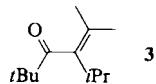


Säulenchromatographie ergibt einen weißen Feststoff (220 mg, 52 % bezogen auf **3a**),  $F_p = 140-143^\circ C$ .  $[\alpha]_D^{25} = 15.7$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 0.3$  g/100 mL). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  [cm $^{-1}$ ] = 3365 (OH).  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CD_3SO$ ):  $\delta = 5.33$  (brt,  $J = 6$  Hz, H-9), 3.71 (s, OH), 2.38-1.22 (m, 16 H), 0.93 (s,  $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 138.05$  (C-8), 126.09 (C-9), 75.14 (C-1), 51.97, 47.74 (C-2, C-5), 29.99, 21.82 (j CH $_3$ ), 37.56/36.42/35.39/33.49/33.32/26.17/24.54/23.64 (8 C). – **4b**: 157 mg (0.5 mmol) **3a** und  $K_2CO_3$  (50 mg) in MeOH (2 mL) 2 h röhren. Säulenchromatographie ergibt 46 mg (39 % bezogen auf **3a**) weiße Kristalle,  $F_p = 65-66^\circ C$ .  $[\alpha]_D^{25} = 49.7$  ( $CHCl_3$ ,  $c = 0.944$  g/100 mL).  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.41$  (brt,  $J = 7$  Hz, H-9), 3.12 (s,  $OC_3$ ), 2.63-1.18 (m, 16 H), 0.99, 0.98 (j s,  $CH_3$ ). – **4c**:  $nBuLi$  (1.6 M in Hexan, 0.14 mL, 0.23 mmol) zu **4a** in wasserfreiem THF (1 mL) geben, 0.5 h bei Raumtemperatur röhren. 4-Br $C_6H_4COCl$  in wasserfreiem THF (1 mL) zutropfen, 4 h Rückfluß. Flash-Chromatographie und Umkristallisation (Petrolether) ergibt 40 mg (59 %) weiße Kristalle,  $F_p = 103-105^\circ C$ , die für die Röntgenstrukturanalyse benutzt wurden<sup>[15]</sup>.

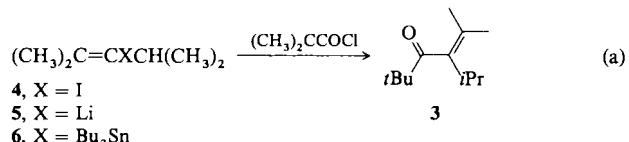
- [12] a) W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1891; b) Übersicht: P. M. Warner, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1067.  
 [13] R. W. Alder, *Tetrahedron* **46** (1990) 683.  
 [14] Das gespannte Cyclobutansegment könnte ebenfalls zur Stabilisierung beitragen, da die *trans*-Verknüpfung, d.h. die C(2)-C(5)- $\sigma$ -Bindung, und das vakante p-Orbital des Brückenkopf-Kations ungefähr in einer Ebene liegen und parallel zueinander sind (Modelle); siehe auch I. Erden, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3179.  
 [15] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Kristalldaten: orthorhombisch,  $a = 8.233(2)$ ,  $b = 9.886(3)$ ,  $c = 48.210(12)$  Å,  $V = 3924$  Å $^3$ , Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 8$  (es gibt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle),  $\rho = 1.37$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(Cu_{K\alpha}) = 29$  cm $^{-1}$ . 2632 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $||F_0|| > 3\sigma(|F_0|)$ ,  $2\theta \leq 116^\circ$ ,  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.037$ . Die Ringsysteme der beiden unabhängigen Moleküle haben praktisch identische Konformationen mit einer maximalen Abweichung von 0.1 Å für C(3) (Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die beiden unabhängigen Moleküle). Die absolute Konfiguration wurde durch Verfeinerung einer freien Variablen  $\eta$  bestätigt. Dieser Parameter wurde zu einem Wert von 1.06(4) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

hoher Temperatur (195 °C) keine Linienverbreiterung zeigte, wurde als experimentelle Barriere für die Einebnung  $\Delta G^+ > 110$  kJ mol $^{-1}$  (26 kcal mol $^{-1}$ ) berechnet<sup>[22]</sup>. Der Diederwinkel zwischen den beiden Doppelbindungen von **2** wurde aus dem Photoelektronenspektrum zu  $\theta = 90 \pm 5^\circ$  bestimmt<sup>[3]</sup>. Bis heute wurde kein Beispiel einer sterisch gehinderten Rotation um die  $sp^2-sp^2$ -Einfachbindung eines acyclischen Enons beschrieben. Wir möchten nun die Synthese und die spektroskopischen Daten des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons **3** vorstellen, welches eine Barriere bezüglich der Planarisierung seines  $\pi$ -Systems aufweist.



