

# SPANNUNGSENERGIE UND KONFORMATION STERISCH GEHINDERTER OLEFINE BERECHNUNGEN VON ÜBERBRÜCKTEN DERIVATEN DES TETRA-*TERT*-BUTYLETHYLENS

U. BURKERI

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz, W. Germany

(Received in Germany 27 November 1979)

**Zusammenfassung**—Die Spannungsrelaxation durch *in plane*-Knickdeformation ist in Tetra-*tert*-butylethylen I durch Abstossungen zwischen den geminal stehenden *tert*-Butylgruppen behindert. Werden die geminalen *tert*-Butylgruppen Teile eines Rings, so wird die Abstossung über die Doppelbindung hinweg verringert. Mittels Kraftfeldberechnungen werden Spannungsenergien und Konformationen derartiger Moleküle untersucht. Es wird eine enge Korrelation zwischen Spannung und Ringgrösse gefunden, die Spannung steigt stufenweise mit der Ringgrösse an. In den stabilsten Ringkonformationen stehen die Methylgruppen über die Doppelbindung hinweg "auf Lücke" (3-8). Die Doppelbindung ist bei Molekülen mit kleineren als Sechsringen praktisch planar, bei solchen mit Sechsringen bis zu 16.5° verdreht, wobei die Sechsringe Twistbootkonformationen bevorzugen.

**Abstract**—Strain energy relaxation by *in plane* bending is not effective in tetra-*tert*-butylethylene I because of the repulsions between geminal *tert*-butyl groups. When rings are closed between the geminal *tert*-butyl groups, the repulsions across the double bond are relieved. The strain energies and conformations of such molecules have been evaluated by empirical force field calculations (molecular mechanics). A close correlation is found between ring size and strain energy: strain increases stepwise with ring size. In the most stable conformations, the methyl groups adopt a "staggered" arrangement across the double bond. In compounds containing a six-membered ring this can be achieved only in (strongly preferred) twist-boat conformations. The double bond in such molecules is nearly planar when the rings are smaller than 6-membered, but exhibits a torsion of up to 16.5° when 6-membered rings are present.

## EINLEITUNG

Synthesen und Eigenschaften gespannter Olefine sind in der organischen Chemie nach wie vor von grossem Interesse.<sup>1,2</sup> Die Olefine, in denen die Doppelbindung infolge kovalenter Bindungen wie in *trans*-Cycloocten gespannt sind, sollten dabei unterschieden werden von Olefinen mit starken van der Waals-Abstossungen über die Doppelbindung wie Tetra-*tert*-butylethylen I. Die Spannung in solchen Verbindungen kann theoretisch mittels des Kraftfeldrechnungsverfahrens<sup>3</sup> untersucht werden; über Berechnungen der Geometrie und Energie von Olefinen der ersten Gruppe (Bredt-Olefine und verwandte Verbindungen) wurde berichtet,<sup>4-6</sup> wir dehnten unsere Untersuchungen jetzt auf Olefine aus, in denen starke van der Waals-Spannungen vorliegen.

An Doppelbindungen sind drei unabhängige Deformationen möglich.<sup>7-9</sup> *In plane*-Knickdeformationen sind in Cyclobuten oder 1,1-Di-*tert*-butylethylen wichtig. *Out of plane*-Knickdeformationen treten fast rein in 9,9',10,10'-Tetradehydrodianthracen 2 auf.<sup>10</sup> Bei der reinen Torsionsdeformation ist die Doppelbindung verdreht, jedes der sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome bleibt dabei aber in derselben Ebene wie die drei unmittelbar daran gebundenen Atome. Meist treten gleichzeitig mehrere dieser Deformationen auf, so beobachten wir in Bredt-

Olefinen starke *out of plane*-Knickdeformationen und Torsion der Doppelbindung.

Kraftfeldrechnungen sagen für das noch immer nicht synthetisierte I voraus, dass die van der Waals-Abstossung der *cis*-ständigen vicinalen *tert*-Butylgruppen durch starke Verdrehung der Doppelbindungshälften reduziert wird.<sup>12</sup> Die *in plane*-Knickdeformation ist demgegenüber unbedeutend, da diese die Abstossung zwischen den geminalen *tert*-Butylgruppen verstärkt. Wird ein Teil der van der Waals-Abstossungen zwischen den geminalen *tert*-Butylgruppen durch Ausbildung einer kovalenten Bindung beseitigt,<sup>13</sup> sollten Doppelbindungsdeformation und Stabilität verändert sein. Diesen Effekt untersuchten wir an einer Reihe von Olefinen (1,3-16) mittels des Kraftfeldrechnungsverfahrens unter Verwendung des Kraftfelds MM1 von Allinger und Sprague.<sup>14,15</sup> Dabei waren kooperative konformative Effekte zu beachten, die auf zahnradartiges ineinandergreifen (gear effect)<sup>16</sup> der sterisch gehinderten Alkylgruppen zurückzuführen sind und in *tert*-Butyl-substituierten Alkanen, gekoppelten Phenylrotoren und ähnlich Verbindungen in jüngster Zeit intensiv untersucht werden.<sup>17</sup>

