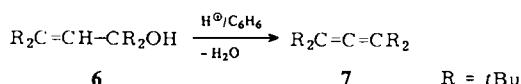


## Tetra-*tert*-butylallen und sein Radikalkation\*\*

Von Rudolf Bolze, Horst Eierdanz, Kaspar Schlüter,  
Werner Massa, Walter Grahn und Armin Berndt\*

Tetra-*tert*-butylallen 7,  $F_p = 43-44^\circ\text{C}$ , ist das Allenderivat mit der stärksten sterischen Abschirmung und der geringsten chemischen Reaktivität. Es entsteht als einziges Produkt bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 1,1,3,3-Tetra-*tert*-butylallylalkohol 6, der auf mehreren Wegen zugänglich ist.



Die sterische Abschirmung des  $\pi$ -Systems in 7 gibt die SCHAKAL-Darstellung<sup>[3]</sup> des Ergebnisses der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 1) anschaulich wieder.

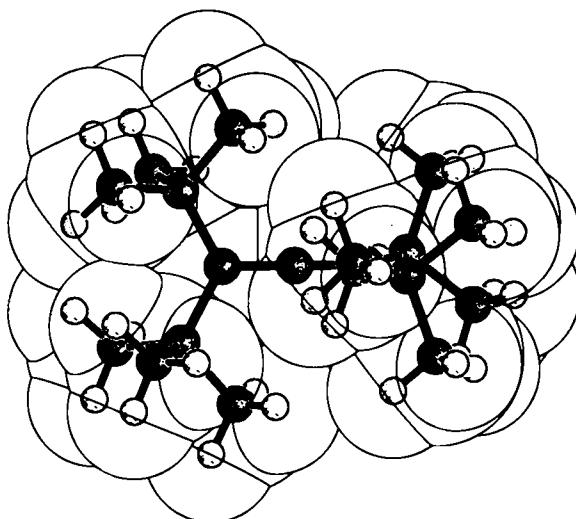


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur (Punktsymmetrie 222 ( $D_2$ )) von 7 im Kristall. Die Kalotten sind mit van-der-Waals-Radien, die Kugeln willkürlich mit 1/5 dieser Werte gezeichnet.

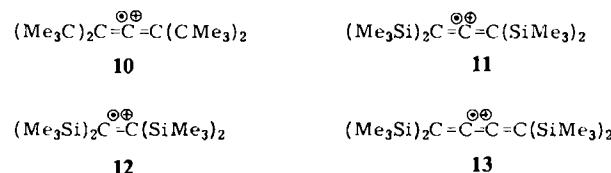
In Einklang mit der starken Abschirmung zeigt 7 praktisch keine Allen-Reaktivität. Es reagiert weder mit Peroxysäuren oder Ozon noch mit Chlor oder Brom, auch nicht bei katalytischer Hydrierung unter Druck oder mit HI/Phosphor sowie mit starken wässrigen Säuren. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt erst bei Temperaturen oberhalb  $100^\circ\text{C}$  im Verlaufe mehrerer Stunden eine Zersetzung, die mit Supersäure bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  zu beobachten ist.

Die geringe Reaktivität bei Additionen führen wir auf die erhebliche sterische Hinderung zurück, von der alle primären Additionsprodukte betroffen wären. Die Ein-elektronenoxidation von 7 zum Radikalkation 10, mit der keine Zunahme der sterischen Hinderung einhergeht, gelingt jedoch elektrolytisch oder mit  $\text{SbCl}_5$  glatt bei  $-80^\circ\text{C}$ .

Das Radikalkation 10 kann in Dichlormethan bis  $-30^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup> ESR-spektroskopisch untersucht werden. Seine Konstitution wird so durch ein Spektrum bestätigt, das

sich mit  $a^H = 0.09 \text{ mT}$  für 36 äquivalente H-Atome simulieren lässt; der  $g$ -Faktor beträgt 2.0028. Die an  $^{13}\text{C}$ -markierte 10 ermittelte Kopplungskonstante für die  $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atome von  $0.09 \text{ mT}$  schließt Elektronenstrukturen aus, in denen das ungepaarte Elektron oder die positive Ladung am zentralen  $\text{sp}\text{-C}$ -Atom lokalisiert sind. Sie beweist die Verteilung des ungepaarten Elektrons – und damit auch der positiven Ladung – über alle vier p-Orbitale.

