

Das Konzept der Spannung in der Organischen Chemie

Von Kenneth B. Wiberg*

„Die Ringschließung ist offenbar diejenige Erscheinung, welche am meisten über die räumliche Anordnung der Atome Auskunft geben kann. Wenn eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von weniger oder mehr Gliedern sich schwierig oder auch gar nicht schließen läßt, so müssen dafür offenbar räumliche Gründe vorhanden sein. ... Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche miteinander einen Winkel von $109^{\circ}28'$ machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.“ Das ist die Quintessenz der vor einem Jahrhundert von *Adolf von Baeyer* formulierten „Ringspannungstheorie“. Zwar ist sie heute nur noch eine Facette unter den vielen Aspekten der Spannungstheorie, doch hat sie präparativ und theoretisch arbeitende Chemiker immer wieder stimuliert. Zu den spektakulärsten neueren Erfolgen der Synthetiker gehören zweifellos die Darstellung von Tetra-*tert*-butyl-tetrahedran und [1.1.1]Propellan. Die Gründe für die große Stabilität dieser hochgespannten Verbindungen sind völlig verschieden. Die auf dem Weg dorthin und bei der theoretischen Durchdringung der Probleme mit Molekül-Mechanik- und ab-initio-Rechnungen gewonnenen Erkenntnisse haben entscheidend zu unserem heutigen Verständnis von Struktur, Energie und Reaktivität organischer Verbindungen beigetragen.

1. Einleitung

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entwickelte sich die Strukturtheorie in der Organischen Chemie rasch. Auf der Konferenz von Karlsruhe im Jahre 1860 wurden die Atomgewichte von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff endgültig festgelegt, und für das Wassermolekül ist seitdem die Formel H_2O und nicht HO oder H_2O_2 anerkannt. 1858 schlugen *Kekulé* und *Couper* unabhängig voneinander die Vierbindigkeit des Kohlenstoffs vor, kurz darauf *Crum Brown* eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung für Ethylen und *Erlenmeyer* eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung für Acetylen. 1865 äußerte *Kekulé* die Vermutung, daß Kohlenstoffketten Ringe bilden können, und 1874 waren es *van't Hoff* und *Le Bel*, die, ebenfalls unabhängig voneinander, für den vierfach koordinierten Kohlenstoff Tetraedergeometrie postulierten.

Als Resultat dieser neuen Erkenntnisse ließ sich für eine Vielzahl organischer Verbindungen die Struktur korrekt bestimmen. Dabei beobachtete man, daß viele Verbindungen aus Fünf- und/oder Sechsringen bestehen, daß aber andere Ringgrößen selten sind. Dies veranlaßte *Adolf von Baeyer*, 1885 seine Spannungstheorie zu formulieren^[1]. Er leitete richtig ab, daß Drei- und Vierring-Verbindungen deshalb weniger stabil sind, weil ihre Bindungswinkel vom normalen Tetraederwinkel abweichen. Die Anwendung seines Konzepts auf größere Ringe führte aber zu falschen Ergebnissen, da man zu jener Zeit noch nicht erkannt hatte, daß diese Ringe nicht planar sind. Dennoch sind auch die mittleren Ringe (C_7 – C_{12}) gespannt – allerdings aus anderen Gründen als ursprünglich angenommen.

Als die Spannungstheorie entwickelt wurde, arbeitete *Perkin* in *von Baeyers* Laboratorium, und 1884 berichtete er über die ersten geplanten Synthesen von Cyclopropan-

und Cyclobutan-Derivaten^[2]. Es vergingen viele Jahre, ehe die Spannung in diesen Verbindungen experimentell ermittelt werden konnte. Erst 1949 bzw. 1950 wurden die Verbrennungswärmen von Cyclopropan und Cyclobutan bestimmt^[3]; daraus ließen sich dann die Bildungswärmen und Spannungsenergien berechnen. Die Spannungsenergie wird definiert als Differenz zwischen der beobachteten und der für ein spannungsfreies Molekül mit derselben Zahl und Anordnung von Atomen berechneten Bildungswärme.

Das Konzept der Spannung wurde seit *von Baeyers* ursprünglicher Idee stark erweitert^[4] und wird heute im Sinne von Bindungslängen- und Bindungswinkelverzerrungen sowie von Torsionstermen und nichtbindenden Wechselwirkungen diskutiert. Spannungsenergien erwiesen sich als wertvolle Größen beim Studium organischer Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturen oder intramolekularen Wechselwirkungen. Oftmals liefern sie auch einen einfachen Weg, um Auskunft über die Haupttriebkraft von chemischen Reaktionen zu gewinnen. Bildungswärmen von Verbindungen mit verschiedener Atomzahl lassen sich nur schwer miteinander vergleichen; die Spannungsenergie klammert aber den aus der Zahl der Bindungen und vorhandenen Atome resultierenden Beitrag zur Bildungswärme aus und ist somit ein auch für unterschiedliche Verbindungen leicht vergleichbarer Wert.

2. Ursprung von Spannung

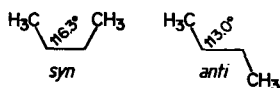
Die meisten Verbindungen sind aufgrund von nichtbindenden Wechselwirkungen sterisch gespannt. In Methan, wie in allen anderen Verbindungen, setzt sich die Gesamtenergie (V_T) aus der kinetischen (T) und potentiellen (V_I) Elektronenenergie sowie der Elektron-Elektron- (V_{I2}) und der Kern-Kern- (V_N) Abstoßung zusammen [Gl. (a)].

$$V_T = T + V_I + V_{I2} + V_N \quad (a)$$

[*] Prof. Dr. K. B. Wiberg
Department of Chemistry, Yale University
New Haven, CT 06511 (USA)

Die ersten drei Glieder der Gesamtenergie können als elektronische Terme betrachtet werden, und die Gleichgewichtsstruktur ist diejenige mit minimaler Gesamtenergie V_T . Beispielsweise führt eine Verzerrung der Tetraedergeometrie, bei der eine C_3 -Achse erhalten bleibt, zu einer Abnahme der elektronischen Energie, doch nimmt V_N stärker zu^[5]. Die Tetraedergeometrie von Methan wird also weitgehend durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffkernen verursacht. Es ist die Geometrie, in der die Abstände zwischen den Wasserstoffatomen bei vorgegebener C—H-Bindungslänge maximal sind.

In Propan, das aus Methan formal durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Methylgruppen entsteht, ist der CCC-Bindungswinkel mit 112° größer als der Tetraederwinkel^[6]. Offenkundig ist die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen stärker als die zwischen den Wasserstoffatomen der Methylengruppe und führt zu der beobachteten Winkelaufweitung. Die Abstoßung zwischen Methylgruppen macht sich auch in der *syn*- und *anti*-Konformation von *n*-Butan bemerkbar^[7]. Der CCC-Bindungswinkel ist im *syn*-Konformer beträchtlich größer als im stabileren *anti*-Konformer.



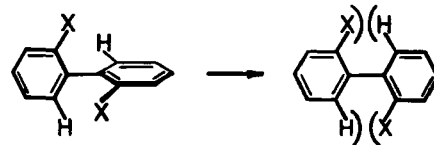
In einer der ersten quantitativen Analysen nicht-bindender Wechselwirkungen bestimmten Brown et al. die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von tertiären Aminen mit Trimethylboran [Gl. (b)]^[8]. Eine zunehmende



Größe der Alkylgruppen am Stickstoff führt zu einer Verringerung der Gleichgewichtskonstante. Für die Gleichgewichtsverschiebung zur Seite der Edukte machte man zum Teil die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen verantwortlich, die bei der Umwandlung des pyramidalenamins in das Ammoniumsalz mit kleineren CNC-Bindungswinkeln zunimmt, und die als „back strain“ („B strain“) bezeichnet wird. Der gleiche Effekt verursacht die erhöhte Solvolysengeschwindigkeit von tertiären Alkylhalogeniden mit sperrigen Alkylsubstituenten^[9], und er ist auch bei Additionen an Carbonylverbindungen wirksam^[10]. Die zuletzt genannte Reaktion ist sicherlich das bestuntersuchte Beispiel für den allgemein gültigen Effekt, daß die Umwandlung eines trigonalen in ein tetraedrisches Zentrum wegen der mit der Gruppenhäufung im Tetraeder zunehmenden sterischen Abstoßung verzögert wird; bei Reaktionen in umgekehrter Richtung führt der gleiche Effekt zu einer Beschleunigung. Die Unterschiede in der Gibbs-Energie solcher Prozesse lassen sich häufig gut mit den E_s -Werten von Taft korrelieren, die aus der Geschwindigkeit der gegenüber polaren Effekten kaum empfindlichen, sauer-katalysierten Hydrolyse von Estern abgeleitet wurden^[11].

