

Inwieweit die neuen Cycloderivate mit Carriern wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) durch die Zellmembran transportiert werden können, soll demnächst untersucht werden.

Ein eingegangen am 12. Januar 1994 [Z 6604]

- [1] M. C. Samano, M. J. Robins, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2329.
- [2] N. N. Gerber, H. A. Lechevalier, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1731.
- [3] J. N. Porter, R. I. Hewitt, C. W. Hesselton, G. Krupka, J. A. Lowery, W. S. Wallace, N. Bohonos, J. H. Williams, *Antibiot. Chemother.* **1952**, *2*, 409.
- [4] M. Morr, M.-R. Kula, G. Roesler, B. Jastorff, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 280.
- [5] M. Morr, M.-R. Kula, L. Ernst, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1619.
- [6] N. Panitz, E. Rieke, M. Morr, K. G. Wagner, *Eur. J. Biochem.* **1975**, *55*, 415.
- [7] R. Marutzky, Dissertation Technische Universität Braunschweig, **1975**.
- [8] R. Marutzky, J. Flossdorf, M.-R. Kula, *Nucleic Acids Res.* **1976**, *3*, 2067.
- [9] G. M. Visser, C. Schattenkerk, J. H. van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1984**, *103*, 165.
- [10] J. T. Trauman, H. Klenow, *Mol. Pharmacol.* **1968**, *4*, 77.
- [11] V. W. Armstrong, F. Eckstein, *Eur. J. Biochem.* **1976**, *79*, 33.
- [12] V. W. Armstrong, F. Eckstein, *Biochemistry* **1979**, *18*, 5117.
- [13] J. Kutatmadze, R. Bebealashvili, A. Azhayev, A. Krayevsky, *FEBS Lett.* **1983**, *153*, 420.
- [14] K. Kusashio, M. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 142.
- [15] M. Morr, M.-R. Kula, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 23.
- [16] J. Ludwig, *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **1981**, *16*, 131.
- [17] L. Moroder, A. Hallett, E. Wünsch, O. Keller, G. Wersin, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1976**, *357*, 1651.
- [18] M. Morr, L. Ernst, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2152.
- [19] J. C. Su, W. Z. Hassid, *Biochemistry* **1962**, *1*, 474.
- [20] D. Lipkin, W. H. Cook, *Biochim. Biophys. Acta* **1963**, *68*, 136.
- [21] H. N. Wood, D. G. Lynn, *Differentiation* **1981**, *18*, 51.
- [22] E. Sato, S. S. Koide, *Endocrin. Res.* **1987**, *13*, 399.
- [23] D. G. Knorre, V. A. Kurbatov, V. V. Samukov, *FEBS Lett.* **1976**, *70*, 105.
- [24] K. E. Ng, L. E. Orgel, *Nucleic Acids Res.* **1987**, *15*, 3573.
- [25] V. J. Davission, D. R. Davis, V. M. Dixit, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1794.
- [26] FAB-MS (Glycerin): **10**: $C_{10}H_{15}N_6O_{11}P_3$ ber. 488 (freie Säure), gef. 487 [$M - H$]⁻, 489 [$M + H$]⁺; **11**: $C_{10}H_{14}N_6O_8P_2$ ber. 408 (freie Säure), gef. 407 [$M - H$]⁻; **15**: $C_{18}H_{24}N_6O_{10}P_2S$ ber. 578 (freie Säure), gef. 577 [$M - H$]⁻, 579 [$M + H$]⁺; **16**: $C_{18}H_{22}N_6O_9P_2S$ ber. 560 (freie Säure), gef. 559 [$M - H$]⁻, 581 [$M + Na-2H$]⁻.

Reaktionen bevorzugt über aromatische Übergangszustände verlaufen^[5]. Obwohl die Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen als Prototyp pericyclischer Prozesse^[6] angesehen wird, ist die „energy of concert“ (Übergangszustands-Resonanzenergie) relativ klein^[7].

