

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  $\text{CH}_3\text{F}$  mit F (3-21 G opt., IGLO, DZ) steigt  $\chi$  entlang der Reaktionskoordinate sogar leicht an ( $\Delta\chi = +2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

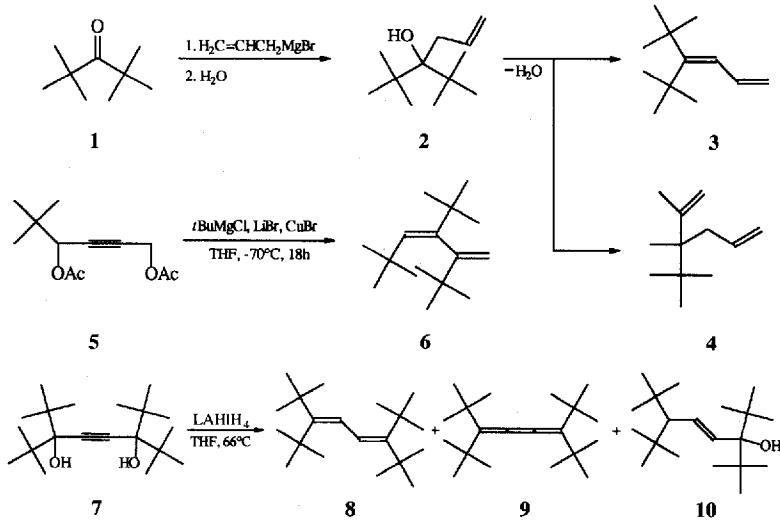
## 1,1-Di-, 1,2,3-Tri- und 1,1,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,3-butadien\*\*

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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>, 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<sup>[2]</sup> 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

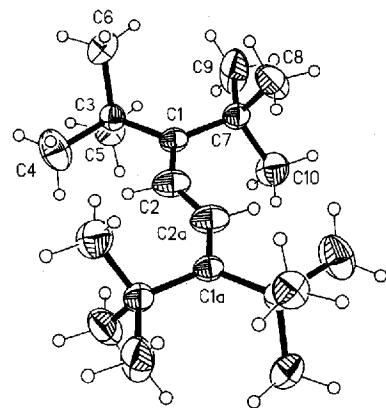


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall (Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

des Diols **7** mit  $\text{LiAlH}_4$  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<sup>[3]</sup>. Wie Abbildung 1 zeigt, weist **8** kristallographische Inversionssymmetrie auf. Die Bindungslängen  $\text{C}1-\text{C}2 = 134.6(3) \text{ pm}$  sowie  $\text{C}2-\text{C}2\text{a} = 135.3(4) \text{ pm}$  unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Torsionswinkel  $\text{C}3-\text{C}1-\text{C}2-\text{C}2\text{a} = -179.3(4)^\circ$  und  $\text{C}1-\text{C}2-\text{C}2\text{a}-\text{C}1\text{a} = 180^\circ$  belegen die Planarität des Molekülrückgrats. Der Winkel  $\text{C}1-\text{C}2-\text{C}2\text{a}$  ist mit  $142.2(3)^\circ$  aufgeweitet<sup>[4]</sup>, 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.

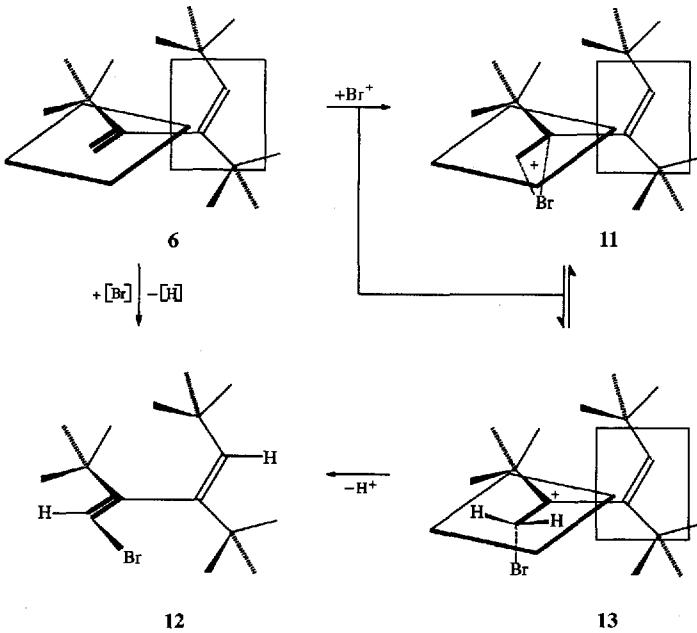
Zur Deutung dieser Beobachtung postulieren wir zunächst einen Br-Angriff auf die sterisch weniger gehinderte Seite der niedriger substituierten Doppelbindung von **6**. Ob dabei ein Bromo-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von 3, 6 und 8 [a].

