

($4^\circ < 2\theta < 52^\circ$); asymmetrischer Datensatz: 3865; davon „beobachtet“ 2650 ($F > 5\sigma(F)$). $R = 0.065$, $R_w = 0.060$; 236 verfeinerte Parameter. — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53917, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* 110 (1977) 717.

[7] Y.-D. Wu, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte ab-initio-Rechnungen mit dem 3-21G(6-31 + G)-Basissatz und einem Huzinaga-DZ-Basissatz an Cs (K).

[8] a) W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 223; b) S. A. Solin, *Adv. Chem. Phys.* 49 (1982) 455; c) F. Levy (Hrsg.): *Intercalated Layered Materials*, Reidel, Dordrecht 1979.

[9] R. Zerger, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5441.

Sehr kurze C-C-Einfachbindungen und ihre Ursache; die Länge der zentralen Bindung in Bitetrahedryl**

Von Paul von Ragué Schleyer* und Matthias Bremer

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

C-C-Einfachbindungen in gesättigten Systemen wurden früher als nahezu invariant angesehen. Zusammenfassende Darstellungen geben 1.537(1) Å als einen aus einer großen Zahl von Kristallstrukturuntersuchungen gemittelten Standardwert^[1]. Die C-C-Bindungslänge in Diamant beträgt 1.54452 Å^[1a]. Inzwischen wurden aber zahlreiche deutlich längere^[2] oder kürzere^[3–9] C-C-Einfachbindungen sowohl experimentell^[3–8] als auch bei quantenchemischen Berechnungen^[9] gefunden. Der kurze Abstand in **1** (1.408 Å, Schema 1) scheint ein experimentell ermittelter Rekord in gesättigten Systemen zu sein, während die Längen zentraler C-C-Bindungen ca. 1.38 Å betragen, wenn zweifach koordinierte Kohlenstoffatome verbunden sind – so in Butadiin, Propinsäurenitril und Dicyan (Tabelle 1).

Tabelle 1. C-C-Bindungslängen [Å] für zweifach koordinierte Kohlenstoffatome.

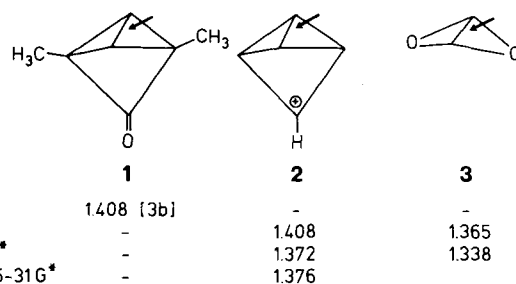
Molekül	3-21G	6-31G*	experimentell
HCC–CCH	1.374 [a]	1.389 [b]	1.384(2) [d]
HCC–CN	1.370 [c]	1.370 [c]	1.378 [c]
NC–CN	1.368 [a]	1.397 [a]	1.387 [e]

[a] R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople (Hrsg.): *The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*, 3. Auflage, Carnegie-Mellon University 1983. [b] Diese Arbeit. [c] Siehe Tabelle 6.10 in [10]. [d] M. Tanimoto, M. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 386. [e] Y. Morino, M. Kuchitsu, Y. Mori, M. Tanimoto, *ibid.* 41 (1968) 2349.

Im zu **1** analogen Kation **2** findet man nach 6-31G*-Berechnungen einen vergleichbaren Wert von 1.372 Å für die zentrale Bindung^[9b]. Unsere ab-initio-Untersuchungen zu 2,4-Diheterobicyclobutanen zeigen eine sogar noch ausgeprägtere Verkürzung: Nach 6-31G*-Berechnungen sollte man in **3** einen Wert von 1.338 Å erwarten^[9a]. Die Genauigkeit von ab-initio-berechneten Strukturen ist ausführlich dokumentiert; der mittlere Fehler bei C-C-Bindungen ist kleiner als 0.01 Å^[10] (vgl. Tabelle 1 und Schema 2). Die Fehler mit dem kleineren 3-21G-Basissatz sind kaum größer^[10].