Wir wenden nun zum ersten Mal magnetische Eigenschaften als Kriterium^[8–10, 11b] an, um die Natur der konzertierten Übergangszustände, insbesondere bei der Diels-Alder-Reaktion von Ethylen mit Butadien und Cyclopentadien, zu untersuchen. Die magnetischen Eigenschaften von Übergangszuständen können zwar nicht gemessen werden, aber chemische Verschiebungen und magnetische Suszeptibilitäten lassen sich einfach berechnen. Die Zuverlässigkeit der IGLO^[11a]-Methode bei der Anwendung auf Grundzustände legt nahe, daß sie auch zur Analyse von Übergangszuständen geeignet ist. Darüber hinaus untersuchten wir die Änderungen der chemischen Verschiebungen und magnetischen Suszeptibilitäten entlang der Reaktionskoordinate für die Reaktion von Ethylen mit Butadien. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 zusammengestellt.

Die Geometrien der einzelnen Punkte auf der Reaktionskoordinate wurden auf ab-initio-RHF/3-21G-Niveau^[12] innerhalb der C_s -Punktgruppe optimiert und als Grundlage für IGLO-

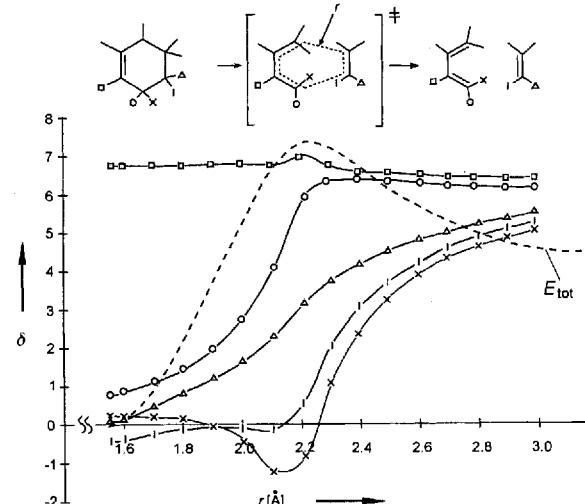


Abb. 1. Berechnete ¹H-chemische Verschiebungen bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion von Cyclohexen als Funktion der Reaktionskoordinate r . Die Gesamtenergiekurve E_{tot} (Reaktionsprofil) ist als gestrichelte Linie eingezeichnet [8a].

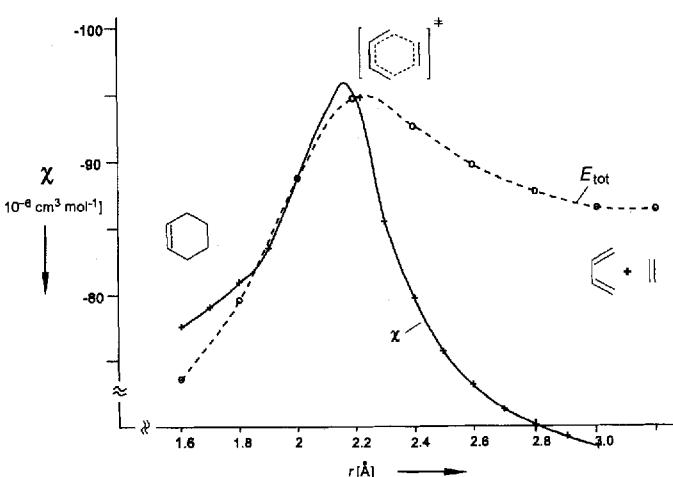


Abb. 2. Berechnete diamagnetische Suszeptibilität χ und Gesamtenergie E_{tot} der Reaktion von Abb. 1 als Funktion der Reaktionskoordinate r .

Magnetische Eigenschaften von aromatischen Übergangszuständen: die Diels-Alder-Reaktion**

Rainer Herges*, Haijun Jiao und Paul von Ragué Schleyer

Professor Werner Kutzelnigg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Analogie zwischen den π -Elektronen in Benzol und den sechs delokalisierten Elektronen im cyclischen Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen wurde bereits 1938 von Evans et al. erkannt^[1]. Diese Interpretation wurde durch die Woodward-Hoffmann-Regeln^[2] und die Hückel-Möbius-Methode^[3, 4] auf viele pericyclische Reaktionen erweitert, und es wurde vorgeschlagen, daß thermische pericyclische

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. H. Jiao, Prof. Dr. P. von R. Schleyer Computer-Chemie-Centrum

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-9132

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Prof. W. Kutzelnigg für den Hinweis, daß sich auch magnetische Suszeptibilitäten zur Charakterisierung von aromatischen Übergangszuständen eignen. Dr. U. Fleischer hat ebenfalls mit hilfreichen Hinweisen beigetragen. H. J. bedankt sich für ein Stipendium der Shanxi Normal University.

