

- [12] K. E. O'Shea, J. R. Combes, M. A. Fox, K. P. Johnston, *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 571; C. B. Roberts, J. Zhang, J. F. Brennecke, J. E. Chateauneuf, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5618; hochauflöste Referenzspektren siehe G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 215.
- [13] G. J. Suppes, R. N. Occhiogrosso, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1152.
- [14] J. M. Tanco, J. F. Blackert, *Science* **1994**, *263*, 203.
- [15] J. R. Combes, Z. Guan, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1994**, *27*, 865; Z. Guan, J. R. Combes, Y. Z. Menceloglu, J. M. DeSimone, *ibid.* **1993**, *26*, 2663; J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbernd, *Science* **1992**, *257*, 945.
- [16] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organometallics* **1991**, *10*, 1350.
- [17] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231.
- [18] U. Petersen, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)* 4th. ed. 1952–, Bd. E4, **1983**, S. 95.
- [19] M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, *47*, 493.
- [20] Y. Ikushima, N. Saito, T. Yokoyama, K. Hatakeyada, S. Ito, M. Arai, H. M. Blanch, *Chem. Lett.* **1993**, 109.
- [21] T. W. Randolph, D. S. Clark, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, *Science* **1988**, *239*, 387.
- [22] G. Hechler, *Chem. Ing. Tech.* **1971**, *43*, 903.
- [23] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3329.
- [24] O. Aaltonen, M. Rantakylä, *CHEMTECH* **1991**, 240.
- [25] J. C. Andre, A. Said, M. L. Viriot (Centre National de la Recherche Scientifique), FR-A 12 590 589, **1987**; *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, *42*, 383; M. L. Viriot, J. C. Andre, M. Niclause, D. Bazard, R. Flayeux, M. Moll, *J. Inst. Brew.* **1987**, *86*, 21; *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1980**, *38*, 61; J. C. Andre, M. L. Viriot, J. Villermaux, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 907.
- [26] G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *146*, 57.

Dreifachbindungen in kleinen Ringen: Vorstoß zu den Grenzen der chemischen Bindung

Wolfram Sander*

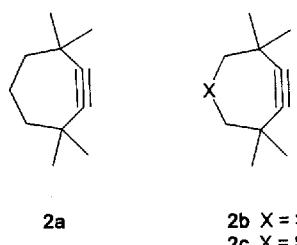
Seit den Pionierarbeiten von Wittig et al.^[1] zum Nachweis gespannter Cycloalkine üben Moleküle mit Dreifachbindungen, die stark von der Linearität abweichen, eine große Faszination aus. Die Grenze der Stabilität der carbocyclischen Stammverbindungen unter „normalen“ Laborbedingungen ist mit Cyclooctin **1** erreicht. Hier beträgt die Abweichung von der Linearität schon 21.5°^[2], was sich in der

- $(\text{CH}_2)_n$
- 1 $n = 6$
2 $n = 5$
3 $n = 4$
4 $n = 3$
5 $n = 2$
6 $n = 1$

gesteigerten Reaktivität von **1** bemerkbar macht. Cycloheptin **2**, mit einer Abwinkelung von 30–35° hat bei -76°C nur noch eine Halbwertszeit von einer Stunde.

Um kleinere Cycloalkine zu stabilisieren, müssen entweder Substituenten in α -Stellung zur Dreifachbindung eingebaut werden, die die Dimerisierung unterdrücken, oder Heteroatome X (Si, S) mit langen C-X- oder X-X-Bindungen in den Ring eingebaut werden, die die Ringspannung vermindern. In den siebziger Jahren konnten Krebs et al. auf diesem Weg eine Reihe von Derivaten von Cycloheptin **2** synthetisieren und spektroskopisch und chemisch charakterisieren^[2]. Das Tetramethylcycloheptin **2a** ist bei Raumtemperatur isolierbar, und das Thiacycloheptin **2b** und das Silacycloheptin **2c** sind noch stabiler.

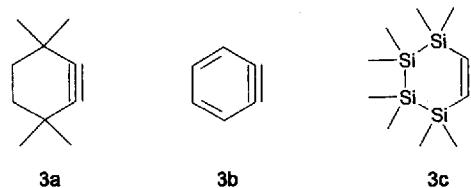
Carbocyclische Derivate von Cyclohexin **3** sind erheblich reaktiver als **2** und können daher nur noch bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der Matrixisolations-technik stabilisiert werden. Wentrup et al.^[3] brichteten über die Matrixisolierung der Stammverbindung Cyclohexin **3**, die aber nur anhand eines Bandenpaars bei 2105 und 2090 cm^{-1} charakterisiert werden konnte. Die enorme



Reaktivität von **3** zeigt die Untersuchung des Tetramethylcyclohexins **3a**^[4], das bereits unterhalb der Temperatur von flüssigem Stickstoff dimerisiert. Der erste Schritt der Dimerisierung ist eine H-Abstraktion aus einer der Methylgruppen, was den starken diradikalischen Charakter von **3a** zeigt. α -Methylgruppen genügen also nicht mehr, um Cyclohexin zu stabilisieren. Photochemisch lässt sich **3a** zum entsprechenden Cyclopropenon carbonylieren^[4], im Gegensatz zu Cycloalkinen mit einer größeren Zahl von Ringgliedern; diese cyclischen Verbindungen werden durch Bestrahlung aus Cyclopropenonen gebildet^[5].