Die Summe der Streck-, Knick-, Torsions- und van der Waals-Energien einer Kraftfeldrechnung (steric energy) ist nicht unmittelbar geeignet, Spannungen

verschieden grosser Moleküle zu vergleichen. Die sterische Energie nimmt auch in als spannungsfrei betrachteten homologen Reihen wie den *n*-Alkanen kontinuierlich zu. Es wird daher oft die Spannungsenergie (strain energy) nach Allinger<sup>3,4</sup> zum Vergleich nichtisomerer Verbindungen verwendet. In Tabelle 1 sind die sterischen Energien und Spannungsenergien sowie die berechneten Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$  der untersuchten Verbindungen zusammengestellt. Da in dieser Untersuchung jedoch der Effekt der van der Waals-Abstossungen über die Doppelbindung hinweg und weniger die Spannung infolge eines gespannten Kohlenstoffgerüsts wie in 10 und 16 interessierte, wurden neben den sterisch gehinderten Molekülen 1 und 3-8 auch geeignete Modelle berechnet, in denen das Gerüst erhalten bleibt, jedoch die Abstossung über die Doppelbindung hinweg fehlt. Ein mögliches Mass für die Abstossung über die Doppelbindung hinweg sind die Differenzen der Spannungsenergien von Molekülen mit und ohne Methylgruppen (1 und 3-8 bzw. 9-15), die in Tabelle 1 als "Methylgruppenspannungen" aufgeführt sind. Ein zweites Mass, mit dem auch die Spannung über die Doppelbindung von 16 hinweg erfasst werden kann, ist die ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführte "Fragmentierungsspannung". Sie wird erhalten als die Differenz der sterischen Energien der gehinderten Olefine und hypothetischer Moleküle, die durch formale Homolyse der Doppelbindung in 1 und 3-8 (in derselben Konformation, z.B. Twistboot im Fall von 8, aber unter erneuter Geometrieoptimierung) erhalten werden.\*

#### ERGEBNISSE

Die Doppelbindung in 1 ist gegenüber einer nicht gespannten Doppelbindung stark gedehnt (1.377 Å gegenüber einem normalen Wert von etwa 1.335 Å,<sup>19</sup> Abb. 1), und auch die  $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -Bindungen sind ungewöhnlich lang (1.586 Å gegenüber einem normalen Wert von 1.501 Å<sup>19</sup>). Die Bindungswinkel an der Doppelbindung deuten darauf hin, dass die vicinale Abstossung die geminale übersteigt. *Out of plane*-Knickdeformationen fehlen völlig, für die Doppelbindungstorsion finden wir einen Wert von 45°, also wesentlich weniger als Ermer und Lifson, die mit ihrem Kraftfeld einen Torsionswinkel von 75° finden.<sup>12</sup> Wie schon diese Autoren bemerken, hängt der berechnete Wert stark von der Parametrisierung des Kraftfelds ab und muss, solange keine geeigneten Modellsubstanzen vorliegen, als unsicher gelten. Die für die Geometrie von 16 erhaltene Übereinstimmung (s.u.) kann jedoch als Anhaltspunkt für die Signifikanz der berechneten Geometrie von 1 gelten. Korreliert mit der Verdrillung der Doppelbindung von 1 findet