Rechnungen mit einem Huzinaga-DZ-Basisatz^[13] verwendet. Im Verlauf der Reaktion (Abbildungen von rechts nach links gelesen) gehen acht der zehn olefinischen Protonen von Butadien und Ethylen fortschreitend in aliphatische Protonen von Cyclohexen über. Ähnlich wie die ^{13}C -chemischen Verschiebungen^[14] sollten die der Protonen kontinuierlich sinken (in diesem Fall von $\delta \approx 5\text{--}7$ auf $\delta \approx 1\text{--}2$). Dies ist aber nicht der Fall. Die elektronischen Effekte der Delokalisierung können nicht vernachlässigt werden. Die Delokalisierung der sechs Elektronen im Übergangszustand führt zu einem Ringstrom und damit zu abschirmenden und entschirmenden Effekten ähnlich wie in aromatischen Verbindungen. Am auffälligsten ist die Abschirmung der „inneren“ Protonen des Butadienfragments. Die größte Hochfeldabweichung von $\Delta\delta \approx -3.5$ bezüglich einer hypothetischen monotonen Funktion^[15] fällt mit der Struktur des Übergangszustandes ($r = 2.1\text{ \AA}$) zusammen (siehe Abb. 1). Entschirmende Effekte sind ebenfalls erkennbar: Die chemische Verschiebung der „äußeren“ Protonen von Butadien weicht am Punkt der Übergangsstruktur von einem monotonen sigmoidalen Kurvenverlauf um $\Delta\delta \approx +2.8$ ab.

Neben den ^1H -chemischen Verschiebungen ist die Exaltation Λ der magnetischen Suszeptibilität χ eine magnetische Eigenschaft, die charakteristisch für Systeme mit cyclischer Delokalisierung von Elektronen ist^[16, 18]. χ ist negativer für aromatische Verbindungen als für nichtaromatische Analoga, so sind die χ -Werte von Benzol und Fulven -54.8 bzw. -43.0 [$10^{-6}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$]^[16c]. Analog dazu fanden wir nun, daß χ in den aromatischen Übergangszuständen pericyclischer Reaktionen, z.B. TS1 und TS2 (siehe Abb. 3), negativer ist als in den Edukten und Produkten (siehe auch Abb. 4): In Abbildung 2 sind die magnetische Suszeptibilität χ und die Energie des Systems Ethylen + Butadien als Funktion der Reaktionskoordinate gezeigt^[17]. Das Maximum der χ -Kurve, das einen aromatischen Übergangszustand anzeigt, deckt sich fast mit dem Energiemaximum.

Während die Abbildungen 1 und 2 die Trends wiedergeben, liefern Berechnungen der stationären Punkte auf höherem Theoriehierarchieebenen eine quantitative Abschätzung der Effekte (Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen: MP2(fu)/6-31G*; Einzelpunktentenergien: MP4SDTQ/6-31G*/MP2(fu)/6-31G*; ^1H -chemische Verschiebungen: IGLO/II//MP2(fu)/6-31G*). Die Geometrien der stationären Punkte auf der Reaktionskoordinate der Diels-Alder-Reaktion von Ethylen mit Butadien sind in Abbildung 3a und die der Diels-Alder-Reaktion von Ethylen mit Cyclopentadien in Abbildung 3b gezeigt. Die Energien der sieben Strukturen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Man beachte, daß die berechneten und experimentellen Aktivierungsenergien bemerkenswert gut übereinstimmen.

