Sawaki, A. Izuoka, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2530 und zit. Lit.
- [17] H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1717; *ibid. Int. Ed.* **1989**, 28, 1685.
- [18] J. Bastide, J. P. Maier, *Chem. Phys.* **1976**, 12, 177 und zit. Lit.
- [19] E. Heilbronner, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3376 und zit. Lit.
- [20] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **1988**, 173, 31.
- [21] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 76.
- [22] F. Gerson, 'Hochauflösende ESR-Spektroskopie', Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
- [23] H. Bock, H. Borrmann, Z. Havlas, H. Oberhammer, K. Ruppert, A. Simon, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1733; *ibid. Int. Ed.* **1991**, 30, 1678 und zit. Lit.
- [24] D. H. R. Barton, F. S. Guziec, I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794.
- [25] H. Bock, D. Jaculi, *Z. Naturforsch., B* **1991**, 46, 1091 und zit. Lit.
- [26] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.