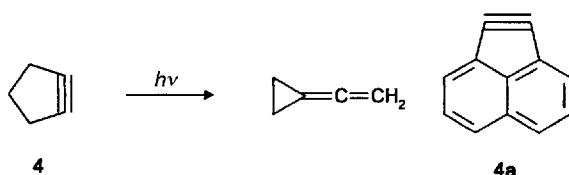
Das Derivat des Cyclohexins, das am gründlichsten untersucht wurde, ist das *o*-Didehydrobenzol **3b**. In den siebziger Jahren berichteten Chapman et al.^[6] über die Matrixisolierung von **3b**. Die Frage nach der Lage der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung, die Aussagen über die Stärke der Dreifachbindung ermöglichen sollte, war lange Zeit umstritten und wurde erst 1992 von Radziszewski et al.^[7] gelöst.

Vor kurzem konnten Ando et al.^[8] das erste sechsgliedrige cyclische Alkin bei Raumtemperatur isolieren. Das Tetrasilacyclohexin **3c** hat in Decan bei 174°C eine Halbwertszeit von immerhin 8 h! Dieses Cycloalkin wird sowohl durch sterische Abschirmung, als auch durch die langen C-Si- und Si-Si-Bindungen stabilisiert.



Das bisher einzige eindeutig spektroskopisch charakterisierte Derivat von Cyclopentin ist das Acenaphthin **4a**, das von Chapman et al.^[9] in mehreren Schritten durch Bestrahlung eines Diazo-ketons erhalten wurde. Cyclopentin **4** ließ sich auf diesem

* Prof. Dr. W. Sander
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/709-4353



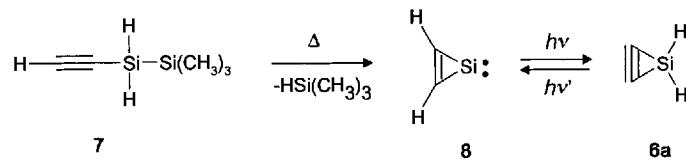
Weg nicht synthetisieren, da dieses Cycloalkin photolabil ist und sofort unter photochemischer [1,3]-Verschiebung zu Ethenyldencyclopropan umlagert.

Für Cyclobutin **5** und Cyclopropin **6** ist man vollständig auf Rechnungen angewiesen, da es bislang keinerlei spektroskopische Nachweise gibt. Aufwendige ab-initio-Rechnungen von Schaefer III et al.^[10] sagen für **5** eine Aktivierungsbarriere von 25 kcal mol⁻¹ für die Umlagerung zu Butatrien voraus. Cyclobutin **5** sollte sich daher in einer Matrix isolieren lassen. Allerdings mangelt es bislang an geeigneten Vorstufen, um diese Aussage zu überprüfen. Legt man die übliche Skalierung der berechneten harmonischen Frequenzen zugrunde, so ist die IR-Absorption der Dreifachbindung bei 1800–1850 cm⁻¹ zu erwarten und sollte von mittlerer Intensität sein. Im Gegensatz zu **5** wird für die Struktur von Cyclopropin **6** von den gleichen Autoren gar kein Minimum auf der Potentialfläche gefunden, sondern nur der Übergangszustand für die entartete Umlagerung des Propadienyldens.

