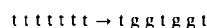


tion kann in der Terminologie des Ising-Modells für Polymerketten^[8] folgendermaßen geschrieben werden:



(t und g bezeichnen die *trans*- und *gauche*-Konformationen einer C—C-Bindung. Alle *gauche*-Konformationen müssen den gleichen Drehwinkel haben, entweder +120° oder -120°). Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich durch die statistischen Wahrscheinlichkeiten p der beiden Konfigurationen ausdrücken. Aufgrund der kooperativen Eigenschaften der Kette ergibt sich

$$K = p_{\text{tgggtg}} \cdot p_{\text{tttttt}} = \sigma^4 \quad (1)$$

mit

$$\sigma = \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

In erster Näherung kann E_a als temperaturunabhängig angesehen werden. Dann gilt:

$$(\partial \ln K / \partial T) = \Delta H / R T^2 = 4 (\partial \ln \sigma / \partial T) = 4 E_a / R T^2 \quad (3)$$

und

$$E_a = \Delta H / 4.$$

Die 3. Zeile in Tabelle 1 enthält die E_a -Werte, die auf diese Weise aus der Reaktionsenthalpie ΔH ermittelt wurden. Sie stimmen gut mit den Ergebnissen unserer ersten Methode überein.

Subtrahiert man von E_a das *intramolekulare* Rotationspotential ($E_{\text{rot}} = 500$ bis $700 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[8], so erhält man den Beitrag der *intermolekularen* Wechselwirkung ΔW zur Flexibilität der Fettsäureketten (Tabelle I, 5. Zeile). ΔW lässt sich veranschaulichen als die Energie, die der Doppelschicht pro CH_2 -Gruppe zugefügt werden muss, um die van-der-Waals-Anziehung zwischen parallelen Kettensegmenten zumindest teilweise zu überwinden. Für monomolekulare Schichten von Stearinsäuremolekülen wurde bei völlig paralleler Anordnung der Ketten eine Wechselwirkungsenergie von $-470 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro CH_2 -Einheit berechnet^[11]. Das Schmelzverhalten von Polyäthylen lässt sich mit einer Wechselwirkungsenergie von $-680 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro CH_2 -Gruppe beschreiben^[12]. Unsere experimentellen Werte für flüssig-kristalline Doppelschichten sind den Ergebnissen dieser atomaren Berechnungen sehr ähnlich.

Aus der Gleichgewichtskonstante K und der Reaktionsenthalpie ΔH kann weiterhin die Reaktionsentropie ΔS der Faltung bestimmt werden (Tabelle 1, 2. Zeile). Die relativ großen, positiven ΔS -Werte lassen erkennen, daß der Übergang aus der gestreckten Form die Unordnung in der Doppelschicht beträchtlich vergrößert.

Infolge ihrer Faltungseigenschaften könnten Spinmarkierungen vom Typ (2) für die Dickebestimmung von Doppelschichten, insbesondere für biologische Membranen mit Doppelschichtstruktur, nützlich sein. Ein spinmarkiertes Molekül (2), das wesentlich länger ist als die Doppelschicht, wird nur in der gestreckten Form vorliegen, während ein zu kurzes Molekül ausschließlich die gefaltete Form annimmt. Nur diejenigen spinmarkierten Moleküle, deren Länge mit der Dicke der Doppelschicht ungefähr

übereinstimmt, werden gleichzeitig EPR-Spektren beider Konfigurationen zeigen.

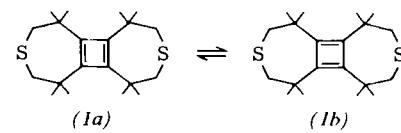
Eingegangen am 24. Juli 1972 [Z 692]

- [1] R. D. Kornberg u. H. M. McConnell, Biochemistry 10, 1111 (1971).
- [2] R. D. Kornberg u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 2564 (1971); P. Deveaux u. H. M. McConnell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4475 (1972); E. Sackmann u. H. Träuble, ibid. 94, 4482, 4492, 4499 (1972); C. J. Scandella, P. Deveaux u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, im Druck.
- [3] W. L. Hubbell u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 64, 20 (1969).
- [4] J. Seelig, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3381 (1970).
- [5] W. L. Hubbell u. H. M. McConnell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 314 (1971); P. Jost, L. J. Libertini, V. C. Hebert u. O. H. Griffith, J. Mol. Biol. 59, 77 (1971).
- [6] J. Seelig, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5017 (1971).
- [7] B. G. McFarland u. H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 1274 (1971).
- [8] P. J. Flory: Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York 1969.
- [9] P. Eckwall, L. Mandell u. K. Fontell in G. H. Brown: Liquid Crystals. Gordon and Breach, New York 1969, Bd. 2, Teil II, S. 325.
- [10] J. Seelig, H. Limacher u. P. Bader, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [11] L. Salem, J. Chem. Phys. 37, 2100 (1962).
- [12] E. Schrader u. H. G. Zachmann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 74, 823 (1970); C. W. Bunn, J. Polymer Sci. 16, 323 (1955).