Als Resultat der Hinderung der Carbonylgruppe, sich coplanar zur C–C-Doppelbindung einzustellen, lassen sich folgende Veränderungen des Elektronenspektrums erwarten: Da  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge orbitalsymmetrieverboten sind, sollte die Verdrillung, die eine bessere Überlappung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares und dem  $\pi$ -System der C–C-Doppelbindung ermöglicht, zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten dieses Übergangs führen. Gleichzeitig würde eine verminderte Überlappung zwischen den  $\pi$ -Systemen der Carbonylgruppe und der C–C-Doppelbindung einen kleineren Extinktionskoeffizienten des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges zur Folge haben.

Die Verbindung **3** wurde ausgehend vom Alkenyliodid **4**<sup>[4]</sup> synthetisiert [Gl. (a)]. Mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium reagierte **4** in guter Ausbeute zum Alkenylolithium **5**, wie durch die Isolierung von 80 % Alkenyltributylstannan **6** nach Zugabe von Tributylzinnchlorid zur Reaktionsmischung gezeigt werden konnte. Fügt man Pivaloylchlorid zu



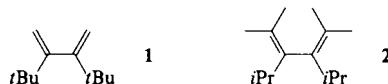
einer Lösung von **5** in THF bei  $-78^\circ C$  und läßt anschließend auf Raumtemperatur kommen, entsteht – allerdings in relativ geringer Ausbeute (55 %) – das Enon **3** neben Di-*tert*-butylketon als Hauptverunreinigung. Nach Destillation und Säulenchromatographie erhält man **3** als farblose Flüssigkeit mit einem campherartigen, an Cineol erinnernden Geruch,  $K_p = 104-105^\circ C$  bei 25 Torr,  $n_D^{20} = 1.4522$ <sup>[5]</sup>.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren bei  $-99$  und  $25^\circ C$  sind in Abbildung 1 gezeigt. Innerhalb dieses Temperaturbereiches wurden elf Spektren aufgenommen und daraus folgende Arrhenius-Parameter für den Platzwechsel der nichtäquivalenten Isopropyl-Methylgruppen gewonnen<sup>[6]</sup>:  $E_a = 45 \pm 3$  kJ mol $^{-1}$ ,  $lg A = 14.4 \pm 0.7$ ; die experimentellen Fehler entsprechen 95 % der Vertrauensgrenzen. Wir schlagen vor, daß die Nichtäquivalenz der Isopropyl-Methylgruppen von der Chiralität des nichtplanaren Enons herrührt. Diese Annahme wird durch das UV-Spektrum gestützt. Der Extinktionskoeffizient des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von **3** ( $\lambda_{max} = 318$  nm,  $\epsilon = 80$ ) ist doppelt so groß wie der von Mesityloxid und zeigt eine teilweise aufgelöste Schwingungsfeinstruktur (sechs Bänder zwischen 290 und 345 nm mit einem Abstand von 1100 cm $^{-1}$ ) Der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von **3** ( $\lambda_{max}$  =

## Die sterisch gehinderte Rotation um die C–C-Bindung eines acyclischen $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons: 2,2,5-Trimethyl-4-isopropylhex-4-en-3-on\*\*

Von John M. Nuss\*, Steven J. Bark, Daniel B. Borchardt und Thomas Hellman Morton\*

Die sterisch gehinderte Rotation um Einfachbindungen ist bereits an einer Vielzahl organischer Verbindungen untersucht worden. Überraschenderweise ließen sich in den einfachsten konjugierten Systemen solche Effekte vergleichsweise selten beobachten. Lediglich zwei verdrillte acyclische Kohlenwasserstoff-Diene, 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien **1**<sup>[1]</sup> und 2,5-Dimethyl-3,4-diisopropyl-2,4-hexadien **2**<sup>[2]</sup>, wurden beschrieben. **1** wurde durch den  $\lambda_{max}$ -Wert seiner  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption charakterisiert, die gehinderte Rotation in **2** durch die chemische Nichtäquivalenz seiner Isopropyl-Methylgruppen im  $^1H$ -NMR-Spektrum und durch sein He(I)-Photoelektronenspektrum<sup>[3]</sup> bewiesen. Daraus, daß sich im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **2** bei niedriger Frequenz (60 MHz) und



[\*] Prof. J. M. Nuss, Prof. T. H. Morton, S. J. Bark, Dr. D. B. Borchardt Department of Chemistry, University of California Riverside, CA 92521-0403 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 8802086) und der University of California, Riverside, gefördert.