- 3:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23, 1.36$  ( $2 \times \text{s}$ , je 9 H, *tBu*),  $5.03-5.09$  ( $\text{m}$ , 2 H, 1-H),  $6.02$  ( $\text{d}$ ,  $J = 11.2$  Hz, 1 H, 3-H),  $6.93-7.03$  ( $\text{m}$ , 1 H, 2-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.8$  ( $\text{s}$ , C-4),  $136.4, 124.4$  ( $2 \times \text{d}$ , C-2, C-3),  $115.9$  ( $\text{t}$ , C-1),  $38.7, 37.7$  ( $2 \times \text{s}$ , C-5, C-7),  $33.7, 31.8$  ( $2 \times \text{q}$ ,  $\text{CH}_3$ ); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) =  $242$  nm (8620); IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3087 \text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ),  $1620$  ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $901$  ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%) =  $166$  (12,  $M^+$ ),  $109$  (100),  $57$  (92); Elementaranalyse für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$  (166.31): ber. C 86.67, H 13.33; gef. C 86.58, H 13.31
- 6:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.04, 1.08, 1.18$  ( $3 \times \text{s}$ , je 9 H, *tBu*),  $4.76$  ( $\text{d}$ ,  $J = 1.8$  Hz, 1 H, 8-H),  $5.15$  ( $\text{d}$ ,  $J = 1.9$  Hz, 1 H, 8-H),  $5.32$  ( $\text{s}$ , 1 H, 3-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.3, 146.2$  ( $2 \times \text{s}$ , C-4, C-5),  $135.2$  ( $\text{d}$ , C-3),  $114.3$  ( $\text{t}$ , C-8),  $36.2, 35.0, 33.4$  ( $3 \times \text{s}$ , C-2, C-6, C-9),  $32.5, 31.6$  ( $\text{q}$ ,  $\text{CH}_3$ ); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) =  $195$  nm (13600); IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3078 \text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ),  $901$  ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ); Elementaranalyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$  (222.41): ber. C 86.40, H 13.60; gef. C 86.38, H 13.66
- 8:** (im Gemisch mit 9):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23, 1.33$  ( $2 \times \text{s}$ , je 18 H, *tBu*),  $6.42$  ( $\text{s}$ , 2 H, 4-H, 5-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.2$  ( $\text{s}$ , C-3, C-6),  $123.0$  ( $\text{d}$ , C-4, C-5),  $39.1, 37.2$  ( $2 \times \text{s}$ , C-2, C-7, C-9, C-11),  $32.74, 32.0$  ( $\text{q}$ ,  $\text{CH}_3$ ); GC/MS (40 eV):  $m/z$  (%) =  $278$  (2,  $M^+$ ),  $165$  (34),  $109$  (24),  $57$  (100)
- 12:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05, 1.18, 1.22$  ( $3 \times \text{s}$ , je 9 H, *tBu*),  $5.39$  ( $\text{s}$ , 1 H, 4-H),  $6.28$  ( $\text{s}$ , 1 H, 1-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 154.1, 140.0$  ( $\text{s}$ , C-4, C-5),  $137.9$  ( $\text{d}$ , C-8),  $106.8$  ( $\text{d}$ , C-3),  $37.5, 36.1, 33.9$  ( $3 \times \text{s}$ , C-2, C-6, C-9),  $32.2, 31.2, 29.9$  ( $3 \times \text{q}$ ,  $\text{CH}_3$ ); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) =  $194$  nm (14400); IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3078 \text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}_2$ ),  $647$  ( $\text{C-Br}$ ); GC/MS (40 eV):  $m/z$  (%) =  $302/300$  (2,  $M^+$ ),  $246/244(2), 165(7)$ ,  $109(7)$ ,  $57(100)$ ; Elementaranalyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Br}$  (301.31): ber. C 63.78, H 9.70; gef. C 63.69, H 9.55

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen.

num-Ion (**11**) oder ein „offenes Carbeniumion“ (**13**, orthogonales Allyl-Kation) gebildet wird, ist offen. Auf jeden Fall kann dieses Intermediat wegen extremer sterischer Abschirmung nicht durch den üblichen Rückseitenangriff abgefangen werden.



