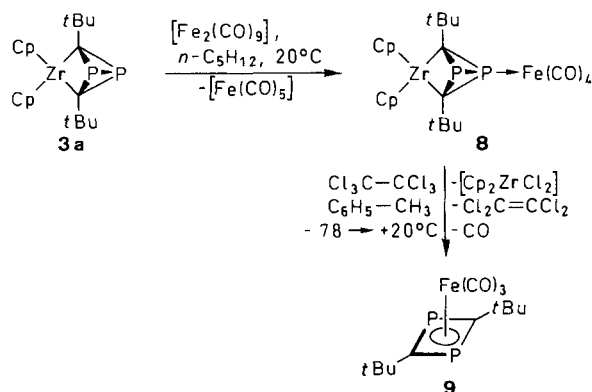


der thermischen Cyclotetramerisierung von **2a** zu **7a** durchlaufen^[2]. In der Kohlenstoffchemie ist die thermische Isomerisierung von Tetra-*tert*-butyltetraederan zum entsprechenden Cyclobutadien bekannt^[14].

Daß der Zirkoniumkomplex **3a** grundsätzlich mit Hexachlorethan unter Eliminierung des $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragmentes in das 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphet **5a** umgewandelt werden kann, wird durch folgendes Experiment plausibel gemacht: Komplextiert man **3a** mit Nonacarbonyldieisen, so wird **8** gebildet [rotbraune Kristalle, 63%, ^{31}P -NMR: $\delta = -134.4, -272.5$ (jeweils d, $^1J_{\text{P-P}} = 106.8$ Hz), ^{13}C -NMR: $\delta = 125.5$ (dd, $^1J_{\text{P-C}} = 70.9$ und 64.8 Hz, Gerüst-C)]. Behan-



delt man nun den Eisenkomplex **8** mit dem Halogenierungsreagens, so entsteht in der Tat das komplexstabilisierte Diphosphet **9**^[15]. Chancen, das freie Diphosphet **5a** unter vergleichbaren Bedingungen nachzuweisen, sehen wir nicht.

Arbeitsvorschriften

3a: Zu einer Lösung der Zirkoniumverbindung **1** (2.9 g, 10.2 mmol) in Tetrahydrofuran (40 mL) tropft man unter Rühren bei -78°C (Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (12.5 mL, 20.4 mmol). Nach 1 h tropft man bei gleicher Temperatur das Phosphaalkin **2a**^[1] (2.0 g, 20.0 mmol) zu, läßt auftauen und entfernt das Solvens bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar. Aufnehmen in Ether (20 mL), Abtrennen des Rückstandes über eine D3-Fritte, Einengen und Kühlen bei -78°C liefert **3a**. Ausbeute: 3.0 g (70%) orangefarbene Kristalle; $\text{Fp} \geq 300^\circ\text{C}$ (Zers.). IR-, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Vergleich mit authentischer Probe^[8].

7a: Eine Lösung des Zirkoniumkomplexes **3a** (1.4 g, 3.3 mmol) in Benzol (10 mL) wird mit Hexachlorethan (0.79 g, 3.3 mmol) versetzt und 5 d bei 25°C gerührt. Vom ausgefallenen $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ wird abpipettiert, bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar eingedampft und der Rückstand der Kugelrohrdestillation [155°C (Ofentemperatur)/ 10^{-2} mbar] unterworfen. Ausbeute: 0.47 g (70%) blaßgelbe Kristalle; $\text{Fp} = 241^\circ\text{C}$ (aus *n*-Pentan). IR-, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Vergleich mit authentischer Probe^[2].

Eingegangen am 29. November 1991 [Z 5042]

CAS-Registry-Nummern:

1, 1291-32-3; **2a**, 78129-68-7; **2b**, 117972-60-8; **2c**, 101055-70-3; **3a**, 109613-89-0; **3b**, 140438-16-0; **3c**, 140438-17-1; **7a**, 121097-72-1; **7b**, 140438-14-8; **7c**, 140438-15-9; **8**, 140438-18-2; **9**, 126859-53-8; $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, 15321-51-4; Cl_3CCl_3 , 67-72-1.