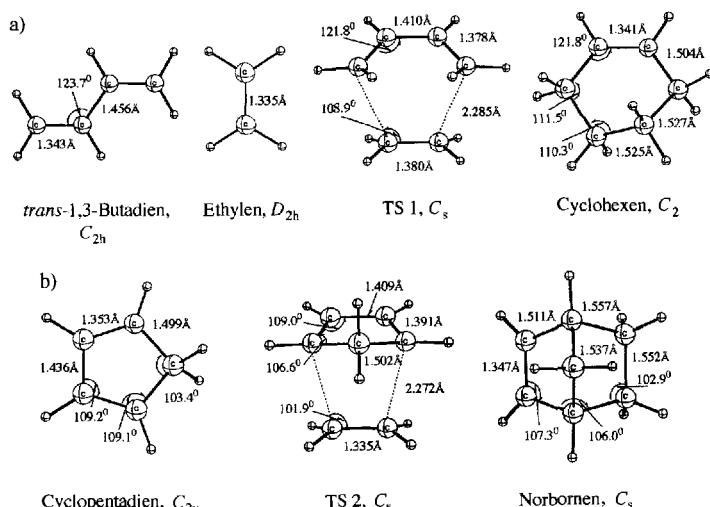


Abb. 3. Berechnete Geometrien der stationären Punkte auf der Reaktionskoordinate der Diels-Alder-Reaktion von a) Butadien mit Ethylen (MP2(fu)/6-31G*) und b) Cyclopentadien mit Ethylen (MP2(fu)/6-31G*).

Die optimierten Geometrien (Abb. 3) wurden IGLO-Berechnungen (Basissatz II) von ^1H -chemischen Verschiebungen und magnetischen Suszeptibilitäten zugrunde gelegt (Abb. 4).

Für Edukte und Produkte stimmen die berechneten und experimentellen ^1H -chemischen Verschiebungen gut überein. Da Übergangszustände symmetrie-erlaubter pericyclischer Reaktionen durch Eindeterminanten-Wellenfunktionen ausreichend gut beschrieben werden^[6], kann auch eine adäquate Beschreibung der magnetischen Eigenschaften auf Hartree-Fock-Niveau erwartet werden. Die allgemeinen Trends entlang des Reaktionspfades (Abb. 1 und 2) werden durch die Berechnungen der stationären Punkte auf erheblich höherem Theoriehierarchieeben bestätigt (Abb. 4). Allgemein sind die Hochfeldverschiebungen im abschirmenden Bereich des Ringstromes im Übergangszustand stärker ausgeprägt, als Tieffeldverschiebungen der Signale von Protonen in der Peripherie. Man beachte die große Hochfeldverschiebung der Signale der beiden Methylenprotonen, die sich unmittelbar über dem cyclisch delokalisierten System des Übergangszustandes der Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien und Ethylen befinden (Abb. 4b, $\delta = -1.5, -1.7$), was einen stark abschirmenden Effekt des Ringstromes anzeigt.

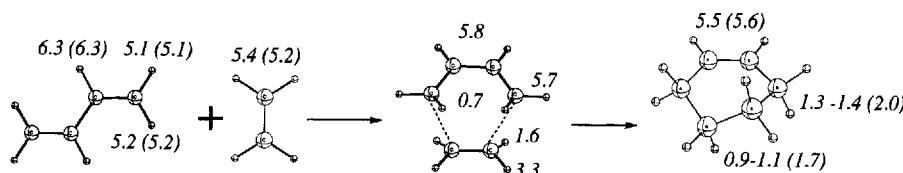
Die berechneten magnetischen Suszeptibilitäten $\chi(\text{tot})$ für beide Übergangszustände sind 17.7×10^{-6} bzw. $19.3 \times 10^{-6}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ negativer als die für die Edukte. (Die Diffe-

Tabelle 1. Berechnete Gesamtenergien [Hartree], Entropien ($S/\Delta S$ [$\text{cal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$], 300 K), Zahl imaginärer Frequenzen (NIMAG), Nullpunktsenergien (ZPE), Aktivierungsenergien (E_a) und Reaktionsenergien (ΔH_f^0 [kcal mol^{-1}]) für die Strukturen in Abb. 3 im Vergleich mit den experimentellen Werten. PG = Punktgruppe.

