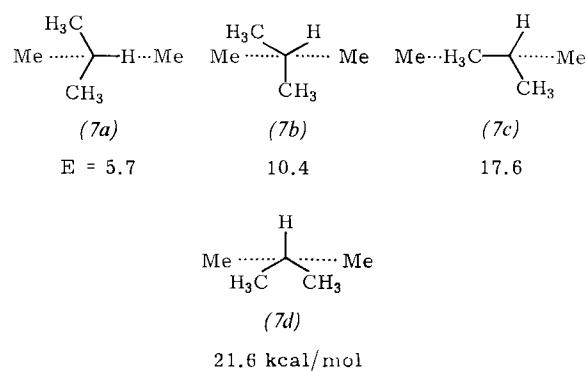


Die Energie E einer Konformation wurde durch Addition folgender Teilenergien<sup>[8]</sup> berechnet: a) Dehnungsenergie der Bindung zwischen  $\alpha$ -C-Atom und Benzolring; b) Deformationsenergien der Winkel am  $\alpha$ -C-Atom und der Winkel, welche die Bindungen der *o*-Substituenten mit den C—C-Valenzen des Benzolrings bilden; c) nicht-bindende Wechselwirkungen<sup>[9]</sup> zwischen jedem *o*-Substituenten und dem benachbarten *m*-Proton einerseits sowie den drei Resten CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> und H am  $\alpha$ -C-Atom andererseits. Die Geometrie einer bestimmten Konformation wurde dadurch ermittelt, daß man die Länge der C-Aryl-Bindung und die genannten Winkel in kleinen Schritten variierte und die Energien aller sich daraus ergebenden Kombinationen berechnete. Die Kombination mit der niedrigsten Energie wurde als Geometrie der betreffenden Konformation angesehen.



Für  $\alpha,\alpha,2,4,6$ -Pentamethyltoluol (7) fanden wir auf diese Weise, daß in der Tat die Konformation (7a) die niedrigste Energie aufweist. Relativ dazu wird (7b) sowohl durch zusätzliche Winkeldeformationen als auch durch eine stärker abstoßende Me/CH<sub>3</sub>-Wechselwirkung destabilisiert. In (7c) ist die Me/CH<sub>3</sub>-Wechselwirkung (Diederwinkel 0°) nach der Rechnung weniger ungünstig als die entsprechende, doppelt auftretende Wechselwirkung über ungefähr 30° in (7d), das demnach der gesuchte Übergangszustand der sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Rotation ist. Analoge Ergebnisse fanden wir für  $\alpha,\alpha,2,4,6$ -Pentachlortoluol<sup>[6]</sup> sowie für (5) und (6).

Für diese beiden Toluol-Derivate lieferte die Rechnung Energiedifferenzen zwischen dem (*E*)- und dem (*Z*)-Iso-

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck, Dipl.-Chem. L. Ernst und Dipl.-Chem. E. Keck  
Institut für Organische Chemie der Universität  
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Protonenresonanz-Untersuchungen zur inneren Rotation, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin u. A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. 31, 14 (1969).

[2] A. Mannschreck u. H. Münsch, Tetrahedron Lett. 1968, 3227.

[3] T. H. Siddall III u. W. E. Stewart, J. Org. Chem. 34, 233 (1969); K. D. Bartle, P. M. G. Bavin, D. W. Jones u. R. L'Amie, Tetrahedron 26, 911 (1970); s. auch R. D. Chambers, J. A. Jackson, W. K. R. Musgrave, L. H. Sutcliffe u. G. J. T. Tiddy, ibid. 26, 71 (1970).

[4] P. C. Myhre, J. W. Edmonds u. J. D. Kruger, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2459 (1966); E. A. Chandross u. C. F. Sheley jr., ibid. 90, 4345 (1968); H. Kessler, A. Moosmayer u. A. Rieker, Tetrahedron 25, 287 (1969).

[5] Vgl. A. Mannschreck u. L. Ernst, Tetrahedron Lett. 1968, 5939; Chem. Ber., im Druck.

[6] Vgl. B. J. Fuhr, B. W. Goodwin, H. M. Hutton u. T. Schaefer, Can. J. Chem. 48, 1558 (1970).