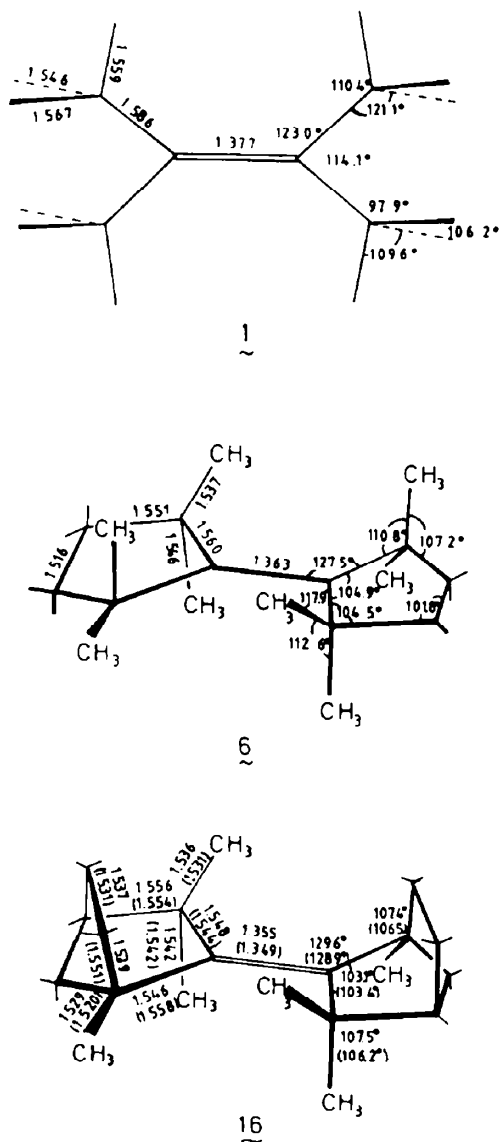


Abb. 1. Berechnete und (in Klammer) experimentelle Molekülgeometrien. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurden nicht alle inneren Koordinaten angegeben.

man Torsionen der *tert*-Butylgruppen um die  $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -Bindungen. Die zur Doppelbindung synständigen Methylgruppen sind aus der periplanaren Anordnung um 24° herausgedreht. Die kürzesten Abstände zwischen Methylprotonen *cis*-ständiger Methylgruppen betragen 2.14 Å, und die zwischen Wasserstoffatomen an geminalen Gruppen 2.49 Å. Die für 1 erhaltene Gesamtspannung, Methylgruppen- und Fragmentierungsspannung sind höher als bei allen anderen untersuchten Olefinen.<sup>4</sup>

Die hohe Gesamtspannung des Bis-2,2,4,4-tetramethylcyclobutylidens 3 besteht hauptsächlich aus der Ringspannung der Vierringe. Methylgruppen- und Fragmentierungsspannung sind gering. Über die Doppelbindung hinweg tritt also fast keine Spannung zwischen den Methylgruppen auf. Die Methylgruppenabstossung bestimmt aber die Konformation der Vierringe; während für die analoge Verbindung 10, der die Methylgruppen fehlen, zwei energiegleiche

\*Die für die Berechnung der Benzoderivate 5 und 12 verwendeten Parameter (Tabelle 2) wurden aus Modellrechnungen an *o*-Xylol und 1,2-Di-*tert*-butylbenzol mit dem Programm MMPI<sup>18</sup> gewonnen.

<sup>19</sup>Die bei der rechnerisch leicht durchzuführenden Halbierung der Olefine entstehenden Bruchstücke sind nicht identisch mit Carbenen. Für die  $C_{sp^3}-C_{sp^2}-C_{sp^3}$ -Knickdeformation wird die auch sonst für Olefine übliche Potentialfunktion<sup>18</sup> verwendet.

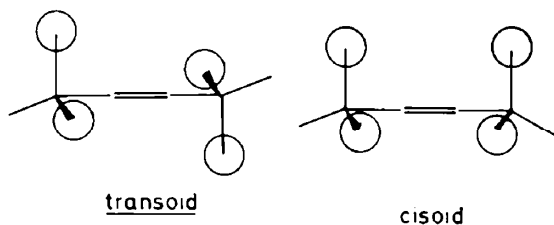


Abb. 2. Seitliche Projektion der denkbaren Konformationen von **3**, **5** und **10-12**. In der cisoiden Konformation von **3** und **5** stoßen sich die Methylgruppen (als Kreise gezeichnet) ab.

Konformationen vorhergesagt werden, in denen die beiden nichtplanaren Vierringe cisoid bzw. transoid gefaltet sind (Abb. 2), findet man in der Rechnung für die Octamethylverbindung **3** nur ein einziges Energieminimum mit transoidem Ringpucker, in dem die Methylgruppenabstoßung minimal wird. Werden

die beiden Molekülhälften um  $180^\circ$  um die Doppelbindung verdreht, errechnet man eine um  $4.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  höhere Energie, bei der Optimierung dieser Geometrie erhält man aber wieder die transoid-Konformation. Die Doppelbindung in **3** ist nicht verdreht, jedoch durch eine leichte *out of plane*-Knickdeformation von  $0.35^\circ$  leicht deplanarisiert (Abb. 3). Die geringe berechnete Spannung an der Doppelbindung von **3** wird widerspiegelt in der reibungslosen Synthese dieser Verbindung<sup>20</sup> nach der Thiadiazolinmethode.<sup>21</sup>

