

# Paritätsverletzung in Fluoroxiran\*\*

Robert Berger, Martin Quack\* und Jürgen Stohner

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor mehr als einem Jahrhundert hat van't Hoff<sup>[1]</sup> bereits darauf hingewiesen, dass die Bildungswärme und die Entropie von Enantiomeren chiraler Verbindungen aus Symmetriegründen genau gleich sein müssen. Die traditionelle Quantenchemie, die nur die elektromagnetische Wechselwirkung berücksichtigt, findet tatsächlich diese Symmetrie.<sup>[2]</sup> Dagegen sagt die elektroschwache Quantenchemie einen Energie- und Entropieunterschied infolge der Paritätsverletzung voraus. Eine der größten Herausforderungen unseres gegenwärtigen Verständnisses grundlegender Aspekte der Struktur und Dynamik chiraler Moleküle ist der experimentelle Beweis dieser Konsequenzen der Paritätsverletzung.<sup>[3]</sup> Schon seit geraumer Zeit werden hierzu spektroskopische Experimente vorgeschlagen. Einige dieser Ansätze zielen auf die direkte Messung der Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_0^\circ$  für die Umwandlung von (S)- in (R)-Enantiomere, die mit dem Energieunterschied infolge der Paritätsverletzung (pv),  $\Delta_{pv} E$ ,<sup>[3, 4]</sup> nach Gleichung (1) verknüpft ist.

$$\Delta_r H_0^\circ (S \rightleftharpoons R) \approx N_A \Delta_{pv} E \quad (1)$$

Andere Ansätze beruhen auf der Messung von Frequenzverschiebungen in den NMR-,<sup>[5]</sup> Mikrowellen-,<sup>[6]</sup> IR-<sup>[6–10]</sup> oder Mößbauer-Spektren<sup>[11]</sup> von (R)- und (S)-Enantiomeren (siehe Diagramm in Abbildung 1).

Die theoretische Vorhersage,<sup>[12, 13]</sup> dass die durch die Paritätsverletzung in chiralen Molekülen hervorgerufenen Effekte typischerweise um ein bis zwei Größenordnungen größer sind als bisher angenommen,<sup>[14, 15]</sup> hat ein verstärktes theoretisches<sup>[16–22]</sup> und experimentelles Interesse<sup>[6, 10, 11]</sup> an diesem Forschungsgebiet geweckt.

Besonders wichtig sind hierbei Experimente an chiralen Molekülen im niederfrequenten „optischen“ (infraroten<sup>[10]</sup>) Spektralbereich, wo die momentan beste relative Frequenzgenauigkeit von etwa  $10^{-13}$  im Bereich der CO<sub>2</sub>-Laseremission um  $1000 \text{ cm}^{-1}$  erreicht wurde. Die relative Unsicherheit in der Frequenz ist aber immer noch drei bis vier Zehnerpotenzen größer, als etwa Rechnungen für Frequenzverschiebungen am

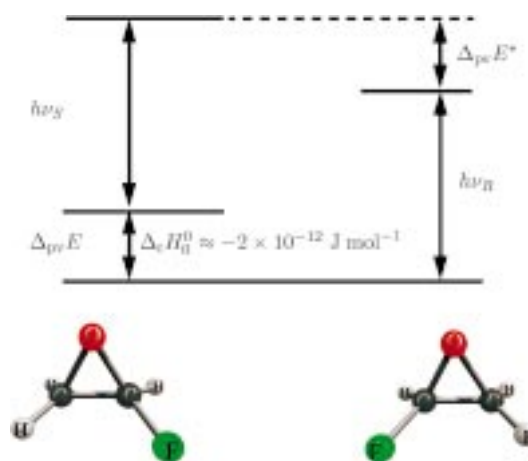


Abbildung 1. Die Energiezustände und die Strukturen der Fluoroxiran-Enantiomere. Die Struktur von (R)-Fluoroxiran (rechts), die in allen Rechnungen verwendet wurde, wurde aus einer vollständigen MP2-Geometrieoptimierung mit einer TZ2P-Basis erhalten; sie ist in Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus hochauflösender Spektroskopie.<sup>[24]</sup> Die gestrichelte Linie deutet an, dass eine direkte optische Anregung zu diesem (S)-Zustand ausgehend vom (R)-Grundzustand verboten ist.