Um quantitative Daten über sterische Spannung zu erhalten, führten Westheimer und Mayer^[12] eine Rechnung aus, die man heute als die erste Molekül-Mechanik-Rechnung betrachten kann. Das Problem bestand hier in der Berechnung der Aktivierungsenergien der Racemisierung

von *ortho*-substituierten, optisch aktiven Biphenylen-Derivaten. Die Racemisierung verlangt, daß die Moleküle einen planaren, aktivierten Komplex (Übergangszustand) durchlaufen, in dem die *ortho*-Substituenten des einen Ringes den *ortho*-Wasserstoffatomen (oder Substituenten)



des anderen Ringes nahekomen. Bei Verwendung plausibler Werte für die nicht-bindenden Wechselwirkungen sowie IR-spektroskopisch ermittelter Kraftkonstanten konnten Aktivierungsenergien berechnet werden, die mit den beobachteten gut übereinstimmen. Molekül-Mechanik-Rechnungen sind weiterentwickelt worden und dank moderner Hochleistungscomputer auf eine Vielzahl von Konformationsproblemen sowie die Dynamik von Konformationsänderungen angewendet worden^[13]. Die dabei benutzten Potentialfunktionen für intramolekulare Prozesse werden in Abschnitt 4 diskutiert.

Kehren wir nun zurück zu Propan und betrachten die hypothetische Reaktion, in der die beiden Methylgruppen unter Eliminierung von Wasserstoff und Bildung von Cyclopropan gegeneinander gedrückt werden; es wird unmittelbar klar, daß die Verkleinerung des CCC-Bindungswinkels beträchtliche Energie kostet und damit Winkelspannung verursacht. Die übliche Angabe des Cyclopropan-Bindungswinkels mit 60° ist irreführend. Bekanntlich folgen Orbitale der Biegung von Bindungswinkeln nur im begrenzten Maß^[14]. Die Bewegung der Kerne ist der „Wanderung“ der Bindungselektronendichte voraus. Das Ergebnis sind gebogene Bindungen (Bananenbindungen), die man leicht im Elektronendichte-Diagramm von Cyclopropan erkennen kann. Die Gesamtelektronendichte (Abb. 1a) ist nicht sehr aussagekräftig, da hier die Dichte in Kernnähe alles andere überdeckt. Subtrahiert man aber die für drei Kohlenstoffatome an denselben Plätzen erwartete Elektronendichte von der Gesamtelektronendichte, dann erhält man das in Abbildung 1b gezeigte, wesentlich informativere Differenzelektronendichte-Diagramm. Die zusätzliche Elektronendichte in der bindenden Region („Deformationsdichte“) liegt außerhalb der zwischen den Koh-

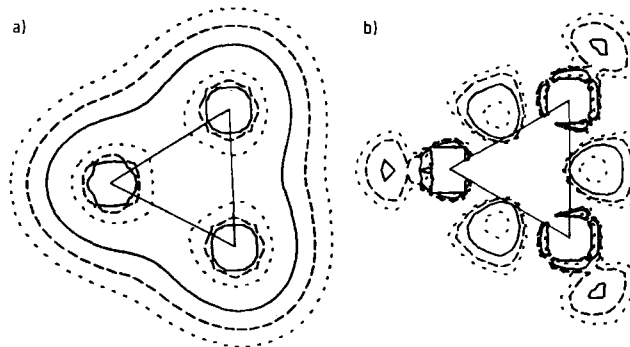


Abb. 1. a) Gesamtelektronendichte von Cyclopropan in der Ebene der drei Kohlenstoffatome. b) Regionen der positiven Deformationsdichte für Cyclopropan (die Regionen, in denen die Elektronendichte größer ist als man für drei Kohlenstoffatome gleicher Anordnung erwartet).

lenstoffatomen gezogenen Geraden. Die Bindungen sind also tatsächlich gebogen! Man kann den „Weg“ der C–C-Bindung als den „Weg“ der maximalen Elektronendichte zwischen den Atomkernen definieren^[15]. In acyclischen oder in ungespannten Verbindungen fällt dieser mit der nominalen C–C-Bindung zusammen, aber er ist deutlich gekrümmt im Fall von Cyclopropan und Cyclobutan. Üblicherweise wird der Bindungswinkel in Cyclopropan mit 60° angegeben, der Winkel zwischen zwei gebogenen Bindungen beträgt aber 78°. Gebogene Bindungen sind schwächer als normale: Während die Dissoziationsenergie von gewöhnlichen C–C-Bindungen in der Größenordnung von 84 kcal/mol liegt^[16], beträgt sie für die Cyclopropan-C–C-Bindungen nur 65 kcal/mol^[17].

Wie schon erwähnt, ist die Deformation von Bindungswinkeln nicht die einzige Ursache für Spannung. Torsionsspannung ist ebenfalls von Bedeutung. Planares Cyclobutan hätte ekliptische Methylengruppen und damit eine relativ hohe Energie. Faltung vergrößert die Torsionswinkel, was zu einer Abnahme der Torsionsspannung führt; gleichzeitig werden aber die CCC-Bindungswinkel verringert, und das bringt eine Zunahme der Winkelspannung mit sich^[18]. Die Summe der beiden gegenläufigen Effekte ergibt ein Energieminimum bei einem Faltungswinkel von ca. 35°, einem Torsionswinkel von 24° und einem Bindungswinkel von 88°^[19].

Die beiden wichtigsten Ursachen der Gesamtspannungsenergie sind in der Regel Bindungswinkelverzerrungen sowie Abstoßungen zwischen nicht direkt aneinander gebundenen Molekülteilen („nicht-bindende Abstoßung“). Die zuletzt genannte Größe wird allgemein „sterischer Effekt“ genannt. Eine Analyse dieser Komponenten der Spannungsenergie wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

3. Spannungsenergien

Die Spannungsenergie eines Moleküls wird durch Vergleich seiner Bildungswärme (ΔH_f) aus den Elementen mit der eines hypothetischen, „spannungsfreien“ Modells ermittelt. Kein Modell ist völlig willkürlich. Cyclohexan sei als spannungsfreies Modellmolekül beispielhaft betrachtet. Bei einer Bildungswärme von -29.5 kcal/mol^[3] muß jede Methylengruppe -4.92 kcal/mol zum Gesamtwert beitragen. Für Cyclopropan mit drei Methylengruppen läßt sich daraus $\Delta H_f = -14.75$ kcal/mol berechnen. Die Differenz zum experimentell bestimmten Wert $\Delta H_f = +12.73$ kcal/mol^[3] ist die Spannungsenergie; sie beträgt 27.5 kcal/mol. Für Cyclobutan ergibt der Vergleich zwischen errechnetem ($\Delta H_f = 4 \times -4.92 = -19.7$ kcal/mol) und experimentellem Wert ($+6.8$ kcal/mol) eine Spannungsenergie von 26.5 kcal/mol.

Will man präzise sein, stellt man fest, daß Cyclohexan nicht völlig spannungsfrei ist. Die CCCC-Torsionswinkel betragen 59° und sind damit so groß wie in *n*-Butan in der *gauche*-Konformation, die um ca. 0.9 kcal/mol instabiler ist als die *anti*-Konformation^[20]. Die Beobachtung, daß das Inkrement einer „normalen“ Methylengruppe einer unverzweigten Kohlenwasserstoffkette mit -4.926 kcal/mol^[21] dem Wert der Cyclohexan-Methylengruppe sehr ähnlich ist, spiegelt die Tatsache wider, daß relativ wenig Moleküle der linearen Kohlenwasserstoffe in der *anti*-

Konformation vorliegen. Die *gauche*-Konformationen, obwohl energetisch ungünstiger, überwiegen, denn während nur ein *anti*-Konformer existiert, gibt es viele mögliche *gauche*-Konformere. Das Methylen-Inkrement eines vollständig in der *anti*-Konformation vorliegenden Alkans dürfte daher etwas negativer als -4.926 kcal/mol sein.

Das hat jedoch kaum Konsequenzen. Spannungsenergien werden immer vergleichend diskutiert und deshalb wird jede vernünftige und in sich konsistente Definition zufriedenstellend sein. Am einfachsten gelangt man zu Energien spannungsfreier Modelle, indem man die Gruppenäquivalente von *Franklin*^[21] benutzt (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Franklin's* Gruppeninkremente zur Berechnung der Energie von Modellverbindungen.

| Gruppe | Inkrement [kcal/mol] | Gruppe | Inkrement [kcal/mol] |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|
| CH ₃ | - 10.12 | \diagup CH=CH ₂ | + 15.00 |
| CH ₂ | - 4.926 | \diagup CH=CH \diagdown | + 18.88 |
| CH | - 1.09 | \diagup CH=CH \diagup | + 20.19 |
| C | + 0.80 | \diagup C=CH \diagdown | + 20.19 |
| | | \diagup C=C \diagdown | + 24.57 |

In Tabelle 2 sind Bildungswärmen^[3] und Spannungsenergien für eine Vielzahl cyclischer Kohlenwasserstoffe aufgeführt. In den Fällen, in denen die experimentellen Fehler <0.3 kcal/mol betragen, ist ΔH_f auf die zweite Stelle hinter dem Komma genau angegeben, und bei Fehlern >0.3 kcal/mol auf eine Stelle hinter dem Komma genau. Für viele interessante cyclische Kohlenwasserstoffe sind die Werte nicht bekannt. Leider werden gegenwärtig nur in wenigen Laboratorien Verbrennungswärmen bestimmt, aus denen sich die Bildungswärmen ableiten lassen. Aber auch wenn solche Messungen häufiger ausgeführt würden, wären sie kaum von Nutzen für Verbindungen, die nur in sehr kleinen Mengen zugänglich oder nur unter ungewöhnlichen Bedingungen, z. B. in einer Tieftemperatur-Matrix, zu beobachten sind. Hier liefern häufig Rechnungen sehr nützliche Informationen. Es hat sich gezeigt, daß man die aus ab-initio-Molekülorbital-Rechnungen mit dem Basissatz 6-31G* gewonnenen Gesamtenergien mit Hilfe von Gruppenäquivalenten in Bildungswärmen ΔH_f mit einem Durchschnittsfehler von nur ± 1 kcal/mol umrechnen kann^[22]. Wenn solche Werte in der Tabelle einbezogen werden, sind sie auf 1 kcal/mol genau angegeben.