Die Fünfringderivate Bis-2,2,5,5-tetramethyl-3-cyclopentenyliden (**4**), 2,2'-Bis-1,1,3,3-tetramethylindanylid (**5**) und Bis-2,2,5,5-tetramethylcyclopentyliden (**6**) sind über die Doppelbindung hinweg viel stärker gespannt als Molekül **3**, zeigen jedoch eine wesentlich geringere Spannung als **1**. Für **4** und **5** wird eine Konformation mit Envelope-Fünfringen erhalten, die ähnlich wie bei **3** transoid stehen, wobei die Methylgruppen "auf Lücke" stehen (Abb. 3). Die im Ring gesättigte Verbindung **6**, deren

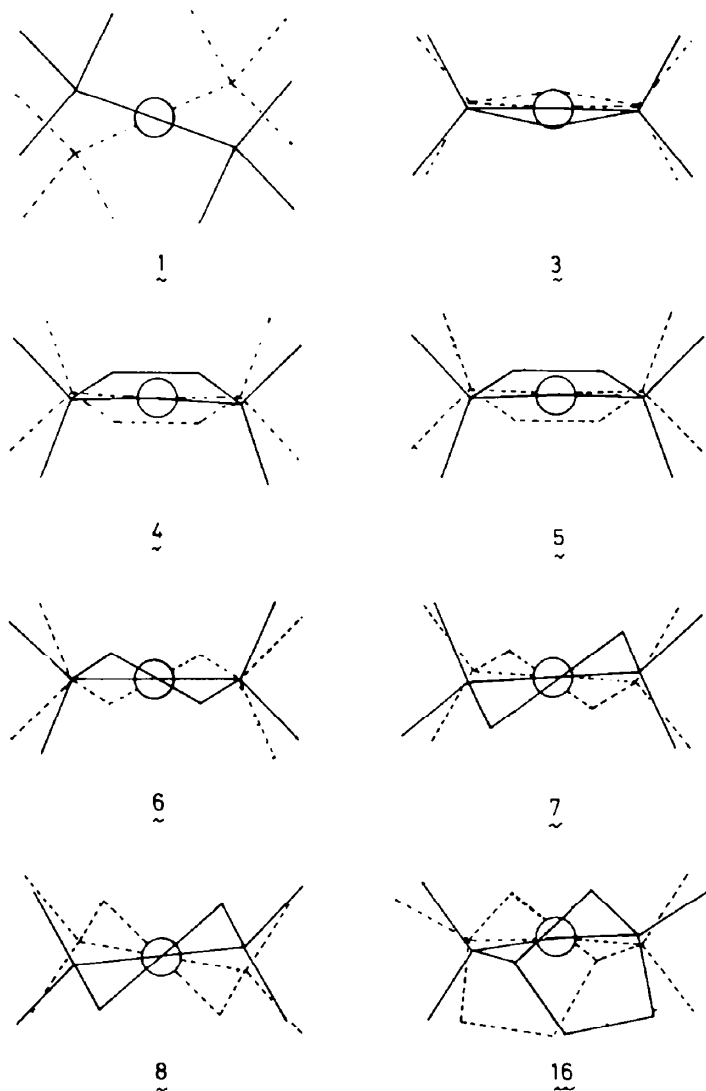
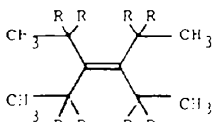
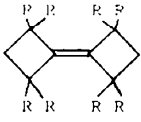
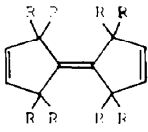
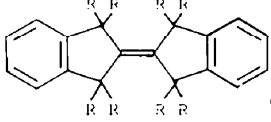
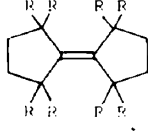
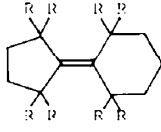
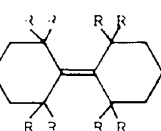
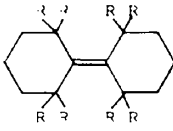



Abb. 3. Projektionen der Kohlenstoffgerüste von sterisch gehinderten Olefinen entlang der Doppelbindungsachse. *Out of plane*-Knickdeformation und Doppelbindungstorsion können aus den Bindungen von den  $sp^2$ -Kohlenstoff zu den quartären C-Atomen ersehen werden.

