

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

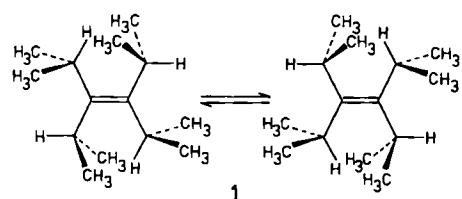
- [5] Eine schwache Bande bei 927 cm^{-1} läßt sich keinem der genannten Produkte zuordnen. Der Kuriosität halber sei angemerkt, daß Tetrahedran 4 genau hier (940 cm^{-1}) seine einzige intensive IR-Absorption zeigen sollte: J. M. Schuiman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739.

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-

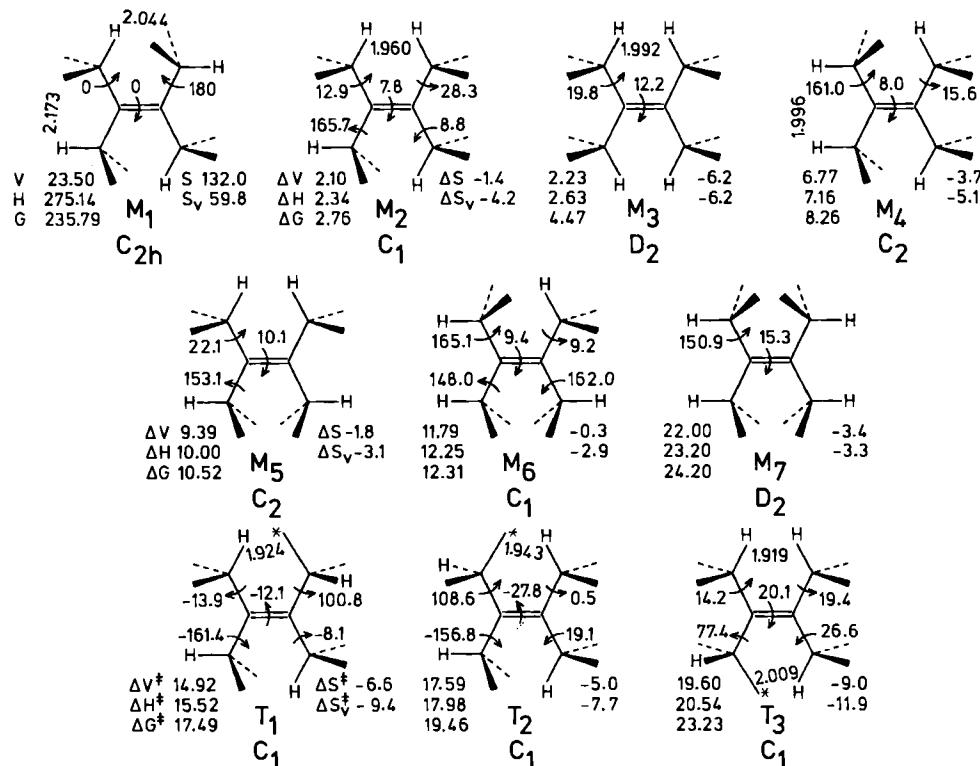


Fig. 1. Berechnete, für die Inversion von 1 relevante Minima (M) und Übergangszustände (T). Strukturelle Daten: H—C=C—C-Torsionswinkel, Doppelbindungs-Verdrillungswinkel [$^\circ$] und kurze H...H-Abstände [\AA]. Außerdem für M_1 sind die Energie- und Entropiedaten [kcal mol^{-1}] bzw. [$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] 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-

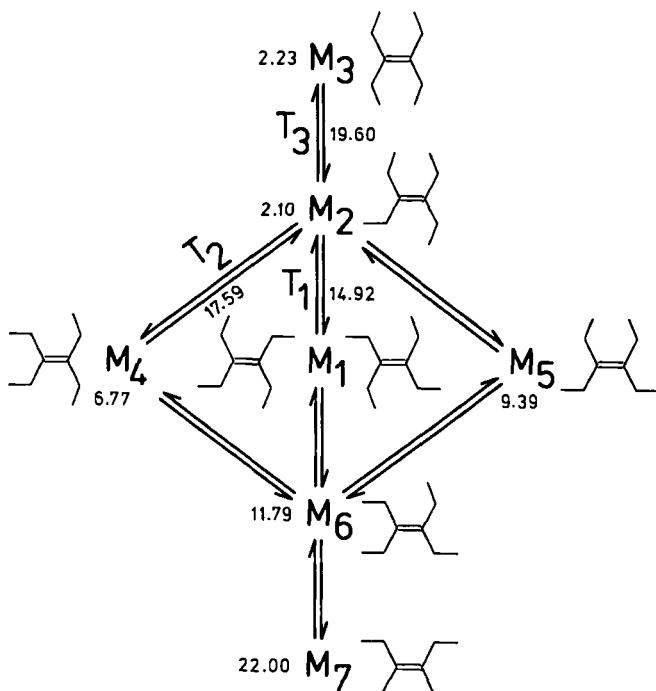


Fig. 2. Schema der nicht symmetriekäquivalenten Teilinversionswege von 1 (mit relativen potentiellen Energien in kcal mol^{-1}). Die Orientierung der Isopropylgruppen in den Minima ist nur durch die Methin-CH-Bindungen wiedergegeben.