Das Wechselspiel der unterschiedlichen Komponenten der Spannungsenergie läßt sich gut mit der homologen Reihe der Cycloalkane illustrieren. Cyclohexan wird allgemein als „spannungsfrei“ (trotz der sechs *gauche*-Torsionswinkel) angenommen. Im Fall von Cyclopentan hätte die planare Konformation nur eine geringe Spannungsenergie, wenn Winkelspannung die einzige bedeutende Komponente wäre. Das planare Konformer hat jedoch fünf ekliptische Methylengruppen. Wenn jede Gruppe eine Torsionsspannung von 3 kcal/mol (wie in Ethan) beisteuert, hätte Cyclopentan eine zusätzliche Spannung von 15 kcal/mol. Um die Torsionsspannung zu minimieren, ist Cyclopentan gefaltet (*C_s*- und *C₂*-Konformationen); die Konfor-

Tabelle 2. Experimentell bestimmte Bildungswärmen ΔH_f , berechnete Spannungsenergien SE und ab-initio-berechnete Gesamtenergien S^0 von Cycloalkanen, Methylencycloalkanen und Cycloalkanen [a]. Bei Methylencycloalkanen und Cycloalkanen ist auch eine Olefinspannung OS angegeben.

| | | | | | |
|--------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | | |
| ΔH_f 12.73 | 6.78 | -18.44 | -29.50 | -28.21 | -29.73 |
| SE 27.5 | 26.5 | 6.2 | 0.0 | 6.3 | 9.7 |
| S^0 56.8 | 63.4 | 70.0 | 71.3 | 81.8 | 87.7 |
| | | | | | |
| ΔH_f 51.9 | 37.7 | 51 | 9.09 | 29.9 | 15 |
| SE 63.9 | 54.7 | 68 | 31.0 | 51.8 | 37 |
| S^0 62.4 | 67.6 | 62.8 | | 71.5 | 69.2 |
| | | | | | |
| ΔH_f 0.4 | 42 | -3.8 | 8 | -4.96 | -4.50 |
| SE 27.2 | 69 | 27.9 | 40 | 31.7 | 32.2 |
| | | | | | |
| ΔH_f -22.3 | -15.9 | -30.4 | -31.4 | -40.4 | -43.5 |
| SE 9.4 | 15.8 | 6.3 | 5.3 | 1.2 | -1.9 |
| | | | | | |
| ΔH_f -6.1 | -31.1 | -31.4 | 12.4 | -24.3 | 148.7 |
| SE 25.6 | 10.5 | 10.2 | 14.4 | 7.4 | 154.7 |
| | | | | | |
| ΔH_f 44.25 | | | -23.2 | -35.8 | -46.3 |
| SE 63.2 | | | 15.4 | 7.7 | 2.2 |
| | | | | | |
| ΔH_f 85.0 | 86 | 82 | 61 | 39.0 | 136 |
| SE 98 | 104 | 105 | 89 | 67 | 140 |
| | | | | | |
| ΔH_f 47.9 | 29.05 | 3.29 | -8.80 | | |
| SE 40.9 | 26.9 | 6.1 | -1.1 | | |
| OS 13.4 | 0.4 | -0.1 | -1.1 | | |
| | | | | | |
| ΔH_f 66.2 | 37.45 | 8.23 | -1.08 | -2.19 | -6.45 |
| SE 55.2 | 28.4 | 4.1 | -0.3 | 3.6 | 4.2 |
| S^0 58.3 | 62.7 | 69.2 | 74.3 | | |
| OS 27.7 | 1.9 | -2.1 | -0.3 | -2.7 | -5.5 |
| | | | | | |
| ΔH_f 145 | 79.7 | 136 | 129 | 131 | 4.7 |
| SE 130 | 67.9 | 126 | 120 | 122 | 16.4 |
| OS 66 | 13.2 | 71 | 65 | 67 | 6.7 |
| | | | | | |
| ΔH_f 62.5 | 92 | 88 | 91 | 58 | 21.1 |
| SE 55.7 | 87 | 84 | 86 | 51 | 19.2 |
| OS 3.9 | 35 | 32 | 55 | 14 | 4.8 |

[a] Daten aus [3], [22], [55] und W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1818.

mere wandeln sich durch Pseudorotation rasch ineinander um^[23].

Cyclobutan kann eine beträchtliche Winkelspannung nicht vermeiden, da auch das planare Konformer Bindungswinkel von formal 90° besitzt. Außer Winkelspannung ist in der planaren Konformation auch Torsionsspannung infolge der vier ekliptischen Methylengruppen vorhanden. Um den Zustand minimaler Gesamtspannung zu erreichen, ist auch Cyclobutan gefaltet. Ein kleiner Anstieg der Winkelspannung (88°) ergibt eine beträchtliche Verminderung der Torsionsspannung (CCCC = 24°). Das ge-

faltete Konformer ist 1.5 kcal/mol stabiler als das planare^[19].

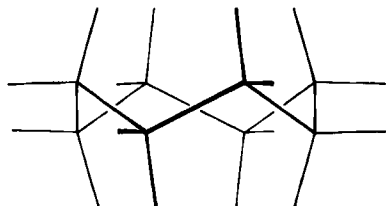
Die Winkelspannung in Cyclopropan ist wesentlich größer als in Cyclobutan. Es erscheint daher auf den ersten Blick merkwürdig, daß Cyclopropan fast die gleiche Spannungsenergie hat wie Cyclobutan – besonders auch deswegen, weil die Torsionsspannung prinzipiell nicht vermindert werden kann. Zwei Gründe sind hier maßgebend: In allen Cycloalkanen, die größer als Cyclobutan sind, gibt es so viele 1,3-abstoßende Wechselwirkungen wie Bindungswinkel. Beide Größen bestimmen die Energie der Bindungswinkelverzerrung. In Cyclobutan ist die Zahl der 1,3-Wechselwirkungen auf die Hälfte der Zahl der Winkel reduziert, und in Cyclopropan gibt es überhaupt keine derartige destabilisierende Wechselwirkung (Schema 1).



Die C–H-Bindungen in Cyclopropan haben größere Bindungsdissoziationsenergien als die anderer Cycloalkane^[24]. Der experimentelle Wert für Cyclopropan ist 106 kcal/mol. Der normale Wert für eine Methyl-C–H-Bindung beträgt 98 kcal/mol^[25], und es ist unwahrscheinlich, daß der Wert für Cyclobutan größer als 100 kcal/mol ist. Die Bindungsdissoziationsenergie einer Cyclopropan-C–H-Bindung ist damit 8 kcal/mol größer als die einer Methylengruppe eines acyclischen Alkans. Ein Teil dieser Differenz resultiert wahrscheinlich aus der Schwierigkeit, ein trigonales Zentrum in den Dreiring einzuführen^[26], aber ein anderer Teil ist höchstwahrscheinlich einer stärkeren und kürzeren Bindung zuzuschreiben^[27]. Wenn der zuletzt genannte Anteil nur 2 kcal/mol beisteuerte, dann führte das bei sechs C–H-Bindungen zu einer Gesamtstabilisierung von 12 kcal/mol. Die korrigierte Spannung wäre dann 40 kcal/mol. Diese Abschätzung sollte jedoch nicht zu ernst genommen werden, besonders deswegen nicht, weil Bindungsenergien und Bindungsdissoziationsenergien nicht unmittelbar miteinander verknüpft sind. Es ist aber klar, daß die Schwäche der C–C-Bindungen im Cyclopropan durch eine Zunahme der C–H-Bindungsstärke kompensiert wird, was zu einer geringeren Spannungsenergie führt als erwartet.

Eine gegensätzliche Situation existiert bei den größeren Ringen. Für Cyclooctan beispielsweise kann man ohne weiteres eine Konformation finden, die über normale CCC-Bindungswinkel und Torsionswinkel verfügt („Kronenkonformation“), doch tritt hier ein neues Problem auf: Die nach innen zum Ringzentrum hin gerichteten Wasserstoffatome kommen sich sehr nahe, was zu größeren, nicht-bindenden, abstoßenden Wechselwirkungen führt. Die stabilste Konformation von Cyclooctan (Schema 2) ist daher ein Kompromiß zwischen den Winkel-, Torsions- und Abstoßungstermen^[28].