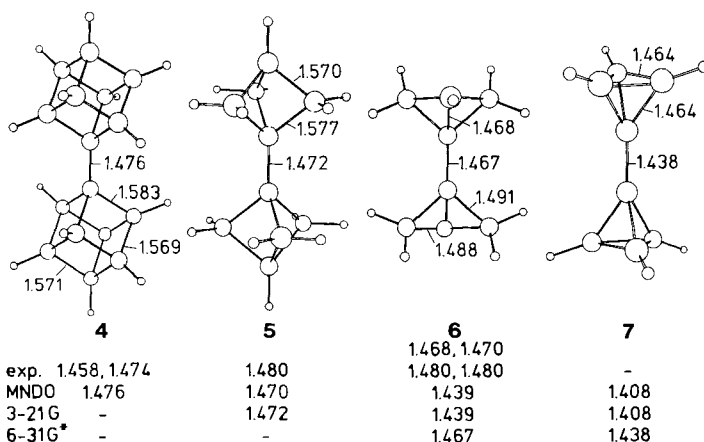
[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. M. Bremer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation und ARDEC, Dover, NJ, USA, gefördert. Wir danken B. Reindl (Erlangen) für Berechnungen an **2** und Prof. O. Ermer (Köln) für einige Hinweise.



Schema 1. Röntgenographisch bestimmte und berechnete Werte für die Länge der zentralen C-C-Bindung [Å] in Bicyclobutanen.

Wenn zwei tertiäre oder sperrige Alkylgruppen aneinander gebunden sind, nimmt der zentrale C-C-Abstand bedingt durch sterische Wechselwirkungen oder Winkelspannung oft deutlich zu^[2]. Sind die Substituenten an den zu verknüpfenden C-Atomen jedoch „zurückgebogen“ wie in den Käfig- und verbrückten Ringsystemen Bicubyl **4**, Bi(bicyclo[1.1.1]pentyl) **5**, Bi(bicyclo[1.1.0]butyl) **6** und Bitetrahedryl **7** resultiert eine deutliche Verkürzung der zentralen C-C-Bindung^[4]. Dieser Effekt wurde in letzter Zeit verstärkt diskutiert^[4–7]. Wir stellen nun eine detaillierte Erklärung für dieses Verhalten zusammen mit quantenmechanischen Berechnungen an einigen Beispielen vor und wollen dabei auch als das letzte (experimentell jedoch nicht zugängliche) Ziel Bitetrahedryl **7** einbeziehen. Die Länge der zentralen Bindung in **7** beträgt 1.438 Å, wenn der 6-31G*-Basissatz für die Optimierung verwendet wird. Diese Basis, die d-Orbitalen ähnliche Polarisationsfunktionen für Kohlenstoff enthält, liefert für die zentralen Bindungen in **4–6** überzeugend mit dem Experiment übereinstimmende Werte (Schema 2). Zum Vergleich sind in Schema 2 auch die mit dem kleineren



Schema 2. Röntgenographisch bestimmte und berechnete Werte für die C-C-Bindungslängen [Å] in **4–7**. Die unter den Formeln angegebenen Werte gelten jeweils für die zentrale Bindung [4c].

ren 3-21G-split-valence-Basissatz und der semiempirischen MNDO-Methode^[11] erhaltenen Ergebnisse angegeben. Für die C-C-Bindung in Ethan ergibt sich mit den hier verwendeten ab-initio-Methoden eine Länge von 1.542 (3-21G) bzw. 1.528 Å (6-31G*) (der experimentelle Wert ist 1.531 Å^[10]). Mit beiden Basissätzen wird die ca. 3 kcal mol⁻¹ betragende Rotationsbarriere in Ethan^[10] gut wiedergegeben.

