

Kleine Ringe, 39¹⁾

Spektroskopische Eigenschaften von Tetra-*tert*-butyltetrahedran

Günther Maier*^a, Stephan Pfriem^a, Klaus-Dieter Malsch^a,
Hans-Otto Kalinowski^a und Kurt Dehnicke^b

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1, und

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg 1

Eingegangen am 2. April 1981

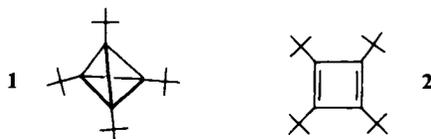
Die Konstitution der Titelverbindung **1** wird zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten abgeleitet.

Small Rings, 39¹⁾

Spectroscopic Properties of Tetra-*tert*-butyltetrahedrane

The structure of the title compound **1** is unambiguously evaluated from the spectroscopic data.

Ein Blick in die Literatur mahnt zur Vorsicht. Alle bisherigen Berichte über erfolgreiche Synthesen von stabilen Verbindungen mit Tetrahedran-Struktur haben einer Nachprüfung nicht standgehalten^{2,3)}. Es ist deshalb unser Bestreben gewesen, möglichst viele Daten zusammenzutragen und damit den Beweis für die erste gelungene Isolierung eines Tetrahedrans zu führen.



A. NMR-Spektren

Eine Besonderheit im ¹³C-NMR-Spektrum von Tetrahedran **1** [in CDCl₃, drei Signale bei δ = 9.27 (Ring-C), 27.16 (C(CH₃)₃) und 31.78 (CH₃)] ist darin zu sehen, daß die quartären C-Atome der *tert*-Butylgruppen bei höherem Feld erscheinen als die primären. Diese Situation tritt nach unserer Beobachtung nur dann auf, wenn die Bindung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem benachbarten C-Atom hohen s-Charakter besitzt, so z. B. im Falle von Di-*tert*-butylacetylen. Auch die Kopplungsverhältnisse sind

in beiden Verbindungen praktisch gleich. Für Tetra-*tert*-butyltetrahedran betragen sie $^1J_{^{13}\text{C},\text{H}} = 125.2$, $^2J_{^{13}\text{C},\text{H}} = 3.9$, $^3J_{^{13}\text{C}(\text{CH}_3),\text{H}} = 4.7$ und $^3J_{^{13}\text{C}(\text{Ring}),\text{H}} = 5.7^{4)}$ Hz. Für Di-*tert*-butylacetylen [in CDCl_3 drei Signale bei $\delta = 27.16$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.59 (CH_3) und 86.95] sind die entsprechenden Kopplungskonstanten $^1J_{^{13}\text{C},\text{H}} = 126.8$, $^2J_{^{13}\text{C},\text{H}} = 4.0$, $^3J_{^{13}\text{C}(\text{CH}_3),\text{H}} = 4.6$ und $^3J_{^{13}\text{C}(\text{C}=\text{C}),\text{H}} = 4.6$ Hz. Noch bedeutsamer ist die Hochfeldlage des Signals der Ringkohlenstoffatome von Tetrahedran **1**. Diese entspricht genau der Erwartung, sofern man die Reihe ausgehend von Cyclopropanen über Bicyclobutane^{5a)} zum Tetrahedran weiterführen darf. Berücksichtigt man die von uns an vielen Modellsubstanzen registrierte, durch eine *tert*-Butylgruppe verursachte Tieffeld-Verschiebung von rund 25 ppm, errechnet sich für die C-Atome im unsubstituierten Tetrahedran ein Wert von $\delta = -15^{5b)}$. Diese Lage ist deutlich verschieden von derjenigen der Ringatome in Prisman ($\delta = 30.6$)⁶⁾ und Cuban ($\delta = 47.3$)⁷⁾. Aufgrund dieser Befunde ist es unwahrscheinlich, daß der isolierte Kohlenwasserstoff einem der letztgenannten Ringssysteme zugehört.