Prototypmolekül CHBrClF vorhersagen.<sup>[20–22]</sup> Eine Voraussetzung für jedes derartige Experiment zum Nachweis der Paritätsverletzung ebenso wie für die vorgeschlagene direkte Messung von  $\Delta_{pv} E$ <sup>[4]</sup> ist das aufgelöste und analysierte Schwingungsrotationsspektrum des zu untersuchenden chiralen Moleküls. Nach unserer Kenntnis gab es bis 1994 kein einziges Beispiel, wo eine solche Analyse für ein chirales Molekül gelungen wäre, seitdem konnten wir aber drei Verbindungen erfolgreich IR-spektroskopisch analysieren: CHBrClF,<sup>[6, 23]</sup> 2-Fluoroxiran<sup>[24]</sup> und (2,2-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)Thiiran-1-oxid.<sup>[25, 26]</sup>

Fluoroxiran (Abbildung 1) ist ein besonders interessantes Molekül, weil es nur Atome der ersten Zeilen des Periodensystems enthält und deshalb grundlegende und genaue Rechnungen ermöglicht und weil es wegen seiner starren, cyclischen Struktur ein relativ einfaches IR-Spektrum im Spektralbereich des CO<sub>2</sub>-Lasers aufweist. Fluoroxiran und ähnliche Verbindungen könnten daher für zukünftige experimentelle und theoretische Untersuchungen eine Schlüsselstellung einnehmen. Wir berichten hier über die erste Berechnung der durch die Paritätsverletzung hervorgerufenen Energiedifferenz  $\Delta_{pv} E$  sowie der Schwingungs- und der Rotationsfrequenzverschiebung für diese Verbindung.

Unsere theoretischen Ansätze zur Berechnung der Paritätsverletzung wurden schon publiziert.<sup>[13, 19–21]</sup> In der vorliegenden Arbeit gehen wir analog zum Fall CHBrClF vor,<sup>[20, 21]</sup> wobei wir die Multi-configuration-linear-response (MC-LR)-Methode<sup>[19]</sup> mit dem Grenzfall der RPA (random phase approximation) und des CASSCF (complete active space self consistent field) benutzt haben.

Die Verschiebung der Rotations- und der Schwingungsfrequenzen bei den (R)- und (S)-Enantiomeren erhalten wir aus einem koordinatenabhängigen Potential der Paritätsverletzung,  $V_{pv}(\vec{q})$ ,<sup>[20, 21]</sup> das in der RPA berechnet wurde, falls nicht anders erwähnt.  $\vec{q}$  beschreibt einen geeigneten Satz von Molekülkoordinaten (hier die reduzierten Schwingungsnormalkoordinaten). Abbildung 2 zeigt exemplarisch den Verlauf von  $V_{pv}$  für drei Schwingungen einschließlich der C-F-Streckschwingung  $\nu_9$ .

[\*] Prof. Dr. M. Quack, Dr. J. Stohner<sup>[+]</sup>  
Laboratorium für Physikalische Chemie  
ETH Zürich, ETH-Zentrum  
8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-1021  
E-mail: quack@ir.phys.chem.ethz.ch

Dr. R. Berger  
Institut für Chemie, TU Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

[+] Weitere Adresse:  
Zürcher Hochschule Winterthur  
Department Chemie  
Winterthur (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurden vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der ETH Zürich (u. a. C<sup>4</sup> und C<sup>5</sup>) unterstützt.