Um die Gründe für die Veränderung der C-C-Bindungslängen zu finden, führten wir 3-21G-Optimierungen sowohl für die gestaffelte (D_{3d}) als auch für die ekliptische Konformation (D_{3h}) von Ethan durch, wobei zu jeweils einem für

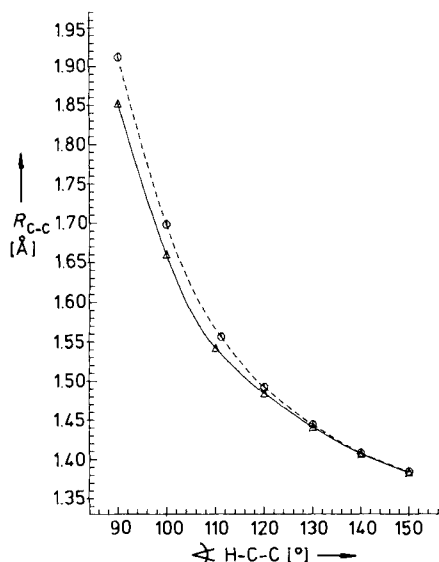


Abb. 1. Die C-C-Bindungslänge in Ethan (D_{3d} -Symmetrie durchgezogen, D_{3h} -Symmetrie gestrichelt) als Funktion des H-C-C-Winkels (3-21G).

alle H-C-C-Bindungswinkel gleichen Wert alle Bindungslängen frei optimiert wurden. Die in Abbildung 1 gezeigten Ergebnisse sind für beide Konformere bemerkenswert. Wird der H-C-C-Winkel auf 150° aufgeweitet, um die Situation in 7 zu simulieren, nimmt der C-C-Abstand in beiden Konformeren auf ca. 1.38 \AA ab, und die Rotationsbarriere (Abb. 2) verschwindet praktisch. Eine Verkleinerung des H-C-C-Winkels hat den entgegengesetzten Effekt: Die C-C-Bindung wird länger (Abb. 1) und die Rotationsbarriere größer (Abb. 2).

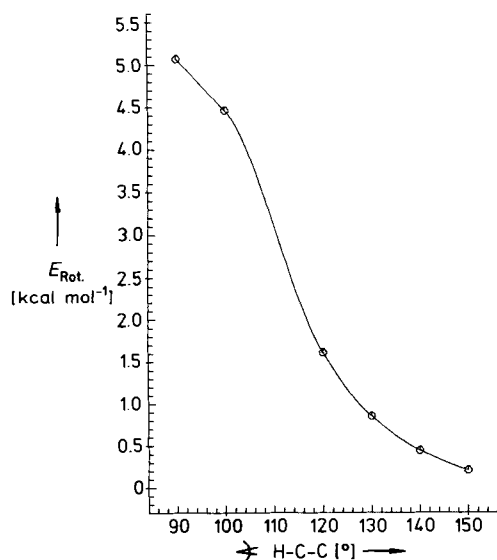


Abb. 2. Die Höhe E_{Rot} der Rotationsbarriere in Ethan als Funktion des H-C-C-Winkels (3-21G).

Walsh-Diagramme^[12] (die Valenzorbitalenergien werden als Funktion des H-C-C-Winkels aufgetragen) sind in diesem Zusammenhang instruktiv. Abbildung 3 zeigt ein solches Diagramm für die D_{3d} -Geometrie (ein ähnliches Dia-

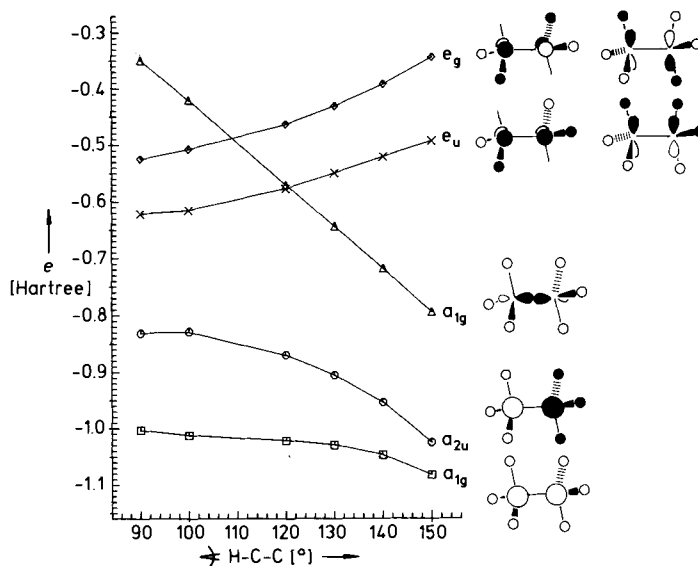


Abb. 3. Walsh-Diagramm für D_{3d} -symmetrisches Ethan: 3-21G-Orbitalenergien als Funktion des H-C-C-Winkels.