Stabilisieren kann es sich jedoch durch Deprotonierung unter Bildung von **12**, dessen *trans*-Anordnung von Brom- und *tert*-Butylsubstituent aus NOE-Differenzmessungen folgt (Tabelle 1). Im Resultat zieht **6** also die Substitution (durch Addition/ Eliminierung) der Addition vor, verhält sich also *regenerativ wie eine klassische aromatische Verbindung*.

Eingegangen am 4. Februar 1994 [Z 6669]

- [1] H. Hopf, M. Traetteberg, H. Lipka, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 232–233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 204–205.
- [2] H. Hopf, H. Lipka, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2075–2084.
- [3] Kristalldaten für **8**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$ ,  $P\bar{1}$ ,  $a = 609.8(2)$ ,  $b = 820.3(3)$ ,  $c = 1028.0(3)$  pm,  $\alpha = 7573(2)$ ,  $\beta = 85.71(2)$ ,  $\gamma = 71.47(2)$ °,  $V = 0.4725(3)$  nm $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $T = -100$  °C. Ein farbloses Prisma  $0.7 \times 0.45 \times 0.12$  mm wurde in Inertöl (Typ RS 3000, Fa. Riedel de Haen) montiert. Auf einem Siemens-R 3-Diffraktometer wurden 2736 Intensitäten ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\gamma = 71.073$  pm,  $2\theta_{\text{max}} = 55$ °) gemessen, davon 2151 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.017$ ). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.186, mit konventionellem  $R(F)$  von 0.061, für 97 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400686 angefordert werden.
- [4] Ein Gutachter hat darauf hingewiesen, daß der aufgeweitete Winkel C1-C2-C2a unter Umständen Folge einer Fehlordnung und „erhöhter Auslenkungsparameter“ des Atoms C2 sei. Solche Effekte sind prinzipiell immer möglich und können auch hier nicht ausgeschlossen werden. Bei einem  $U_{\text{eq}}$ -Wert von nur  $0.046$  Å $^3$  für C2 sehen wir aber keinen Grund, besonders hohe Fehler zu erwarten, und auch keine Möglichkeit, eine etwaige Fehlordnung aufzulösen.

## Synthese linearer konjugierter Oligomere mit einer iterativen, divergenten/konvergenten Methode zur Verdopplung der Monomereinheiten: ein rascher Zugang zu einem 128 Å langen, potentiell leitenden molekularen Draht\*\*

Jeffry S. Schumm, Darren L. Pearson und James M. Tour\*

Der definitive Rechner bestünde aus ultraschnellen logischen Funktionseinheiten, die extrem dicht angeordnet sind und deren Größe im molekularen Bereich liegt<sup>[1]</sup>. Mit modernen Nanostrukturierungstechniken kann bei der lithographischen Herstellung von Leiterstrukturen bereits in der Größenordnung von nur 100 Å gearbeitet werden<sup>[2]</sup>. Trotzdem ist das Problem einer elektrischen Leitung, die auf einzelnen Molekülen oder eng gepackten Molekülverbänden basiert, bisher nicht in Angriff genommen worden, und die Anwendbarkeit einer molekularen Elektronik bleibt theoretisch umstritten<sup>[1, 3]</sup>. Wir wollen eng gepackte Molekülverbände als molekulare Drähte<sup>[4]</sup> zur Überbrückung von 100 Å breiten Lücken zwischen elektronischen Bauteilen einsetzen und haben dazu Phenylalkin-Oligomere synthetisiert, die infolge des 1,4-substituierten Phenylenbausteins und der Linearität der Alkineinheit nahezu linear sind. Diese Anordnung soll unerwünschte Konformationsänderungen während der Auftragung und des Testens der ultrakleinen Bauteile verringern. Der Aufbau eines solchen Molekülgerüsts gelingt durch eine schnelle iterative Synthesemethode mit einer Verdopplung der Moleküllänge bei jedem Schritt<sup>[5]</sup>. Wir erhielten ein luftstables, nicht lichtempfindliches lineares Oligomer mit einer Länge von 128 Å. Dieses Oligomer könnte auch als Modell dienen, um die makroskopischen Eigenschaften poly-

[\*] Prof. J. M. Tour, J. S. Schumm, D. L. Pearson  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of South Carolina  
Columbia, SC 29208 (USA)  
Telefax: Int. + 803/777-9521

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research und von der Advanced Research Agency gefördert. Der Firma Molecular Design Ltd. danken wir für die Möglichkeit zur Benutzung ihrer Synthesizedatenbank und der Firma Farach Laboratories für die Überlassung von Trimethylsilylacetylen für die ersten Modellversuche.