

schen und am Hochvakuum (-78°C , 48 h) getrocknet: Farblose Kristalle, Ausbeute ca. 1.2 g (86 %).

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 772]

CAS-Registry-Nummern:

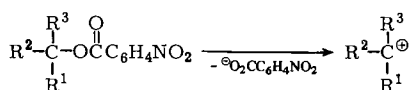
(2a): 63428-44-4 / (3a): 63428-42-2 / $\text{P}(\text{CH}_3)_3$: 594-09-2 / ^{13}C : 14762-74-4.

- [1] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. 47, 391 (1973).
- [2] F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, Chem. Ber., im Druck; F. R. Kreißl, P. Friedrich, Angew. Chem. 89, 553 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 543 (1977).
- [3] Die entsprechende Manganverbindung wurde analog dargestellt.
- [4] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- [5] D. A. Redfield, J. H. Nelson, L. W. Cary, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 727 (1974).

Sterische Verstärkung der chemischen Reaktivität – Molekülstruktur von Tris(*tert*-butyl)methyl-*p*-nitrobenzoat^[**]

Von Pei-Tak Cheng, S. C. Nyburg, Chacko Thankachan und Thomas T. Tidwell^[*]

Eine signifikante Reaktionsbeschleunigung durch sterische Effekte ist sowohl für Bildungsreaktionen von Carbenium-Ionen als auch von freien Radikalen bekannt, Beispiele sind die Solvolyse von *p*-Nitrobenzoaten



zustand mit trigonaler Geometrie schwächer werden sollte. Später entdeckte man den „Front-Strain“-Effekt^[3a], die Abstoßung zwischen der Austrittsgruppe und den Substituenten am C-Atom, welche ebenfalls bei der Bindungsdehnung im Übergangszustand abnehmen sollte.

An der von uns röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur von Tris(*tert*-butyl)methyl-*p*-nitrobenzoat (1) läßt sich nun erstmals die Wirksamkeit beider Effekte (B- und F-) nachweisen (Abb. 1).

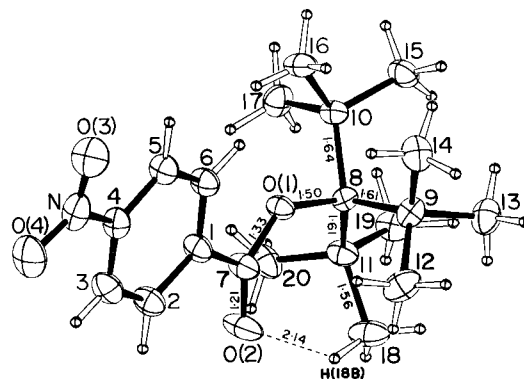


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OC}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ mit Bindungslängen [Å] (der mittlere C—Me-Abstand beträgt 1.55 Å).

Wegen der gegenseitigen Bedrängung der *tert*-Butylgruppen sind die C8—C-Bindungen verlängert (Mittelwert 1.62 Å), die C—C8—C-Winkel aufgeweitet (114°) und die O—C8—C-Winkel verengt (105°). Aber auch zwischen dem *p*-Nitroben-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungswinkel von Tris- und Bis(*tert*-butyl)methylderivaten.

	$\begin{array}{c} \text{C}(11)\text{Me}_3 \\ \\ \text{X}-\text{C}(8)-\text{C}(10)\text{Me}_3 \\ \\ \text{C}(9)\text{Me}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C}(4)\text{Me}_3 \\ \\ \text{X}-\text{C}(3)\text{H} \\ \\ \text{C}(5)\text{Me}_3 \end{array}$	
	(1), X = $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (2), X = H		(3), X = $\text{O}_2\text{C}_7\text{O}_2\text{CHtBu}_2$ (4), X = H	
	(1)	(2)	(3)	(4)
X—C8—C9	102.6	101.6 [a]	X—C3—C4	105.8 [a]
X—C8—C10	98.7		C4—C3—C5	124.0 [a]
X—C8—C11	112.5			128.0 [a]
	104.6 [a]			
C9—C8—C10	113.8	116.0 [a]		
C9—C8—C11	115.4			
C10—C8—C11	112.1			
	113.8 [a]			

[a] Mittelwert.

oder Chloriden bzw. die Fragmentierung von Perestern, Diazenen sowie hexasubstituierten Ethanen^[1–3]. Voluminöse Substituenten bewirken bei der Umsetzung dieser Reaktanden eine oft beträchtliche Geschwindigkeitssteigerung, deren Ursachen auf verschiedene Weise interpretiert worden sind. Zunächst bevorzugte man zur Deutung den „Back-Strain“-Effekt, die abstoßende Wechselwirkung der Substituenten R^1 , R^2 , R^3 im Grundzustand, die bei Annäherung an den Übergangs-

zoatteil und den *tert*-Butylgruppen ist eine sterische Wechselwirkung zu beobachten [O2—H18B: 2.14 Å, H6—H16A: 2.20 Å], wodurch sich der Winkel O—C8—C11 bis 112.5 öffnet, während die anderen O—C8—C-Winkel 98.7 und 102.6° betragen^[4]; auch der Winkel C—O1—C ist vergrößert (132.8°).