gramm erhält man für die D_{3h} -Form). Am stärksten verändert sich die Energie des energetisch höher liegenden a_{1g} -Orbitals^[13]; sie nimmt bei großen H-C-C-Winkeln stark ab. Dieses bindende MO mit σ -Charakter besteht aus Kohlenstoff-p-Orbitalen, die entlang der C-C-Bindung orientiert sind. Werden die Wasserstoffatome nach innen gebogen, kommen sie in den Bereich der Knoten der p -Orbitale und ihre Orbitalkoeffizienten werden kleiner. Damit verringert sich der C-H-bindende Charakter des a_{1g} -Orbitals. Werden die Wasserstoffatome nach hinten gebogen, geschieht das Umgekehrte. Es tritt nicht nur zusätzliche C-H-, sondern auch verstärkte C-C-Bindung auf. Die Energie des a_{2u} -Orbitals nimmt ebenfalls ab, wenn die H-C-C-Winkel größer werden. Dieses Orbital besteht in der Hauptsache aus s-Komponenten und hat C-C-antibindenden Charakter. Letzterer wird beim Zurückbiegen verringert. Aus den Kohlenstoff-p-Orbitalen, die senkrecht zur C-C-Bindung orientiert sind, resultieren entartete MOs mit pseudo- π -(e_u -) und pseudo- π^* -(e_g -) Symmetrie. Die Energien dieser beiden Orbitalsätze nehmen bei größeren H-C-C-Winkeln zu, da C-H-bindender Charakter verlorengeht. Selbstverständlich erhöht die Abweichung von der Gleichgewichtsgeometrie die Gesamtenergie, aber die Auswirkungen auf die einzelnen Orbitale sind unterschiedlich. Ein großer H-C-C-Winkel begünstigt die C-C-bindende Wechselwirkung, bei einem kleineren wird sie verringert. Die Auswirkungen dieser Geometrieänderungen auf die C-H-Bindungsenergien sind entgegengesetzt.

Eine Geometrieänderung beeinflusst auch die Hybridisierung. Bei einem H-C-C-Winkel von 90° sind die Bindungen zu den Wasserstoffatomen nahezu sp^2 -hybridisiert, und die C-C-Bindungen haben kaum s-Charakter. Ein aufgeweiteter H-C-C-Winkel dagegen erhöht den s-Charakter der C-C-Bindung. Dieser Rehybridisierungseffekt, lange bekannt im Cyclopropan, ist stärker ausgeprägt in Tetraedran, weil dort die nach außen gerichteten Bindungen in etwa sp -Charakter haben^[14]. Die zentrale C(sp)-C(sp)-Bindung in 7 kann also mit der zentralen Bindung in 1,3-Butadiin (Tabelle 1) verglichen werden. Da bei Butadiin jedoch nicht nur die Hybridisierung, sondern auch die Konjugation und die kleinere Koordinationszahl die Bindungslänge reduzieren (1.38 \AA), ist die für 7 berechnete etwas größer.

Ermer, Szeimies et al. halten die Synthese des Hexa-tert-butyl-Derivats von 7 für möglich^[4b]. Sie schlugen den

durch Kristallstrukturanalyse in einem Bi-[1-tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexyl]-Derivat ermittelten Wert von 1.440(2) Å als obere Grenze für den C1-C1'-Abstand in **7** vor. Unsere 6-31G*-Berechnungen sind damit im Einklang. Wir sagen für **7** eine Länge der zentralen Bindung von 1.438 ± 0.01 Å voraus. Die Rotationsbarriere auf dem 3-21G//3-21G-Niveau beträgt 2.3 kcal mol⁻¹ und ist somit beträchtlich kleiner als die für Verbindungen mit *tert*-Butylgruppen typische von ca. 10 kcal mol⁻¹.