Tabelle 1. Sterische Energien, Spannungsenergien und Bildungsenthalpien ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

	R	Sterische Energie	Gesamtspannung	Methylgruppen-spannung	Fragment.-spannung	$\Delta H_f^\circ$
	2 CH <sub>3</sub>	156.7	420.6	378.9	379.6	-23.81
	2 H		41.8			
	2 CH <sub>3</sub>	297.9	269.0	17.6	18.0	-37.19
	12 H		251.4			+209.16
	2 CH <sub>3</sub>	195.9	172.8	136.4	110.7	-56.74
	11 H		36.4			+184.17
	transoid		38.2			
	2 CH <sub>3</sub>	183.9		109.6	102.2	
	12 H		77.1			
	transoid		80.5			
	6 CH <sub>3</sub>	266.7	226.8	167.3	143.5	-126.11
	12 H		19.4			-29.41
	(D <sub>2h</sub> )					
	2 CH <sub>3</sub>					
	Twist	346.9	301.6	262.1	216.2	-74.68
	Sessel	376.2				
	11 H		39.5			-72.93
	Sessel		36.2			
	Twist					
	6 CH <sub>3</sub>					
	Twist	419.1	368.4	335.1	281.0	-31.25
	Sessel	447.6				
	13 H		33.7			-102.04
	Se,trans		33.3			
	cis		57.0			
	Twist					
	16	300.8	256.1		91.6	-63.14

Synthese nach der Thiadiazolinmethode berichtet wurde,<sup>13</sup> besitzt eine  $C_2$ -Symmetrieachse entlang der Doppelbindung in der stabilsten Konformation, mit den Fünfringen in Twistkonformationen. Insgesamt besitzt **6** in dieser Konformation  $D_2$ -Symmetrie, die Fünfringe sind also gegeneinander so gedreht, dass die Methylgruppen auch hier auf Lücke stehen.

Aus Abb. 1 ist die Analogie zwischen **6** und dem stark gespannten syn-2,2'-Bifenchyliden **E**, **16**,<sup>21</sup> dessen Molekülstruktur bekannt ist,<sup>22</sup> ersichtlich.

Sowohl ein Vergleich der Molekülgeometrien von **6** und **16** als auch die Fragmentierungsspannungen der beiden Moleküle (Tabelle 1) zeigen, dass die Doppelbindung in **6** stärker gespannt ist als in **16**. Die höhere Gesamtspannung von **16** beruht auf einer im Vergleich zu **6** grösseren Gerüstspannung als Folge der Verbrückung. Für **16** erhält man aus der Rechnung fünf enge H...H-Kontakte von 2.26–2.50 Å, die zusammen eine Abstossungsenergie von  $9.66 \text{ kJ mol}^{-1}$  ergeben. In **6** findet man vier enge Kontakte mit

2.19–2.39 Å mit einer Wechselwirkungsenergie von 10.01 kJ mol<sup>-1</sup> (siehe auch<sup>2,3</sup>).

Die für **4** berechnete Struktur kann mit der von Permethyl-4,4'-bis- $\Delta^{1,2}$ -pyrazolinylen (**17**) verglichen werden, dessen Geometrie ebenfalls bekannt ist.<sup>24</sup> Wegen der kürzeren (N=N-) Brücke ist **17** an der zentralen Doppelbindung weniger stark gespannt als **4**. Die Doppelbindung ist in **17** (experimenteller Wert) auf 1.356 Å, in **4** (berechneter Wert) auf 1.359 Å gedehnt, die C<sub>sp</sub>2-C<sub>sp</sub>3-Bindungsabstände betragen 1.536–1.544 Å in **17** und 1.545 Å in **4**.

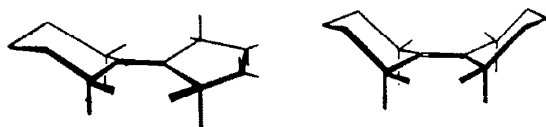
Für die Olefine **4**, **6** und **16** wird eine unterschiedlich starke Abweichung der Doppelbindung von der Planarität berechnet. Diese geht bei **4–6** auf *out of plane*-Knickdeformationen von weniger als 2° zurück (Abb. 3). In **16** ist die Spannungsminimierung durch Rotation der sterisch gehinderten Alkylgruppen nicht mehr möglich, aus diesem Grund ist im Unterschied zu **4–6** die Doppelbindung in **16** vertwistet (um 10°).