Diese Elektronenstruktur liegt auch im mit 10 verwandten Radikalkation 11 vor, das wir durch Oxidation von Tetrakis(trimethylsilyl)allen mit  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erzeugen konnten. Das ESR-Spektrum von 11 lässt sich mit  $a^H = 0.022 \text{ mT}$  für 36 äquivalente H-Atome und  $a^{\text{Si}} = 0.30 \text{ mT}$  für 4 äquivalente  $^{29}\text{Si}$ -Atome (4.7%  $^{29}\text{Si}$ ) simulieren.



Der Betrag der Si-Kopplungskonstante von 11 ist erheblich kleiner als der von 12 mit  $1.775 \text{ mT}$ <sup>[11]</sup> und 13 mit  $1.21 \text{ mT}$ <sup>[12]</sup>, bei denen sich das ungepaarte Elektron in Molekülorbitalen aus nur *zwei* p-Orbitalen aufhält. Die kleine Si-Kopplungskonstante von 11 ist in Einklang mit einer Verteilung des ungepaarten Elektrons über alle *vier* p-Orbitale, da  $a^{\text{Si}}$  sodann wegen der Spindichte an den  $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atomen einen negativen Anteil durch Spinpolarisation (wie in 12) und wegen der Spindichte am  $\text{sp}\text{-C}$ -Atom einen positiven Anteil durch Hyperkonjugation (wie in 13) enthält.

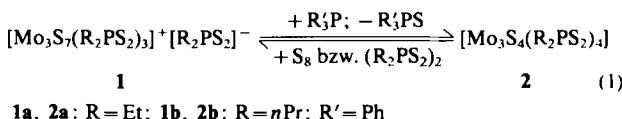
Eingegangen am 13. April 1981,  
in veränderter Fassung am 1. Oktober 1982 [Z 400]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 2039–2049

- [3] E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 56.
- [6] Das Radikalkation des unsubstituierten Allens wurde kürzlich [7] in einer  $\text{CCl}_3\text{F}$ -Matrix bei  $-198^\circ\text{C}$  mit  $a^H = 1.30 \text{ mT}$  (4H) charakterisiert.
- [7] Y. Takemura, T. Shida, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4133.
- [11] H. Sakurai, Y. Nakadaira, M. Kira, H. Tobita, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3077.
- [12] W. Kaim, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* 164 (1979) 281.

## Koordinativ ungesättigte dreikernige Molybdän-Schwefel-Clusterchelate mit Dithiophosphinato-Brücke

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen\*, Jürgen Mathow und Hartmut Wunderlich

Wir fanden, daß  $\text{Mo}_3\text{S}_7$ -Clusterdithiophosphinate 1<sup>[1]</sup> mit Triphenylphosphan unter partieller Desulfurierung zu koordinativ ungesättigten diamagnetischen Nichtelektrolyten 2 reagieren.



Entsprechend der Struktur (Fig. 1) zeigt das  $^{31}\text{P}^{[1]\text{H}}$ -NMR-Spektrum von 2a drei Resonanzen im Intensitäts-

- [\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, J. Mathow, Dr. H. Wunderlich  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Bolze, H. Eierdanz, Dr. K. Schlüter,  
Dr. W. Massa, Dr. W. Grahn  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und den Chemischen Werken Hüls unterstützt.

verhältnis 1:2:1 (0.03 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta_p = 123.2, 114.8$  und 83.7; bez. auf 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), das FD-Massenspektrum das Molekülion ( $[\text{M}]^+$ ,  $m/z$  1034, bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

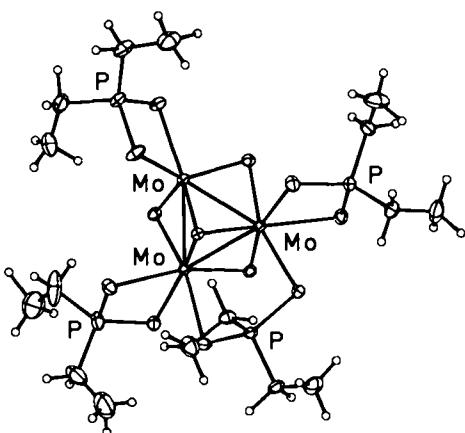
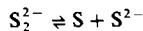


Fig. 1. Struktur des Molybdän(IV)-Clusters **2a** im Kristall.