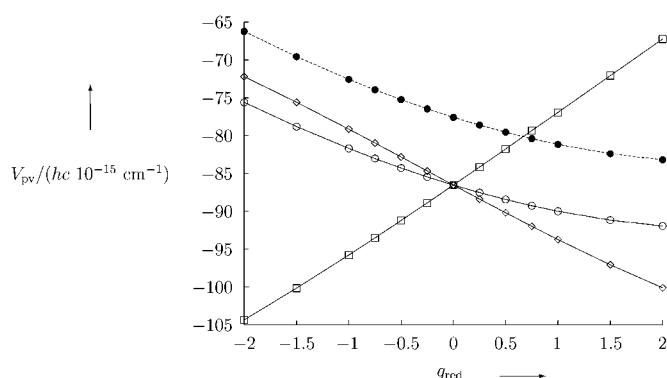


Abbildung 2. Auftragung des Potentials  $V_{pv}$  [ $10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ ] für (R)-Fluoroxiran, wie es durch RPA ( $\circ$ , durchgezogene Linie) und CASSCF ( $\bullet$ , gestrichelte Linie) und einer Triple-Zeta-Basis mit zwei Polarisationsfunktionen (TZ2P) erhalten wurde, und für die drei Schwingungsmoden  $\nu_7$  ( $\square$ ),  $\nu_8$  ( $\diamond$ ) und  $\nu_9$  ( $\circ$  und  $\bullet$ ), die der  $\delta$ -C-F-H-Knickschwingung, der  $\delta$ -CH<sub>2</sub>-Knickschwingung und der C-F-Streckschwingung entsprechen, gegen die dimensionslose, reduzierte Normalkoordinate  $q_{\text{red}}$ .<sup>[24]</sup>

Durch eine Analyse der Koordinatenabhängigkeit von  $V_{pv}$  können wir die Schwingungsfrequenzverschiebungen zwischen (R)- und (S)-Fluoroxiran aus den Polynomkoeffizienten eines koordinatenabhängigen Potentials  $V_{pv}$  für jede der  $3N - 6$  Normalschwingungen berechnen, wobei  $N$  die Zahl der Atome bezeichnet ( $N = 7$ ).

Tabelle 1 fasst die relevanten Koeffizienten  $p_0(j)$  bis  $p_2(j)$  eines Polynoms dritten Grades zusammen, das an das berechnete Potential  $V_{pv}$  mit  $V(q_j) \approx \sum_{i=0}^3 p_i(j) q_j^i$  angepasst wurde, wobei  $p_0(j)$  mit  $\Delta_{pv}E$  nach Gleichung (2) verknüpft ist.

$$E^{(R)} - E^{(S)} = \Delta_{pv}E = 2 \times V_{pv}(\vec{q} = \vec{0}) \approx 2 \times p_0(j) = 2 \times \tilde{p}_0(j) \times hc \approx -155 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1} \times hc \quad (2)$$

Das entspricht einem Wert für  $\Delta_r H_0^0$  von etwa  $-2 \times 10^{-12} \text{ J mol}^{-1}$  (erhalten mittels CASSCF). Folglich ist

(R)-Fluoroxiran stabiler als (S)-Fluoroxiran. Die Schwingungsfrequenzverschiebung ist in der separablen harmonisch-adiabatischen Näherung (separable harmonic adiabatic approximation, SHAA) gegeben durch Gleichung (3).<sup>[21]</sup>

$$\Delta_{pv}\tilde{\omega}(j) = \tilde{\omega}^{(R)}(j) - \tilde{\omega}^{(S)}(j) \approx 2 \times \tilde{p}_2(j) \quad (3)$$

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hängen die Werte für  $\Delta_{pv}\tilde{\omega}/\tilde{\omega}$  stark von der betrachteten Normalschwingung ab, sowohl was den Betrag als auch das Vorzeichen der relativen Verschiebung betrifft. Für die C-F-Streckschwingung  $\nu_9$  erhalten wir Gleichung (4).

$$\Delta_{pv}\tilde{\omega}_9/\tilde{\omega}_9 \approx 1.2 \times 10^{-18} \quad (4)$$