- [1] Neueste Zusammenfassung über Phosphaalkine: M. Regitz sowie P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 58–111.
- [2] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014.
- [3] $(\eta^4\text{-1-Methylnaphthalin})(\eta^6\text{-toluol})$ eisen katalysierte Cyclooligomerisierung: D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929–931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900–902.
- [4] Hochtemperatur-Cyclohexamerisierung unter Abspaltung von *t*Bu-C \equiv C-*t*Bu: T. Wettling, U. Bergsträßer, M. Regitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, im Druck.
- [5] M. Baudler, G. Scholz, K.-F. Tebbe, M. Feher, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 339–341.

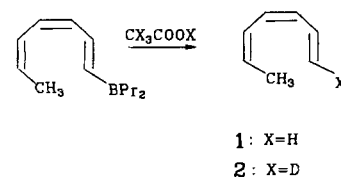
- [6] A. H. Cowley, R. A. Jones, P. R. Harris, D. A. Atwood, L. Contreras, C. J. Burek, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1164–1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1143–1145.
- [7] R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, M. Baudler, G. Scholz, T. Wettling, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 757–760.
- [8] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
- [9] R. Schneider, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.
- [10] P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207–210.
- [11] Zur Anwendung in der Organophosphorchemie siehe R. Appel, K. Geissler, H. Schöler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 376–378; R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938–950.
- [12] Die thermische Cyclotetramerisierung bei 180°C liefert nur 2% **7b**.
- [13] Ca. 10% (^{31}P -NMR-spektroskopisch); ^{31}P -NMR: $\delta = -236.7, -159.2, +77.8, +80.9$. Bei der thermischen Reaktion von **2a** entsteht offenbar ein Produkt mit dem gleichen P/C-Gerüst; vgl. Fußnote 14 in Lit.[2].
- [14] Zusammenfassung: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309–332.
- [15] Es ist identisch (IR-, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Vergleich) mit dem aus **2a** und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ erhaltenen Produkt: P. Binger, B. Biedenbach, R. Schneider, M. Regitz, *Synthesis* **1989**, 960–961.

Untersuchung der sigmatropen [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien und im Monodeuterium-Analogon

Von Mikhail E. Gurskii, Ilya D. Gridnev, Yuri V. Il'ichev, Anatoly V. Ignatenko und Yuri N. Bubnov*

Die sigmatrope [1,7]-Wasserstoffverschiebung wurde zum ersten Mal von Havinga und Schlattmann bei der Umwandlung von Vitamin D und Präcalciferol ineinander beobachtet^[1]. Die von Woodward und Hoffmann vorhergesagte einfache antarafaciale [1,7]-Wasserstoffverschiebung^[2] stimulierte die weitere Erforschung dieses Phänomens. Seitdem wurden die Kinetiken der [1,7]-Wasserstoffverschiebungen in Analoga des Provitamin-D₃-Systems und verwandten Verbindungen vielfach untersucht^[3]. Auch über [1,7]-Wasserstoffverschiebungen in aromatischen^[4] und offenkettigen Kohlenwasserstoffen^[5] gibt es einige Untersuchungen.

Über die Stammverbindung (Z,Z)-1,3,5-Heptatrien **1** wurde jedoch noch nicht berichtet. Die Kinetik ihrer [1,7]-Wasserstoffverschiebung ist für den Vergleich mit quantenmechanischen Berechnungen, die nur für **1** durchgeführt wurden^[6], von Bedeutung. Wir fanden nun einen einfachen Weg zur Herstellung von **1** und seinem Monodeuterium-Analogon **2**.

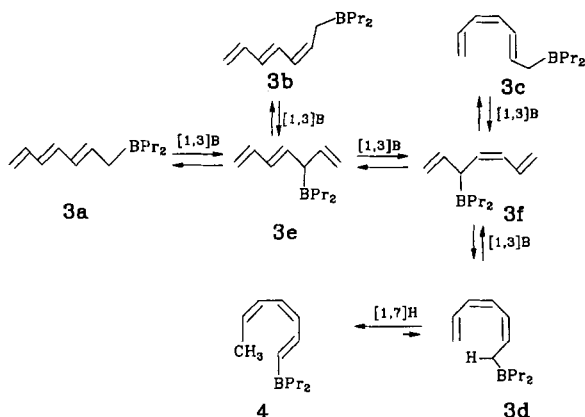


Schema 1. Synthese von **1** und **2** aus **4**.