Eingegangen am 29. März 1989 [Z 3261]

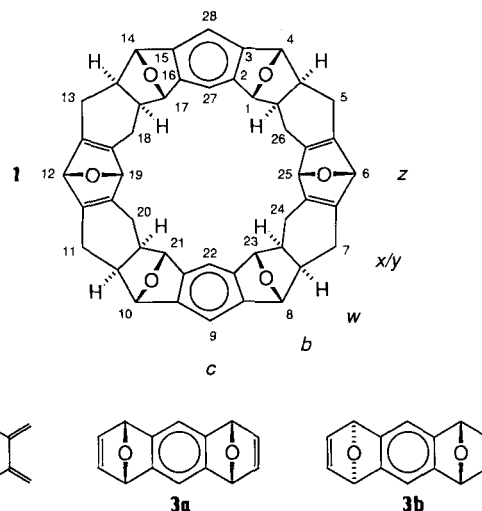
CAS-Registry-Nummer:
7, 119703-39-8.

- [1] Siehe beispielsweise a) L. E. Sutton (Hrsg.), *Spec. Publ. Chem. Soc.* 18 (1965) 514; b) F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 890; c) L. E. Sutton (Hrsg.), *Spec. Publ. Chem. Soc.* 11 (1958) M 102.
- [2] Vgl. a) E. Osawa, K. Kanematsu in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 329; b) E. Osawa, Y. Onuki, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7475. Während in polycyclischen Systemen C-C-Bindungslängen von ca. 1.7 Å bis zu Werten für nicht-gebundene Atome (z. B. 2.0 Å in Cyclobutan) bekannt sind, ist die längste nicht eingespannte C-C-Bindung 1.67 Å lang. Sterisch noch anspruchsvollere Systeme dissoziieren; c) C. Rüchardt, D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* 130 (1986), zit. Lit.; d) vgl. N. Yannoni, B. Kahr, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6670.
- [3] a) H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, P. Dowd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 455; b) H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 91 (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 694.
- [4] a) O. Ermer, J. Lax, *Angew. Chem.* 99 (1987) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 447; b) O. Ermer, P. Pell, J. Schäfer, G. Szeimies, *ibid.* 101 (1989) 503 bzw. 28 (1989) 473; c) die in den Formeln von **4**–**7** angegebenen Bindungslängen wurden auf dem MNDO-(**4**), 3-21G-(**5**) und 6-31G*-Niveau (**6**, **7**) erhalten.
- [5] R. Gilardi, M. Maggini, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7232.
- [6] a) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5225; b) V. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1785; c) MNDO-Berechnungen [6b] zu substituierten Bi[bicyclo[1.1.1]pentanen] liefern mit unseren Resultaten vergleichbare Werte.
- [7] J. Schäfer, K. Polborn, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2263.
- [8] R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 74.
- [9] a) P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, M. Wallasch, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6290; b) B. Reindl, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse. Optimierung von **2** auf dem korrelierten MP2/6-31G*-Niveau ergibt einen C-C-Abstand von 1.376 Å; c) R. M. Moriarty, L. S. John, B. A. Luxon, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1139.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986, Kap. 6. Zur Basissatzabhängigkeit von ab-initio-Berechnungen an nicht-gespannten Kohlenwasserstoffen siehe G. Häfelfinger, C. U. Regelman, T. M. Krygowski, K. Wozniak, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 329.
- [11] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907. MNDO-Berechnungen zu **5** finden sich in [6b].
- [12] a) Siehe B. M. Gimarc: *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York 1980; b) siehe auch K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1212; K. B. Wiberg, G. B. Ellison, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1573.
- [13] Die MOs von Ethan sind z. B. dargestellt in W. L. Jorgensen, L. Salem: *The Organic Chemists Book of Orbitals*, Academic Press, New York 1973, S. 99–102; R. F. Hout, Jr., W. I. Pietro, W. J. Hehre: *A Pictorial Approach to Molecular Structure and Reactivity*, Wiley, New York 1984, S. 36, 40; J. M. Telder, A. Nechvatal: *Pictorial Orbital Theory*, Pitman, London 1985, S. 6–7; T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo: *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 152f; siehe auch [12].
- [14] T. Loeyer, R. Machinek, W. Lüttke, L. W. Franz, K.-D. Malsch, G. Meier, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 878; vgl. J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *ibid.* 94 (1982) 813 bzw. 21 (1982) 872.
- [15] Übersichtsartikel: S. Sternhell in L. M. Jackman, F. A. Cotton (Hrsg.): *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance*, Academic Press, New York 1975. Die berechnete (3-21G//3-21G)-Rotationsbarriere (D_{3d} versus D_{3h}) beträgt für 2,2,3,3-Tetramethylbutan 8.1 kcal mol⁻¹. Die zentrale Bindungslänge ist 1.578 Å (gestaffelt, D_{3d}) bzw. 1.613 Å (ekliptisch, D_{3h}). Der experimentelle Wert ist 1.583(10) Å^[16]. Kleine Rotationsbarrieren in Bicycyl-derivaten wurden auch von Ermer et al. vorhergesagt [4a].
- [16] L. S. Bartell, T. L. Boates, *J. Mol. Struct.* 32 (1976) 397.

