

Hochvakuum liefern **4** als rotes Pulver, das nach Umkristallisieren aus Toluol (0 °C) dunkelrote Nadeln gibt. Ausbeute 190 mg (87%), Zersetzung ab 110 °C.

Die Komplexe **1** (farblose Nadeln, Ausbeute 65%), **2** und **3** (orange-gelbe Kristalle, Ausbeute 40%) werden analog mit leicht modifizierter Aufarbeitung erhalten.

Eingegangen am 3. Juli,
ergänzte Fassung am 29. August 1989 [Z 3420]

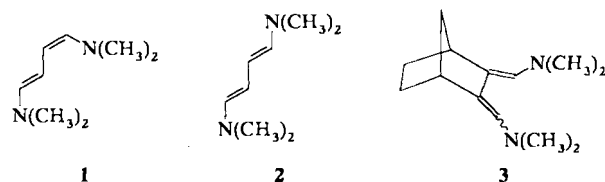
- [1] W. Beck, *Polyhedron* 7 (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 79.
- [2] R. D. George, S. A. R. Knox, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 972; J. P. Collman, D. W. Murphy, E. B. Fleischer, D. Swift, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1.
- [3] F. L'Éplattenier, C. Pélichet, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1091; W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinski, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3955.
- [4] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466; W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- [5] G. Winkhaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 3807.
- [6] D. A. Lesch, J. W. Richardson, Jr., R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2901.
- [7] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1961, 3475; R. B. King, M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 785; A. Salzer, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 418 (1975) 88.
- [8] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [9] Über die Strukturanalysen von **2** und **4** wird später berichtet; M. Steimann, B. Wagner, B. Niemer, W. Beck, unveröffentlicht.
- [10] B. Niemer, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1767.
- [11] G. G. Aleksandrov, G. P. Zol'nikova, I. I. Kritskaya, Yu. T. Struchkov, *Sov. J. Coord. Chem.* 6 (1980) 305.
- [12] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 387; G. N. Glavee, L. M. Daniels, R. J. Angelici, *Organometallics* 8 (1989) 1856.
- [13] G. F. P. Warnock, L. C. Moodie, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2131, zit. Lit.
- [14] J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*, Wiley, New York 1983; P. Braunstein, R. Devenish, P. Gallezot, B. T. Heaton, C. J. Humphreys, J. Kervennal, S. Mulley, M. Ries, *Angew. Chem.* 100 (1988) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 927.

[4+2]-Cycloadditionen mit 1,4-Bis(*N,N*-dimethyl-amino)-1,3-dienen: Stereochemische Studien und Beobachtung von Radikationen **

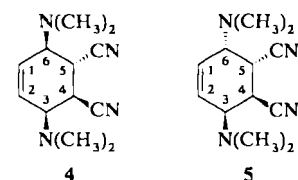
Von Reiner Sustmann*, Karin Lücking, Gebhard Kopp und Michael Rese

Die Existenz eines universell gültigen Mechanismus für [4+2]-Cycloadditionen wurde vor allem durch die Woodward-Hoffmann-Regeln suggeriert. Untersuchungen neueren Datums legen allerdings nahe, daß der Mechanismus vom Substitutionsmuster des Diens und des Dienophils abhängig ist^[1]. So verlaufen einige Cycloadditionen über Diradikale^[1,2], andere sollen über polare Zwischenstufen verlaufen^[3]. Auch ein Elektronentransfer unter Bildung von Radikationen wurde als Primärschritt vorgeschlagen^[4]. Die Beobachtung von Charge-Transfer (CT)-Komplexen und die Analyse ihrer Bedeutung bei Diels-Alder-Reaktionen hat die Diskussion über das Ausmaß der Ladungstrennung bei diesen Cycloadditionen zusätzlich angeregt^[5-8]. Wir berichten hier über Cycloadditionen der stereoisomeren Diene **1** und **2** und des bicyclischen Diens **3** mit Dienophilen unterschiedlicher Acceptorstärke. Die Kombination stereochemischer Studien mit elektrochemischen Messungen und ESR-

Untersuchungen soll Auskunft über die Bedeutung des Elektronentransfers bei den Reaktionen geben.