Zur Untersuchung der sigmatropen [1,3]-Borverschiebungen in allylartigen Organoboranen synthetisierten wir 2,4,6-Heptatrienylboran **3**. Dessen ungewöhnliche dynamische Eigenschaften umfassen neben den [1,3]-Borverschiebungen,

* Prof. Dr. Yu. N. Bubnov, Dr. M. E. Gurskii, Dr. I. D. Gridnev, Dr. A. V. Ignatenko
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry
Leninsky prosp., 47, Moscow, 117913 (Rußland)
Dr. Yu. V. Il'ichev
Department of Chemistry, Moscow State University

die die Isomere **3a–d** leicht ineinander überführen, auch eine [1,7]-Wasserstoffverschiebung im (*Z,Z*)-Isomer **3d** (Schema 2).



Schema 2. Dynamische Eigenschaften von **3**.

Das vinyliche Boran **4**, das Produkt der [1,7]-Wasserstoffverschiebung, ist thermodynamisch stabiler als das ursprüngliche Heptatrienylboran **3**. Daher überwiegt es im Gleichgewicht (92%). Die Behandlung von **4** mit Essigsäure oder $[D_4]$ Essigsäure ergibt **1** bzw. **2** (siehe Schema 1).

Die [1,7]-Wasserstoffverschiebung in **1** ist zu langsam, als daß ihre Kinetik aus dem NMR-Spektrum (Abb. 1) durch Linienformanalyse genau bestimmt werden könnte. Außer-

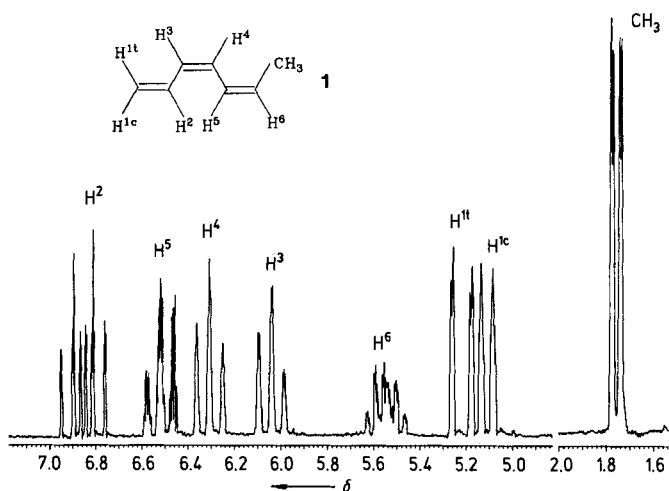


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **1** (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS).

dem dimerisiert und polymerisiert **1** in polaren Lösungsmitteln sofort. Trotzdem konnten wir die entartete [1,7]-Wasserstoffverschiebung in **1** direkt durch zweidimensionale NMR-Spektroskopie beobachten; die Ergebnisse zeigt Abbildung 2.

Für die Kinetikmessungen nutzten wir die [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der deuterierten Verbindung **2**. Wie in Schema 3 gezeigt wird, führen die [1,7]-H-Verschiebungen in **2** formal zum Austausch des Deuteriumsubstituenten zwischen den Positionen 1 und 7. Die [1,7]-D-Verschiebung in **2c** ist entartet und beeinflußt die Verteilung von Deuterium zwischen den Positionen 1 und 7 nicht. Die Deuteriumsubstitution sollte die Geschwindigkeit der [1,7]-H-Verschiebung demnach nur wenig beeinflussen. Die Reaktion kann daher wie in Schema 4 gezeigt beschrieben werden, wobei k_H die Geschwindigkeitskonstante der [1,7]-Verschiebung für