Da die Röntgenstrukturanalyse von **1** noch nicht abgeschlossen ist⁸⁾, stellt sich die Frage, ob es andere Methoden gibt (außer dem einzigen Signal im ^1H -NMR-Spektrum), welche die hohe Symmetrie von **1** belegen können. Hierfür bietet sich die Aufnahme des Protonen-Kernresonanzspektrums in einer nematischen Phase⁹⁾ an. Für eine kubische oder tetraedrische Molekel muß auch in anisotroper Umgebung die Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen gleich Null sein. Dies ist bewiesen für Tetramethylsilan und Neopentan¹⁰⁾. Auch unser Kohlenwasserstoff zeigt unter solchen Bedingungen¹¹⁾ nur ein einziges Signal im ^1H -NMR-Spektrum, was nur mit einer Tetrahedran- oder Cuban-Struktur zu vereinbaren ist. Da letztere wegen der Molmasse¹⁾ ausscheidet, bleibt nur Konstitution **1** übrig.

Mit Hilfe der NMR-Spektren ist es zudem möglich, die Kinetik der Isomerisierung von Tetrahedran **1** zu Cyclobutadien **2** zu verfolgen. Die durch Erhitzen in Cyclosilan¹²⁾ ermittelten Aktivierungsparameter betragen $\Delta G^\ddagger = 28.6 \pm 2.9$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 25.5 \pm 2.3$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = -10.3 \pm 5.8$ Clausius.

Es ist erstaunlich, daß der Übergang **1** \rightarrow **2** trotz der enormen Spannung¹³⁾ im Tetrahedran noch eine zusätzliche beträchtliche Barriere aufweist. Die gefundene Aktivierungsenthalpie von 25.5 kcal/mol ist aber weniger überraschend, wenn man mit den berechneten Werten vergleicht. So wird für die Valenzisomerisierung **1** \rightarrow **2** eine Aktivierungsschwelle von 20 ± 3 kcal/mol¹⁴⁾, vorausgesagt. Nach neuesten Angaben soll die Barriere für den unsubstituierten Grundkörper sogar $25 - 30^{15a)}$, beim Tetramethyl-Derivat rund 40 kcal/mol^{15b)} betragen.

Schließlich haben wir versucht, mittels der NMR-Spektroskopie einem weiteren Phänomen nachzugehen. Wenn die Voraussage von *Mislow*¹⁶⁾ bzw. von *Schweig* und *Thiel*¹⁴⁾ stimmt und Tetrahedran **1**, bedingt durch die gleichsinnige Rotation der *tert*-Butylgruppen um 14° , wirklich ein chirales Molekül ist (*T*- anstatt *T_r*-Symmetrie), dann sollte sich dies durch Aufspaltung der Signale bei Aufnahme in einem optisch aktiven Lösungsmittel kundtun. Die Registrierung des Spektrums in optisch aktivem α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenyllessigsäure-methylester im Temperaturbereich zwischen $+25$ und -50°C hat jedoch keinen Effekt gezeigt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, soll doch die Rotationsbarriere nur $2 - 5$ kcal/mol^{14,16)} betragen und deshalb nur bei sehr viel tieferen Temperaturen beobachtbar sein.

B. Schwingungsspektren

Für das unsubstituierte Tetrahedran liegt eine vollständige Analyse der Schwingungsspektren vor¹⁷⁾. Danach sind für dieses Molekül drei IR-aktive Banden bei 3540, 1260 und 940 cm^{-1} im Intensitätsverhältnis 0.18/0.017/1.0 zu erwarten. Von den restlichen fünf Normalschwingungen ist noch diejenige der Rasse A_1 zu erwähnen, die der Pulsationsschwingung der vier Gerüstatome entspricht und im Raman-Spektrum bei 1550 cm^{-1} erscheinen soll.

