

Mit Alkoholen ROH reagiert die monomere Verbindung 6 wie das Dimer 7 unter Bildung der Dithiophosphonsäure-O-monoester Aryl-P(S)(SH)(OR).

Arbeitsvorschrift:

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung von 4.23 g (10 mmol) 4 in 50 mL *n*-Pantan wird langsam eine Lösung von 1.35 g (10 mmol) 5 in 25 mL *n*-Pantan getropft. Nach der Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch aufwärmen, filtriert den amorphen Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Den Rückstand nimmt man mit wenig Toluol auf und versetzt die Lösung bis zur Trübung mit Acetonitril. Die beginnende Kristallisation wird im Kühlschrank bei ca. -3 °C vervollständigt. Ausbeute an 6: 2.45 g (72%), Fp = 148 °C.

Eingegangen am 28. Juli,
ergänzt am 31. August 1983 [Z 492]

- [1] a) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem. 94* (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21* (1982) 80; b) R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2017.
- [2] E. Niecke, D. A. Wildbrandt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72.
- [3] S. O. Lawesson, Vortrag auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham 1981.
- [4] W. Paulen, Dissertation, Universität Bonn 1983.
- [5] M. Baudler, H. W. Valpertz, *Z. Naturforsch. B* 22 (1967) 222.
- [6] $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , 32.203 MHz, H_3PO_4 ext.): δ = 295.3 (s).

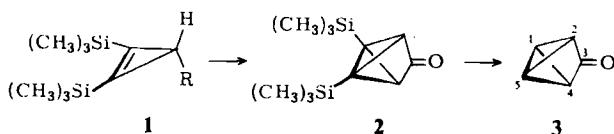
Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on**

Von Günther Maier*, Manfred Hoppe und
Hans Peter Reisenauer

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Die lange gesuchte^[1a] Titelverbindung 3 ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse: Führt – in Analogie zum Tetra-*tert*-butyl-Derivat^[2] – ein Weg von 3 zum unsubstituierten Tetrahedran 4, oder entsteht bei der Photoeliminierung von CO in der Argon-Matrix direkt Cyclobutadien 5? Geschieht letzteres, ist dann freies Cyclobutadien oder ein CO-Komplex von 5 zu registrieren?

Herstellung von 3: 2,3-Bis(trimethylsilyl)-2-cyclopropen-1-carbonsäuremethylester^[3a] liefert bei der Hydrolyse mit Chlortrimethylsilan/Natriumiodid die Carbonsäure 1a. Mit Oxalylbromid bildet 1a das Säurebromid 1b, welches mit Diazomethan direkt – ohne weitere Reinigung – in das Diazoketon 1c umgewandelt werden kann. Erwäh-



1a, R = CO₂H; 1b, R = COBr; 1c, R = COCH₂N₂

men von 1c mit CuBr führt zu 1,5-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan-3-on 2. Die Desilylierung von 2 gelingt mit KF/Dibenzo[18]krone-6. Bei der abschließenden,

[*] Prof. Dr. G. Maier, M. Hoppe, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

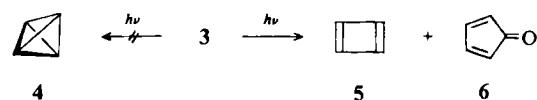
[**] Kleine Ringe, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 48. Mitteilung: T. Loerzer, R. Machinek, W. Lüttke, L. H. Franz, K.-D. Malsch, G. Maier, *Angew. Chem. 95* (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 878.

mit beträchtlichen Verlusten verbundenen gaschromatographischen Trennung (OV 101, 100 °C) erhält man ein farbloses Öl. Diesem bei Raumtemperatur stabilen Produkt kommt nach den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) Struktur 3 zu. Besonders beweiskräftig ist die ^{13}C -H-Kopplungskonstante von C-1/C-5 mit 247.4 Hz, ein „Rekordwert“, der die hohe Ringspannung von 3^[4] und verbunden damit den acetylenischen Charakter der betreffenden C–H-Bindungen bekundet.

Tabelle 1. 1a-c, 2, 3: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften; IR [cm^{-1}], NMR (CDCl_3 ; δ -Werte rel. TMS).