Der Cluster enthält das zentrale Bauelement  $\text{Mo}_3\text{S}_4$ <sup>[2-4]</sup>. Wie in **1a** sind die Mo-Atome, die ein Dreieck bilden, jeweils durch einen Dithiophosphinatorest chelatisiert und durch ein S-Atom trigonal-pyramidal überspannt; an Stelle der sie verbrückenden  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden sind nunmehr jedoch einfache Sulfidbrücken getreten. Zwei der Mo-Atome sind zusätzlich durch eine Dithiophosphinatobrücke miteinander verknüpft, so daß der Schwefel in vier verschiedenen Bindungsfunktionen vorliegt. Die formale Oxidationsstufe der Metallatome hat sich in **2a** gegenüber **1a** nicht verändert. Bemerkenswerterweise ist im Gegensatz zu allen anderen dreikernigen MoS-Clustern jedoch die Koordinationszahl der drei Mo-Atome im Cluster **2a** verschieden: Sie beträgt bei einem Mo-Atom sieben, bei den beiden anderen Mo-Atomen acht. Die mithin koordinativ ungesättigten Verbindungen **2** vermögen daher z. B. Pyridin zu  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{R}_2\text{PS}_2)_4\text{Py}]$  **3** (**3a**: R = Et; **3b**: R = nPr) anzulagern, das beim Erwärmen im Vakuum quantitativ unter Rückbildung von **2** abgegeben wird. Die veränderten Koordinationsverhältnisse in **3** äußern sich unter anderem in einer deutlichen Hochfeldverschiebung der Resonanzen im  $^{31}\text{P}$ [ $^1\text{H}$ ]-NMR-Spektrum. So zeigt auch **3a** drei Resonanzen im Intensitätsverhältnis 1:2:1, jedoch bei  $\delta_p = 116.6, 114.1$  und 80.9 (0.03 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Erwartungsgemäß ist hierbei die Resonanz des Chelatliganden am vormals koordinativ ungesättigten Molybdänatom am stärksten verändert:  $\Delta\delta_p = 6.6$  gegenüber 0.7 und 2.8. Analoge Verhältnisse findet man beim Vergleich der Resonanzen von **2b** und **3b**.

Die Cluster **2** setzen sich mit  $\text{S}_8$  oder  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})_2\text{P}(\text{S})\text{R}_2$  (R = Et, nPr) als Schwefeldonor unter Rückbildung von **1** um. Reaktion (1) liegt somit der Redoxprozeß



zugrunde. Sowohl bei der koordinativen Absättigung von **2** als auch bei Reaktion (1) bleibt die  $\text{Mo}_3$ -Dreieckebene erhalten.

Eingegangen am 7. Juli 1981 [Z 402]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1962–1966

CAS-Registry-Nummern:

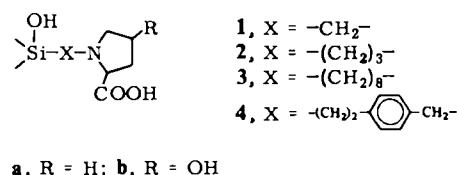
**1a**: 79594-15-3 / **1b**: 79594-18-6 / **2a**: 83664-61-3 / **2b**: 83664-62-4 / **3a**: 83664-63-5 / **3b**: 83664-64-6 /  $\text{Ph}_3\text{P}$ : 603-35-0.

- [1] H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz, H. Wunderlich, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 975.
- [2] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6327.
- [3] W. Beck, W. Danzer, G. Thiel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 582.
- [4] A. Müller, U. Reinsch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 72.