Tetra-*tert*-butyltetrahedran (**1**) ist mit seinen 56 Atomen für eine erschöpfende theoretische Behandlung zu groß. Geht man von der effektiven Punktgruppe T_d aus, dann sind bei nachstehend aufgeführter Punktlagenbesetzung insgesamt 162 innere Schwingungen mit folgender Unterteilung in fünf verschiedene Symmetrierassen zu erwarten.

| T_d | Rasse | IR | RE | Anzahl | beobachtbare Zahl | |
|-----------------|-------|----|--------|-----------|-------------------|-----------|
| $n = 1$ (H) | A_1 | ia | p | 9 | 9 | 9 |
| $n_0 = 0$ | A_2 | ia | v | 5 | 5 | |
| $n_3 = 2$ (C,C) | E | ia | dp | 28 | 14 | 14 |
| $n_d = 2$ (C,H) | F_1 | ia | v | 54 | 18 | |
| | F_2 | a | dp | <u>66</u> | <u>22</u> | <u>22</u> |
| | | | Summe: | 162 | 68 | 45 |

Wegen der Entartung der Rassen E und F reduziert sich die Gesamtzahl auf 68. Da aber Schwingungen der Symmetrierasse A_2 und F_1 in keinem der beiden spektroskopischen Effekte (IR und Raman) auftreten können, beträgt die effektive Gesamtzahl der beobachtbaren Schwingungen nur 45. Von diesen sind im IR-Spektrum 22 (Rasse F_2) und im Raman-Spektrum alle 45 Schwingungen zu erwarten.

Ein Vergleich mit den experimentell erhaltenen Bandenmaxima (siehe Tab. 1) zeigt, daß diese Anzahl bei weitem nicht erreicht wird. Die hauptsächlichste Ursache hierfür ist wohl darin zu sehen, daß insbesondere die Schwingungen der im Molekül weiter entfernt voneinanderliegenden Atomgruppen (z. B. die inneren Schwingungen der CH_3 -Einheiten) nicht mehr hinreichend miteinander koppeln, so daß es zu einer Reihe zufälliger Entartungen kommt. Sehr starke Kopplungen sind dagegen für das Tetrahedrangerüst selbst und sicher auch für die an dieses unmittelbar gebundenen C-Atome der *tert*-Butylreste anzunehmen. Es erscheint daher als gerechtfertigt, eine Schwingungsanalyse auf der Basis des C_4C_4 -Gerüsts (Symmetrie T_d) einerseits und der in erster Näherung davon getrennt zu betrachtenden *tert*-Butylreste (Teilsymmetrie C_{3v}) vorzunehmen. Wie aus der Aufstellung hervorgeht, reduziert sich damit das Erwartungsspektrum auf insgesamt 25 Grundschnwingungen, davon 21 im IR- und 25 im Raman-Effekt.

Beobachtet werden im Raman-Effekt 22, im IR-Spektrum (ohne fünf aktive CH_3 -Valenzschwingungen) 12 Banden, was eine hinreichende Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Näherung darstellt. Diese Modellbetrachtung ist auch noch konsistent bei Einbeziehung der Zahl der charakteristischen CH_3 -Valenzschwingungen. Bei Zugrundelegen nur einer spektroskopisch „wirksamen“ *tert*-Butylgruppe sind folgende sechs CH_3 -Valenzschwingungen zu fordern: 2 A_1 , 1 A_2 , 3 E. Da die Schwingungen der Rasse

Ein Vergleich der Raman-Spektren in CH_2Cl_2 -Lösung und im polykristallinen Zustand gibt keine auffälligen Abweichungen, die Molekülgeometrie ist also in den beiden Zuständen weitgehend identisch. Bemerkenswert ist jedoch, daß einige im Raman-Spektrum als polarisiert erkannte Banden, die mithin zur Rasse A_1 gehören müssen, auch im IR-Spektrum auftreten, wenngleich in sehr geringer Intensität. Dies könnte ein Hinweis auf eine mögliche – und aufgrund der Berechnungen^{14,16} erwartete – Abweichung von der strengen Tetraedersymmetrie im Falle des Tetra-*tert*-butyl-Derivats **1** sein, kann aber andererseits auch mit der oben vorgestellten Modellbetrachtung, in der den *tert*-Butylresten nur C_{3v} -Symmetrie zugeordnet wird, zusammenhängen.