- 1a: CH_3CN , 20 h, 80 °C; 67%; farblose Kristalle, Fp = 86–88 °C. – IR (CCl_4): 1770 (C=C), 1685 (C=O). – ^1H -NMR: 0.29 (s, 18 H), 1.87 (s, 1 H); ^{13}C -NMR: -1.8, 18.1, 124.4, 176.2
- 1b: 30 min, 60 °C; farbloses Öl. – IR (Film): 1790, 1750 (C=O). – ^1H -NMR: 0.30 (s, 18 H), 2.34 (s, 1 H); ^{13}C -NMR: -1.7, 33.2, 126.7, 178.0
- 1c: Ether, 15 h, -20 °C; 32% (bez. auf 1a); gelbes Öl. – IR (Film): 2100 (CN_2), 1745 (C=C), 1620 (C=O). – ^1H -NMR: 0.22 (s, 18 H), 2.04 (s, 1 H), 4.76 (s, 1 H); ^{13}C -NMR: -1.6, 28.7, 50.6, 127.2, 201.1
- 2: CHCl_3 , 2 h, 60 °C; 24%; farbloses Öl, Fp = 50 °C. – IR (Film): 1780 (C=O). – ^1H -NMR: 0.21 (s, 18 H), 1.92 (s, 2 H); ^{13}C -NMR: -0.8 (CH_3), 0.6 (C-1, C-5), 42.1 (C-2, C-4), 182.7 (C=O). – MS ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}_2$, M – CO – CH_3): 181.0868 (ber.), 181.0867 (gef.)
- 3: CH_3CN , 2 h, 25 °C; ≈ 10%; farbloses Öl. – IR (CD_3CN): 1775 (C=O). – ^1H -NMR: 2.08 (t, 2 H, J = 1 Hz), 4.01 (t, 2 H, J = 1 Hz); ^{13}C -NMR: -1.0 (C-1, C-5, J (^{13}C -H) = 247.4 Hz), 36.6 (C-2, C-4, J (^{13}C -H) = 189.3 Hz), 184.0 (C=O). – MS (C_4H_4 , M – CO): 52.0317 (ber.), 52.0315 (gef.)

Matrixbestrahlung von 3: Die Photolyse (monochromatisch bei 240 nm) von 3 in Argon bei 10 K verläuft recht langsam. Nach 16 h sind die für 3 typischen Carbonylbanden [1878 (m), 1853 (w), 1829 (m), 1810 (vs), 1792 (m), 1779 (w) cm^{-1}] zu etwa 70% verschwunden. Dafür sind die Absorbtionen für CO [2138 (s) cm^{-1}], Cyclobutadien 5 [1241 (m), 721 (vw), 571 (s) cm^{-1}], Cyclopentadienon^[3b] 6 [1727, 1724, 1332, 1136, 822 cm^{-1}] und Acetylen [Sekundärprodukt aus 5: 3270, 730–750 cm^{-1}] zu beobachten.



Fazit: Belichtung von Tricyclopentanon 3 gibt keinen Hinweis^[5] auf die Bildung von Tetrahedran 4; als Hauptprodukt entsteht Cyclobutadien 5. Da die Bande für CO bei der gängigen Frequenz gemessen wird, ist das Vorliegen eines Komplexes^[3c] von Cyclobutadien mit CO – in Übereinstimmung mit der Theorie^[1b] – auszuschließen.

Eingegangen am 28. Juli 1983 [Z 494]

- [1] a) W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc. 94* (1972) 1661; b) A. Schweig, W. Thiel, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1841; *J. Comput. Chem.* 1 (1980) 129; K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 7535.
- [2] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
- [3] a) G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem. 94* (1982) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21* (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1061; b) H. W. Lage, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3893; c) G. Maier, U. Schäfer, W. Sauer, H. Hartan, J. F. M. Oth, *ibid.* 1978, 1837.
- [4] a) M. Christl, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2781; b) M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *ibid.* 110 (1977) 3745; c) M. Christl, R. Herbert, *ibid.* 112 (1979) 2022; d) bei Tricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentan [G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 4851] entspricht zwar die ^{13}C -H-Kopplungskonstante von C-1/C-5 mit 210 Hz der Erwartung, nicht aber die chemische Verschiebung dieser C-Atome (δ = 20.8), die im

Vergleich mit 3 und den vielen von Christl untersuchten Bicyclobutan-Derivaten bei außergewöhnlich tiefem Feld erscheint.

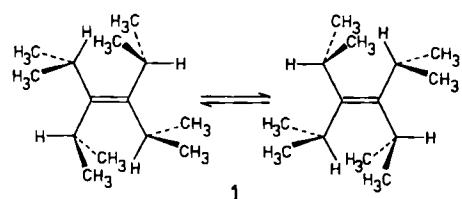
- [5] Eine schwache Bande bei 927 cm^{-1} läßt sich keinem der genannten Produkte zuordnen. Der Kuriosität halber sei angemerkt, daß Tetrahedran 4 genau hier (940 cm^{-1}) seine einzige intensive IR-Absorption zeigen sollte: J. M. Schuiman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739.

Konformationelle Inversion von Tetraisopropylethylen: Kein Zahnradmechanismus!

Von Otto Ermer*

Professor Shneior Lifson zum 70. Geburtstag gewidmet

Die günstigste Minimumskonformation M_1 von Tetraisopropylethylen (3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-3-hexen) 1 hat, wie von uns 1974 vorausgesagt^[1a] und 1980 von Simonetta et al. kristallstrukturanalytisch bestätigt^[1b], C_{2h} -Symmetrie und eine planare Doppelbindung. Die Autoren, die



1975 die erste Synthese von 1 beschrieben^[2], postulierten für die konformationelle Inversion von 1 einen „Zahnradmechanismus“ („cog-wheel“, „gearing“), d. h. eine einstu-

fige Umwandlung mit synchroner Rotation (um 180°) der Isopropylgruppen um die $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -Bindungen.