Sterisch einheitliche Oligomerisierung durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen **

Von Peter R. Ashton, Neil S. Isaacs, Franz H. Kohnke, John P. Mathias und J. Fraser Stoddart *

Seit einiger Zeit sind Polyacene und ihre Derivate^[1] wegen ihrer potentiellen Verwendungsmöglichkeiten^[2, 3] attraktive Syntheseeziele. Um die Löslichkeit zu verbessern, führte man Sauerstoffatome in exocyclische Positionen ein, wie in den Polyacenchinonen^[4], und in endocyclische Brückenpositionen, wie in den Epoxypolyacenen^[4]. Obschon man sich viele Synthesestrategien vorstellen kann^[5], hat der Zugang über repetitive Diels-Alder-Reaktionen^[1, 4, 5–8] viele Vorteile. Entstehen aber bei der Reaktion von Dienen mit Dienophilen stereogene Zentren, so bleibt eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Bildung von Konfigurationsisomeren, und man erhält möglicherweise Oligomer- oder Polymergemische. Die Erkenntnis^[9, 10], daß das [12]Cyclacen-Derivat **1** mit seinen zwanzig stereogenen Zentren^[11] in mindestens 28% Gesamtausbeute^[12] in zwei Stufen aus dem Bisdien **2**^[13] und dem Bisdienophil **3a**^[14] synthetisiert werden kann^[15], zeigt, daß es möglich ist, kleine Moleküle so zu programmieren, daß sie ohne Reagenkontrolle einheitlich zu größeren, hochgeordneten Molekülen^[16] reagieren. Dreifache Diastereoselektivität^[9, 16] wiederholt sich in den vier Diels-Alder-Reaktionen von je zwei Molekülen **2** und **3a** bei der Bildung von **1**.



Die nächste Frage war, ob sich dieser hohe Grad an stereoelektronischer Kontrolle auch in Oligomerisierungen – und damit in Polymerisationen – zu acyclischen Produkten, die durch repetitive Diels-Alder-Reaktionen zustandekommen, verwirklichen läßt. Wir berichten hier über die diastereoselektive Hochdruck-Synthese^[17] der neuen Oligomere **8b** und **9** (Schema 2), die elf bzw. neunzehn lateral anellierte Ringe enthalten, aus dem Bisdien **7a** (Schema 1) und dem

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, J. P. Mathias
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. N. S. Isaacs
Department of Chemistry, The University
Whiteknights, PO Box 224
GB-Reading RG6 2AD (Großbritannien)

Dr. F. H. Kohnke
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica dell' Università di Messina
Salita Sperone 31, I-98166 Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom UK Science and Engineering Research Council und vom britischen Verteidigungsministerium sowie von der Universität von Messina (Italien) gefördert.