Viele größere Cycloalkane könnten Konformationen einnehmen, in denen die Kohlenstoffatome eine ideale Diamantgitter-Anordnung bilden, aber wiederum wären starke, nicht-bindende H–H-Wechselwirkungen die Folge^[29].



Schema 2.

Die Spannungsenergie vieler bicyclischer Verbindungen ist annähernd die Summe der Spannung der monocyclischen Komponenten. Die Spannungsenergien von Bicyclo[2.1.0]pentan und Bicyclo[2.2.0]hexan sind praktisch doppelt so groß wie die Spannung von Cyclopropan oder Cyclobutan. Da beide Ringe eine Bindung gemeinsam haben, wird vermutlich der Anstieg der Winkelspannung durch eine Abnahme der Torsionsspannung kompensiert. Die interessanten Fälle sind die, in denen die Spannungsenergie größer als erwartet ist. Beispielsweise hat ein Bicyclobutanmolekül eine 9 kcal/mol größere Spannung als zwei Cyclopropanmoleküle. Eine ähnliche und im allgemeinen größere Spannungszunahme findet man bei den Kleinring-Propellanen. Bei den [1.1.1]- bis [2.2.1]Propellanen bilden die Bindungen an den Brückenkopf-C-Atomen „invertierte Tetraeder“^[30]. Es ist bemerkenswert, daß auch Bicyclobutan trotz fehlender struktureller Zwänge^[31] eine solche Bindungsgeometrie hat und die Spannungsenergie ungefähr so groß ist wie der Mittelwert aus der doppelten Spannungsenergie von Cyclopropan und der einfachen von [1.1.1]Propellan.

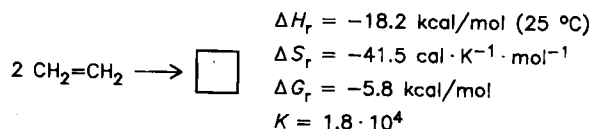
Auch Spiroverbindungen haben höhere Spannungsenergien als erwartet. Spiropentan hat eine Extraspannung von 8 kcal/mol. Das zentrale Kohlenstoffatom, von dem vier gleiche C–C-Bindungen ausgehen, muß sp^3 -hybridisiert sein und erfährt dadurch eine erhebliche zusätzliche Destabilisierung. Andere Fälle mit beachtlicher Extraspannung sind Bicyclen mit einer *trans*-Verknüpfung zwischen relativ kleinen Ringen. Die Extraspannung in *trans*-Bicyclo[4.1.0]heptan, das leicht eine *trans-cis*-Isomerisierung eingeht^[33], wird zu 41 kcal/mol berechnet^[32]. In *trans*-Bicyclo[5.1.0]octan nimmt die Extraspannung auf einen Wert von 6 kcal/mol ab. In Bicyclo[6.1.0]nonan sind die Spannungsenergien des *cis*- und *trans*-Isomers kleiner und im wesentlichen gleich^[32].

Interessanterweise hat Cuban gerade die sechsfache Spannungsenergie des Cyclobutans. Die Spannungsenergie von Tetraeder ist aber um 30 kcal/mol größer als der vierfache Wert der Cyclopropan-Spannung. Das entspricht den Erwartungen, da schon Bicyclobutan eine Extraspannung hat. Die Reaktionswärme der Dissoziation von Tetraeder in zwei Acetylenmoleküle wurde zu –40 kcal/mol berechnet; dies ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen^[34].

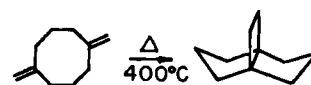
Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung gehört zu den wichtigsten funktionellen Gruppen in der Organischen Chemie. Die Doppelbindung in Ethylen wird allgemein als spannungsfrei angenommen. In diesem Zusammenhang ist es lehrreich, die Thermochemie der Dimerisierung von Ethylen zu Cyclobutan zu analysieren.

Die Reaktion ist trotz der Spannungsenergie von Cyclobutan bei Raumtemperatur stark exotherm, was eine Destabilisierung des Ethylens von ca. 22 kcal/mol verlangt.

In guter Übereinstimmung damit ist die Beobachtung, daß die (aus der Rotationsbarriere von *cis*-1,2-Dideuterioethylen ermittelte) Dissoziationsenergie der π -Bindung nur 64 kcal/mol^[35], die einer C–C-Bindung aber ca. 84 kcal/mol^[16] beträgt.



Warum ist die Dimerisierung von Ethylen kein praktikabler Syntheseweg für Cyclobutan? Die thermische Umwandlung verlangt eine relativ hohe Temperatur, und die stark negative Reaktionsentropie führt dann zu einem positiven ΔG_r -Wert und damit zu einer ungünstigen Gleichgewichtskonstante. Bei Verringerung des Entropiefaktors, z. B. dadurch, daß sich beide Doppelbindungen im selben Molekül befinden, läßt sich die thermische Dimerisierung erfolgreich durchführen; ein Beispiel ist die Synthese von [3.3.2]Propellan aus 1,5-Dimethylencyclooctan^[36].



Im Fall von Ethylen benötigt man einen Katalysator, um das Gleichgewicht schon bei tieferer Temperatur einzustellen. Hätte man einen solchen Katalysator, gehörte Cyclobutan zu den bestzugänglichen organischen Verbindungen. Trotz dieser Überlegungen wollen wir für die folgende Diskussion der Einfachheit halber von der üblichen Ansicht ausgehen, Ethylen sei spannungsfrei.

Die Einführung eines trigonalen Zentrums in ein Molekül kann entweder zu einer Zunahme oder zu einer Abnahme von Spannung führen. Die Definition von *olefinischer Spannung* (*OS*) als Differenz der Spannungsenergien des Alkens und des entsprechenden Alkans hat sich hier als nützlich herausgestellt (siehe auch Tabelle 1)^[37]. Im Fall von Cyclopropan führen ein und zwei trigonale Zentren zur Spannungszunahme um 13 bzw. 28 kcal/mol^[26]. Der normale Bindungswinkel an einem trigonalen Zentrum ist ca. 120°, und seine Verringerung auf 60° sollte einen wesentlich größeren Spannungsanstieg verursachen als bei der Winkelkontraktion zum Cyclopropan auftritt. Bei Cyclobutan sollte angesichts des größeren CCC-Winkels der Anstieg der Spannungsenergie bei Einführung eines trigonalen Zentrums kleiner sein; er beträgt in der Tat nur 1 und 3 kcal/mol bei Einführung von einem bzw. zwei trigonalen Zentren.

Cyclopentan erwies sich als ein ganz anderer Fall. Das Hauptproblem ist hier die Torsionsspannung. Die Entfernung zweier Wasserstoffatome zur Bildung einer Doppelbindung baut einen Teil der Torsionsspannung ab. Während die Spannungsenergie von Cyclopentan 6.2 kcal/mol beträgt, ist sie im Cyclopenten auf 4.1 kcal/mol gesunken.

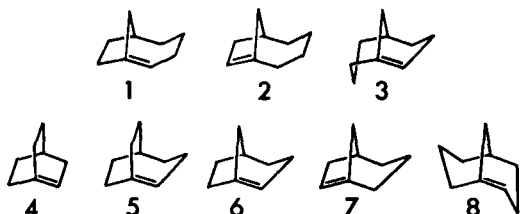
In den eben diskutierten Beispielen ist das π -Elektronensystem kaum deformiert, und die Spannung resultiert weitgehend aus Verzerrungen der σ -Bindungen. Es gibt jedoch eine weitere große Gruppe von Alkenen, bei denen in erster Linie Deformationen des π -Elektronensystems die

Spannung verursachen. Das π -System kann auf zwei verschiedene Arten deformiert werden (siehe Schema 3), entweder durch Verdrillung (twist) oder durch Abwinkelung oder Pyramidalisierung (bend)^[38]. Verdrillung findet man bei kleinen *trans*-Cycloalkenen, z. B. *trans*-Cycloocten^[39], Bredt-Olefinen^[40] sowie Alkenen mit sperrigen Substituenten.



trans-Cycloalkene sind intensiv untersucht worden^[41]. Bei Cyclopenten, -hexen und -hepten sind die *trans*-Isomere zu reaktiv, um isoliert werden zu können; sie lassen sich aber als reaktive Zwischenstufen nachweisen und präparativ nutzen^[42]. Die Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Cycloocten wurde aus Hydrierwärmen^[43] ermittelt: Die *trans*-Verbindung ist 11 kcal/mol weniger stabil. In größeren Ringen nimmt die Energiedifferenz ab, und bei Cycloundecen ist das *trans*-Isomer stabiler^[44]. Daß *trans*-Cycloocten verdrillt ist, geht eindeutig aus Elektronenbeugungsuntersuchungen hervor^[39]. Das π -System weist einen Verdrillungswinkel von 44° auf.

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die bicyclischen Alkene mit Brückenkopf-Doppelbindungen; zahlreiche derartige Verbindungen wurden dargestellt^[45], einige Beispiele sind die Verbindungen 1–8.