Als Inversionsbarriere wurde NMR-spektroskopisch ein Wert von 17 kcal mol^{-1} (ΔG^+) ermittelt^[2b]. Wir berichten hier über empirische Rechnungen unter Verwendung unseres konsistenten Kraftfelds^[3a,b], die Ergebnisse zeigen, daß die Inversion von 1 nicht zahnradartig, sondern stufenweise erfolgt. Die vier Isopropylgruppen rotieren nacheinander, wobei drei Zwischenminima durchlaufen werden.

Für den Inversionsprozeß von 1 sind sieben Minima relevant (M_1-M_7), die sich durch die Orientierung der Methin-CH-Bindungen zur Doppelbindung (syn- oder antiperiplanar) charakterisieren lassen. In Figur 1 sind einige berechnete energetische und strukturelle Daten sowie die Symmetrien zusammengestellt (Newton-Raphson-Optimierungen). Die sieben Minima M_1-M_7 lassen sich durch acht nicht symmetriäquivalente Umwandlungswege verknüpfen (Fig. 2), da die Zahl der Wege, die von einem Minimum ausgehen, gleich der Zahl der nicht symmetriäquivalenten Isopropylgruppen dieses Minimums sein muß.

Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wurden die Umwandlungen, an denen M_5 , M_6 und M_7 beteiligt sind, nicht berücksichtigt, da die Moleküle in diesen Minima 1,2-cis-konfigurierte Isopropylgruppen mit vier nahe benachbarten Methylgruppen enthalten, was nach Modellbetrachtungen besonders ungünstig ist. Mit dieser Annahme verbleiben für die detaillierte Analyse nur die drei Teilumwandlungen, an denen M_1-M_4 beteiligt sind. Die Ortung der zugehörigen Übergangszustände gelang mit Newton-Raph-

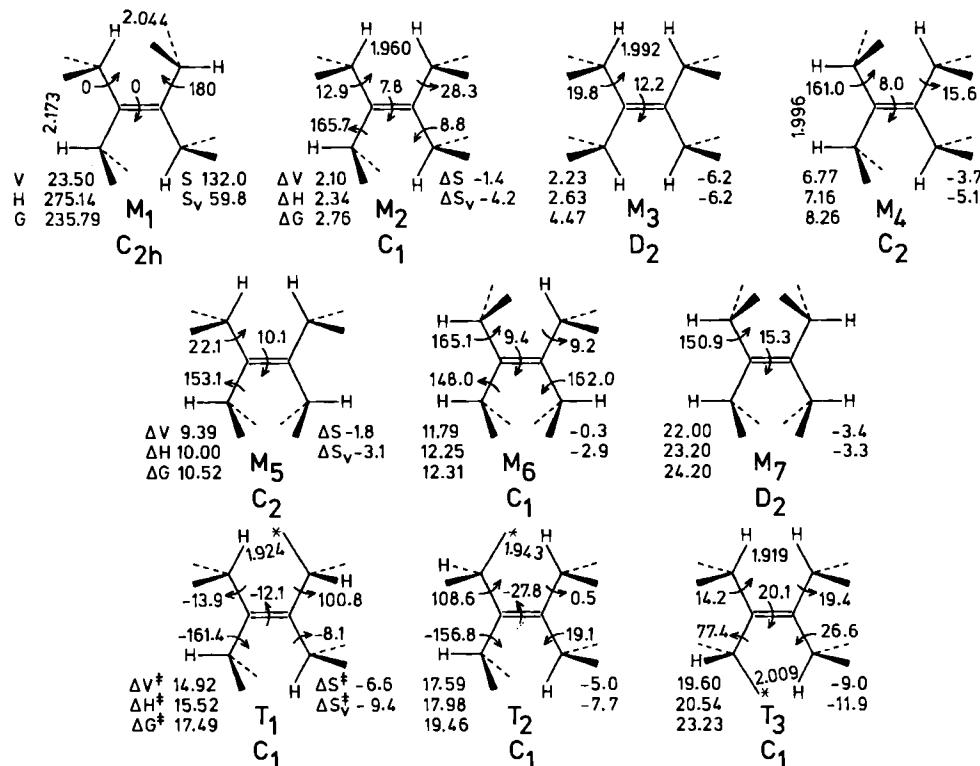


Fig. 1. Berechnete, für die Inversion von 1 relevante Minima (M) und Übergangszustände (T). Strukturelle Daten: H-C=C-C-Torsionswinkel, Doppelbindungs-Verdrillungswinkel [$^\circ$] und kurze H-H-Abstände [\AA]. Außerdem für M_1 sind die Energie- und Entropiedaten [kcal mol^{-1}] bzw. [$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] relative, auf M_1 bezogene Größen (Standardsymbole; V optimale potentielle Energien, S_v vibratorische Entropien). Die sterisch gehinderten Methylgruppen der rotierenden Isopropylgruppen in den Übergangszuständen sind mit einem Stern gekennzeichnet.

[*] Priv.-Doz. Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

son-Optimierungen unter Anwendung geeigneter Eigenvektortechniken^[3b,c]. Einige wichtige energetische und strukturelle Eigenschaften der günstigsten Übergangszu-