

beute/Fp (Kp): (2a): 78%/79°C; Lit.^[6] 75°C. (2b): 83%/56°C/0.07 Torr; Lit.^[6] 53°C/0.05 Torr. (2c): 75%/93°C; Lit.^[9b] 93–94°C. (2d): 87%/61–62°C; Lit.^[9b] 61–62°C.

(3a–d): 60 mmol (2a–d) werden in 50 cm³ wasserfreiem CH₂Cl₂ suspendiert. Nach Zugabe von 60 mmol Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat wird kurz zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle werden aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute/Fp: (3a): 84%/305°C. (3b): 81%/268°C. (3c): 76%/293–296°C (Zers.). (3d): 81%/285–288°C (Zers.).

(4a–d): 10 mmol (3a–d) werden in 40 cm³ Dimethylformamid gelöst und in 40 cm³ 2N NaOH eingerührt. Das Reaktionsgemisch wird sogleich mit *n*-Hexan extrahiert und über Natriumsulfat filtriert. Man isoliert (4a–d) durch Eindampfen im Inertgasstrom. Ausbeute/Fp: (4a): 88%/88–91°C. (4b): 82%/35–37°C. (4c): 93%/87–88°C (Zers.). (4d): 94%/105–106°C (Zers.).

Eingegangen am 7. August 1980 [Z 777]

- [1] G. Szilágyi, H. Wamhoff, Angew. Chem. 92, 1066 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 1026 (1980).
- [2] a) D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 16, 47 (1968); 34, 193 (1973); D. Bryce-Smith, R. R. Deshpande, A. Gilbert, Tetrahedron Lett. 1975, 1627; W. Hartmann, H. G. Heine, L. Schrader, ibid. 1974, 883, 3101; b) W. Hartmann, R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967); W. Hartmann, ibid. 101, 1643 (1968); J. Tancrede, M. Rosenblum, Synthesis 1971, 219; R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 92, 6693 (1970).
- [3] H. D. Scharf, Angew. Chem. 86, 567 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 520 (1974); H. D. Scharf, F. Korte, Chem. Ber. 98, 764, 3672 (1965); 99, 1289 (1966); Angew. Chem. 77, 452 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 429 (1965); G. Szilágyi, H. Wamhoff, P. Sohár, Chem. Ber. 107, 1265 (1974); H. Wamhoff, H. J. Hupe, ibid. 111, 2677 (1978); K. M. Wald, A. A. Nada, G. Szilágyi, H. Wamhoff, ibid. 113, 2884 (1980).
- [4] a) K. H. Scholz, H. G. Heine, W. Hartmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1319; 1977, 2027; Tetrahedron Lett. 1978, 1467; b) J. Mattay, H. Leismann, H. D. Scharf, Chem. Ber. 112, 577 (1979).
- [5] Photoreaktionen der 1,3-Diacetyl- und 1,3-Diphenyl-4-imidazolin-2-one: G. Steffan, G. O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3961 (1967); G. Steffan, ibid. 101, 3688 (1968); Bromierung/Dehydrobromierung von 1,3-Diacetyl-4-imidazolin-2-onen: W. Thünker, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1977; H. D. Scharf, persönliche Mitteilung.
- [6] K. H. Büchel, H. Erdmann, Chem. Ber. 109, 1625, 1637 (1976); A. W. Lutz, S. Lorenzo, J. Heterocycl. Chem. 4, 399 (1967).
- [7] I. E. Balaban, F. L. Pyman, J. Chem. Soc. 1922, 947.
- [8] 2-Chlorbenzothiazolium-tetrafluoroborat ist zu ähnlich glattem Cl/OH-Austausch befähigt: H. Balli, Justus Liebigs Ann. Chem. 647, 11 (1961); quaternisierte 2-Aryl-4,5-dichlorimidazole sind extrem baseempfindlich und zersetzlich: D. Günther, D. Bosse, Angew. Chem. 92, 138 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 130 (1980).
- [9] a) (5a): 50% Ausbeute, Fp = 152–153°C; (5b): 71% Ausbeute, Fp = 50–52°C; H. Biltz, E. Topp, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 1387 (1913); 154 bzw. 49–51°C; b) O. Wallach, ibid. 15, 644 (1882); 16, 543 (1883).
- [10] Anmerkung bei der Korrektur: Ähnliche Endoperoxide entstehen auch bei UV-Bestrahlung von 4,5-Diaryl-4-oxazolin-2-onen, vgl. dazu F. S. Guziec Jr., E. T. Tewes, J. Heterocycl. Chem. 17, 1807 (1980).