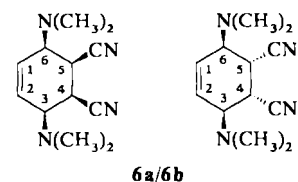


Die Lösung ($c = 0.2$ M bezüglich der Einzelkomponenten) von **1** und Fumarsäuredinitril in $[D_6]$ Benzol ist dunkelviolett ($\lambda_{\max} = 470$ nm), was auf einen CT-Komplex zurückgeführt wird; die gleichartige Lösung von **2** mit Fumarsäuredinitril absorbiert bei $\lambda_{\max} = 500$ nm. In beiden Fällen wurde nach zwei Wochen bei 35 °C ^1H -NMR-spektroskopisch das gleiche Cycloaddukt **4** in Rohausbeuten von jeweils 96% ermittelt. **4** war früher schon^[9] bei der Umsetzung von **2** mit Fumarsäuredinitril in 55% isoliert worden.



Die Bildung von **4** aus **1** läßt sich mit einer der Cycloaddition vorausgehenden thermischen Isomerisierung von **1** zu **2** und einer rascheren Reaktion von **2** deuten. Diese Erklärung paßt zu der Beobachtung, daß *Z*-1-substituierte Diene wesentlich langsamer als die *E*-Isomere reagieren^[10]. Unabhängig wurde gezeigt, daß **1** innerhalb 5 d bei 35 °C vollständig zu **2** isomerisiert. Führt man die Cycloaddition von **1** und Fumarsäuredinitril bei 50 °C mit der in der Literatur^[9] beschriebenen 16fach höheren Konzentration durch, wird die Isomerisierung unterdrückt und zu 96% **5** gebildet^[11]. Es wurde durch Zumischen gezeigt, daß 1.5% des jeweils anderen Isomers durch ^1H -NMR-Spektroskopie hätten nachgewiesen werden können. Die Stereoselektivität der Reaktionen ist demnach $\geq 98.5\%$.

Maleinsäuredinitril reagiert mit **2** in Benzol ($c = 0.2$ M bezüglich der Einzelkomponenten, $T = 35$ °C) innerhalb 23 d zu einer Mischung von **6a** und **6b** (96%, Verhältnis 86:14, bestimmt durch ^1H -NMR-Spektroskopie). Ein zunächst auftretender CT-Komplex absorbiert bei $\lambda_{\max} = 486$ nm. Die Produkte konnten nicht ohne Zersetzung getrennt werden und wurden spektroskopisch charakterisiert^[12]. Bei der Umsetzung von Maleinsäuredinitril mit **1** entstand dasselbe Produkt wie mit **2**. Die Isomerisierung von **1** konnte bei dem weniger reaktiven Maleinsäuredinitril nicht unterdrückt werden.



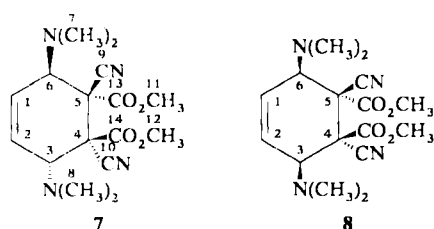
Die Reaktionen der jeweils 1,2-Dicyan-substituierten Dimethylester von Fumarsäure und Maleinsäure mit **1** und **2** (0.2 M Lösung der Komponenten in Dichlormethan) wurden bei -50 °C durchgeführt, da eine höhere Temperatur zu nicht identifizierbaren Produkten führte. Innerhalb von

[*] Prof. Dr. R. Sustmann, Dr. K. Lücking, Dr. G. Kopp,
Dipl.-Chem. M. Rese
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 104 763, D-4300 Essen 1