Um so erstaunlicher ist es, daß es jetzt G. Maier, H. P. Reisenauer und H. Pacl^[11] gelungen ist, eine Dreiringverbindung mit einer C=C-Bindung zu synthetisieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Voraussetzung hierfür war die Anwendung einer neuen Technik der Gasphasenpyrolyse, die gegenüber der herkömmlichen Vakuum-Kurzzeit-Pyrolyse (flash vacuum pyrolysis, FVP) erhebliche Vorteile bringt. Diese neue Methode wurde erstmals von Chen et al.^[12] beschrieben und besteht darin, die üblichen Kontaktzeiten bei Kurzzeit-Pyrolysen im Bereich von 1–100 ms auf ca. 10 μ s zu verkürzen. Arbeitet man in einem typischen Pyrolyse-Reaktor bei ca. 10⁻³ mbar, 400–1000 °C und einer Heizzone, die einige cm lang ist, so werden jetzt Drücke von etwa 1 bar, Temperaturen bis zu 1700 °C und sehr kurze Heizzonen von wenigen mm Länge mit kleinen Querschnitten (Düsen) eingesetzt. Die Vorstufe wird mit Helium in großem Überschuß gemischt und unmittelbar nach Verlassen der Heizzone durch adiabatische Expansion auf 40 K abgekühlt. Um das Hochvakuum auf der Seite des expandierenden Gasstroms aufrechtzuerhalten, wird der Molekularstrahl durch ein Magnetventil gepulst. Die Probe durchläuft bei diesen Experimenten innerhalb von 50 μ s einen Temperaturgradienten von über 1600 K. Bei konventionellen Kurzzeit-Pyrolysen ist die mittlere freie Weglänge größer als die Dimension des Reaktors und die Energie wird daher über Wandstöße übertragen. Häufig kommt es zu unerwünschten Wandreaktionen, was zur Folge hat, daß sehr reaktive Moleküle wie Diradikale oder Carbene diese Bedingungen nicht „überleben“ und an der Wand „kleben“ bleiben. Bei der von Chen beschriebenen Methode verläuft die Energieübertragung durch Stöße mit dem Inertgas und damit wesentlich schonender.

Maier et al.^[11] haben nun diese Methode mit der Matrixisolationstechnik kombiniert. Helium wurde durch Argon ersetzt, als Pyrolyseofen wurde ein beheiztes Korund-Röhrchen mit einem

inneren Durchmesser von 1 mm verwendet und die Produkte direkt auf einem kalten spektroskopischen Fenster abgefangen. Setzt man unter diesen Bedingungen das Disilan **7** ein, so wird ein glatter Zugang zur C₂H₂Si-Hyperfläche gefunden. In Übereinstimmung mit Rechnungen von Schaefer et al.^[13] wurde bei der Thermolyse zunächst 1-Silacycloprenylidene **8** als stabiles C₂H₂Si-Isomer gebildet. Photolyse mit monochromatischem Licht führt nun selektiv zu einer ganzen Reihe von C₂H₂Si-Isomeren, wie Ethinylsilylen und Vinylidensilylen, die bisher nur theoretisch untersucht wurden und jeweils die ersten Beispiele aus ihrer Verbindungsklasse sind. Einem weiteren, aus **8** reversibel gebildeten C₂H₂Si-Isomer wurde die Struktur von 3-Silacyclopren **6a** zugeordnet. Dieser Struktur sollte nach den Rechnungen von Schaefer et al.^[13] – ähnlich wie dem Cyclopropin – gar kein Minimum auf der Hyperfläche, sondern ein Übergangszustand entsprechen. Allerdings wurde im Vergleich zum Cyclopropin und relativ zu offenkettigen Referenzverbindungen durch das Siliciumatom eine Stabilisierung von ca. 30 kcal mol⁻¹ vorausgesagt. Erst nach Berücksichtigung der Korrelationswechselwirkung (MP2/6-31G(d,p)) wird ein Minimum gefunden, und jetzt stimmen auch die berechneten IR-Absorptionen mit den experimentellen recht gut überein^[11].



Mit der Charakterisierung des ersten Cyclopropins ist der Arbeitsgruppe von G. Maier der experimentelle Nachweis eines bisher für nichtexistent gehaltenen Moleküls gelungen. Handelt es sich dabei nun um ein Cycloalkin oder ein Diradikal? Wie groß ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung und wie wirkt sich die enorme Ringspannung auf die Reaktivität aus? Auf die Beantwortung dieser Fragen darf man gespannt sein.

- [1] a) G. Wittig, J. Weinlich, E. R. Wilson, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 458; b) G. Wittig, J. Heyn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *726*, 57–68.
- [2] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189.
- [3] C. Wentrup, R. Blanch, H. Briehl, G. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1874–1880.
- [4] W. Sander, O. L. Chapman, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 402–403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 398–399.
- [5] A. Krebs, W. Cholcha, M. Müller, T. Eicher, H. Pielartzik, H. Schnöckel, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5027–5030.
- [6] O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6134–6135.
- [7] J. G. Radziszewski, B. A. J. Hess, R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52–7.
- [8] a) W. Ando, F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1009–11; b) F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, W. Ando, *Organometallics* **1993**, *12*, 803–810.
- [9] O. L. Chapman, J. Gano, P. R. West, M. Regitz, G. Maas, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7033–7036.
- [10] H. A. Carlson, G. E. Quelch, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5344–5348.
- [11] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Pacl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1347–1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1248–1250.
- [12] J. A. Blush, H. Clauberg, D. W. Kohn, D. W. Kohn, D. W. Minsek, X. Zhang, P. Chen, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 385–392.
- [13] G. Frenking, R. B. Remington, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2169–2173.