Die letzte Spalte von Tabelle 1 zeigt die anharmonischen Schwingungsfrequenzverschiebungen im Rahmen der separablen anharmonisch-adiabatischen Näherung (separable anharmonic adiabatic approximation, SAAA)<sup>[21]</sup> für einige ausgewählte Schwingungen; die Verschiebungen wurden als Erwartungswerte des Potentials  $V_{pv}$  mit einer eindimensionalen Schwingungswellenfunktion ( $|0'\rangle$  für den Grundzustand und  $|1'\rangle$  für den ersten angeregten Schwingungszustand) nach Gleichung (5) erhalten.

$$\Delta_{pv}\tilde{\nu}/\tilde{\nu} = 2 \times (\langle 1' | V_{pv} | 1' \rangle - \langle 0' | V_{pv} | 0' \rangle) / (hc\tilde{\nu}) \quad (5)$$

Tabelle 2 fasst die in der SHAA-Näherung erhaltenen Schwingungsfrequenzverschiebungen für die teildeuterierte Verbindung 2-Fluor-(3,3-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)oxiran zusammen. Mit  $\Delta_{pv}E$  kann nach Gleichung (5) auch  $\Delta_{pv}E^*$  (Abbildung 1) abgeschätzt werden.

Das paritätsverletzende Potential bewirkt neben den erwähnten Effekten auch eine Änderung der Gleichgewichtsgeometrie, die dazu verwendet werden kann, eine relative Änderung der Rotationskonstanten abzuschätzen.<sup>[21]</sup> Die Posi-

Tabelle 1. Die wichtigsten Parameter  $\tilde{p}_0$ ,  $\tilde{p}_1$ ,  $\tilde{p}_2$  [ $10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ ], die durch eine Anpassung der ab initio mittels RPA berechneten Potentialwerte  $V_{pv}(q_j)$  von (R)-Fluoroxiran für jede reduzierte Schwingungsnormalkoordinate  $q_j$  ( $j = 1-15$ ) an ein Polynom dritten Grades erhalten wurden. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der Anpassung an das analytische Polynom variiert zwischen  $10^{-4}$  und  $3 \times 10^{-3}$ ; die Standardabweichung ist für jeden Parameter in Einheiten der letzten signifikanten Stellen in Klammern angegeben. Die letzten beiden Spalten zeigen  $\Delta_{pv}\tilde{\omega}/\tilde{\omega}$  und  $\Delta_{pv}\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$  [ $10^{-19}$ ], erhalten mit Hilfe von  $\tilde{p}_2$  in der SHAA-Näherung sowie für einige ausgewählte Schwingungsmoden  $\nu_j$  in der SAAA-Näherung.<sup>[21]</sup> Weitere Einzelheiten siehe Text.

Mode $j$	$\nu_{\text{exp}}^{[a]}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{p}_0$ [ $10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ ]	$\tilde{p}_1$ [ $10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ ]	$\tilde{p}_2$ [ $10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ ]	$\Delta_{pv}\tilde{\omega}/\tilde{\omega}$ [ $10^{-19}$ ]	$\Delta_{pv}\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$ [ $10^{-19}$ ]
1	3078	-86.5287(4)	2.7877(6)	-0.089(2)	-0.54	
2	3050	-86.5253(11)	1.8263(16)	0.2223(6)	1.37	
3	3011	-86.5280(1)	-1.4644(2)	-0.1129(1)	-0.71	
4	1479	-86.5308(13)	-2.2998(20)	0.2136(7)	2.77	
5	1383	-86.5309(14)	1.2452(21)	-0.3045(7)	-4.26	
6	1284	-86.5278(1)	5.1859(1)	0.1871(1)	2.83	
7	1156	-86.5278(3)	9.4739(4)	0.1848(1)	3.11	5.91
8	1135	-86.5272(8)	-7.3957(12)	0.0927(4)	1.59	3.92
9	1126	-86.5289(5)	-4.1706(8)	0.6904(3)	12.02	15.15
9	1126	-77.5797(7) <sup>[b]</sup>	-4.3123(10) <sup>[b]</sup>	0.7149(4) <sup>[b]</sup>	12.45 <sup>[b]</sup>	15.70 <sup>[b]</sup>
10	1085	-86.5309(14)	2.0286(22)	0.1605(8)	2.92	3.33
11	968.21267(5)	-86.5311(15)	10.1087(22)	0.3232(8)	6.56	2.35
12	866.637(3)	-86.5281(3)	2.2411(4)	1.1911(2)	27.37	26.59
13	755	-86.5254(10)	-6.3877(16)	-0.7525(6)	-20.05	-4.26
14	510	-86.5240(17)	2.5165(25)	-0.1326(9)	-5.18	
15	432	-86.5269(4)	9.9593(6)	0.2311(2)	10.60	