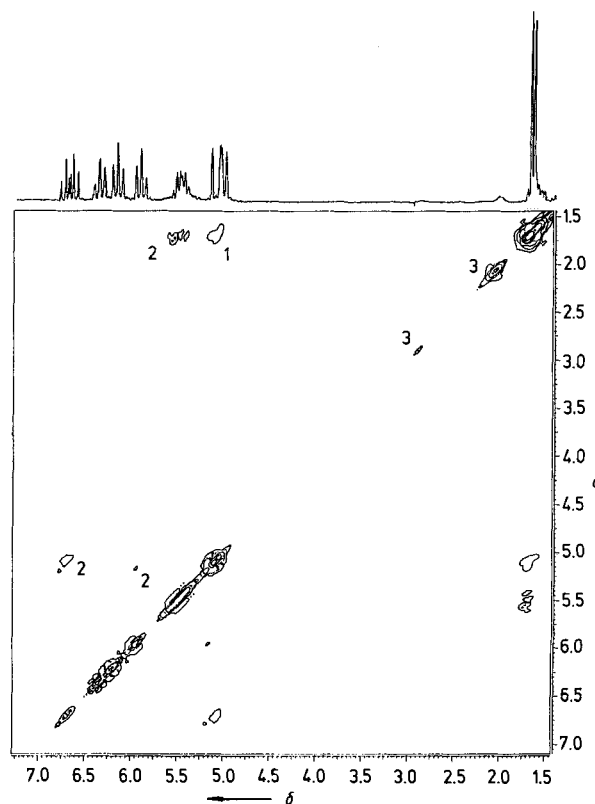
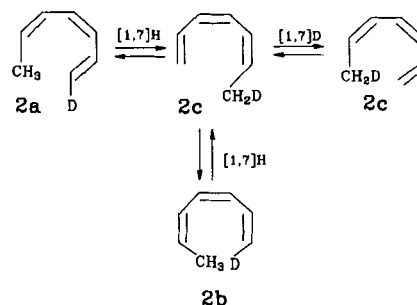
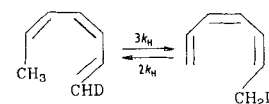


Abb. 2. Direkte Beobachtung der entarteten [1,7]-Wasserstoffverschiebung in **1**. Konturplot des ^1H -NOESY-Spektrums von **1** (200 MHz, ohne Lösungsmittel, 140 °C, Mischzeit 0.5 s). 1 – Kreuzpeak, hervorgerufen durch den Austausch von Wasserstoff zwischen den Positionen 1 und 7. 2 – NOE-Kreuzpeaks für die dem austauschenden Wasserstoff benachbarten Protonen. 3 – Signale des Dimers von **1**, das während der Spektrenaufnahme entstand.



Schema 3. Dynamische Eigenschaften von **2**.

das einzelne Wasserstoffatom ist. Das Verhältnis von **2c** zur Summe aus **2a** und **2b** sollte im Gleichgewicht daher 3:2 sein. Dies stimmt mit den experimentellen Befunden gut überein (Abb. 3).



Schema 4. Kinetische Beschreibung der nichtentarteten [1,7]-Wasserstoffverschiebung in **2**.

Die entsprechend Schema 4 linearisierten Kinetiken der [1,7]-Wasserstoffverschiebung von **2** zeigt Abbildung 4a. Die Konzentration von **2c** und die Summe der Konzentrationen von **2a** und **2b** wurden aus den ^2H -NMR-Spektren durch Integration der Signale bei $\delta = 5.1$ –5.2 und 1.7 erhalten.

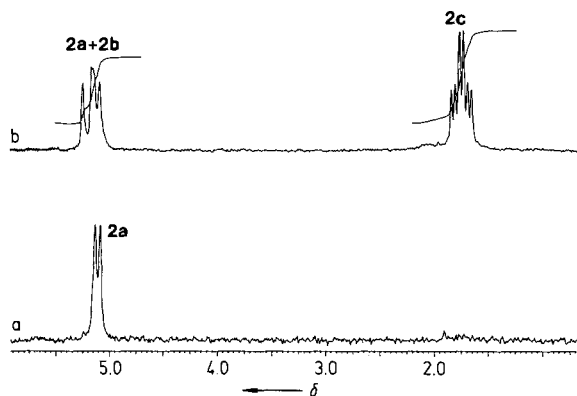


Abb. 3. ^2H -NMR-Spektren der Verbindungen **2a–c** (31 MHz, Decan, 25°C). a) Anfangsspektrum von **2a**. b) Das Spektrum derselben Probe nach 2 h Erhitzen auf 130°C . Die Signale von **2a**, **2b** und **2c** sind deutlich zu erkennen, das Verhältnis der Signalintensität **2c**: (**2a** + **2b**) ist 7:5.