Für das C_4C_4 -Grundgerüst des Moleküls sind nach den Auswahlregeln im Raman-Spektrum zwei polarisierte Banden der Rasse A_1 und zwei depolarisierte der Rasse E zu erwarten, die im IR-Spektrum nicht auftreten dürfen. In Betracht hierfür kommen die Banden bei 1683 und 828 cm^{-1} (Rasse A_1) sowie bei 740 und 273 cm^{-1} (Rasse E). Daraus folgt, daß die Bande bei 1683 cm^{-1} die C_4 -Pulsation – sie würde der für das unsubstituierte Tetrahedran berechneten Normalschwingung bei 1550 cm^{-1} entsprechen – sein könnte; die Bande bei 828 cm^{-1} kann dann der symmetrischen C–C-Valenzschwingung der an das Gerüst gekoppelten *tert*-Butylreste zugeordnet werden.

Da C–C-Einfachbindungen im allgemeinen Veranlassung zu Valenzschwingungen im Bereich um 1000 cm^{-1} geben (z. B. $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$: Rasse A_{1g} , 993 cm^{-1} ¹⁸), läßt sich die Lage der hier diskutierten Banden bei 1683 und 828 cm^{-1} nur durch besondere Einflüsse verstehen. Verantwortlich mag ein mechanischer Kopplungseffekt sein, der zur Spreizung der Frequenzlage dieser Schwingungen führt, andererseits ist für die Erklärung der auffällig kurzwelligen Lage der A_1 -Schwingung des C_4 -Gerüsts mit Sicherheit auch ein erheblicher Spannungseffekt erforderlich. Ein solcher ist auch im gespannten P_4 -Tetraeder wirksam, der zu einer kurzwelligen Verschiebung der A_1 -Valenzschwingung auf 606 cm^{-1} führt¹⁹, während nicht gespannte P–P-Valenzschwingungen etwa bei 440 cm^{-1} liegen, wie die Beispiele in $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$ (*trans*: 455 , *gauche*: 429 cm^{-1} ²⁰) und $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$ (*gauche*: 436 cm^{-1} ²¹) zeigen. Nimmt man auch im Tetrahedranerüst eine durch Ringspannung bedingte Frequenzerhöhung von etwa 40% an (wegen der „härteren“ C-Atome dürfte dieser Ansatz noch etwas zu niedrig sein) und addiert den durch Kopplung bedingten Frequenzanstieg von rund 170 cm^{-1} (Differenz $1000 - 828$) zu dem „Normalwert“ einer C–C-Valenzschwingung von 1000 cm^{-1} , dann errechnet sich eine Bandenlage von 1570 cm^{-1} , die dem beobachteten Wert von 1683 cm^{-1} nahekommt. Eine durch Ringspannung und Kopplung mit terminalen Liganden bedingte extreme Frequenzerhöhung ist auch vom Hexafluorocyclopropan bekannt, bei dem die A_1 -Ringpulsation, bedingt durch die Summe dieser Einflüsse, bei 1557 cm^{-1} gefunden wird²², während sie bereits im Hexachlorderivat als Folge eines stark verringerten Kopplungseinflusses nur bei 1226 cm^{-1} erscheint²².