[a] Lit. [24]. [b] CASSCF mit einem aktiven Raum von sechs Elektronen in sechs Orbitalen.

Tabelle 2. Schwingungsfrequenzverschiebungen, berechnet für ausgewählte Schwingungen von (R)-2-Fluor-(3,3-<sup>2</sup>H<sub>2</sub>)oxiran. Das Potential  $V_{pv}$  für die Polynomannpassung wurde mittels RPA sowie CASSCF mit einem aktiven Raum von sechs Elektronen in sechs Orbitalen erhalten. Für die C-F-Streckschwingung ( $\nu_7$ ) ergibt sich mit CASSCF  $\Delta_{pv}E/hc = 2\tilde{\nu}_0 \approx -155.155 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$ , was wie erwartet sehr dem Wert von  $-155.159 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$  für das <sup>1</sup>H-Isotopomer ähnelt.

Mode $j$	$\nu_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]^{[a]}$	Methode	$\Delta_{pv}\tilde{\omega}/\tilde{\omega}$ [10 <sup>-19</sup> ]	$\Delta_{pv}\tilde{\nu}/\tilde{\nu}$ [10 <sup>-19</sup> ]
7	1101.32909(3)	RPA	4.6	11.4
		CAS	4.9	12.3
9	982.0232(3)	RPA	15.3	14.2
		CAS	12.9	11.8

[a] Lit. [24].

tion des Minimums  $\vec{q}_{\min}$  in reduzierten Normalkoordinaten ist gegeben durch Gleichung (6). Die entsprechende relative Änderung<sup>[21]</sup>  $\Delta_{pv}X_e/X_e$  der Rotationskonstanten  $X$  mit  $X = A, B, C$  ist für (R)-Fluoroxiran in Tabelle 3 zusammengefasst.

$$q_{\min}(j) \approx -\frac{\tilde{p}_1(j)}{\tilde{\omega}_j^2} \quad (6)$$

Wir können diese prinzipiell beobachtbaren Rotations- und

Tabelle 3. Experimentell bestimmte und Ab-initio-Rotationskonstanten  $X$  ( $X = A, B, C$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ] von (R)-<sup>1</sup>H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>OF sowie relative Verschiebungen  $\Delta_{pv}X_e/X_e$  [10<sup>-18</sup>] aufgrund von  $V_{pv}$ .

$X$	exp. <sup>[a]</sup>	ab initio (diese Arbeit)	$\Delta_{pv}X_e/(X_e \times 10^{-18})$
A	0.6703127(6)	0.67039	0.105
B	0.2449829(6)	0.24497	-0.369
C	0.2139151(5)	0.21345	-0.019

[a] Lit. [24].

Schwingungsfrequenzverschiebungen von Fluoroxiran mit denjenigen von (R)- und (S)-CHBrClF vergleichen.<sup>[20-22]</sup> Für die C-F-Streckschwingung in CHBrClF (im Spektralbereich des CO<sub>2</sub>-Lasers) gilt Gleichung (7).

$$|\Delta_{pv}\tilde{\omega}_4/\tilde{\omega}_4| \approx |\Delta_{pv}\tilde{\nu}_4/\tilde{\nu}_4| \approx 8 \times 10^{-17} \quad (7)$$