[7] Fp = 33–34 °C. Dargestellt durch NaBH<sub>4</sub>-Reduktion von 4-Nitro-2-chlormethyl-1-isopropylbenzol in Dimethylsulfoxid.

[8] Übersicht: J. E. Williams, P. J. Stang u. P. v. R. Schleyer, Annu. Rev. Phys. Chem. 19, 531 (1968).

[9] H. A. Scheraga, Advan. Phys. Org. Chem. 6, 103 (1968).

meren. Aus diesen Differenzen erhielten wir (mit  $\Delta S = 0$ ) Rotameren-Gleichgewichte [33 % (*E*)-(5) bzw. 50 % (*E*)-(6)], die mit den NMR-Ergebnissen (Tabelle) befriedigend übereinstimmen. Bei den Anilinium-Ionen sind (*E*)-(3) und (*E*)-(4) nach den NMR-Ergebnissen etwas mehr bevorzugt als (*E*)-(5) bzw. (*E*)-(6) (Tabelle). Dies führt vielleicht von einer schwachen intramolekularen Wasserstoffbrücke N—H···Y in (*E*)-(3) und (*E*)-(4) her, für die wir jedoch noch keinen Beweis erbringen konnten.

Eingegangen am 30. Juli 1970 [Z 266]

## Elektrophile Cyclodimerisierung von tert.-Butylacetylen mit Chlorwasserstoff<sup>[1]</sup>

Von Karl Griesbaum, Zillur Rehman und Uwe-Jngomar Záhorszky<sup>[\*]</sup>

Die Reaktion von tert.-Butylacetylen (1) mit wasserfreiem Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur<sup>[2]</sup> ergibt die normalen Addukte (3) und (4) sowie die Addukte (6) und (7), die durch eine 1,2-Methylverschiebung am Vinylkation (2) entstehen. Daneben zeigt das Gaschromatogramm des rohen Adduktgemisches noch einige weitere Komponenten, die jeweils nur in Mengen um oder unter 1% vorhanden sind.

Von Interesse im Hinblick auf eine mögliche Cyclodimerisierung waren zwei dieser unbekannten Komponenten, die im Gaschromatogramm höhere Retentionszeiten aufweisen als die Diaddukte (4), (6) und (7). Es ist uns jetzt gelungen, durch eine Kombination von fraktionierender Destillation und präparativer Gaschromatographie (3m-Carbowax-20M-Säule) diese beiden Komponenten als kristalline, farblose Substanzen zu isolieren.

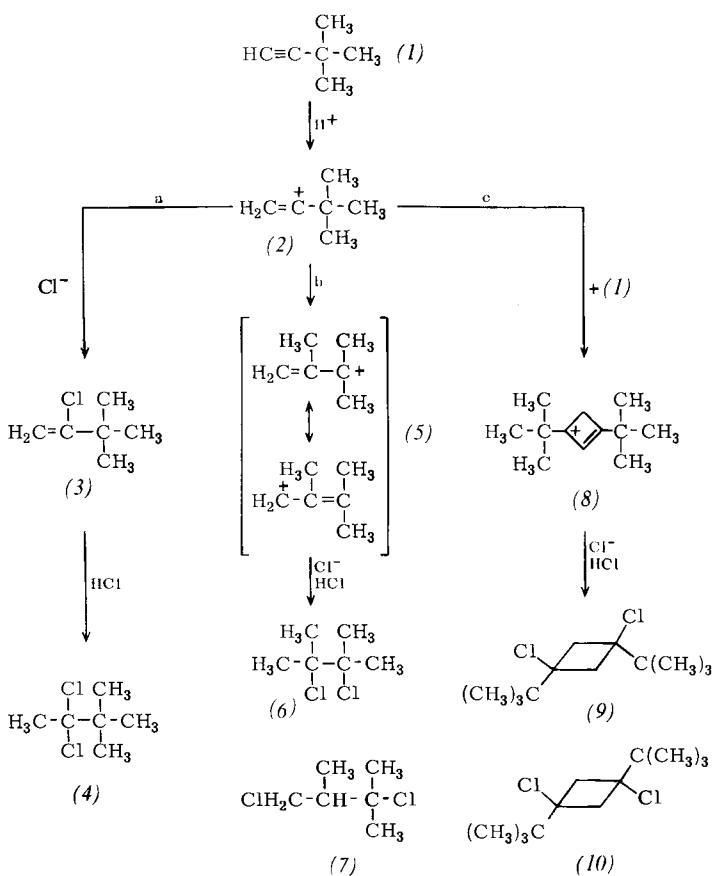
Die Substanz mit der höchsten Retentionszeit (67 min) hatte einen Fp von 175–177 °C und zeigte im Massenspektrum ein für Dichlorverbindungen typisches Molekülionentriplett bei m/e = 236, 238, 240, was der Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>, d.h. einem Addukt aus 2 Molekülen HCl und 2 Molekülen tert.-Butylacetylen entspricht. Ein intensives Dublett bei m/e = 118, 120 (M/2) wies auf eine leicht eintretende Halbierung des Moleküls in zwei gleichartige Bruchstücke und somit auf das Vorliegen einer symmetrischen, cyclischen Struktur hin. Weitere typische Fragmentionen traten auf bei m/e = 200, 202 (M—HCl), m/e = 185, 187 (M—CH<sub>3</sub>—HCl), m/e = 165 (M—HCl—Cl), m/e = 103, 105 (M/2—CH<sub>3</sub>), m/e = 57 (tert.Butyl) sowie m/e = 56 (i-Buten).