Verbindungen	PG	MP2(fu)/6-31G*					MP4SDTQ(fc)/6-31G* //MP2(fu)/6-31G*		exp. [6]	
		E (NIMAG)	ZPE [a]	S	ΔS	E_a (ΔH_f^0) [b]	E	E_a (ΔH_f^0) [c]	E_a (ΔH_f^0)	
1,3-Butadien	C_{2h}	-155.44171 (0)	49.4	66.3	-	-	-155.48359	-	-	
Ethylen	D_{2h}	-78.29429 (0)	29.7	52.4	-	-	-78.31980	-	-	
TS 1	C_s	-233.70790 (1)	81.3	77.9	-40.8	18.5	-233.76812	22.4	23.6	
Cyclohexen	C_2	-233.82506 (0)	85.6	72.2	-46.5	(-54.8)	-233.88084	(-47.5)	(-42.5)	
Cyclopentadien	C_{2v}	-193.44967 (0)	3.6	65.5	-	-	-193.49328	-	-	
Ethylen	D_{2h}	-78.29429 (0)	29.7	52.4	-	-	-78.31980	-	-	
TS 2	C_2	-271.72596 (1)	85.6	77.0	-40.8	12.4	-271.78599	17.5	17.5	
Norbornen	C_s	-271.80388 (0)	89.4	72.7	-45.0	(-33.4)	-271.86460	(-29.0)	(-25.0)	

[a] MP2(fu)/6-31G*-Werte skaliert mit 0.93 [12a]. [b] MP2(fu)/6-31G* + ZPE (MP2(fu)/6-31G* + 300 K). [c] MP4SDTQ/6-31G*/MP2(fu)/6-31G* + ZPE (MP2(fu)/6-31G*, 300 K).

a)



X

X

X

X

 $\Delta \chi_1$

X

 $\Delta \chi_2$ χ (anis)

-16.9

-7.7

-43.1

-18.5

-4.1

20.5

 χ (tot)

-40.8

-22.7

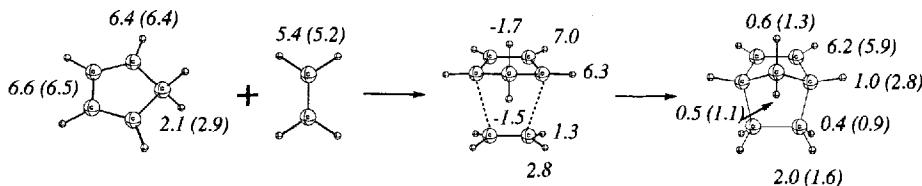
-82.8

-19.3

-65.0

-1.5

b)



X

X

X

X

 $\Delta \chi_1$

X

 $\Delta \chi_2$ χ (anis)

-31.0

-7.7

-59.6

-20.9

-12.9

25.8

 χ (tot)

-51.0

-22.7

-91.4

-17.7

-76.9

-3.2

Abb. 4. Mit IGLO berechnete magnetische Suszeptibilitäten χ [$10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$] (diamagnetische, paramagnetische und nichtlokale Beiträge), relative magnetische Suszeptibilitäten (bezogen auf die Summe der χ -Werte der Edukte) $\Delta \chi_1$ und $\Delta \chi_2$ sowie die ^1H -chemischen Verschiebungen der stationären Punkte der Diels-Alder-Reaktion von a) 1,3-Butadien mit Ethylen (IGLO/II//MP2(fu)/6-31G*) und b) Cyclopentadien mit Ethylen (IGLO/II//MP2(fu)/6-31G*). Die gemessenen chemischen Verschiebungen sind in Klammern angegeben.

renzen zu den Produktwerten betragen -14.5×10^{-6} bzw. -17.8×10^{-6} . Diese Werte ähneln der Exaltation der magnetischen Suszeptibilität^[18] für Benzol, die auf dem gleichen Niveau zu -13.4×10^{-6} berechnet wurde. Die magnetischen Anisotropien der Suszeptibilität, χ (anis), die ebenfalls charakteristisch für aromatische Verbindungen sind^[19], liegen in den Übergangszuständen um 18.5×10^{-6} bzw. $20.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ negativer als in den Edukten. Sowohl χ (tot) als auch χ (anis) zeigen den ausgeprägt aromatischen Charakter der Übergangsstrukturen TS1 und TS2 an.