Wegen der beiden relativ schweren Kerne (Cl, Br) ist die Frequenzverschiebung hier größer als bei Fluoroxiran. Während die Frequenzverschiebungen in Fluoroxiran zu klein sind, um mit gegenwärtigen Techniken nachgewiesen werden zu können, entspricht die Energiedifferenz zwischen dem (R)- und dem (S)-Enantiomer gemäß Gleichung (8) einer Periode  $\tau_{\pm}$  der Paritätsänderung von etwa 200 s mit einer anfänglichen Zeitentwicklung im Bereich von  $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$ , was mit der in Lit. [4] vorgeschlagenen Technik messbar sein sollte.

$$\tau_{\pm} = h/\Delta_{pv}E \quad (8)$$

Nach Abschätzungen zur Genauigkeit, die mit der in Lit. [4] beschriebenen experimentellen Methode erreicht werden kann, wäre ein Wert von  $\Delta_{pv}E$  bereits dann für ein nachweisbares Signal zur Paritätsänderung ausreichend, wenn  $\Delta_{pv}E$  in der Größenordnung früherer theoretischer Schätzungen<sup>[14, 15]</sup> von  $N_A \Delta_{pv}E = 2 \times 10^{-14} \text{ J mol}^{-1}$  bei leichten Molekü-

len liegt. Da das Signal zu Beginn quadratisch mit  $\Delta_{pv}E$  wächst, würde der hier berechnete Wert für Fluoroxiran den experimentellen Nachweis um etwa einen Faktor 10<sup>4</sup> erleichtern. Man sollte erwähnen, dass die „Bewegung“ der Paritätsänderung keiner einfachen Bewegung im Ortsraum (oder im Normalkoordinatenraum) entspricht, sondern vielmehr einer „Isomerisierung“ zwischen delokalisierten „seltsamen Paritätsisomeren“ chiraler Moleküle.<sup>[3, 4, 27]</sup> Derartige Experimente sind zwar schwierig durchzuführen, rücken aber in Kombination mit unseren neuen theoretischen Ergebnissen für  $\Delta_{pv}E$  die Messung von  $\Delta_{pv}E$  in den Bereich des Machbaren. Man kann die gegenwärtige Situation in Beziehung setzen zu dem frühen Pionierexperiment zur IR-Frequenzverschiebung in Campher, einem Molekül aus „leichten Atomen“, wo  $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-8}$  erreicht wurde.<sup>[9]</sup> Selbst wenn neuere Techniken eine höhere Auflösung erreichen könnten,<sup>[10]</sup> wäre eine vollständige Rotationsanalyse des IR-Spektrums von Campher viel schwieriger als für Fluoroxiran, und das Experiment zur Frequenzverschiebung würde auch bei Erfolg keinen Wert für  $\Delta_{pv}E$  liefern. Die hier berechneten Daten können für eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstante für die Racemisierung<sup>[28]</sup> nach Gleichung (9) und (10) verwendet werden, wobei  $x$  und  $y$  explizit die Abweichung von 1 für den Vorfaktor und den Exponentialfaktor angeben.

$$K_{\text{eq}}^{R,S} = \frac{q_R}{q_S} \exp(-\Delta_r H_0^{\circ}/RT) = \frac{q_{\text{vib},R} q_{\text{rot},R}}{q_{\text{vib},S} q_{\text{rot},S}} \exp(-\Delta_r H_0^{\circ}/RT) \quad (9)$$

$$\approx (1+x)(1+y) \quad (10)$$

Im Rahmen der einfachen harmonisch-adiabatischen Näherung (SHAA)<sup>[20, 21]</sup> beträgt die Gleichgewichtskonstante der Racemisierung bei 300 K  $K_{\text{eq}}^{R,S} \approx 1 + 8.20 \times 10^{-16}$  mit  $x \approx -1.01 \times 10^{-17}$  und  $y \approx 8.30 \times 10^{-16}$ . Diese Werte wurden mittels Störungstheorie und Rechnungen hoher Präzision (MAPLE V)<sup>[29]</sup> erhalten. Nach unserer Kenntnis ist dies das erste Mal, dass diese Einflüsse auf eine Gleichgewichtskonstante explizit bestimmt wurden, wenngleich angemerkt werden muss, dass die harmonische Näherung nicht ideal ist.<sup>[28]</sup>