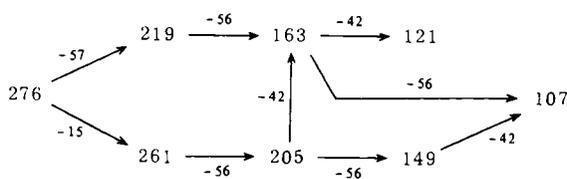
Für die Zuordnung der Deformationsschwingungen der Ringgerüst-C-Atome bei 740 und der Außenpendel bei 273 cm^{-1} der Rasse E sind ihre Nichtbeobachtbarkeit im IR-Spektrum und die Tatsache maßgeblich, daß Raman-Banden in diesem Bereich bei einfachen *tert*-Butyl-Derivaten $\text{Me}_3\text{C}-\text{X}$ nicht auftreten^{23,24}. Die E-Schwingung des Tetrahedranerüsts bei 740 cm^{-1} liegt zudem in plausibler Relation zum P_4 -Molekül (363 cm^{-1} ¹⁹), wenn man den Vergleich mit der jeweils etwa verdoppelten Frequenz zur A_1 -

Valenzschwingung anstellt. Nicht sicher zuordnen läßt sich die Gerüstdeformation der Rasse F_2 , die im Hinblick auf das P_4 -Molekül bei etwa 1150 cm^{-1} im Raman-Effekt mit geringer, im IR-Spektrum mit großer Intensität auftreten sollte. Vermutlich überlagert sie sich zufällig mit der $\rho\text{-CH}_3$ -Schwingung.

Die übrigen Banden des Spektrums sind typisch für *tert*-Butylgruppen. Hierzu gehören insbesondere die beiden CC_3 -Valenzschwingungen des symmetrischen (A_1) und des antisymmetrischen Typs (E). Man kann sie in Anlehnung an die Zuordnung von *tert*-Butylchlorid und -bromid²⁴) den Banden bei 920 und 1209 cm^{-1} zuschreiben. Bei der Festlegung von $\nu_s\text{CC}_3$ ist vermutlich Fermi-Resonanz mit der ρCH_3 -Schwingung zu berücksichtigen, so daß diese Schwingung sehr wenig charakteristisch ist. Die starke Raman-Bande bei 575 cm^{-1} ist dagegen typisch für die symmetrische CC_3 -Deformation (A_1), die wegen ihres hohen Polarisationszustandes der Gleichtaktschwingung entsprechen dürfte. Vermutlich ist dies auch der Grund dafür, daß sie – obwohl erlaubt – im IR-Spektrum nicht auftritt. Weitere Zuordnungen finden sich in Tab. 1.

C. Massenspektren

Normale Elektronenstoßionisation liefert neben einem kleinen Molekül-Ionenpeak ($m/e = 276$) hauptsächlich drei Fragmente mit $m/e = 123$ (1,1,4,4-Tetramethyl-2-pentynyl-Kation), 81 (3,3-Dimethyl-1-butynyl-Kation) und 57 (*tert*-Butyl-Kation). Praktisch dasselbe Spektrum erhält man ausgehend von Di-*tert*-butylacetylen. Daraus mag der Schluß gezogen werden, daß das Tetrahedran bei Ionisierung primär in zwei Acetylenhälften zerfällt. Diese Annahme deckt sich aber nicht mit dem Ergebnis²⁵) einer DADI-Studie²⁶) über die genetischen Zusammenhänge beim Zerfall von **1**. Dabei ist ein Ion mit der Massenzahl $m/e = 138$ nur in Spuren, ein Bruchstück mit $m/e = 123$ überhaupt nicht festzustellen. Vielmehr ergibt sich im wesentlichen nachstehender Fragmentierungsablauf. Tetrahedran **1** wird sukzessive durch Abspaltung der gängigen Einheiten mit $m/e = 57$ (*tert*-Butyl), 56 (Isobuten), 42 (Propen) und 15 (Methyl) abgebaut.