Wie bei **3** zeigen die stabilsten Formen der Octamethylverbindungen **4** und **5** transoid gefaltete Ringe, während bei den analogen Verbindungen **11** und **12** ohne Methylgruppen auch cisoid Konformationen Energieminima höherer Energie darstellen (Tabelle 1).

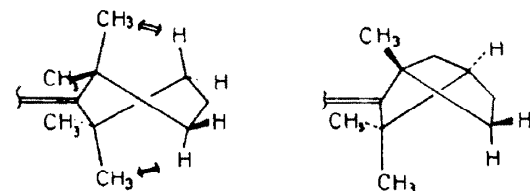
Die Spannung wird durch Einfügung weiterer Methylengruppen in die Brücken von **6** drastisch erhöht. Die berechneten Spannungswerte der bisher nicht bekannten Verbindungen 2-(1,1', 3,3'-Tetramethyl-2'-cyclopentyliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan (**7**) und Bis-2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden (**8**) sind soviel höher als die Werte von **6**, dass es fraglich scheint, ob diese Verbindungen nach den bekannten Verfahren darstellbar sind. Auch ist denkbar, dass wegen der Reversibilität der Bildung von Thiadiazolinen<sup>25</sup> bei Anwendung des Bartonschen Verfahrens<sup>21</sup> statt **7** die Verbindung **6** erhalten wird. Andererseits liegen die Fragmentierungsspannungen von **7** und **8** jedoch erheblich unter dem für **1** berechneten Wert, dessen Doppelbindung ist demnach nochmals wesentlich stärker gespannt.

Die Sechsringe in **7** und **8** bevorzugen nach den Rechnungen Twistbootkonformationen stark. Von den bekannten Molekülen mit Twistbootkonformationen<sup>26</sup> unterscheiden sich diese Moleküle dadurch, dass sterische Hinderungen zu einem entfernten Molekülteil und nicht transannulare Abstossungen innerhalb eines Rings diese Konformation erzwingen. Der ungewöhnlich hohe Energieunterschied der Konformationen (etwa 30 kJ mol<sup>-1</sup>) wird verständlich, wenn man die Geometrien der Sesselkonformationen betrachtet. In der entsprechenden Konformation von **7** ist das "auf Lücke Stehen" der Methylgruppen, das für die Konformationen von **3–6** bestimmend ist, nur auf einer Seite der Doppelbindung erfüllt, auf der anderen stehen die Methylgruppen zunächst quasi-ekliptisch; nur durch erhebliche Torsion der Doppelbindung kann dies vermieden werden. Bei der cisoiden Sessel/Sessel-Konformation von **8** besteht diese Beziehung auf beiden Seiten der Doppelbindung, und in der Rechnung werden die Sechsringe relativ zueinander um fast 90° rotiert, um eine Verringerung der van der Waals-Abstossung zu erreichen. Auch in der transoiden Sessel/Sessel-Konformation bestehen starke Methylgruppen-Abstossungen, da die vier äquatorialen Methylgruppen

in einer nichtvertwisteten Struktur alle in der Doppelbindungsebene liegen. In Konformationen mit Twistboot-Sechsringen können die Methylgruppen dagegen über die Doppelbindung hinweg auf Lücke stehen, auch wenn die Doppelbindung nicht bzw. nur mässig vertwistet ist. In den berechneten Molekülgeometrien geringster Energie von **7** und **8** findet man Doppelbindungstorsionswinkel von 7.5° bzw. 16.5°.



In der vorangegangenen Diskussion wurde **16** als überbrücktes Fünfringderivat behandelt; genauso gut kann es als verbrücktes Sechsringderivat angesehen werden. Beim Vergleich von **8** und **16** fällt auf, dass durch die Verbrückung die Spannung enorm abnimmt (Tabelle 1). Man muss daraus schliessen, dass ein wesentlicher Teil der Spannung in **8** auf transannulare Abstossungen innerhalb der beiden Sechsringe zurückgeht. Durch die Verbrückung wird auf einer Seite des Rings die Abstossung beseitigt, auf der anderen Seite der Abstand zwischen pseudoaxialer Methylgruppe und synaxialem Wasserstoffatom vergrössert.



Auch die Abstossung über die Doppelbindung hinweg wird durch die Verbrückung herabgesetzt, da der Abstand zwischen den sich hindernden Gruppen zunimmt. Nicht in jedem Fall ist jedoch die Verbrückung mit einer Spannungsverminderung verbunden. Wird durch die Verbrückung beispielsweise ein Sechsring in die Sesselkonformation gezwungen, was in Methyladamantylidenadamantansystemen der Fall ist,<sup>25,27</sup> beobachtet man keine Stabilisierung.