Eingegangen am 31. Oktober 2000,  
veränderte Fassung am 12. Februar 2001 [Z16028]

- [1] J. H. van't Hoff in *La Chimie dans l'Espace* (Hrsg.: P. M. Bazendijk), Rotterdam, 1887.
- [2] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [3] M. Quack, *Angew. Chem.* 1989, 101, 588–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 571–586.
- [4] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 132, 147–153.
- [5] A. L. Barra, J. B. Robert, L. Wiesenfeld, *Europhys. Lett.* 1988, 5, 217–222.
- [6] A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller, M. Quack, *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 7558–7570.
- [7] V. Letokhov, *Phys. Lett. A* 1975, 53, 275–276.
- [8] O. Kompanets, A. Kukudzhanov, V. Letokhov, L. Gervits, *Opt. Commun.* 1976, 19, 414–416.
- [9] E. Arimondo, P. Glorieux, T. Oka, *Opt. Commun.* 1977, 23, 369–372.
- [10] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. Nguyen, C. Bordé, C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 1554–1557.
- [11] R. Compton, unveröffentlichte Ergebnisse; zitiert in R. F. Service, *Science* 1999, 286, 1282–1283.
- [12] „Chemical Evolution: Physics of the Origin and Evolution of Life“: A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack in *Proc. 4th Trieste Conf. 1995* (Hrsg.: J.

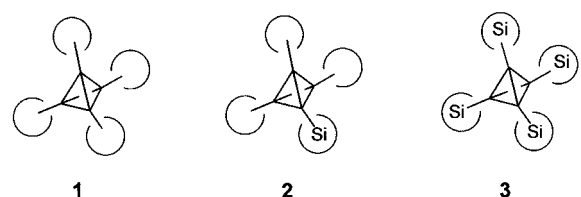
- Chela-Flores, F. Raulin), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1996**, S. 287–296.
- [13] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7263–7285.
- [14] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2329–2341.
- [15] S. F. Mason, G. E. Tranter, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1091–1111.
- [16] P. Lazzeretti, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *279*, 349–354.
- [17] A. Bakasov, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 547–557.
- [18] J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 4439–4453.
- [19] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3148–3158.
- [20] M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3807–3810.
- [21] M. Quack, J. Stohner, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 675–703.
- [22] J. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811–3814.
- [23] A. Beil, D. Luckhaus, R. Marquardt, M. Quack, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.* **1994**, *99*, 49–76.
- [24] H. Hollenstein, D. Luckhaus, J. Pochert, M. Quack, G. Seyfang, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 136–138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 140–143.
- [25] H. Gross, G. Grassi, M. Quack, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 441–448.
- [26] H. Hengstschmid, A. Bander, D. Luckhans, M. Quack, unveröffentlicht.
- [27] M. Quack, *Nova Acta Leopoldina* **1999**, *81*, 137–173.
- [28] M. Quack, J. Stohner, *Chirality* **2001**, im Druck.
- [29] B. Char, K. Geddes, G. Gonnet, B. Leong, M. Monagan, S. Watt, *Maple V*, Waterloo Maple Software, Waterloo, ON, **1990**.

## Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien und Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran\*\*

Günther Maier,\* Jörg Neudert und Oliver Wolf

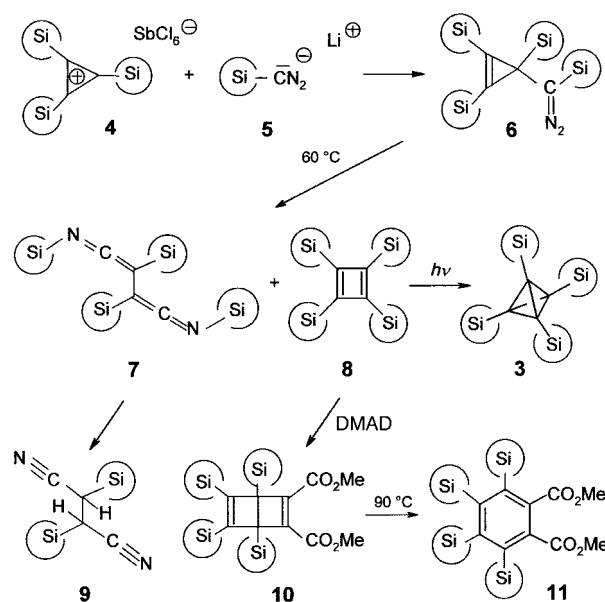
Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrahedran **3** ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. So sollte bei **3** der „Korsett-Effekt“, d. h. die Stabilisierung durch die Anhäufung von vier voluminösen