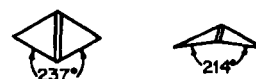
Die Verbindungen 1–3, die jeweils eine *trans*-Doppelbindung im Achtring enthalten, sind isolierbar^[46], die Verbindungen 4–8 sind dagegen nur als reaktive Zwischenstufe verwendbar^[45, 47]. Das Problem dieser Verbindungen kann man leicht am Beispiel von Bicyclo[2.2.2]oct-1-en 4 verdeutlichen. Das p-Orbital an C-2 sollte nahezu orthogonal zum p-Orbital am Brückenkopf-C-Atom stehen; um wenigstens ein gewisses Maß an π -Bindung zu erreichen, muß das σ -Gerüst stark verdrillt werden, aber auch dann bleibt die π -Bindung schwach. Es wurde abgeschätzt, daß Brückenkopf-Alkene mit einer olefinischen Spannung größer als ca. 21 kcal/mol bei Raumtemperatur nicht zu beobachten sind^[37].



Sterische Wechselwirkungen können ebenfalls zu verdrillten Doppelbindungen führen. Schon im *cis*-2-Buten macht sich die Abstoßung zwischen den beiden Methylgruppen durch eine Aufweitung des CCC-Winkels auf 127° bemerkbar^[48]. Im *cis*-1,2-Di-*tert*-butylethylen ist die-

ser Winkel noch größer (ca. 135°), was eine Spannungsenergie von 11 kcal/mol mit sich bringt^[49]. Die Einführung einer dritten *tert*-Butylgruppe wirkt der Winkelaufweitung entgegen und sollte bei planarer Konformation eine wesentlich höhere Spannung verursachen. Die Spannung läßt sich sicherlich zum Teil durch Verdrillung der Doppelbindung abbauen. Der berechnete Torsionswinkel ist hier 16°^[50]. Tetra-*tert*-butylethylen konnte noch nicht synthetisiert werden^[51].

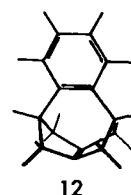
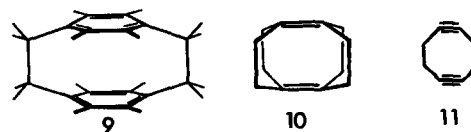
Auch für abgewinkelte (pyramidalisierte) Alkene gibt es viele Beispiele. Besonders interessant ist Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en^[52], das nach Rechnungen gewinkelt sein soll. Mit einer Orbitalanalyse hat man versucht, dieses Resultat zu erklären. Man kann die Abwinkelung aber auch als Versuch werten, die σ -Spannung zu vermindern. In der planaren Form beträgt einer der CCC-Bindungswinkel am Brückenkopf 237°, durch Abwinkelung wird dieser auf einen „erträglicheren“ Wert von 214° reduziert.



Auch für Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en wird eine nicht-planare Struktur mit einer großen Inversionsbarriere berechnet. Trotz ihrer hohen Spannungsenergien und ungewöhnlichen Strukturen entstehen Derivate beider Alkene als reaktive Zwischenstufen^[53]. Bisher wurde allerdings noch nicht versucht, die beiden Verbindungen bei tiefer Temperatur in einer Matrix zu isolieren.

Abwinkelung von Doppelbindungen findet man auch in weniger extremen Fällen. Nach einer Rechnung ist die Doppelbindung in Norbornen um 5° aus der Ebene abgewinkelt^[54], was durch Torsionswechselwirkungen mit den Brückenkopf-Positionen erklärt wird^[55]. Dieser Befund wurde als ein Grund für die ungewöhnlich hohe Reaktivität von Norbornen in Cycloadditionen vorgeschlagen^[56].

Es gibt eine Reihe von Beispielen, bei denen die Abwinkelung durch die Gesamtstruktur erzwungen wird. Zu den bestbekannten Beispielen gehören die Cyclophane^[57]. In [2.2]Paracyclophan 9 wäre der Abstand zwischen den beiden Benzolringen viel zu klein, wenn die Ringe planar wären. Eine Abwinkelung der Benzolringe baut einen Teil der Spannung ab. Ähnliche Beispiele sind Tricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-1,5-dien 10^[58, 59] und 1,5-Cyclooctadien 11^[60]. Durch Abwinkelung läßt sich im Dien 10 der Abstand zwischen den beiden Doppelbindungen auf 2.4 Å vergrößern, und auch dieser Abstand ist noch um 1 Å kleiner als die ohne Spannung tolerierte Distanz zwischen π -Systemen.



Einen weiteren Typ von Doppelbindungsabwinkelungen findet man in dem überbrückten Alken **12**^[61]. Leider ist nur wenig über die Energien dieser abgewinkelten Alkene bekannt. Die diskutierten Beispiele sind nur eine kleine Auswahl aus einer Vielzahl von gespannten Verbindungen. Die Diskussion beschränkte sich auf Carbocyclen, da es bisher kaum Informationen über Spannungsenergien in Heterocyclen gibt^[62].

4. Quantitative Analyse von Spannung

Wie erwähnt, tragen folgende Terme zur Gesamtspannung in einem Molekül bei:

- Bindungslängenveränderung
- Bindungswinkelverzerrung
- Torsionsspannung
- Nicht-bindende Wechselwirkungen
- Umhybridisierungen

Bindungslängenveränderungen sind normalerweise relativ unbedeutend. Die mit einer Bindungsdehnung oder -stauchung einhergehende Energieänderung berechnet sich nach Gleichung (c).

$$V = k_r (\Delta r)^2 \quad (c)$$

k_r ist die Kraftkonstante der Streckschwingung und Δr die Bindungslängendifferenz gegenüber einem „Normalwert“. Die IR-spektroskopisch ermittelte Konstante k_r für C–H- und C–C-Bindungen liegt in der Größenordnung von 5 mdyn/Å bzw. 360 kcal·mol⁻¹·Å⁻². Eine Änderung der Bindungslänge verursacht einen großen Energieanstieg. Die Änderung anderer struktureller Parameter ist daher in der Regel energetisch günstiger, doch gibt es einige bemerkenswerte Ausnahmen^[63]. Bindungswinkelverzerrungen verursachen wesentlich geringere Energiezunahmen. Hierbei errechnet sich die Energieänderung nach Gleichung (d).

$$V = k_\theta (\Delta \theta)^2 \quad (d)$$

k_θ ist die Kraftkonstante und $\Delta \theta$ die Winkeldifferenz gegenüber einem „Normalwert“. Die Analyse von IR-Daten ergibt, daß die Kraftkonstante der CCC-Deformationsschwingung für Cyclohexan und ähnliche Verbindungen 0.8 mdyn/Å oder 0.0175 kcal·mol⁻¹·grad⁻² beträgt. Man kann also einen Winkel um einige Grad ohne allzu große Energiezunahme deformieren. Die Kraftkonstanten sind geeignet, bei kleinen Winkeländerungen – zwischen 105 und 115°, d.h. ±5° Abweichung vom Tetraederwinkel – die Energieänderungen zu berechnen. Eine Deformation auf 90° (Cyclobutan) oder 60° (Cyclopropan) verursacht eine Änderung der Hybridisierung und damit auch der Kraftkonstante. Diese Verbindungen müssen deshalb als Sonderfälle behandelt werden^[64].

Die Torsionsspannung für CCCC-Winkel ist recht gut verstanden. Die Potentialfunktion kann als Summe von ein-, zwei- und dreifachen Termen geschrieben werden [Gl. (e)].

$$V = V_1^0/2(1 + \cos \tau) + V_2^0/2(1 + \cos 2\tau) + V_3^0/2(1 + \cos 3\tau) \quad (e)$$

τ ist der Torsionswinkel, und V_1^0 , V_2^0 und V_3^0 sind die Potentialterme für die ein-, zwei- bzw. dreizählige Barriere. Aus experimentellen Daten für *n*-Butan kann man diese Terme für Alkane berechnen^[65].

Für Einfachbindungen in Nachbarschaft zu Doppelbindungen sind die Rotationsbarrieren etwas verschieden. Bekanntlich bevorzugen α -Alkylgruppen in Carbonylverbindungen eine zur C=O-Doppelbindung ekliptische Anordnung^[66]. Eine ähnliche, aber nicht so ausgeprägte Tendenz findet man auch bei Olefinen^[67]. Die Gesamtenergie ergibt sich wiederum aus den ein-, zwei- und dreifachen Termen^[68].