## ZUSAMMENFASSUNG

Aus den Berechnungen folgt ein enger Zusammenhang zwischen der Länge der Brücke in verbrückten Derivaten von **1** und der Spannung. Vierringderivate enthalten eine Doppelbindung, deren Spannung durch die van der Waals-Wechselwirkungen nicht erhöht wird. Fünfringderivate sind erheblich gespannt, sind aber, wie die Beispiele **6** und **16** zeigen, noch zu synthetisieren. Sechsringderivate mit einfacher Überbrückung (**7** und **8**) sind stärker gespannt als die entsprechenden Fünfringverbindungen, jedoch weniger als das acyclische Molekül **1**. Auch für analoge Systeme mit grösseren Ringen lassen Modellbetrachtungen erwarten, dass die Spannung weiter ansteigt; nach den vorliegenden

Tabelle 2. Kraftfeldparameter für Phenyl-Benzol-Kohlenstoff zum Kraftfeld MM1

Streckdeformation	$k_s$ (mdynÅ <sup>-1</sup> )	$r_0$ (Å)
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub>	8.06	1.3946
C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	4.40	1.4960
C <sub>ar</sub> -H	4.60	1.0900
Knickdeformation	$k_b$ (mdynÅrad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (Grad)
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub>	0.60	120.0
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	0.38	120.0
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -H	0.24	120.0
C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	0.38	109.47
C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>2</sup>	0.38	109.47
C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H	0.38	109.47
Torsionsdeformation	$v_2$ (kcalmol <sup>-1</sup> )	$v_3$ (kcalmol <sup>-1</sup> )
X-C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -Y (X, Y: C <sub>ar</sub> , C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> , H)	0.0	0.0
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	0.0	0.30
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>2</sup>	0.0	0.30
C <sub>ar</sub> -C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H	0.0	0.30
C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -H	0.0	0.53
C <sub>ar</sub> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	0.0	0.53

van der Waals-Parameter wie bei C<sub>sp</sub><sup>2</sup>

Ergebnissen erwartet man Twistkonformationen, in denen die Methylgruppen auf Lücke stehen. Mehrfache Überbrückung der geminalen Olefinsubstituenten vermindert die Spannung, wenn dadurch die Abstossungen über die Doppelbindung hinweg wie bei **16** verringert werden können.

Abschätzungen der Stabilität und auch der Chance von Synthesen höher gespannter Olefine dürfen nicht unter ausschliesslicher Betrachtung der Gesamtspannungsenergie angestellt werden. Mögliche Masse für die Stabilität von Brückenkopfolefinen sind der Unterschied zwischen der Spannung des Olefins und seines Hydrierungsprodukts<sup>9</sup> bzw. deren Bildungsenthalpien<sup>4</sup> oder die Summe der Deformationsenergien direkt an der Doppelbindung.<sup>5</sup> In der vorliegenden Arbeit, wurden Fragmentierungsspannung und Methylgruppenspannung eingeführt, um die Stärke der van der Waals-Abstossung über eine Doppelbindung hinweg abzuschätzen.

Während bei Brückenkopfolefinen und verwandten Verbindungen die Bildung des gespannten Olefins weniger kritisch ist als die Unterdrückung von Folgereaktionen wie der Dimerisierung, entscheidet sich die Möglichkeit der Synthese eines sterisch gehinderten Olefins oft an der Bildung geeigneter Vorstufen wie der Thiadiazoline. Offensichtlich bewirken aber dieselben Wechselwirkungen, die auch die Grösse von Methylgruppen- und Fragmentierungsspannung bestimmen, die dort beobachtete Cycloreversion.<sup>13,24,27</sup> Bei der Umsetzung von Di-tert-butylidiazomethan mit Di-tert-butylthioketon tritt gar keine Cycloaddition mehr ein.<sup>11</sup> Insofern können die Ergebnisse auch in empirischer Weise verwendet werden, um die Chancen

zur Synthese höher gespannter Olefine abzuschätzen; bisher sind Olefine mit einer Fragmentierungsspannung von 143.5 kJ mol<sup>-1</sup> dargestellt worden.