Substituenten,<sup>[1]</sup> wegen der längeren C-Si-Bindungen geringer sein als beim Tetra-*tert*-butyl-Derivat **1**,<sup>[1]</sup> dem ersten stabilen Tetrahedran.<sup>[2]</sup> Andererseits sollten die vier  $\sigma$ -Donorsubstituenten in **3** das Tetrahedran-Ringgerüst besonders begünstigen, eine Erfahrung, die wir bereits beim Tri-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)tetrahedran **2** gemacht haben.<sup>[3]</sup> Für das Tetrahedran **3** ist als Summe dieser Einflüsse eine hohe Barriere für die thermische Isomerisierung zum entsprechenden Cyclobutadien **8** zu erwarten. Ein anderer Aspekt ist noch verlockender: Bedingt durch den hohen s-Charakter der vom Ringgerüst wegweisenden Bindungen<sup>[1c, 4]</sup> sollten sich die Trimethylsilyl-Gruppen in **3** leicht abspalten lassen. Damit zeichnet sich ein Weg zum Tetralithiotetrahedran<sup>[5]</sup> – und vielleicht sogar zum Tetrahedran selbst – ab.

Für die Synthese des Tetrahedrans **3** bietet sich die Photoisomerisierung von Tetrakis(trimethylsilyl)cyclobutadien **8** an. Analog zu Tetra-*tert*-butyl-<sup>[6]</sup> und Tri-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)cyclobutadien,<sup>[3]</sup> den Ausgangssubstanzen für die Tetrahedrane **1** und **2**, ist auch **8** durch die „Cyclopropenyldiazomethan-Route“ zugänglich. Die Mitteilung von Sekiguchi et al.<sup>[7]</sup> über eine alternative Synthese von **8**, nämlich durch milde Oxidation des zugehörigen Cyclobutadien-Dianions, ist für uns in Absprache mit der japanischen Arbeitsgruppe Anlass, über unsere eigenen Bemühungen zur Herstellung von **8** und **3** zu berichten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **7**, **3** und **8** sowie Nachweisreaktionen.

Durch Kupplung von Tris(trimethylsilyl)cyclopropenylium-hexachloroantimonat<sup>[8]</sup> **4** mit lithiertem (Trimethylsilyl)diazomethan **5** lässt sich das Trimethylsilyl[1,2,3-tris(trimethylsilyl)-2-cyclopropen-1-yl]diazomethan **6** in 11 % Ausbeute als gelbes Öl gewinnen. Daneben entstehen sechs weitere Produkte, die alle aufgeklärt werden konnten.

Es hat vieler Versuche bedurft, die optimalen Bedingungen für eine Umwandlung von **6** in das Cyclobutadien **8** herauszufinden. Weder die photochemische<sup>[6]</sup> noch die CuCl-katalysierte thermische<sup>[3]</sup> Stickstoff-Abspaltung führte zum Ziel. **8** entsteht jedoch (nach NMR-spektroskopischer Analyse in

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. J. Neudert, Dr. O. Wolf  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)  
Fax: (+49) 641-99-34309  
E-mail: guenther.maier@org.chemie.uni-giessen.de

[\*\*] Kleine Ringe, 94. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. 93. Mitteilung: G. Maier, A. Kratt, A. Schick, H. P. Reisenauer, F. Barbosa, G. Gescheidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1107–1112.