Es ist überraschend, daß bei Anwendung dieser Methode das Ion mit der Massenzahl 123 nicht beobachtet wird, während es doch unter Standardbedingungen als Basispeak auftritt. Durch Kombination von DADI- und Defokussier-Technik ist sichergestellt, daß das Fragment $m/e = 123$ vom Mutter-Ion $m/e = 138$ (Di-*tert*-butylacetylen) stammt und andererseits die Vorstufe für das Teilchen $m/e = 81$ darstellt. Es sieht demnach so aus, als ob aus Tetrahedran beim Elektronenstoßexperiment entgegen der obigen Annahme nur zu einem geringen Anteil direkt das Radikalkation von **1** entsteht, sondern im Primärschritt bevorzugt das elektroneutrale Molekül selbst in zwei Acetyleneinheiten zerfällt und erst diese der Ionisierung unterliegen.

Die Massenspektren sind auch jenseits dieser Aspekte sowie der Bestimmung der Elementarzusammensetzung¹⁾ (hochaufgelöstes Elektronenstoßspektrum) und der Festlegung der Molmasse¹⁾ (Feldionisationsexperiment) noch von Bedeutung. So hat die Methode der chemischen Ionisation nicht nur die Molmasse bestätigt, sondern auch ein wichtiges zusätzliches Ergebnis gezeitigt: Es werden nur zwei Signale bei $m/e = 276$ (M^+) und 139 ($M/2 + H^+$) gefunden²⁷⁾. Tetrahedran **1** wird durch das Plasma-Ion offensichtlich nicht protoniert, sondern oxidiert! Genau dasselbe geschieht mit dem Cyclobutadien **2**. Diese Betrachtungen decken sich mit den Befunden bei der Oxidation von **1** und **2** zum entsprechenden Cyclobutadien-Radikalkation mit Hilfe von $AlCl_3$ ²⁸⁾ und dem leichten elektrochemischen Entzug von einem Elektron aus **1** und **2**, wobei ein reversibles Cyclobutadien/Cyclobutadien-Radikalkation-System ausgebildet wird²⁹⁾. Kein Wunder, daß sich diese Befunde auch in der Chemie von **1** bzw. **2** wiederfinden. Das chemisch ziemlich inerte Tetrahedran **1** wird zu einer sehr reaktiven Verbindung, sobald ein Acceptor zugegen ist, der den notwendigen primären Oxidationsschritt einleiten kann³⁰⁾.

D. Fazit

Die vorgestellten Daten sind zu ergänzen durch: 1) Das UV-Spektrum des Tetrahedrans, das erwartungsgemäß kein Maximum aufweist, jedoch ab 250 nm Endabsorption zeigt, welche bis 200 nm ($\epsilon = 4600$) stark ansteigt. 2) Die PE-Spektren von **1** und **2**, wobei das gefundene Spektrenmuster (energieärmste Bande ist ein Dublett für **1**, ein Singulett für **2**) eine eindeutige Zuordnung zum jeweiligen Valenzisomeren gestattet³¹⁾. 3) Die Röntgenstruktur-Analyse von Cyclobutadien **2**³²⁾, das seinerseits genetisch mit **1** verbunden ist¹⁾. 4) Chemische Reaktionsprodukte von **1** und **2**³⁰⁾, die sich zwanglos aus den Ausgangsverbindungen ableiten lassen.

Alles zusammengenommen ergibt sich ein konsistentes Bild, das in vollem Einklang mit dem Strukturvorschlag für **1** steht.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle aufrichtig danken.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen (NMR, IR, UV, MS) wurden die üblichen Geräte benutzt. – NMR-Spektren: δ -Skala (rel. TMS). – Raman-Spektrum: Laser-Raman-Spektrometer Cary Typ 83.