Während für die sterisch nicht gehinderten Moleküle **9-15** jeweils die Existenz zweier stabiler Konformationen vorhergesagt wird, von denen diejenige die stabilere ist, bei der die Wasserstoffatome, die an die Stelle der Methylgruppen von **1** und **3-8** treten, auf Lücke stehen, bewirken die Abstossungen zwischen den Methylgruppen der letzteren Verbindungen, dass nur jeweils eine Konformation existiert, in der die Methylgruppen auf Lücke stehen. Die Doppelbindungen in **3-6** sind fast planar, nur bei **7** und **8** treten mässig vertwistete Doppelbindungen auf. Die Torsion in diesen Molekülen ist aber wesentlich kleiner als in **1**.

*Danksagung*—Ich danke Prof. A. Krebs für wertvolle Anregungen und Hinweise bei diesen Berechnungen. Prof. P. v. R. Schleyer danke ich für die Überlassung eines Vorabdrucks seiner Arbeit über gespannte Olefine.<sup>6</sup>

#### LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup>J. F. Liebman und A. Greenberg, *Chem. Rev.* **76**, 311 (1976).
- <sup>2</sup>T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978).
- <sup>3</sup>N. L. Allinger, *Progr. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976); \*C. Altona und D. H. Faber, *Top. Curr. Chem.* **45**, 1 (1974); \*O. Ermer, *Structure and Bonding* **27**, 161 (1976); \*E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
- <sup>4</sup>U. Burkert, *Chem. Ber.* **110**, 773 (1977).
- <sup>5</sup>O. Ermer, *Z. Naturforsch.* **32b**, 837 (1977).
- <sup>6</sup>D. J. Martella, M. Jones, Jr., P. v. R. Schleyer und W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7634 (1979).

- <sup>7</sup>N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5734 (1972).
- <sup>8</sup>O. Ermer und S. Lifson, *Ibid.* **95**, 4121 (1973).
- <sup>9</sup>E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York (1955).
- <sup>10</sup>R. L. Viavettene, F. D. Greene, L. D. Chung, R. Majestic und L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4342 (1974).
- <sup>11</sup>T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly und F. S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2079 (1976); G. A. Olah und G. K. Surya Prakash, *J. Org. Chem.* **42**, 580 (1977); J. A. Boerma, Proefschrift Universität Groningen 1972.
- <sup>12</sup>O. Ermer und S. Lifson, *Tetrahedron* **30**, 2425 (1974).
- <sup>13</sup>A. Krebs und W. Ruger, *Tetrahedron Letters* 1305 (1979).
- <sup>14</sup>D. H. Wertz und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974).
- <sup>15</sup>N. L. Allinger und J. T. Sprague, *Ibid.* **31**, 21 (1975).
- <sup>16</sup>C. Roussel, A. Lidén, M. Chanon, J. Mezger, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2847 (1976), und dort zitierte Literatur.
- <sup>17</sup>H.-D. Beckhaus, D. Hellmann, und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **111**, 72 (1978); W. D. Hounshell, D. A. Dougherty und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3149 (1978); D. A. Dougherty, K. Mislow, J. F. Blount, J. B. Wooten und J. Jacobus, *Ibid.* **99**, 6149 (1977), und dort zitierte Literatur.
- <sup>18</sup>N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3893 (1973).
- <sup>19</sup>D. R. Lide, Jr., *Tetrahedron* **17**, 125 (1962).
- <sup>20</sup>A. Krebs, pers. Mitteilung.
- <sup>21</sup>D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr. und I. Shahak, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. I*, 1794 (1974).
- <sup>22</sup>T. Pilati und M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1435 (1977).
- <sup>23</sup>Für eine Übersicht über Kohlenwasserstoffe mit engen H...H-Kontakten siehe F. Osawa, K. Aigami und Y. Inamoto, *Ibid.*, 181 (1979).
- <sup>24</sup>R. J. Bushby, M. D. Pollard und W. S. McDonald, *Tetrahedron Letters* 3851 (1978).
- <sup>25</sup>F. Cordt, R. M. Frank und D. Lenoir, *Ibid.*, 505 (1979).
- <sup>26</sup>Übersicht bei G. M. Kellie und F. G. Riddell, *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hers.), Vol. **8**, 5, 225, Wiley Interscience, New York (1974).
- <sup>27</sup>D. Lenoir und R. Frank, *Tetrahedron Letters* 53 (1978).
- <sup>28</sup>D. Lenoir, H. Dauner und R. M. Frank, *Chem. Ber.* **113**, 2644 (1980).

## Korrekturnotiz:

Unabhängig von unseren Untersuchungen und ohne unser Wissen berechneten D. Lenoir *et al.*<sup>28</sup> eine Reihe der hier diskutierten Olefine mit demselben Kraftfeld.