Die Bezeichnung „aromatisch“ für pericyclische Übergangszustände ist aus mehreren Gründen gerechtfertigt: Das Konzept ist nützlich, um Stereochemie und Mechanismus dieser Reaktionen vorherzusagen^[2-4]; die Kriterien für Aromatizität, wie Bindungslängenausgleich, cyclische Delokalisierung von Elektronen und Stabilisierung gegenüber offenkettigen Analoga, gelten auch für pericyclische Übergangszustände^[5, 6]. Magnetische Eigenschaften sind nun ebenfalls ein Kriterium in diesem Konzept: Sowohl die außergewöhnlichen chemischen Verschiebungen als auch die Erhöhung des Betrages der magnetischen Suszeptibilität und der Anisotropie liefern eine zusätzliche Grundlage für das Aromatizitätskonzept bei pericyclischen Übergangszuständen^[20].

Eingegangen am 26. November 1993,
veränderte Fassung am 30. März 1994 [Z 6515]

- [1] M. G. Evans, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 614; M. G. Evans, *ibid.* **1939**, *35*, 824; M. G. Evans, M. Polanyi, *ibid.* **1938**, *34*, 11.
 [2] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
 [3] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.

- [4] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 761.

- [5] Für Übersichten siehe: a) P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 285ff; b) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, New York, **1994**, S. 63 ff.

- [6] Für eine Übersicht siehe: K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682, zit. Lit.

- [7] Die Energiedifferenz (= energy of concert) zwischen der Aktivierungsenergie der konzertierten Reaktion zwischen Butadien und Ethylen und der relativen Energie, die man für ein alternatives Diradikal abschätzt, wurde mit 2 kcal mol⁻¹ [6] und 5.7 kcal mol⁻¹ (W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lenartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1, zit. Lit.) angegeben. Die energy of concert für die Reaktion Cyclopentadien + Ethylen wurde mit 13.7 kcal mol⁻¹ in der gleichen Arbeit angegeben.

- [8] a) Die Ergebnisse, die in Abb. 1 zusammengefaßt sind, wurden 1989 erhalten.

- b) Cremer et al. verwendeten magnetische Eigenschaften als Kriterium, um die Homoaromatizität des Barbaryl-Kations, des 1,4-Bishomotropylium-Kations und des Homotropylium-Kations zu untersuchen: D. Cremer, P. Svensson, E. Kraka, Z. Konkoli, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7445; D. Cremer, P. Svensson, E. Kraka, Z. Konkoli, P. Ahlberg, *ibid.* **1993**, *115*, 7457; D. Cremer, F. Reichel, E. Kraka, *ibid.* **1991**, *113*, 9459.

- [9] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1763.

- [10] H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 407.

- [11] a) IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals), für eine Übersicht siehe: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165; b) für eine akutelle Studie zu magnetischen Eigenschaften und Aromatizität siehe: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, P. Lazzaretti, V. Mühlkamp, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.

- [12] a) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) die Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN88-Programmpaket durchgeführt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whitheside, R. Seeger, C. F. Malius, J. Baker, L. R. Kahn, J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1988.

- [13] a) Die Rechnungen wurden mit M. Schindlers CONVEX-Version des IGLO-Programms, Version Juni 1988, durchgeführt; siehe: M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919; b) S. Huzinaga, *Approximate Atomic Wave Functions*, University of Alberta, Edmonton, Alberta, **1971**.

- [14] Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen zeigen im Übergangszustand keine Ringstromeffekte. Die Funktion der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in Butadien und Ethylen, deren Hybridisierung sich von sp^2 nach sp^3 ändert, zeigt einen sigmoidalen Verlauf wie die Δ -Kurve in Abb. 1.

- [15] Eine sigmoidale Funktion ähnlich der der ^{13}C -chemischen Verschiebung [14] wurde angenommen.

- [16] a) Für eine Übersicht siehe: H. J. Dauben, Jr., J. D. Wilson, J. L. Laity in *Nonbenzoid Aromaticity*, Vol II (Hrsg.: J. P. Snyder), Academic Press, New York, **1971**, zit. Lit.; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811; c) *ibid.* **1969**, *91*, 1991.