Die kinetischen Daten der Isomerisierung **1** \rightarrow **2** wurden ¹H- und ¹³C-NMR- (Lösungsmittel [D_{18}]Cyclosilan¹²⁾; Varian XL-100) bzw. UV-spektroskopisch [Lösungsmittel [D_{18}]Cyclosilan oder Paraffinöl (Uvasol, Merck); Beckman Acta M VII, Beckman Temperature Controller CTC

250, Pt-Widerstandsthermometer in Kombination mit Systemtechnik ABS 1220] ermittelt. In der $^1\text{H-NMR}$ -Serie war es wegen der geringen Verschiebungsdifferenz der Signale von **1** und **2** notwendig, die Höhe des Signals von **1** gegen diejenige des Lösungsmittels zu registrieren. Im ^{13}C -Experiment maß man die Abnahme der Signalhöhe (1000 Pulse) von **1** relativ zu der des Cyclosilans oder der Summe der Signale von **1** und **2**. Im Falle der UV-Versuche bestimmte man die Zunahme der Extinktion bei $\lambda = 425 \text{ nm}$ (langwelliges Absorptionsmaximum von **2**). Die Endkonzentration an **2** mußte wegen unvermeidlicher Folgereaktionen abgeschätzt werden. Die Valenzisomerisierung wurde über drei bis fünf Halbwertszeiten verfolgt (UV: 10 Meßpunkte, NMR: 5 Meßpunkte).

Die Ermittlung der k -Werte (Tab. 2) geschah nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm Taschenrechner TI-59).

Zur Berechnung der Arrhenius- und Eyring-Parameter wurde ein Programm des Hochschulrechenzentrums Gießen (Cyber 174) verwendet.

Es ergaben sich folgende Werte (Korrelation 0.99993):

$$E_A = 110.2 \pm 9.7 \text{ kJ/mol}; \log A = 11.13 \pm 1.26$$

$$\Delta H^\ddagger = 106.8 \pm 9.7 \text{ kJ/mol}; \Delta S^\ddagger = -43.0 \pm 24.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K};$$

$$\Delta G^\ddagger = 119.6 \pm 12.1 \text{ kJ/mol}.$$

Tab. 2. Kinetik der Valenzisomerisierung **1** \rightarrow **2**

| T [K] ^{a)} | $10^4 \cdot k$ [s ⁻¹] | T [K] ^{a)} | $10^4 \cdot k$ [s ⁻¹] |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 392 | 1.88 ± 0.26 | 404 | 6.08 ± 0.34 |
| 396 | 4.30 ± 0.21 | 404.5 | 8.30 ± 0.47 |
| 399 | 5.56 ± 0.60 | 406 | 8.55 ± 0.69 |
| 400 | 6.21 ± 1.13 | 407 | 9.76 ± 1.94 |
| 403 | 6.62 ± 0.02 | 409 | 11.70 ± 0.61 |
| 403.5 | 7.53 ± 0.60 | 413.5 | 15.84 ± 1.16 |

a) $\pm 0.5 \text{ K}$.

¹⁾ 38. Mitteil.: *G. Maier, S. Priem, U. Schäfer, K.-D. Malsch und R. Matusch*, Chem. Ber. **114**, 3965 (1981), vorstehend.

²⁾ Zusammenfassungen: *H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart*, Chem. Ber. **105**, 2290 (1972); *L. T. Scott und M. Jones*, Chem. Rev. **72**, 181 (1972); *G. Maier*, Angew. Chem. **86**, 491 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974); *J. F. Liebman und A. Greenberg*, Chem. Rev. **76**, 311 (1976); siehe auch: Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978; *N. S. Zefirov, A. S. Koz'min und A. V. Abramkov*, Russ. Chem. Rev. **47**, 163 (1978).

³⁾ Fußnote⁴⁾ in *G. Maier, M. Schneider, G. Kreiling und W. Mayer*, Chem. Ber. **114**, 3922 (1981).

⁴⁾ Die Kopplungskonstanten zwischen den Kohlenstoffatomen, wobei insbesondere diejenigen zwischen den Ring-C-Atomen interessieren, sollen in Zusammenarbeit mit Prof. *W. Lüttke*, Univ. Göttingen, ermittelt werden.