Synthese eines durch sterische Effekte stabilisierten Cyclobutadiens^[**]

Von Horst Kimling und Adolf Krebs^[*]

Bei unseren Arbeiten über die Stabilisierung gespannter cyclischer Verbindungen durch große Substituenten haben wir eine Substanz isoliert, der wir aufgrund der Bildungsweise, der Reaktionen und der spektroskopischen Daten die Cyclobutadien-Struktur (1) zuschreiben; die Substituenten am Vierring von (1) entsprechen vier tert.-Butylgruppen, wenn man von den beiden S-Brücken absieht.



Ausgangsmaterial für die Synthese von (1) ist das 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptin (2)^[11], dessen Umsetzung mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ in Tetrahydrofuran (24 Std. Kochen unter Rückfluß) den gelben Cyclobutadien-Komplex (3) (80%) liefert. Beweisend für die Struktur von (3) sind die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten (Tabelle 1).

Eine Suspension von (3) in Chloroform oder Methylenchlorid reagiert mit Äthylen-bis(diphenylphosphan) (4) bei 45°C unter N_2 innerhalb einer Stunde vollständig zum PdCl_2 -Phosphan-Komplex (5) (weißer Niederschlag). Die überstehende Lösung liefert nach Verdampfen des Lösungsmittels beim Umkristallisieren des Rückstands aus Chloroform klare, gelbliche Kristalle von (1).

[*] Dr. H. Kimling und Priv.-Doz. Dr. A. Krebs
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1), (3), (9), (10) und (11) oder (12).

(1) Fp = 240 °C
 MS: m/e = 336 (M), 321 (M - CH₃), 280 (M - C₄H₈),
 265 (M - CH₃ - C₄H₈), 209 (M - CH₃ - 2C₄H₈)
 relat. Molekülmasse (kryoskopisch, Campher): 355
¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 (s, 8 H, CH₂),
 1.26 ppm (s, 24 H, CH₃)
¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃, breitbandentkoppelt):
 δ = -27.0 (CH₃), -41.6 (C_{quart.}), -52.1 (CH₂),
 -146.5 ppm (C_{olef.})
 Raman (Kristall): ν_{C=C} 1590 cm⁻¹

(3) Fp = 305 °C (Zers.)
 MS: m/e = 479, 477, 476 (M - Cl), 336 (M - PdCl₂),
 280 (M - PdCl₂ - C₄H₈),
 265 (M - PdCl₂ - C₄H₈ - CH₃),
 209 (M - PdCl₂ - 2C₄H₈ - CH₃)
¹H-NMR (60 MHz, Benzonitril): δ = 3.84 und
 2.54 (AB, J_{AB} = 15 Hz, je 4 H, CH₂), 1.67 und
 1.53 ppm (2 s, je 12 H, CH₃)
 UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 228 (7400), 251 (10800), 273 (6500),
 340 nm (3000)

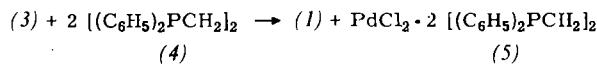
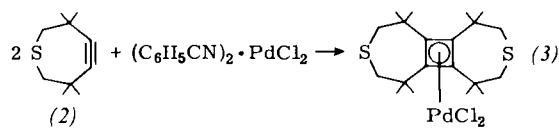
(9) Fp = 260 bis 261 °C
 MS: m/e = 352 (M), 337 (M - CH₃), 305 (M - CH₃ - S),
 296 (M - C₄H₈), 281 (M - C₄H₈ - CH₃),
 225 (M - 2C₄H₈ - CH₃)
¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.66 und
 2.62 (2 s, je 4 H, CH₂), 1.51 und 1.35 ppm
 (2 s, je 12 H, CH₃)
 UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 219 nm (9000)

(10) Fp = 320 °C (Zers.)
 MS: m/e = 556, 554, 552 (M), 475, 473 (M - Br),
 336 (M - NiBr₂), 280 (M - NiBr₂ - C₄H₈),
 265 (M - NiBr₂ - C₄H₈ - CH₃),
 209 (M - NiBr₂ - 2C₄H₈ - CH₃)
¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 4.34 und
 2.50 (AB, J_{AB} = 15 Hz, je 4 H, CH₂), 1.93 und
 1.44 ppm (2 s, je 12 H, CH₃)
 UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 260 (10400), 308 (3600), 500 nm (1100)

(11) Fp = 180 bis 181 °C
 oder MS: m/e = 478 (M), 463 (M - CH₃), 447 (M - OCH₃),
 419 (M - CO₂CH₃), 407 (M - CH₃ - C₄H₈)