- [17] Die Längen der neu geknüpften σ -Bindungen zwischen Ethylen und Butadien wurden in Schritten von 0.05 Å von 3.0 auf 1.6 Å verringert und die restlichen Geometrieparameter an jedem Punkt innerhalb der C_6 -Punktgruppe optimiert.

- [18] Die Exaltation der magnetischen Suszeptibilität, A , ist definiert als die Differenz zwischen der gemessenen makroskopischen Suszeptibilität und der Suszeptibilität, die mit einem Inkrementensystem [16] berechnet wurde: $A = \chi_M - \chi_m$.

- [19] Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ist definiert als die Differenz zwischen der magnetischen Suszeptibilität entlang der Achse senkrecht zum

Ring und dem Durchschnittswert entlang den Achsen in der Ringebene: R. C. Benson, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 7523. Da das delokalisierte System im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion nicht planar ist, wurden die Ebenen der sp^2 -Kohlenstoffatome von Butadien und Cyclopentadien als Referenzebenen herangezogen. Die Anisotropie der Suszeptibilität wurde als Differenz der magnetischen Suszeptibilität entlang der Achse senkrecht zur Referenzebene und dem Mittelwert der Suszeptibilitäten entlang den Achsen in dieser Ebene berechnet.

- [20] In nicht pericyclischen Übergangszuständen sind keine Ringstromeffekte zu erwarten. Nach unseren Rechnungen über die automere Reaktion von CH_3F mit F (3-21 G opt., IGLO, DZ) steigt χ entlang der Reaktionskoordinate sogar leicht an ($\Delta\chi = +2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

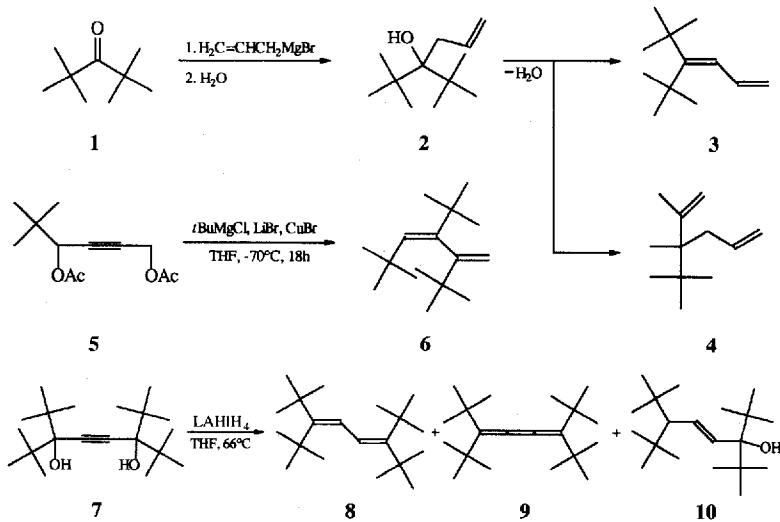
1,1-Di-, 1,2,3-Tri- und 1,1,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-butadien**

Henning Hopf*, Ralf Hänel, Peter G. Jones und Peter Bubenitschek

Professor Virgil Boekelheide zum 75. Geburtstag gewidmet

Hochsubstituierte Diene nehmen bevorzugt nichtplanare, im Extremfall orthogonale Konformationen ein, die wiederum ein chemisches Verhalten bedingen, das sich deutlich von demjenigen planarer 1,3-Diene unterscheidet^[1]. Voraussetzung für ein systematisches Studium des Zusammenhangs zwischen Orthogonalität und Reaktivität von Di- und Polyenen sind Synthesemethoden, die nicht nur präparativ leistungsfähig, sondern auch von genügend großer Anwendungsbreite sind. Nachdem wir 1991 ein Verfahren zur bequemen Herstellung von hochalkylierten 1,3-Dienen, die an C-2 und C-3 *tert*-Butylgruppen tragen, vorgestellt haben^[2], beschreiben wir jetzt neue Wege zu terminal *tert*-butyierte Butadienen.