stände für diese drei Teilinversionen sind ebenfalls in Figur 1 aufgeführt. Erwartungsgemäß sind sie durch besonders kurze nichtbindende $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände charakterisiert (Ursache der Inversionsbarrieren). Der energieärmste berechnete Inversionsweg für 1 führt in vier Schritten (Teilinversionen mit gehinderter Rotation jeweils einer Isopropylgruppe) von M_1 über M_2 nach M_4 und von hier auf äquivalente Wegen über M'_2 zum invertierten C_{2h} -Minimum M'_1 . Die zweite (dritte) Teilumwandlung ist geschwindigkeitsbestimmend (Übergangszustand T_2); die berechnete freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger beträgt $19.46 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der gegenüber dem Meßwert (17 kcal mol^{-1}) etwas zu hohe Rechenwert dürfte daher röhren, daß unsere Funktion für nichtbindende $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstöße bei kurzen Abständen zu stark repulsiv ist^[4]. Die Aktivierungsentropien aller drei berechneten Teilumwandlungen sind deutlich negativ. Hierbei handelt es sich um einen vibrativen Effekt: Die gegenüber den Minima verstärkten nichtbindenden $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstöße sorgen in den Übergangszuständen für Frequenzerhöhungen und infolgedessen für Entropieveränderungen (Fig. 1).

Unsere Rechnungen ergeben also für die Inversion von 1 einen mehrstufigen Mechanismus. Die hintereinander geschalteten Rotationen der vier Isopropylgruppen verlaufen über tiefe Zwischenminima; ein synchroner Zahnradmechanismus ist daher energetisch erheblich ungünstiger als die mehrstufige Inversion. Bei synchroner Rotation aller Isopropylgruppen in 1 treten mehr kurze $\text{H}\cdots\text{H}$ -kontakte gleichzeitig auf als bei aufeinanderfolgenden Einzelrotationen.

Das vorliegende Beispiel gibt Anlaß zu dem allgemeineren Schluß, daß Zahnradmechanismen trotz ihrer konzeptionellen Attraktivität für Konformationsumwandlungen von Molekülen mit raumerfüllenden Substituenten keinesfalls die Regel sind. Tatsächlich scheint eher das Gegenteil zuzutreffen: Eindeutig bewiesene Zahnradprozesse sind selten; den wohl überzeugendsten Nachweis eines solchen Prozesses haben Mislow et al.^[5a] sowie Iwamura et al.^[5b] für

Bis(9-tritycyl)methan und verwandte Verbindungen geliefert.

Eingegangen am 8. August,
ergänzt am 11. Oktober 1983 [Z 510]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1353–1363

- [1] a) O. Ermer, S. Lifson, *Tetrahedron* 30 (1974) 2425; b) G. Casalone, T. Pilati, M. Simonetta, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2345.
- [2] a) R. F. Langley, T. T. Tidwell, *Tetrahedron Lett.* 1975, 777; b) D. S. Borse, T. H. Morton, *ibid.* 1975, 781.
- [3] a) O. Ermer, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4121; b) O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981; c) *Tetrahedron* 31 (1975) 1849; *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3964.
- [4] O. Ermer, S. A. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 53.
- [5] a) W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 6961; F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 957; H.-B. Bürgi, W. D. Hounshell, R. B. Nachbar, K. Mislow, *ibid.* 105 (1983) 1427; b) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2547; *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 958.

Resonanzenergie überbrückter [10]Annulene**

Von Wolfgang R. Roth*, Manfred Böhm,
Hans-Werner Lennartz und Emanuel Vogel

Professor W. von E. Doering zum 65. Geburtstag gewidmet

Die experimentellen Bemühungen, die Hückel-Regel zu testen, die mit der Entdeckung (oder Wiederentdeckung) des Tropylium-Ions durch Doering vor 30 Jahren ihren ersten Höhepunkt erreichten, haben die Organische Chemie um eine Fülle aromatischer und nichtaromatischer cyclisch-konjugierter Ringsysteme (Annulene und von diesen abgeleitete ionische Spezies) bereichert. Während viele dieser Ringsysteme unter chemischen, spektroskopischen und strukturellen Gesichtspunkten bereits eingehend erforscht sind, liegen über ihre thermodynamischen Eigenschaften nur vereinzelte Untersuchungen vor. Für die überbrückten [10]Annulene 1^[1] und 2^[2] haben wir jetzt den Konjugationseffekt durch Hydrierwärmemessungen analysiert.



Als Maß der Stabilisierung haben wir die Resonanzenergie herangezogen. Diese Größe ist keine Observable, sondern die Differenz der experimentell ermittelten Bildungsenthalpie und der eines additiv aus lokalisierten Zweizentrenbindungen aufgebauten hypothetischen Modells. Zur Berechnung dieses Modells folgen wir einem Vorschlag von Dewar, der das 1,3-Butadien als „normales“ Polyen definiert und Abweichungen gegenüber den Bindungsverhältnissen dieses Standards als Resonanz bezeichnet^[6a].

In der Regel wird die Bildungsenthalpie des Modells aus Bindungskrementen abgeschätzt oder durch quantenmechanische Rechnungen ermittelt. Beide Methoden sind unbefriedigend. Die Unzulänglichkeiten lassen sich

[*] Prof. Dr. W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[**] Hydrierwärme, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: [7].