⁵⁾ ^{5a)} *M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag*, Chem. Ber. **110**, 3745 (1977). – ^{5b)} Der theoretisch berechnete Wert liegt bei $\delta = -13.6$ (Privatmitteilung Dr. *H. Kollmar*, Dr. *M. Schindler*, Prof. *W. Kutzelnigg*, Univ. Bochum).

⁶⁾ *Th. Katz und N. Acton*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).

⁷⁾ *E. W. Della, P. T. Hine und H. K. Patney*, J. Org. Chem. **42**, 2940 (1977).

⁸⁾ In Arbeit bei Prof. *H. Irngartinger*, Univ. Heidelberg.

⁹⁾ *L. Pohl und R. Eidenschink*, Kontakte (Zeitschrift der Firma Merck), **1978**, Heft 2, S. 33.

¹⁰⁾ *L. C. Snyder und S. Meiboom*, J. Chem. Phys. **44**, 4057 (1966).

¹¹⁾ Nematische Phase 10, Licristal (Merck; Nr. 10764).

- 12) Cyclosilan (Merck): 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan.
- 13) Die berechnete (Fußnote²⁾ in Lit.¹⁾) Spannungsenergie soll in der Größenordnung von 130–145 kcal/mol liegen. Vorläufige, von Frau Dr. *M. Månsson*, Univ. Lund, experimentell aus Verbrennungswärmen erhaltene Werte bestätigen die berechneten Daten.
- 14) *A. Schweig* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4742 (1979).
- 15) ^{15a)} *H. Kollmar*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2617 (1980). – ^{15b)} Lit.²⁸⁾.
- 16) *W. D. Hounshell* und *K. Mislow*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1205.
- 17) *J. M. Schulman* und *T. J. Venanzi*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4739 (1974).
- 18) *G. Herzberg*, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, S. 344, D. van Nostrand, Princeton-London 1968.
- 19) *Y. M. Bosworth*, *R. J. H. Clark* und *D. M. Rippon*, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 240 (1973).
- 20) *I. R. Durig* und *R. W. Macnamee*, *J. Mol. Struct.* **17**, 427 (1973).
- 21) *J. D. Odom*, *C. J. Wurrey*, *L. A. Carreira* und *J. R. Durig*, *Inorg. Chem.* **14**, 2849 (1975).
- 22) *F. A. Miller* und *K. O. Hartman*, *Spectrochim. Acta Part A* **23**, 1609 (1967).
- 23) Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen, *B. Schrader* und *W. Meier* (Herausgeber), Verlag Chemie, Weinheim 1974, Nr. A1–29, A2–06.
- 24) *N. Sheppard*, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 527 (1950).
- 25) Diese Messungen verdanken wir Dr. *U. Habermatz*, Univ. Gießen.
- 26) *U. P. Schlunegger*, *Angew. Chem.* **87**, 731 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 679 (1975).
- 27) Prof. *H. Schwarz*, Techn. Univ. Berlin, schulden wir für die Durchführung der Experimente besonderen Dank.
- 28) *H. Bock*, *B. Roth* und *G. Maier*, *Angew. Chem.* **92**, 213 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 209 (1980).
- 29) *M. A. Fox*, *K. A. Campbell*, *S. Hünig*, *H. Berneth*, *G. Maier* und *K.-D. Malsch*, Publikation in Vorbereitung.
- 30) *G. Maier*, *K.-D. Malsch* und *K.-A. Schneider*, unveröffentlicht.
- 31) *E. Heilbronner*, *T. B. Jones*, *A. Krebs*, *G. Maier*, *K.-D. Malsch*, *J. Pocklington* und *A. Schmelzer*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 564 (1980).
- 32) *H. Irrgartinger*, *N. Riegler*, *K.-D. Malsch*, *K. A. Schneider* und *G. Maier*, *Angew. Chem.* **92**, 214 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 211 (1980).

[130/81]