Es ist möglich, experimentelle Daten für alle oben angegebenen intramolekularen Potentiale zu erhalten, so daß sie recht gut verstanden sind. Der andere Hauptterm, der Energien und damit Konformationen bestimmt, ist die nicht-bindende Wechselwirkung. Ihre Größe festzustellen ist wesentlich schwieriger. Allgemein glaubt man, daß das Buckingham-Potential (Abb. 2) eine gute Näherung für die nicht-bindende Wechselwirkung ist [Gl. (f)]^[69].

$$V = Ae^{-Br} - C/r^6 \quad (f)$$

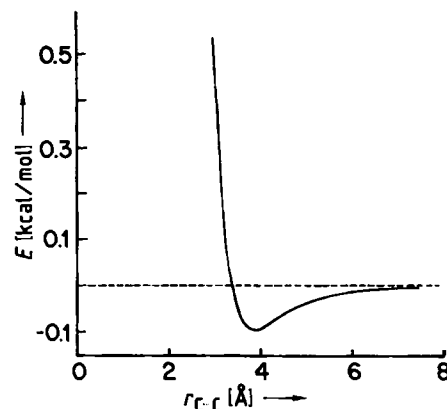


Abb. 2. Energie der Wechselwirkung von zwei nicht direkt aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen als Funktion des Abstands.

r ist der Abstand, und A , B und C sind Konstanten, die von den an der Wechselwirkung beteiligten Atomen abhängen. Kennt man das Minimum des Energieverlaufs (r_0 und die Tiefe der Delle ϵ_0), kann man unter Annahme einer Abstoßungskurve der 12. Potenz folgende Ausdrücke für die Konstanten schreiben:

$$\begin{aligned} A &= \epsilon e^{12} \\ B &= 12/r_0 \\ C &= 2\epsilon r_0^6 \end{aligned}$$

Diese Konstanten kann man durch eine Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen in Kristallen und der Sublimationswärmen erhalten^[70]. Bei den Kohlenwasserstoffen sind die nicht-bindenden Wechselwirkungen die einzig wichtigen Terme. Die Summe aller Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und allen seiner Nachbarmoleküle ist gleich der doppelten Sublimationswärme. Vorausgesetzt, daß die Terme richtig gewählt werden, entspricht der beobachtete Abstand zwischen den Molekülen der berechneten Anordnung minimaler Energie. Man hat Werte die-

ser Konstanten erhalten, die gut mit den experimentellen Daten in Einklang sind^[70].

Es ist schwieriger, Parameter für andere Atome zu gewinnen, da hier ein anderer Term Bedeutung erlangt. Wenn ein anderes Element als Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist, entsteht ein Bindungsdipol. Um die Wechselwirkung zwischen Bindungsdipolen zu berücksichtigen, muß ein Coulomb-Term in die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie einbezogen werden. In manchen Fällen kann man die Bindungsdipolmomente aus dem Gesamtdipolmoment abschätzen, in anderen Fällen lassen sich für eine Abschätzung die Ergebnisse von Rechnungen heranziehen^[71].

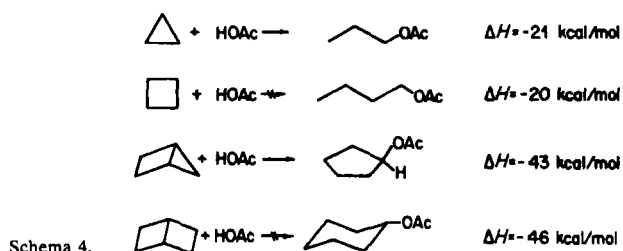
Wenn man die benötigten Werte der Potentialfunktionen einmal hat, kann man mit einem Strukturvorschlag beginnen und die Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und Abstände zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen berechnen. Man erhält die gesamte sterische Energie und kann dann die Struktur systematisch variieren, bis ein Minimum (stabilstes Konformer) erreicht wird. Dieses Verfahren ist allgemein als *Molekül-Mechanik* bekannt und liefert in der Regel für solche Verbindungen gute Resultate, die den zur Ermittlung der Parameter benutzten Molekülen ähnlich sind^[13]. Experimentelle Daten sind bei dieser semiempirischen Methode erforderlich, um die benötigten Parameter zu bestimmen. Solche Daten sind bisher fast nur von Kohlenwasserstoffen und einfachen Derivaten bekannt. Die ab-initio-Molekülorbital-Theorie ist wesentlich allgemeiner anwendbar und experimentelle Daten sind keine Voraussetzung^[72]. Geometrieoptimierung durch Berechnung von Energieänderungen in Abhängigkeit von der Änderung der Koordinaten ist heute bei vielen Verbindungstypen Routine^[73]. Aus den berechneten Gesamtenergien lassen sich mit guter Genauigkeit die Bildungswärmen erhalten^[22]. Die berechneten Strukturen stimmen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, gut mit den experimentell bestimmten überein^[72]. Diese Berechnungen erfordern viel Computerzeit und werden für Moleküle mit mehr als zehn bis zwölf Atomen, die schwerer als Wasserstoff sind, undurchführbar. Die Resultate aus ab-initio-Rechnungen könnten sich jedoch als nützlich erweisen, um die Parameter für Molekül-Mechanik-Rechnungen zu verbessern. Dadurch sollten insgesamt mehr Verbindungen mit ausreichender Genauigkeit (± 1 kcal/mol, ± 0.01 Å und $\pm 1^\circ$) berechnet werden können^[74].

5. Chemische Konsequenzen von Spannung

Höhere Spannung gleich höhere Reaktivität, diese Erwartung ist zwar plausibel, doch wird sie nicht immer erfüllt. Zu den Faktoren, die man berücksichtigen muß, gehören die Position des aktivierten Komplexes auf der Reaktionskoordinate sowie die Spannungsenergien der Zwischen- und Endprodukte. Wenn der aktivierte Komplex den Reaktanten ähnelt, wird nur wenig Spannungsenergie im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt freigesetzt, und die Reaktionsbeschleunigung ist gering. Dies gilt auch, wenn Zwischen- oder Endprodukte stark gespannt sind.

Beispiele für den ersten Fall sind die elektrophilen Reaktionen von Cyclopropan- und Cyclobutan-Derivaten. Die Spannungsabnahme ist in beiden Systemen praktisch

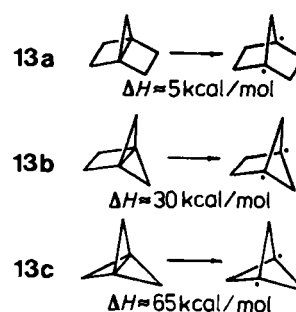
gleich; im Gegensatz zu den reaktiven Cyclopropan-Derivaten sind die entsprechenden Cyclobutan-Derivate aber nahezu inert (siehe Schema 4)^[75].



Schema 4.

Eine Untersuchung der Umsetzung von Cyclopropan-Derivaten mit Essigsäure ergab einen kinetischen Isotopeneffekt: Die Reaktion mit CH_3COOH ist signifikant schneller als die mit CH_3COOD . Demnach ist der Protonentransfer, d. h. die Bildung eines protonierten Cyclopropan, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Da sich die Struktur im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kaum ändert, resultiert kaum Triebkraft aus dem Spannungsabbau. Der Reaktivitätsunterschied von Cyclopropan und Cyclobutan resultiert lediglich aus dem Basizitätsunterschied, der wiederum eine Folge der unterschiedlichen Bindungseigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe ist.

Ein gutes Beispiel für den zweiten Fall ist [1.1.1]Propellan 13c^[76]. Die Spannungsenergien von [2.2.1]-13a, [2.1.1]-13b und [1.1.1]Propellan 13c sind nahezu gleich, und man erwartet daher für alle drei Systeme eine ähnliche Reaktivität. Während jedoch [1.1.1]Propellan 13c bis ca. 100°C stabil ist, polymerisieren die anderen beiden Propellane schon bei 50 K^[30]! Der Grund für den Reaktivitätsunterschied läßt sich leicht erkennen, wenn man die für die Spaltung der zentralen Bindung erforderliche Energie betrachtet (Schema 5).

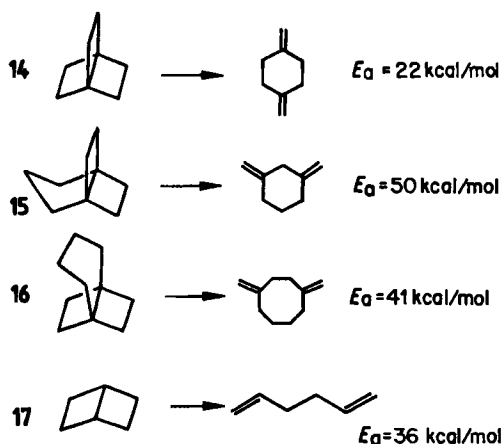


Schema 5.

Die Energieunterschiede ergeben sich hauptsächlich aus den Spannungs Differenzen der Bicycloalkane, von denen sich die Diradikale ableiten. Bicyclo[1.1.1]pentan enthält noch immer zwei kleine Ringe, und es hat obendrein noch eine zusätzliche Spannung. Norbornan hat dagegen keine kleinen Ringe mehr, und seine Spannungsenergie ist relativ gering.

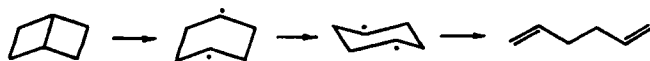
In vielen Fällen ist natürlich die Spannungsenergie des Reaktanten bedeutend. Ein besonders interessantes Beispiel ist die Thermolyse von [2.2.2]Propellan 14^[77], wobei

eine formal orbitalsymmetrie-verbotene Reaktion schon bei Raumtemperatur stattfindet. In Schema 6 ist sie mit analogen Reaktionen von verwandten Systemen verglichen^[78]. Beim Bicyclo[2.2.0]hexan 17 erhöht eine 1,4-Überbrückung zunächst die Aktivierungsenergie der Ringöffnung (15, 16), um sie dann im [2.2.2]Propellan drastisch zu senken.