5,5-Dimethyl-4-*tert*-butyl-1,3-hexadien **3** ist durch Reaktion von Di-*tert*-butylketon **1** mit Allylmagnesiumbromid und Dehy-



[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. R. Hänel, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. +531/391-5388.

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig

[**] Sterisch gehinderte Doppelbindungssysteme, 6. Mitteilung. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten. 5. Mitteilung: H. Hopf, M. Traetteberg, R. Hänel, *Chem. Ber.*, im Druck.

dratisierung des gebildeten Alkohols **2** zugänglich. Je nach Reaktionsbedingungen fallen bei dieser Eliminierung wechselnde Mengen des Wagner-Meerwein-Produkts **4** an: Während dieses 1,5-Hexadienderivat mit *para*-Toluolsulfonsäure/Benzol ausschließlich entsteht, beträgt sein Anteil bei Verwendung von Thionylchlorid/Pyridin nur noch 70 %, und zu einer nahezu vollständigen Umkehr des Produktverhältnisses kommt es, wenn **2** zunächst in sein *p*-Nitrobenzoat übergeführt und dieser Ester anschließend thermisch ($100 \rightarrow 160^\circ\text{C}$) zersetzt wird (89 % **3**, 11 % **4**, GC-Analyse); **3** ist auf diese Weise im Grammengen erhältlich.

Bei der Synthese von (Z)-4-*tert*-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-5-methylen-3-hepten **6** bewährte sich die bereits früher genutzte „*tert*-Butylcuprat“-Methode^[2] mit dem Diacetat **5** als Ausgangsmaterial (Ausbeute: 63 %). 3,6-Di-*tert*-butyl-2,2,7,7-tetramethyl-3,5-octadien **8** wurde schließlich durch Reduktion

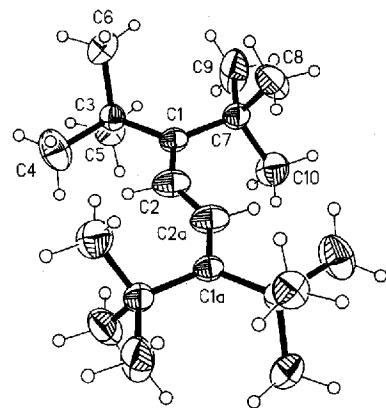


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall (Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

des Diols **7** mit LiAlH_4 erhalten. In allen Experimenten fiel **8** im Gemisch mit dem [3]Cumulen **9** und dem Allylalkohol **10** an (typische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 33-tägiger Reduktion: 3 % **7**, 16 % **10**, 67 % **8** + **9**, 13 % unidentifiziertes Produkt; GC-Analyse). Obwohl die vollständige chromatographische Trennung/Reinigung dieser Verbindungen bisher nicht gelang, konnten manuell Kristalle entnommen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren^[3]. Wie Abbildung 1 zeigt, weist **8** kristallographische Inversionssymmetrie auf. Die Bindungslängen $C1-C2 = 134.6(3) \text{ pm}$ sowie $C2-C2a = 135.3(4) \text{ pm}$ unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Torsionswinkel $C3-C1-C2-C2a = -179.3(4)^\circ$ und $C1-C2-C2a-C1a = 180^\circ$ belegen die Planarität des Molekülrückgrats. Der Winkel $C1-C2-C2a$ ist mit $142.2(3)^\circ$ aufgeweitet^[4], was in diesem sterisch gespannten System offenkundig eher toleriert wird als ein Verlust der Planarität.

Um einen ersten Eindruck von der Reaktivität der neuen Diene zu erhalten, deren Strukturen sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten ergeben (Tabelle 1), haben wir **6** mit Brom in Trichlormethan bei $0-5^\circ\text{C}$ umgesetzt. Statt der erwarteten 1,2- und/oder 1,4-Addukte wurde ausschließlich das Monobromid **12** isoliert (Ausbeute 60 %), in dem der Butadienteil erhalten geblieben ist.

Zur Deutung dieser Beobachtung postulieren wir zunächst einen Br-Angriff auf die sterisch weniger gehinderte Seite der niedriger substituierten Doppelbindung von **6**. Ob dabei ein Bromo-