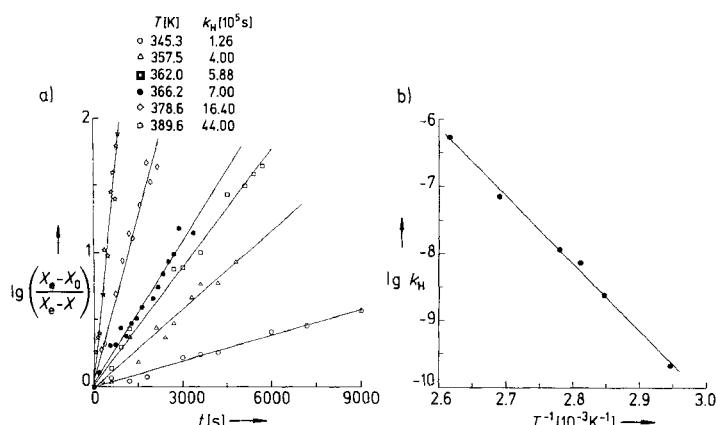


Abb. 4. a) Auftrugungen der **2c**-Konzentrationen X für mehrere Temperaturen gegen die Zeit, linearisiert in Übereinstimmung mit Schema 4. X_0 sind die Anfangskonzentrationen, X_e die Gleichgewichtskonzentrationen von **2c** bei jeder Temperatur. b) Auftragung von $\lg k_H$ gegen T^{-1} .

Die Arrhenius-Auftragung in Abbildung 4b ergibt eine gute lineare Korrelation und für die Geschwindigkeitskonstante k_H der [1,7]-Wasserstoffverschiebung in der Stammverbindung **1** den Ausdruck (a).

$$k_H = 1.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1} e^{-\frac{87 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \quad (\text{a})$$

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter in (a) mit den früher beschriebenen Werten für die [1,5]-Wasserstoffverschiebung in (Z)-1,3-Pentadien^[7] ($E_a = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 2.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) ergibt, daß unsere experimentellen Ergebnisse die theoretische Voraussage stützen, daß [1,7]-Wasserstoffverschiebungen eine geringere Aktivierungsenergie, aber auch eine negativere Aktivierungsentropie haben sollten als [1,5]-Wasserstoffverschiebungen^[6, 8].

Experimentelles

Die spektroskopischen Daten (siehe auch Tabelle 1) wurden mit Bruker-AC-200P-, Bruker-AM-300-(NMR), UR-20-(IR) und Varian-MAT-311A-Spektrometern (HRMS) erhalten.

3a–d wurde aus Heptatrienyllithium in Hexan/THF [9] und Chlordipropylboran in einer Ausbeute von 70% erhalten. $K_p = 75^\circ\text{C}$ (2 Torr), $n_D^{20} = 1.5115$. IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1584, 1629, 3010, 3023, 3091$. ^{11}B -NMR (64 MHz, in Substanz, 25°C , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): $\delta = 85.1$. Befriedigende C,H,B-Analyse.

4: **3** wurde in Substanz in einem geschlossenen Rohr 1 h auf 100°C erhitzt (Wasserbad). Es entstand das Gleichgewichtsgemisch von **4** (92%) und **3** (8%): $n_D^{20} = 1.5029$. IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1556, 1598, 1729, 3017, 3045$. ^{11}B -NMR (64 MHz, in Substanz, 25°C , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$): $\delta = 76.6$ (**4**), 85.1 (**3**).

1 wurde aus Essigsäure und **4** erhalten (Ausbeute 65%). $n_D^{20} = 1.5199$. IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1570, 1620, 3034, 3050, 3090$. ^{13}C -NMR (50 MHz, in Substanz,

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten J [Hz] für die Verbindungen **1** [a], **3** und **4** (ohne BPr₂-Gruppen).