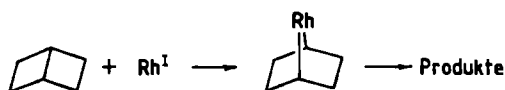
Schema 6.

Die Erhöhung der Aktivierungsenergie beim Übergang von 17 nach 15 oder 16 ist leicht zu verstehen, denn die Spaltung von 17 verläuft über folgende Schritte^[79]:



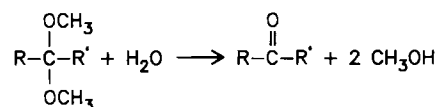
Die Spaltung von Cyclohexandiyl aus der Sesselkonformation ist orbitalsymmetrie-erlaubt und findet mit der vorhergesagten Stereochemie statt^[80]. Bei Einführung einer 1,4-Brücke ist die Umwandlung der Boot- in die Sesselkonformation nicht mehr möglich, und die Spaltung muß über einen orbitalsymmetrie-verbotenen Prozeß verlaufen, der eine höhere Aktivierungsenergie hat. Es gibt keinen Grund für die Annahme, daß 14 nach einem anderen Mechanismus reagiert als 16. Für die Abnahme der Aktivierungsenergie läßt sich (die auf 34 kcal/mol geschätzte) Differenz in den Spannungsenergien von 14 und 16 verantwortlich machen. Diese große Spannungszunahme im Ausgangssystem führt zu der signifikanten Verringerung der Aktivierungsenergie, da die Diyle allesamt wenig gespannt sind.

Ein anderer Fall, bei dem Spannungsabbau für den Reaktionsverlauf bedeutend ist, ist die übergangsmetall-induzierte Spaltung von Cyclopropan- und Cyclobutan-Derivaten. Im Gegensatz zur Umsetzung mit Elektrophilen, bei der Cyclopropan reaktiv und Cyclobutan nahezu inert ist, reagieren beide Systeme mit Reagentien wie $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ^[81]. Ist bei der elektrophilen Spaltung der aktivierte Komplex früh auf der Reaktionskoordinate angesiedelt, ist er bei der Reaktion mit dem Rhodiumkomplex zur Produktseite hin verschoben. Dabei findet eine oxidative Insertion statt, die zu einem beträchtlichen Spannungsabbau führt.



Spannung verursachende, sperrige Substituenten können ebenfalls die Reaktivität verringern, indem sie den Angriff von Reagentien verhindern. Deshalb addiert z. B. Tri-*tert*-butylethylen Brom nur langsam^[82] und ist Tetraeopentylethylen gegenüber Brom inert^[83]. Die spektakulärsten Beispiele für die Stabilisierung einer Verbindung durch sperrige Alkylgruppen sind sicherlich Tetra-*tert*-butylcyclobutadien^[84] und Tetra-*tert*-butyltetrahedran^[84]. Cyclobutadien selbst dimerisiert schon bei tiefen Temperaturen sehr schnell^[85], und Tetrahedran konnte bisher nicht hergestellt werden; es scheint sich leicht in zwei Moleküle Acetylen zu spalten^[34]. In beiden Fällen sind hingegen die Tetra-*tert*-butyllderivate ziemlich stabil. Die sperrigen Substituenten verhindern bimolekulare Reaktionen sowie die Bewegungen, die erforderlich sind, um das Tetrahedran-Derivat in stabilere Verbindungen umzuwandeln.

Die obengenannten Beispiele betreffen hauptsächlich Kleinringverbindungen, bei denen die Winkelspannung – der zuerst von *von Baeyer* diskutierte Typ – besonders bedeutsam ist. Man muß sich jedoch darüber im klaren sein, daß Spannung auch viele Reaktionen steuert, an denen ganz gewöhnliche Verbindungen beteiligt sind. Die sicherlich bekannteste Reaktion ist in diesem Zusammenhang die Addition an eine Carbonylgruppe. Eine Addition, die den trigonalen Carbonyl- in einen tetraedrischen Kohlenstoff überführt, verringert den Bindungswinkel und bringt auch sperrige Substituenten dichter zusammen. Die Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden vielfach untersucht, und sie lassen sich im allgemeinen gut mit den E_s -Parametern von *Taft* korrelieren^[11]. Genaue Bestimmungen der Reaktionswärmen sind auf diesem Gebiet jedoch noch rar. Ein Beispiel hierfür ist die Hydrolyse von Acetalen, Ketalen und Orthoestern (Schema 7).



Schema 7. $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$

Die Reaktionswärmen können in diesen Fällen kalorimetrisch gemessen werden^[86]. Die Differenzen sind ein direktes Maß für die Änderungen der sterischen Wechselwirkungen beim Übergang des tetraedrischen Ausgangssystems zum trigonalen Produkt. Während die (mit den Gibbs-Aktivierungsenergien verknüpften) Geschwindigkeitskonstanten oder die (mit den Gibbs-Reaktionsenergien verknüpften) Gleichgewichtskonstanten gut mit den E_s -Parametern korrelieren, findet man keine Korrelation mit den Reaktionswärmen. Dies ist besonders charakteristisch in der Serie – Methyl, Ethyl, *n*-Propyl –, in der man Änderungen der Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten beobachtet, aber keine wesentliche Änderung der Reaktionswärme. Dies zeigt, daß hier die Entropie die Hauptkomponente des sterischen Effektes ist, was man möglicherweise der sterischen Hinderung der Solvation zuschreiben kann.

Wegen der Vielzahl von Konformationen mit ähnlichem Energieinhalt ist es schwierig, offenkettige Systeme detailliert zu analysieren. Das methylsubstituierte Norbornyl-

Ketal ist ein Fall, in dem der Kohlenwasserstoffrest starr ist und die Methylgruppen keine konformativen Probleme verursachen sollten. Das Studium einer Vielzahl von diesen Ketalen ergab, daß die Reaktionswärmen stark variieren. So ist z. B. die Hydrolyse des Campher-Ketals um 4 kcal/mol exothermer als die des Norcampher-Ketals^[87]. Die Analyse derartiger Systeme sollte wesentliche, für ein quantitatives Verständnis der nicht-bindenden Wechselwirkung notwendige Informationen liefern.

6. Schluß

In den seit der Veröffentlichung von von Baeyers Theorie vergangenen hundert Jahren hat man festgestellt, daß Spannung ein wesentlicher Faktor ist, der Struktur, Energie und Reaktivität einer organischen Verbindung bestimmt. Eine bemerkenswerte Vielfalt von Verbindungen wurde hergestellt, die in signifikanter Weise durch einen oder mehrere der vier Spannungstypen destabilisiert werden. Die Untersuchung dieser Verbindungen hat zu einem besseren Verständnis der chemischen Bindung, der intramolekularen Wechselwirkungen und der Reaktionsmechanismen geführt. Quantitative Daten fehlen noch für viele dieser Verbindungen, aber in dem Maße, wie sich die Aussagekraft der theoretischen Methoden weiter verbessert, werden mehr und mehr dieser Daten durch Berechnung zugänglich. Hochgespannte Kleinringverbindungen erwiesen sich als besonders nützliche Moleküle für das Wechselspiel zwischen Experiment und Theorie. Das nächste Jahrzehnt wird sicherlich noch ein deutlich besseres Verständnis der Rolle der Spannung in der Organischen Chemie bringen.

Eingegangen am 8. Juli 1985 [A 571]