Zum Vergleich sind die Bindungswinkel von (1), Tris(*tert*-butyl)methan (2)^[5], Bis(*tert*-butyl)methyloxalat (3)^[6a] und Bis(*tert*-butyl)methan (4)^[6b] in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Variation der relativen Geometrie um das zentrale Kohlenstoffatom in (1) und (2) kommen zwei konkurrierende Effekte in Betracht: Durch den Raumbedarf der *p*-Nitrobenzoylgruppe sollten die C—C—C-Winkel in (1) kleiner werden, durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs sollte jedoch zugleich der *p*-Charakter der Kohlenstofforbitale wachsen und diese Winkel vergrößern. Die gemessenen Mittelwerte

[*] Prof. Dr. T. T. Tidwell, Dr. P.-T. Cheng, Prof. Dr. S. C. Nyburg, Dipl.-Chem. C. Thankachan
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada und dem Petroleum Research Fund unterstützt.

zeigen für (1) eine Zunahme von X—C8—C um 3.0° und eine Abnahme von C—C8—C um 2.2°.

Molekülmechanische Methoden, wie sie zur Berechnung der Geometrie von (2) und (4) benutzt wurden^[5a, 6b], erscheinen geeignet, auch die Reaktionsgeschwindigkeit von *p*-Nitrobenzoaten, Chloriden und Perestern^[3, 7] vorauszusagen. Bisher allerdings wurden dafür Kohlenwasserstoffe zur Simulation der Reaktanden benutzt sowie die voll ausgebildeten Zwischenstufen mit einem kationischen oder radikalischen sp²-Zentrum zur Simulation des Übergangszustandes. Wie unsere Befunde zeigen, müssen jedoch auch Grundzustandswechselwirkungen zwischen der Austrittsgruppe und dem Rest des Moleküls berücksichtigt werden.

Eingegangen am 20. Juni 1977 [Z 774]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 20818-90-0 / (2): 35660-96-9 / (3): 53074-75-2 / (4) 1070-87-7.

- [1] P. D. Bartlett, T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 90, 4421 (1968); T. T. Tidwell, J. Org. Chem. 39, 3533 (1974); J. A. Ernst, C. Thankachan, T. T. Tidwell, ibid. 39, 3614 (1974); zit. Lit.
- [2] W. Duismann, R. Hertel, J. Meister, Ch. Rüchardt, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1820; W. Duismann, Ch. Rüchardt, ibid. 1976, 1834; A. Schulz, Ch. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1977, 849; H.-D. Beckhaus, Ch. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977); zit. Lit.
- [3] a) J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 96, 1969 (1974); b) W. Parker, R. L. Tranter, C. I. F. Watt, L. W. K. Chang, P. v. R. Schleyer, ibid. 96, 7121 (1974); J. L. Fry, R. C. Badger, ibid. 97, 6276 (1975); zit. Lit.
- [4] Vgl. die Bindungswinkel und -längen in *tert*-Butoxy-Estergruppen: C—C—C 112, O—C—C 107°; O—C 1.48, C—C 1.52 Å [M. Cesari, L. D'Ilario, E. Giglio, G. Perego, Acta Crystallogr. B 31, 49 (1975); zit. Lit].
- [5] a) H. B. Bürgi, L. S. Bartell, J. Am. Chem. Soc. 94, 5236 (1972); b) ibid. 94, 5239 (1972).
- [6] a) G. Adiwidjaja, J. Voß, Chem. Ber. 109, 761 (1976); b) L. S. Bartell, W. F. Bradford, J. Mol. Struct. 37, 113 (1977).
- [7] R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 93, 3189 (1971).

Ein trimeres Cyclopentadienonderivat durch Photolyse von 3,5-Diphenyl-4*H*-thiopyran-4-on-1,1-dioxid mit Tageslicht

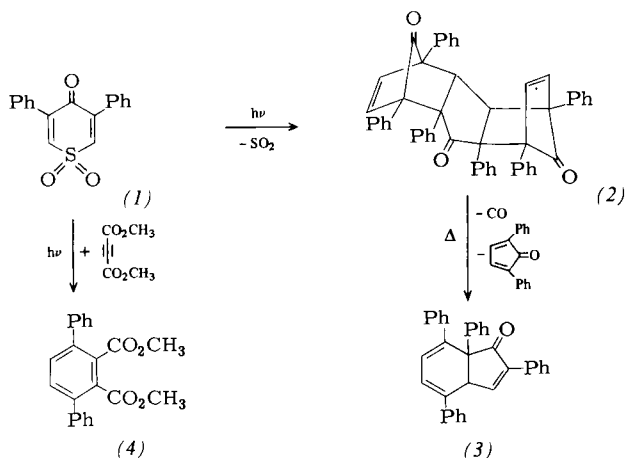
Von Walter Ried und Hubert Bopp^[*]