Verbindung	δH1 ($J_{1,2}$)	δH2 ($J_{2,3}$)	δH3 ($J_{3,4}$)	δH4 ($J_{4,5}$)	δH5 ($J_{5,6}$)	δH6 ($J_{6,7c}$)	δH7c (J^2)	δH7t ($J_{6,7t}$)
1 [b]	1.70 (7.2)	5.55 (10.6)	6.52 (10.6)	6.31 (10.6)	6.03 (10.6)	6.85 (10.6)	5.11 (2.2)	5.21 (16.9)
3a	2.19 (8.4)	5.85 (14.9)	6.08 (9.8)	6.28 (14.7)	6.17 (9.8)	6.43 (9.8)	5.08 (1.9)	5.21 (17.0)
3b	2.29 (8.5)	5.70 (10.3)	[c] (11.5)	6.61 (15.3)	[c] (10.1)	6.92 (10.1)	[c]	(16.8)
4	1.81 (7.2)	5.63 (10.3)	6.81 (10.8)	6.55 (11.8)	6.31 (10.6)	7.87 ($J_{6,7} = 16.6$)	6.68	

[a] Die spektroskopischen Charakteristika der Verbindungen **2** sind mit denen von Verbindung **1** identisch, mit Ausnahme von: **2a**: 6.85 (ddt, $^3J(\text{H,D}) = 1.7 \text{ Hz}$), das Signal für H7c fehlt. **2b**: 6.85 (ddt, $^3J(\text{H,D}) = 2.6 \text{ Hz}$), das Signal für H7t fehlt. **2c**: 1.68 (dt, $^3J(\text{H,D}) = 2.2 \text{ Hz}$). [b] Die Numerierung der Atome in der Tabelle ist für Verbindung **1** umgedreht und entspricht damit der für die Verbindungen **3** und **4**. [c] Die Signale überlappen mit den Signalen des Hauptisomers.

25°C , TMS): $\delta = 131.55$ (C2), 128.65 (C3), 126.77 (C6), 123.90 (C4), 123.80 (C5), 116.93 (C1), 12.99 (C7). Hochauflösendes MS (M^+): m/z 94.0763; ber. für C_7H_{10} 94.0782.

2 wurde aus **4** und $[\text{D}_4]\text{Essigsäure}$ erhalten (Ausbeute 68%). $n_D^{20} = 1.5211$. IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1710, 1712, 2200$. Hochauflösendes MS (M^+): m/z 95.0853; ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{D}$ 95.0845.

Die Kinetikmessungen wurden im AC-200P-NMR-Spektrometer mit 10proz. Lösungen von **2** in *n*-Nonan durchgeführt; die Temperatur wurde mit einem variablen Temperaturelement (Bruker VT-1000) eingestellt.

Eingegangen am 20. Dezember 1991 [Z 5084]

CAS-Registry-Nummern:

1, 30915-44-7; **2a**, 141090-25-7; **2b**, 141090-26-8; **2c**, 141090-27-9; **3a**, 141090-28-0; **3b**, 141090-29-1; **3c**, 141090-30-4; **3d**, 141090-31-5; **4**, 141090-32-6.

- [1] a) E. Havinga, J. L. M. A. Schlatmann, *Tetrahedron* **1961**, *16*, 146–152; b) J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot, E. Havinga, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1964**, *83*, 1173–1184.
- [2] R. B. Woodward, R. Hoffman, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–850.
- [3] a) J. A. Palenzuela, H. Y. Elnagar, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1770–1776; b) J. D. Enas, G. Y. Shen, W. H. Okamura, *ibid.* **1991**, *113*, 3873–3881; c) K. M. Wu, W. H. Okamura, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4025–4036.
- [4] a) H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 173–176; b) *ibid.* **1972**, *55*, 1828–1845.
- [5] a) P. Courtot, R. Rumin, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1849–1852; b) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 4238–4250; c) J. E. Baldwin, V. P. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8051–8056; d) *ibid.* **1988**, *110*, 8223–8228; e) *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1129–1132.
- [6] B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 149–154.
- [7] W. R. Roth, J. König, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 24–32.
- [8] C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 187–217.
- [9] R. B. Bates, W. H. Deines, D. A. McCombs, D. E. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4608.

Wie hoch ist die Barriere der Valenzisomerisierung von Cyclobutadien?*

Von Günther Maier*, Reinhard Wolf und Hans-Otto Kalinowski

„Unser heutiges Wissen über Cyclobutadien^[1] erlaubt es, dieses Kapitel zu schließen; es ist nunmehr gesicherter Stoff fürs Lehrbuch“, so schrieb vor rund drei Jahren der eine von

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. R. Wolf, Dr. H.-O. Kalinowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

[**] Kleine Ringe, 73. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 72. Mitteilung: G. Maier, D. Volz, J. Neudert, *Synthesis*, im Druck.