Nichtplanare Doppelbindungen und erhöhte Reaktivität in spannungsarmen Olefinen

Von Ulrich Burkert^[*]

In hochgespannten Olefinen treten häufig nichtplanare Doppelbindungen erhöhter Reaktivität auf^[1]. Dabei sind Deplanarisierungen von Doppelbindungen infolge von Torsion wie im Tetra-*tert*-butylethylen^[2] und infolge von Knicken aus der Ebene (*out of plane bending*) wie in „9,9',10,10'-Tetradehydrodianthracen“^[3] zu unterscheiden. Die Doppelbindung in wenig gespannten Olefinen wird als planar angesehen. Wir fanden nun mittels Kraftfeldberechnungen (*molecular mechanics*)^[4], daß reine Torsionsspannungen bei im übrigen spannungsarmen Olefinen eine

Deplanarisierung von Doppelbindungen verursachen können.

Nach ab-initio-Berechnungen von Wipff und Morokuma (Geometrieoptimierung mit STO-3G-Basisatz) haben Norbornen (1) und Norbornadien (2) nichtplanare Doppelbindungen mit den olefinischen Wasserstoffatomen auf der *endo*-Seite des Moleküls^[5]. In der berechneten Struktur von (1) ist der Winkel der Ebene C1—C7—C4 mit der Ebene der Olefinbrücke (C1—C2—C3—C4) größer als der Winkel mit der gesättigten Brücke (C1—C6—C5—C4); damit schien die Deplanarisierung der Doppelbindung durch die Abstoßung zwischen Methylenbrücke und π_{23} -Orbital erklärt^[5]. Experimentelle Untersuchungen ermöglichen bisher keine sichere Aussage über die Planarität dieser Doppelbindungen^[6]. In Anbetracht der Tendenz von STO-3G-Rechnungen zur Unterschätzung von Bindungswinkeln und damit Vortäuschung nichtplanarer Geometrien an trigonalen Atomen^[7] wurden nun die Ergebnisse der ab-initio-Rechnung mit der Kraftfeldmethode überprüft, da mit dieser Kohlenwasserstoffgeometrien sehr genau berechnet werden können.

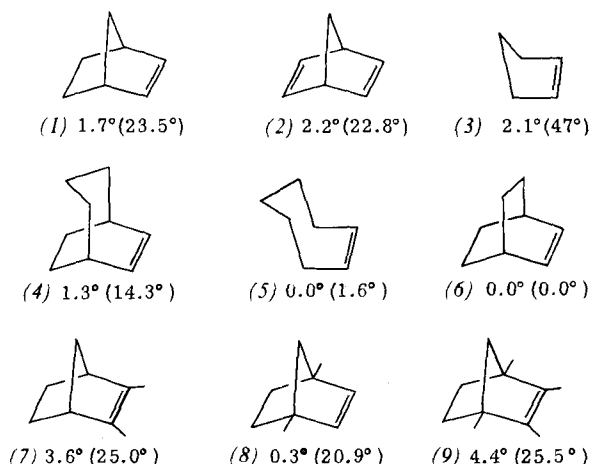


Abb. 1. Nichtplanare Olefine: Abweichung $\Delta\omega$ der CCCH-Torsionswinkel von 180° und (in Klammern) Größe von ω^* . (Cycloheptenring von (4) in Sesselkonformation. Bootkonformation ist um 1.16 kcal/mol energiereicher [4b].)

Die mit der Kraftfeldmethode^[4b] und der ab-initio-Methode^[5] erhaltenen sowie die durch Elektronenbeugung^[6a] bestimmten Geometrien von (1) und (2) stimmen weitgehend überein^[8]. Die Doppelbindungen in (1) und (2) sind auch nach der Kraftfeldrechnung nichtplanar; die Abknickung der olefinischen Wasserstoffatome zur *endo*-Seite um 1.7° in (1) und 2.2° in (2) sind bei der hohen Genauigkeit des Verfahrens signifikant. Nach beiden Rechenmethoden werden auch gleiche Winkel zwischen den drei Brückenebenen erhalten. Damit entfallen die Argumente für die Deplanarisierung der Doppelbindung als Folge primär von Orbitalabstoßungen, da diese im Formalismus der Kraftfeldrechnungen nicht existieren. Eine eingehende Analyse der einzelnen Wechselwirkungsterme zeigt, daß durch die Abknickung der olefinischen H-Atome deren Torsionswinkel ω^* mit den Brückenkopf-H-Atomen (an C1 und C4) vergrößert und damit eine ungünstige Torsionsspannung mit den Brückenkopf-H-Atomen gemildert wird (Abb. 2). Diese Torsionsspannung wurde zwar früher im Zusammenhang mit der erhöhten Reaktivität von *exo*-gegenüber *endo*-Norbornyl-Derivaten^[9] und der bevorzugten *exo*-Orientierung der Cycloaddition an (1) und (2) diskutiert^[10]; jedoch wurde ihr Effekt auf die Geometrie von (1) und (2) (oder des Norbornylkations, das ebenfalls dieser Torsionsspannung ausweicht) nicht untersucht.