Professor Friedrich Asinger zum 70. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienonderivate sind je nach Substitutionsmuster entweder als Monomere oder wegen Diels-Alder-Reaktion als Dimere bekannt^[1]. Bei Einwirkung von Tageslicht auf 3,5-Diphenyl-4*H*-thiopyran-4-on-1,1-dioxid (1) sowohl im festen Zustand als auch in Lösung entsteht über das bisher unbekannte 2,5-Diphenylcyclopentadienon durch zweifache Diels-Alder-Reaktion ein Trimer (2). Ein dimeres Diels-Alder-Produkt, wie es für monomer nicht beständige Cyclopentadienonderivate gewöhnlich ist, konnte nicht beobachtet werden. Ein photochemischer Syntheseweg zu monomeren substituierten Cyclopentadienen wurde von Ishibe et al.^[2] beschrieben: Bestrahlung von 2,6-Bis(alkylthio)-3,5-diphenyl-4*H*-thiopyran-4-onen mit einer Quecksilberlampe ergibt unter Schwefelabscheidung stabile Monomere.

Die pentacyclische Verbindung (2) liegt in der *trans*-Form^[3] vor. Sie kann durch kurzzeitiges Erhitzen auf 190°C decarboxyliert werden; hierbei entsteht das bicyclische Produkt (3)^[4], das als normales decarboxyliertes dimeres Cyclopentadienon aufzufassen ist. Diese Retro-Diels-Alder-Reaktion findet eine

Bestätigung im Zerfall von (2) im Massenspektrometer, denn für die Stabilität von (3) spricht, daß das Bruchstück *m/e* = 435 im Spektrum als Basislinie auftritt, während kein Bruchstück beobachtet wird, das dem tricyclischen Decarboxylierungsprodukt entspräche.



Die Leichtigkeit der SO₂-Extrusion aus 4*H*-Thiopyran-4-on-1,1-dioxiden hängt entscheidend von der Wahl der Substituenten ab. Während z. B. das 2,6-Diphenyl^[5]- und das 3,5-Dimethylderivat^[6] im Tageslicht völlig stabil sind, beginnt die SO₂-Abspaltung beim 3,5-Diphenylderivat bereits nach ca. 10 min. Das sich dabei bildende 2,5-Diphenylcyclopentadienon kann mit Dienophilen abgefangen werden. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert es unter CO-Abspaltung zum 3,6-Diphenylbenzol-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4)^[2].

t-1,1,4,4,5,5,8,8,8-*t*-8a,9a-Hexaphenyl-octahydro-*r*-1,4:4'-5,8-dimethanofluoren-9,10,11-trion (2): 2.96 g (0.01 mol) (1)^[7] werden in 10 ml CHCl₃ gelöst und bei Raumtemperatur 10 d dem Tageslicht ausgesetzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand aus CH₃OH/Aceton umkristallisiert. 1.7 g (73 %) farblose Kristalle, Fp = 143°C (unter Rotfärbung und Zersetzung). – IR (KBr): C=O 1770 (s), 1690 (s), C=C 1590 (s) cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 232 (3.5 · 10⁴), 260 (Sch) nm (1.6 · 10⁴). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.32 d (2), J = 3 Hz; 6.5 d (2), J = 6 Hz; 6.82 d (2), J = 6 Hz; 7.2–7.7 m (30). MS: *m/e* = 696 (2 %), M⁺; 435 (100 %).

2,4,7,7a-Tetraphenyl-3a,7a-dihydroinden-1-on (3): 1 g (1.4 mmol) (2) werden im Ölbad 15 min auf 190°C erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert man den Rückstand aus Aceton um. 400 mg (64 %) schwach gelbe Kristalle, Fp = 186°C. – IR (KBr): C=O 1705 (s), C=C 1590 (s) cm⁻¹. UV (CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 230 (2.5 · 10⁴), 335 nm (1 · 10⁴). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.08 d (1), J = 2 Hz; 6.65 und 6.82 AB-dd (2), J = 7 Hz; 7.1–7.7 m (21).

3,6-Diphenylbenzol-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4): 296 mg (1 mmol) (1) und 284 mg (2 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 10 ml CHCl₃ gelöst und bei Raumtemperatur dem Tageslicht ausgesetzt. Aus der Reaktionslösung isoliert man säulenchromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel: Benzol/Essigester 10:1) – neben wenig (2) – 160 mg (46 %) farblose Nadeln, Fp = 192°C (aus Methanol; 190–191°C^[2]).

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 773]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63448-89-5 / (2): 63448-90-8 / (3): 63448-91-9 / (4): 1169-58-0 / Acetylendicarbonsäuredimethylester: 762-42-5.

- [1] M. A. Ogliaruso, M. Romanelli, E. S. Becker, Chem. Rev. 65, 261 (1965).
- [2] N. Ishibe, M. Odani, R. Tanuma, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1972, 1203.
- [3] Die genaue Stereochemie wurde noch nicht bestimmt. Bei Untersuchungen an dimeren Cyclopentadienonderivaten (B. Fuchs, B. Pazhenchevsky,

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dipl.-Chem. H. Bopp
Institut für Organische Chemie der Universität, Laboratorium Niederrad
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70