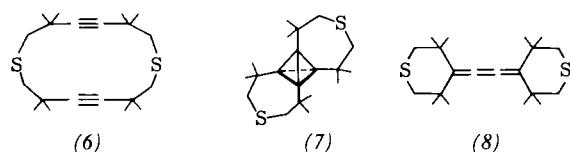
(12) ¹H-NMR (60 MHz, Benzol): δ = 3.39 (s, 6 H, OCH₃), 3.57 und
 2.26 (AB, J_{AB} = 14.4 Hz, 4 H, CH₂), 3.19 und
 2.32 (AB, J_{AB} = 15.2 Hz, 4 H, CH₂), 1.37, 1.30, 1.27
 und 1.23 ppm (4 s, je 6 H, CH₃)
 UV (Cyclohexan): λ_{max} (ε) = 210 (9300), 245 nm (Schulter, 2000)
 IR (KBr): v = 1715, 1635, 1260 cm⁻¹

Das intensivste Signal im Massenspektrum von (1) ist das des Molekülions bei $m/e = 336$, was durch Niedervolt-Aufnahmen bestätigt wird; die Fragmentierung verläuft ähnlich wie die von (3) und (10). Das ^1H -NMR-Spektrum



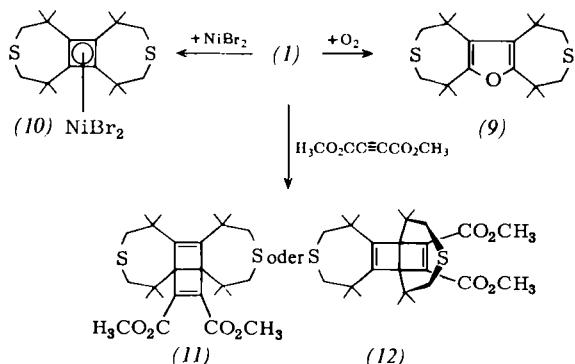
mit nur zwei scharfen Signalen im Intensitätsverhältnis 3:1 weist auf eine hochsymmetrische Struktur. Das Vorliegen von C=C-Doppelbindungen wird durch ein ¹³C-

NMR-Signal im olefinischen Bereich und eine Raman-Bande bei 1590 cm^{-1} angezeigt; dadurch werden das Diacetylen (6) und das Tetrahedran (7) als Strukturalternativen eliminiert. Auch die Kumulen-Struktur (8) ist nicht mit den ^{13}C -NMR- und UV-Spektren in Einklang zu bringen. Die beiden mittleren C-Atome der Butatrien-Kette sollten im ^{13}C -NMR-Spektrum von (8), ähnlich wie das zentrale C-Atom im Allen^[2], bei $\delta = -200$ bis -220 ppm (relativ zu TMS) auftreten. Das UV-Spektrum von (1) weist nur ein Maximum bei 227 nm mit einer sehr flach zum sichtbaren Bereich hin abfallenden Extinktion auf; dagegen zeigen Tetraalkylbutatriene Maxima bei wesentlich höheren Wellenlängen^[3].



(1) ist sehr empfindlich gegen Sauerstoff, mit dem es neben anderen noch nicht identifizierten Produkten eine farblose Verbindung bildet, für die wir aufgrund der spektroskopischen Daten (Tabelle 1) die Struktur eines Furans (9) annehmen.

Die Cyclobutadien-Struktur von (1) wird auch durch die Reaktion mit Nickeldibromid gestützt; hierbei entsteht der tiefviolette Cyclobutadien-Komplex (10) (10%), der auch aus (2) und Nickeldibromid dargestellt wurde. (10) wurde durch Elementaranalyse und Spektren (Tabelle 1) charakterisiert. Das UV-Spektrum steht in guter Übereinstimmung mit dem des Tetramethylcyclobutadien-Nickeldichlorid-Komplexes^[4]. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildet (1) ein 1:1-Addukt; die spektroskopischen Daten sind mit (11) oder (12) im Einklang (Tabelle 1).



Eine Röntgenanalyse zum eindeutigen Strukturbeweis von (1) und zur Entscheidung zwischen (1a) und (1b) ist im Gang^[5]

Eingegangen am 2. August 1972 [Z 694]

- [1] A. Krebs u. H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1970, 761; Nachr. Chem. Techn. Jg. 19, 272 (1971).
 - [2] R. A. Friedel u. H. L. Retcofsky, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1300 (1963); R. Steur, J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie, W. Drenth, J. W. de Haan u. L. J. M. van de Ven, Tetrahedron Lett. 1971, 3307.
 - [3] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954); H. D. Hartzler, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4527 (1971).
 - [4] R. Criegee u. G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959).
 - [5] J. Haase, Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Karlsruhe.