Das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) zeigte ein Singulett bei  $\delta$  = 1.02 ppm sowie ein um 2.79 ppm zentriertes Vier-Linien-System im Intensitätsverhältnis 9:2. Bei dem Vier-Linien-System handelt es sich offenbar um ein AA'BB'-System (J<sub>AB</sub> = 13 Hz), dessen einzelne Signale durch eine geringe — vermutlich diagonale — Kopplung von ca. 3 Hz weiter aufgespalten sind.

Diese Daten stehen im Einklang mit der Struktur eines *cis*-1,3-Di-tert.-butyl-1,3-dichlorcyclobutans (9), was der Vergleich des NMR-Spektrums mit dem des *cis*-1,3-Dichlor-1,3-dimethylcyclobutans<sup>[3]</sup> bewies.

Die zweite Substanz mit der niedrigeren Retentionszeit (48 min) hatte einen Fp von 115–118 °C und wies im Massenspektrum dieselben Signale auf wie (9), allerdings z.T. mit verschiedenen relativen Intensitäten. Das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) zeigte nur zwei Singulets bei  $\delta$  = 1.12 ppm und  $\delta$  = 3.01 ppm im Intensitätsverhältnis 9:2. Diese Daten stehen im Einklang mit der Struktur der mit (9) isomeren *trans*-Verbindung (10).

Diese Versuche zeigen, daß dem Vinylkation (2) offenbar drei Reaktionswege offenstehen: a) einfache Kombination mit Cl<sup>−</sup>-Ionen oder mit Cl<sup>−</sup> und HCl zu den normalen Addukten (3) und (4), b) Umlagerung zum resonanzstabilisierten Allylkation (5)<sup>[4]</sup> und c) Cycloaddition zum Allylkation (8) mit anschließender Bildung von (9) und (10).



Mit der Synthese von (9) und (10) ist es unseres Wissens erstmals gelungen, die nur durch Säuren katalysierte Cyclodimerisierung über Vinylkationen auf ein Acetylen zu übertragen, bei welchem eine Isomerisierung zu Allenenstrukturen nicht möglich ist.

Eingegangen am 21. August 1970,  
ergänzt am 14. September 1970 [Z 270]

[\*] Priv.-Doz. K. Griesbaum, Dipl.-Chem. Z. Rehman  
Engler-Bunte-Institut für Mineralöl- und Kohleforschung  
der Universität  
Dr. U.-I. Záhorský  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, unterstützt.

[2] K. Griesbaum u. Z. Rehman, J. Amer. chem. Soc. 92, 1416 (1970).

[3] K. Griesbaum, W. Naegele u. G. G. Wanless, J. Amer. chem. Soc. 87, 3151 (1965).

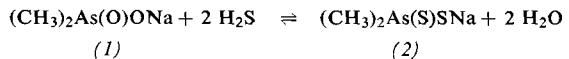
[4] Diese Umlagerung wurde inzwischen auch an einem durch Solvolyse erzeugten Vinylkation der Struktur (2) beobachtet: H. Martinez, M. Hanack, R. H. Summerville, P. v. R. Schleyer u. P. Stang, Angew. Chem. 82, 323 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 302 (1970).