[*] Dr. U. Burkert
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

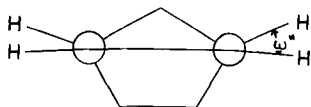


Abb. 2. Newman-Projektion von (1) entlang der Bindungen C1—C2 und C3—C4 (C5 und C6 unten, C7 oben).

Die Erklärung der Nichtplanarität der Doppelbindungen von (1) und (2) durch Torsionsspannungen ermöglicht die Vorhersage desselben Effekts bei anderen cyclischen Olefinen. Nichtplanarität sollte in solchen Olefinen auftreten, in denen die Methylgruppen von *cis*-2-Buten so verbrückt sind, daß eine Konformation mit disrotatorisch vom Energieminimum des *cis*-2-Butens ($\omega^* = 60^\circ$, Abb. 2) weggedrehten Methylgruppen fixiert ist. Das wird durch Kraftfeldrechnungen an einigen Beispielen bestätigt (Abb. 1). Es tritt dabei ein Maximum der Deplanarisierung bei mittleren Werten von ω^* ein; wird der Torsionswinkel klein, dann wird auch das Torsionspotential sehr flach, d. h. die Deplanarisierung kostet dann mehr Energie als an Torsionsenergie gewonnen wird. Deshalb ist die Doppelbindung in Cyclohepten (5) und Bicyclo[2.2.2]octen (6) planar. Die Deplanarisierung nimmt dagegen bei alkylierten Doppelbindungen wie in (7) und (9) zu.

Zwischen der Nichtplanarität der Doppelbindung und ihrer Reaktivität scheint eine Korrelation zu bestehen. Huisgen et al. fanden, daß die Geschwindigkeit von Cycloadditionsreaktionen einer Reihe von planaren Olefinen durch den Spannungsabbau beim Übergang vom Olefin zum gesättigten Produkt ausreichend erklärt ist; dagegen wird an (1) sehr viel schneller cycloaddiert als die Spannungsenergien erwarten lassen^[10]. Effekte wie die als zusätzlicher reaktionsbeschleunigender Faktor vorgeschlagene ungleiche Ausdehnung der π -Orbitale über und unter der Doppelbindung^[5, 10, 11] sind aber bei allen Olefinen mit *out-of-plane*-geknickter Doppelbindung zu erwarten. Für Cyclopenten (3) ist tatsächlich die gleiche erhöhte Reaktivität wie bei (1) zu finden. Anders als bei den von Huisgen et al. untersuchten Olefinen^[10] nimmt die Spannung bei der Hydrierung von (3) zu (berechnete Spannungsenergien^[4b]: (3) 7.13 kcal/mol, Cyclopentan 8.12 kcal/mol), nach Spannungsargumenten müßte (3) also weniger reaktiv sein als Cyclohexen. Tatsächlich reagiert es aber etwa hundertmal schneller^[12], und wenn man die unterschiedlichen Spannungseffekte in (1)^[10] und (3) berücksichtigt, ist der zusätzliche reaktionsbeschleunigende Faktor bei (1) und (3) von gleicher Größenordnung.

Eingegangen am 24. November 1980 [Z 779]

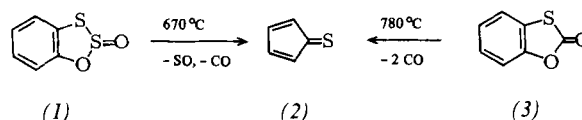
- [1] a) T. T. Tidwell, *Tetrahedron* 34, 1855 (1978); b) J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* 76, 311 (1976); A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
 [2] a) O. Ermer, S. Lifson, *Tetrahedron* 30, 2425 (1974); b) U. Burkert, *ibid.* 37, 333 (1981).
 [3] R. L. Vialettene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4342 (1974).
 [4] a) N. L. Allinger, *Prog. Phys. Org. Chem.* 13, 1 (1976); C. Altona, D. H. Faber, *Fortschr. Chem. Forsch.* 45, 1 (1974); O. Ermer, *Struct. Bonding* (Berlin) 27, 161 (1976); b) alle hier berichteten Berechnungen wurden mit dem MM2-Kraftfeld von Allinger durchgeführt (N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8127 (1977); N. L. Allinger, Y. Yuh, *QCPE* 12, 395 (1980)).
 [5] G. Wipff, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4445. Ich danke G. Wipff für einen Vorabdruck der Arbeit.
 [6] a) In Elektronenbeugungsuntersuchungen von (1) und (2) wurde die Planarität der Doppelbindung vorausgesetzt; (1): J. F. Chiang, R. Chiang, K. C. Lu, E.-M. Sung, M. D. Harmony, *J. Mol. Struct.* 41, 67 (1977); (2): A. Tokozei, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, 2356 (1971); b) Röntgen-Strukturanalysen von Norbornen-Derivaten zeigen häufig die olefinischen Wasserstoffatome auf der *endo*-Seite der Doppelbindung: R. Destro, G. Filippini, C. M. Gramaccioli, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 25, 2465 (1969); C. E. Pfluger, R. L. Harlow, S. H. Simonsen, *J. Cryst. Mol. Struct.* 3, 277 (1973).