Übersetzt von Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner, Bochum

- [1] A. von Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 2278.
- [2] W. Perkin, Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17 (1884) 323.
- [3] J. D. Cox, G. Pilcher: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970; J. B. Pedley, J. Rylance: *Sussex-N.P.L. Computer Analyzed Thermochemical Data; Organic and Organometallic Compounds*, University of Sussex 1977; D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., C. G. Sinke: *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York 1969.
- [4] Übersichten über Spannung: A. Greenberg, J. L. Liebman: *Strained Organic Compounds*, Academic Press, New York 1978; M. D. Newton, *Mod. Theor. Chem.* 4 (1977) 223; A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809.
- [5] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1212.
- [6] D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 4363.
- [7] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [8] H. C. Brown, R. B. Johannesen, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 16.
- [9] H. C. Brown, R. S. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1223.
- [10] T. H. Lowry, K. S. Richardson: *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Harper and Row, New York 1981, Kap. 8.
- [11] R. W. Taft, Jr. in M. Newman (Hrsg.): *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956.
- [12] F. H. Westheimer, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 733; F. H. Westheimer in M. Newman (Hrsg.): *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956.
- [13] U. Burkert, N. L. Allinger: *Molecular Mechanics (ACS Monograph. 177)* Washington, D.C. 1980.
- [14] H. Nakatsaji, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 24; H. P. Figeys, D. Berckmans, P. Geerlings, *J. Mol. Struct.* 57 (1979) 271; D. M. Chipman, W. E. Palke, B. J. Kirtman, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3377; K. B. Wiberg, J. J. Wendoloski, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 53.
- [15] R. F. W. Bader, Y. Tal, S. G. Anderson, T. T. Nguyen-Dang, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 8.
- [16] T. L. Cottrell: *The Strengths of Chemical Bonds*, 2. Aufl., Butterworths, London 1958.
- [17] B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 504; E. W. Schlag, B. S. Rabinovitch, *ibid.* 32 (1960) 5996.
- [18] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4429.
- [19] A. Almennigen, O. Bastiansen, P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 711. Übersicht über Cyclobutanstrukturen: F. A. Cotton, B. A. Frenz, *Tetrahedron* 30 (1974) 1587; T. B. Malloy, Jr., W. J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.* 54 (1975) 20; R. M. Moriarty, *Top. Stereochem.* 8 (1974) 271.
- [20] A. L. Verma, U. F. Murphy, H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1540.
- [21] J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1070. Ein weiterer Satz von Gruppenäquivalenten für die Berechnung von Spannungsenergien wurde vorgeschlagen: E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8005.
- [22] K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 197.
- [23] W. J. Adams, J. J. Geise, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5013.
- [24] M. H. Baghal-Vajjooee, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2838.
- [25] W. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2872.
- [26] K. B. Wiberg, R. A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3395.
- [27] Die C–H-Bindung von Cyclopropan ist um 0.01 Å kürzer als die in Propan, und ihre Schwingungsfrequenz ist höher als die der CH₂-Gruppe von Propan: L. N. Ferguson: *Highlights of Alicyclic Chemistry. Part 1*, Franklin Publ. Co., Palisades, NJ, USA 1973, S. 211.
- [28] F. A. L. Anet, *Fortschr. Chem. Forsch.* 45 (1974) 169.
- [29] M. Saunders, *Tetrahedron* 23 (1967) 2105.
- [30] K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* 17 (1985) 379.
- [31] P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5865; K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 1976. Die Brückenkopf-C–H-Bindung liegt um 11.5° unterhalb der Ebene, die von den Kohlenstoffatomen C-1, -2 und -4 gebildet wird.
- [32] K. B. Wiberg, E. C. Lupton, Jr., D. J. Wasserman, A. de Meijere, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1740.
- [33] J. V. Paukstelis, J.-L. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4783; P. Gassman, S. M. Bonser, *ibid.* 105 (1983) 667.
- [34] P. B. Shevlin, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 406, 5291; H. Ona, H. Yamaguchi, S. Masamune, *ibid.* 92 (1970) 7495; L. B. Rodewald, H.-K. Lee, *ibid.* 95 (1973) 623, 3084.
- [35] J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 315.
- [36] K. B. Wiberg, J. Caringi, unveröffentlicht.
- [37] W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1891. Diese Veröffentlichung enthält Spannungsenergien vieler Alkene aus Molekül-Mechanik-Berechnungen.
- [38] Übersicht über die Anwendung der Molekül-Mechanik auf gespannte Alkene: O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur Verlag, München 1981.
- [39] M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* B29 (1975) 29.
- [40] J. Bredt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 437 (1924) 1.
- [41] J. A. Marshall, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 213.
- [42] E. J. Corey, F. A. Carey, R. A. E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 934; R. Bonneau, J. Jousot-Dubien, L. Salem, A. J. Yarwood, *ibid.* 98 (1976) 4329.
- [43] D. W. Rogers, H. von Voithenberg, N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 360.
- [44] A. C. Cope, P. T. Moore, W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1744.
- [45] Übersicht über Brückenkopf-Doppelbindungen: G. Köbrich, *Angew. Chem.* 85 (1973) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 464; R. Keese, *ibid.* 87 (1975) 568 bzw. 14 (1975) 528; G. L. Buchanan, *Chem. Soc. Rev.* 3 (1974) 41; siehe auch [37].
- [46] J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5966.
- [47] J. A. Marshall, H. Faubl, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5965; J. R. Wiseman, H.-F. Chan, C. J. Ahola, *ibid.* 91 (1969) 2812; J. R. Wiseman, J. A. Chong, *ibid.* 91 (1969) 7775; 94 (1972) 8627; H. H. Grootveld, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 542.
- [48] A. Almennigen, I. M. Anfisen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 43.
- [49] N. L. Allinger, J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5734.
- [50] O. Ermer, S. Lifson, *Tetrahedron* 30 (1974) 2425.
- [51] Versuch der Synthese von Tetra-*tert*-butylethylen: A. Krebs, W. Born, B. Kaletta, W. U. Nickel, R. Wolfgang, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4821.
- [52] H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1210; K. B. Wiberg, G. Bonneville, R. Dempsey, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 85.
- [53] H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain, J.-P. Declercq, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2285; O. Baumgärtel, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, *ibid.* 116 (1983) 2205.
- [54] G. Wipff, K. Morokuma, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4445; K. B. Wiberg, G. Bonneville, R. Dempsey, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 85.

- [55] N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P. H. Mueller, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4974.
- [56] R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingen, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3951.
- [57] V. Bockelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65.
- [58] K. B. Wiberg, M. G. Matturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2194.
- [59] Verwandte Verbindungen siehe: N. M. Weinsheker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 506; R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *ibid.* 96 (1974) 4342.
- [60] E. Kloster-Jensen, J. Wirtz, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 162.
- [61] R. Greenhouse, W. T. Borden, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1664.
- [62] In [4] findet man viele Beispiele gespannter Verbindungen, die Heteroatome enthalten. Ein neueres Beispiel: J. G. Radziszewski, J. W. Downing, C. Wentrup, P. Kaszynski, M. Jawdosiuk, P. Kovacic, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7996.
- [63] D. A. Dougherty, H. B. Schlegel, K. Mislow, *Tetrahedron* 34 (1978) 1441; K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturro, B. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2200; siehe auch [37].
- [64] Im allgemeinen wird für Cyclopropan ein normaler Bindungswinkel von 60° angenommen, und die Ringspannung wird zum Endwert der sterischen Energie addiert. Ähnlich läßt sich für Cyclobutan ein normaler Bindungswinkel von 90° annehmen. Hier wird die spektroskopisch ermittelte CCC-, Bending“-Kraftkonstante benutzt. Wiederum addiert man zum Endwert der sterischen Energie die Ringspannung hinzu. Vgl. [13] und S. Chang, D. McNally, S. Dhary-Tehrany, M. J. Hickey, R. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3109.
- [65] L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3279; N. L. Allinger, D. Hindman, H. Höni, *ibid.* 99 (1977) 3282.
- [66] Übersicht über Konformationen von Carbonylverbindungen: V. Suter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6481.
- [67] S. Kondo, E. Hirota, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* 28 (1968) 471; J. R. Durig, D. A. C. Compton, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 773.
- [68] K. B. Wiberg, E. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5035.
- [69] A. D. Buckingham, B. D. Utting, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 21 (1970) 287.
- [70] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4424; D. E. Williams, T. L. Starr, *J. Comput. Chem.* 1 (1977) 173.
- [71] Elektronenpopulationen lassen sich durch Integration der Ladungsdichten über die den Atomen entsprechenden Raumsegmente berechnen: R. F. W. Bader, S. G. Anderson, A. J. Duke, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1389; K. B. Wiberg, J. J. Wendoloski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 6561. Obgleich diese Populationen keine Punktladungen berücksichtigen sollten, geben sie Richtung und Größe des Bindungsdipols an. Bemerkenswerterweise hat der C–H-Bindungsdipol der meisten Kohlenwasserstoffe die Richtung $\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{H}}$, die im Gegensatz zu der allgemein angenommenen steht.
- [72] J. A. Pople, *Mod. Theor. Chem.* 4 (1977) 1.
- [73] P. Pulay in B. Deb (Hrsg.): *The Force Concept in Chemistry*. Van Nostrand, New York 1981.
- [74] T. Hirano, E. Osawa, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1633.
- [75] K. B. Wiberg, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 988.
- [76] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5239; K. B. Wiberg, *ibid.* 105 (1983) 1227; E. Honegger, H. Huber, E. Heilbronner, W. P. Dailey, K. B. Wiberg, *ibid.* 107 (1985) 7172; K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Waddell, L. S. Crocker, M. Newton, *ibid.* 107 (1985) 7247.
- [77] P. E. Eaton, G. E. Temme III, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7508.
- [78] K. B. Wiberg, M. G. Matturro, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3481.
- [79] M. J. Goldstein, M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5119.
- [80] L. A. Paquette, J. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3215; A. Sinnema, F. van Rantwijk, A. J. De Konig, A. M. van Wijk, H. van Bekkem, *Tetrahedron* 32 (1973) 364; R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* 30 (1979) 416.
- [81] M. Sohn, J. Blum, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2694.
- [82] G. J. Abruscato, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4125; *J. Org. Chem.* 37 (1972) 4151.
- [83] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 580.
- [84] G. Maier, S. Pfiem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* 90 (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 520.
- [85] C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 111; O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 614.
- [86] K. B. Wiberg, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5512; *ibid.* 103 (1981) 4473; K. B. Wiberg, E. J. Martin, R. R. Squires, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4717.
- [87] K. B. Wiberg, W. Cunningham, unveröffentlicht.