### Natrium-Dimethyldithioarsinat, ein neuer Komplexbildner

Von Malte Förster, Herwig Hertel und Wilhelm Kuchen [\*]

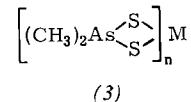
Im Gegensatz zu den eingehend untersuchten Metallkomplexen  $[R_2PS_2]_nM$  der Dithiophosphinsäuren sind entsprechende Verbindungen der Dithioarsinsäuren, soweit wir fanden, bislang nicht beschrieben worden.

Es gelang uns, durch mehrstündigiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende äthanolische Lösung von



Natrium-Dimethyldithioarsinat (1) Natrium-Dimethyldithioarsinat (2) herzustellen und als Dihydrat in Form gut haltbarer, farbloser Kristalle,  $F_p = 181\text{--}182^\circ C$ , mit praktisch quantitativer Ausbeute zu isolieren.

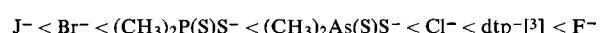
Die Verbindung gibt in Wasser-Äthanol mit zahlreichen Metallionen Komplexe des Typs (3), die zum Teil intensiv farbig sind.



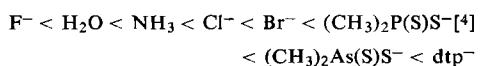
$(3), M$	Farbe	$F_p$ ( $^\circ C$ )	Magnet. Moment (B.M.)
Cr(III)	dunkelblau	223–225 (Zers.)	3.90 (298 $^\circ K$ )
Ni(II)	braunviolett	145–146 (Zers.)	diamagnetisch
Co(II)	grün	Zers. ab 200	4.40 (298 $^\circ K$ )
Zn(II)	farblos	Zers. ab 200	—
Cd(II)	farblos	Zers. ab 200	—

Die Komplexe sind in Wasser unlöslich. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Methylenchlorid lösen sich lediglich der oktaedrische Cr(III)- und der planare Ni(II)-Komplex. Osmometrischen Messungen zufolge liegt der Cr(III)-Komplex in Chloroform monomer vor. Das für den Co(II)-Komplex gefundene magnetische Moment entspricht einer tetraedrischen Koordination des Metalls, wie sie auch für die Zn(II)- und Cd(II)-Komplexe zu erwarten ist. Die Unlöslichkeit der tetraedrischen Komplexe führen wir auf eine Assoziation über Ligandenbrücken zurück, wie sie bei analogen Dithiophosphinato-Komplexen nachgewiesen wurde<sup>[1]</sup> und die nach Modellbetrachtung bei den Arsinato-Komplexen in gesteigertem Maße auftreten sollte<sup>[2]</sup>.

Aus dem Elektronenspektrum des Cr(III)-Komplexes ergeben sich die Ligandenfeldparameter  $\Delta = 13740 \text{ cm}^{-1}$  und  $\beta = 0.455 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_0 = 918 \text{ cm}^{-1}$ ). Mithin ist der Ligand  $(CH_3)_2As(S)S^-$  in der spektrochemischen Serie gemäß



einzzuordnen, während er in der nephelauxetischen Reihe folgende Position einnimmt:



Eingegangen am 21. August 1970 [Z 269]

[\*] cand. chem. M. Förster, Dr. H. Hertel und Prof. W. Kuchen  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
4 Düsseldorf, Ulenbergstr. 127/129

[1] M. Calligaris, G. Nardin u. A. Ripamonti, J. chem. Soc. (A) (London) 1970, 714.

[2] Vgl. a) H. Hertel, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1967; b) W. Kuchen u. H. Hertel, Chem. Ber. 101, 1991 (1968).

[3]  $dtp^- = (C_2H_5O)_2P(S)S^-$

[4] Für  $[(CH_3)_2P(S)S]_3Cr$  wurden  $\Delta = 13700 \text{ cm}^{-1}$  und  $\beta = 0.473$  ermittelt. K. Diemert, H. Hertel u. W. Kuchen, unveröffentlicht.