## Chirale Kieselgelphasen mit monomer über Alkyl- oder Alkylbenzylketten N-gebundenem L-Prolin oder L-Hydroxyprolin zur Trennung der Enantiomere von $\alpha$ -Aminosäuren durch HPLC

Von Panayiotis Roumeliotis, Klaus K. Unger\*, Alexandre A. Kurganov und Vadim A. Davankov

Ein bevorzugter Weg, enantioselektive Trägermaterialien für die HPLC (Säulenflüssigkeitschromatographie)<sup>[1]</sup> zu erhalten, besteht darin, optisch aktive Liganden über einen Spacer kovalent an die Oberfläche von Kieselgel zu binden<sup>[2-4]</sup>.



Wir synthetisierten Siliciumverbindungen des Typs  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{X}-\text{L-Prolin}$  und  $-\text{L-Hydroxyprolin}$ , die bei Umsetzung mit LiChrosorb Si 100 ( $d_p = 10 \mu\text{m}$ , Fa. E. Merck) chirale Kieselgelträger **1-4** ergaben.

Die Oberflächenkonzentration an funktionellen Gruppen betrug 3–4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Die Träger wurden nach der

Tabelle 1. Retentionswerte ( $k_L'$ ,  $k_D'$ ) und Enantioselektivitätskoeffizient ( $\alpha = k_D'/k_L'$ ) von  $\alpha$ -Aminosäuren an den Phasen **1b-4b**. Säulen: 100 × 4.6 mm; Eluens: pH = 5.0;  $10^{-4}$  M an  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  und  $10^{-2}$  M an  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ; Fluß: 2 mL/min; Säulentemperatur: 323 K; Detektion: UV 254 nm. Flüssigkeitschromatograph Hewlett-Packard, Typ 1084 A.

	<b>1b</b>			<b>2b</b>			<b>3b</b>			<b>4b</b>		
	$k_L'$	$k_D'$	$\alpha$									
Asp	1.10	1.03	0.94	2.38	2.22	0.93	2.01	2.13	1.06	16.83	16.53	0.98
Glu	1.02	1.13	1.11	1.93	2.02	1.05	1.57	1.57	1.00	12.37	14.72	1.19
His	3.80	2.33	0.61	4.13	2.48	0.60	2.22	1.92	0.86	18.50	6.53	0.35
Ala	1.40	1.47	1.05	1.33	1.60	1.20	0.40	0.58	1.45	5.50	5.70	1.04
Asn	2.05	1.76	0.86	2.52	2.35	0.93	0.89	0.82	0.92	8.58	8.28	0.97
Ser	1.72	1.46	0.85	2.12	1.67	0.79	0.82	0.74	0.92	7.36	6.25	0.85
Pro	1.93	2.51	1.30	1.93	3.15	1.63	1.07	2.06	1.93	16.43	16.33	0.99
Thr	2.14	1.94	0.91	2.78	2.32	0.83	1.14	1.16	1.02	11.73	11.50	0.98
Val	2.10	2.12	1.01	3.00	2.52	0.84	2.81	2.71	0.96	14.38	10.80	0.75
Lys	2.77	2.61	0.94	1.67	1.82	1.10	0.07	0.06	0.86	2.05	2.23	1.09
Tyr	2.30	1.52	0.66	5.85	3.67	0.63	12.25	9.72	0.79	28.58	19.73	0.69
Met	2.87	2.82	0.98	4.12	3.90	0.95	4.65	4.56	0.98	19.18	16.85	0.88
Arg	3.40	3.44	1.01	2.58	2.78	1.08	0.31	0.39	1.26	3.80	3.50	0.92
Ile	2.45	2.51	1.02	4.25	3.82	0.90	5.86	5.94	1.01	21.95	14.67	0.67
Leu	2.83	3.02	1.07	3.50	3.45	0.99	4.80	5.14	1.07	20.46	14.43	0.71
Phe	3.35	2.87	0.86	8.32	5.78	0.69	17.60	15.45	0.88	33.18	29.10	0.88
Trp	4.69	2.69	0.57	16.12	9.37	0.58	—	—	—	100.70	28.87	0.29

[\*] Prof. Dr. K. K. Unger, Dr. P. Roumeliotis  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz  
Dr. A. A. Kurganov, Prof. V. A. Davankov  
Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds  
Academy of Sciences, 117813, Moscow (UdSSR)