- [7] N. R. Carlsen, L. Radom, N. V. Riggs, W. R. Rodwell, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 2233 (1979).
 [8] Die einzige starke Abweichung besteht in den Winkeln C1—C7—H von (1) und (2) (Kraftfeldrechnung [4b]: (1) 113.2°/113.6°, (2) 113.5°, Elektronenbeugung [6a]: (1) 114.1°, ab-initio-Rechnung [5]: (1) 125.6°/124.5°, (2) 125.0°).
 [9] P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 701 (1967).
 [10] R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3951 (1980).
 [11] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4054 (1976).
 [12] a) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, *Chem. Ber.* 106, 3312 (1973); b) R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *ibid.* 100, 2494 (1967).

Cyclopentadienthion^[**]

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

Wir berichten hier über die erste Synthese von Cyclopentadienthion (2)^[1]. Es entsteht durch Gasphasenpyrolyse (VTPES-Methode^[2], Reaktor ca. 20 × 0.5 cm, Druck 0.05 mbar) von 1,2,3-Benzoxadithiol-2-oxid (1) und 1,3-Benzoxathiol-2-on (3).



(2) ist eindeutig durch das Photoelektronenspektrum (Abb. 1b und d) charakterisiert. Bande ① (bei 8.87 eV) ist nach Lage, Form und Energieabhängigkeit der Intensität^[4] unverwechselbar eine $^2B_2(n_s)$ -Bande. Bande ② (bei 9.18 eV) ist wegen ihrer Lage (erwartet bei 9.2 eV aus der Lage der entsprechenden Bande von Cyclopentadienon^[5] und der um 0.2 eV geringeren induktiven Wirkung der Thiocarbonylgruppe^[6]) als $^2A_2(\pi)$ -Bande ausgewiesen. Bande ③ (bei 10.35 eV) wird nach einer Beziehung^[7] für die $^2B_1(\pi)$ -Ionisierungsenergie fulvenartiger Moleküle – wieder in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Meßwert – bei 10.4 eV erwartet und ist damit als $^2B_1(\pi)$ -Bande identifiziert. Diese Ergebnisse werden durch CNDO/S^[8a] und MNDO^[8b]PERTCI^[8c]-Rechnungen gestützt (Abb. 2).

Die thermischen Fragmentierungen von (1) und (3) verlaufen wahrscheinlich^[9] über das Monothiobenzochinon (4)^[10]. Nach MNDO-Rechnungen ist das valenzisomere Benzoxathiet (5) viel energiereicher als (4); die Thiocarbonylverbindungen (2) und (4) haben eine um ca. 50 kcal/mol größere Energie als die Carbonylverbindungen Cyclopentadienon und 1,2-Benzochinon. Tatsächlich wird bei der Pyrolyse von (1) zwischen 550 °C und 600 °C intermediär eine Verbindung erhalten, deren Photoelektronenspektrum für Monothiobenzochinon (4) spricht (Banden bei 8.85, 9.45 (hohe Intensität) und 11.6 eV; erwartet nach qualitativen Regeln, MNDO- und CNDO/S-PERTCI-Rechnungen bei $^2A'(n_s)$ 8.9, $^2A'(n_o)$ / $^2A''(\pi)$ ca. 9.4 und $^2A''(\pi)$ ca. 11.5 eV). Bei der für die Spaltung von (3) erforderlichen hohen Temperatur (> 700 °C) kann diese Zwischenstufe nicht beobachtet werden. Die ebenfalls möglichen Produkte Fulven-6-on (6) und Fulven-6-thion (7), deren Photoelektronenspektren bekannt sind^[11], treten nicht auf.

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
 Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[**] 92. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 91. Mitteilung: A. Schweig, N. Thon, S. F. Nelsen, L. A. Grezzo, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 7438 (1980).