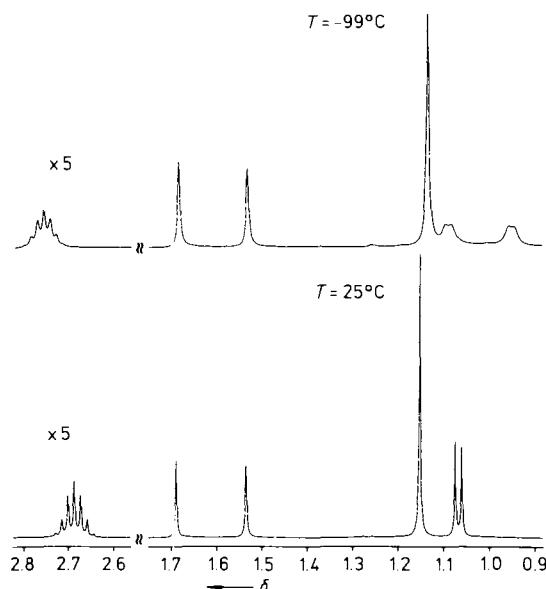


Abb. 1. 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3** in  $\text{CFCI}_3$ , bei  $-99$  und  $25^\circ\text{C}$ . Die zu den nichtäquivalenten Isopropyl-Methylgruppen gehörenden Dubletts bei  $\delta = 0.95$  und  $1.1$  koaleszieren bei  $-75^\circ\text{C}$ . Im Raumtemperaturspektrum geben diese Methylgruppen dann ein scharfes Dublett bei  $\delta = 1.08$ .

242 nm,  $\epsilon = 960$ ) ist eine Größenordnung weniger intensiv als der entsprechende Übergang von Mesyloxid.

Die Isopropyl-Methylgruppen sind nur äquivalent, wenn das Enon planar ist. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß die Barriere bei **3** sehr viel niedriger als bei **2**<sup>[2]</sup> ist. Trotz einer Vielzahl von Molekilmechanik-Berechnungen der relativen Planarisierungsbarrieren konnten wir dafür keine offensichtliche Erklärung finden. Obwohl die Verdrillungspotentiale aliphatischer  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^2$ -Einfachbindungen für Kraft-

feldrechnungen nicht gut festgelegt wurden, sind wir doch sehr davon überrascht, daß solche Rechnungen für **2** stets eine Planarisierungsbarriere vorhersagen, die etwas weniger als doppelt so groß ist wie die für **3**, genau entgegengesetzt zu unseren experimentellen Ergebnissen.

Der große präexponentielle *A*-Faktor (der einem positiven  $\Delta S^\ddagger$  entspricht), ist ebenfalls ungewöhnlich. Für einige Konformationsänderungen (z. B. Umlagerungen unter Beteiligung sechsgliedriger Ringe in der Gasphase) sind wohl positive Aktivierungsentropien beschrieben worden, doch die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte in Lösungen liegen (nach NMR-Studien) nahe Null<sup>[17]</sup>. Die gehinderte Rotation in 2,2'-Dimethylbiphenyl weist eine negative Aktivierungsentropie auf<sup>[18]</sup>, so wie nahezu alle anderen gehinderten Rotationen, von denen bisher Aktivierungsparameter bekannt sind. Die Untersuchung von Homologen der Verbindungen **1**–**3** wird weiteren Aufschluß bringen.

Eingegangen am 28. August 1990 [Z 4158]

CAS-Registry-Nummern:  
**3**, 92605-05-5; **5**, 63883-73-8;  $(\text{CH}_3)_2\text{CCOCl}$ , 3282-30-2.

- [1] H. Wynberg, A. DeGroot, D. W. Davies, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1083.
- [2] D. S. Bomse, T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3491.
- [3] P. D. Mollere, K. H. Houk, D. S. Bomse, T. H. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4732.
- [4] D. M. Hilvert, M. D. Jacobs, T. H. Morton, *Org. Prep. Proced. Int.* 13 (1981) 197.
- [5] **3** ergab eine zufriedenstellende Elementaranalyse. IR- und Raman-Spektrum zeigen Banden bei  $1678$  und  $1646\text{ cm}^{-1}$ . Im Massenspektrum findet man keinen Peak für das Molekülion, der größte *m/z*-Wert ist 125; dies entspricht  $M^{19} - t\text{Bu}$ . <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 19.4, 21.7, 23.7, 27.7, 29.5, 43.9, 126.6, 141.9, 219.7$ .
- [6] D. S. Stephenson, G. Binsch: DNMR5, Quantum Chemistry Program Exchange 365, Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA).
- [7] P. S. Chu, N. S. True, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5613.
- [8] W. Theilacker, H. Böhm, *Angew. Chem.* 79 (1967) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 251.

## BUCHBESPRECHUNGEN

### Chemiker als Literaten

**Cantor's Dilemma.** Von *C. Djerassi*. Doubleday, New York (NY, USA) 1989. 230 S., geb. \$ 18.95. – ISBN 0-385-26183-7/für Europa: Macdonald & Company, London (UK) 1990. £ 12.95. – ISBN 0-356-19050-1

Wissenschaftler treten für gewöhnlich nicht als Autoren schöngestigter Literatur hervor; als bekanntestes Gegenbeispiel sei *C. P. Snow* genannt, von Haus aus Chemiker und Spektroskopiker an der Universität Cambridge, der sich durch sein „Strangers and Brothers“ und sein einflußreiches und umstrittenes Buch „The Two Cultures and the Scientific Revolution“ einen Namen gemacht hat. *Carl Djerassi*, Chemieprofessor an der Stanford University, Träger der Natio-

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.