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

5 min – der für die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums nach dem Mischen der Komponenten notwendigen minimalen Zeit – war die Reaktion vollständig abgelaufen, und es wurde bei allen vier Kombinationen der Partner stets ein einziges Addukt isoliert (97%). Bei -95°C tritt kurzzeitig ein blaugrüner CT-Komplex ($\lambda_{\text{max}} = 540\text{ nm}$) auf. Das Cycloaddukt zersetzt sich in Lösung bei $T \geq -40^\circ\text{C}$, läßt sich aber durch Abziehen des Lösungsmittels bei -50°C als farbloser, mikrokristalliner Festkörper isolieren. Dieser ist bei höheren Temperaturen ebenfalls instabil, konnte aber spektroskopisch charakterisiert werden^[13]. Im Massenspektrum erscheint der M^\oplus -Peak mit 1% relativer Intensität bei m/z 334. Gemäß den spektroskopischen Daten muß dem Cycloaddukt entweder C_2 - oder C_s -Symmetrie zukommen. Prinzipiell müssen sechs Stereoisomere diskutiert werden, von denen allerdings zwei bereits wegen mangelnder Symmetrie ausscheiden. Von den restlichen vier wird Struktur **7** bevorzugt, da hier die größeren Substituenten alle in äquatorialer oder pseudoäquatorialer Anordnung auftreten können. **7** würde bei konzentrierter Reaktionsweise aus der Umsetzung des E,Z -Diens **1** mit dem E -Dienophil 1,2-Dicyanfumarsäuredimethylester hervorgehen. Die chemischen Verschiebungen stimmen mit den Erwartungswerten für ein derartig substituiertes Cyclohexenderivat überein^[14].

Das E,E -Dien **2** und das E -Dienophil sind in Methylenchlorid bei -50°C wenigstens 3 h konfigurationsstabil, auch wenn Dien dem Dienophil oder umgekehrt beigemengt wurde, wie ^1H -NMR-spektroskopisch gezeigt wurde. Das E,Z -Dien **1** und das Z -Dienophil isomerisieren jedoch bei -50°C in Methylenchlorid zu **2** bzw. dem E -Dienophil, wenn sie gemischt werden. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung ist eine Funktion der Konzentration des zugesetzten Partners. Mit 0.4 Äquivalenten des Z -Dienophils war die Isomerisierung von **1** nach 5 min bei -50°C abgeschlossen, während das Dienophil unter diesen Bedingungen erst zu 60% isomerisiert war. Gleichzeitig mit der Isomerisierung bildete sich das Cycloaddukt **7** in dem Ausmaß, in dem die Unterschußkomponente vorlag. Bei einer konzentrierten Cycloaddition der Ausgangsstoffe hätte man statt **7** das Addukt **8** erhalten, dessen ^1H NMR-Spektrum wegen geringerer Symmetrie von **8** linienreicher als das von **7** sein muß.

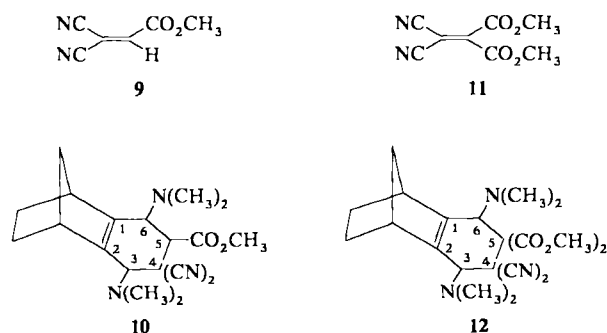


Bei -95°C ergab sich nach Mischen des E,E -Diens **2** mit dem E -Dienophil in CD_2Cl_2 ein komplexes ^1H -NMR-Spektrum, das kaum noch Signale der Ausgangsstoffe und erst sehr wenig Produktsignale von **7** aufweist. Eventuell stammt es von Konformeren einer zwitterionischen Zwischenstufe. Beim langsamen Aufwärmen dieser Lösung auf -50°C wurden die Signale von **7** größer, während alle übrigen verschwanden. **7** entsteht somit eindeutig in einer Mehrstufenreaktion. Bei -75°C wurden nach dem Mischen der Lösungen (CH_2Cl_2) der Komponenten ESR-spektroskopisch sowohl Radikationen des Diens als auch des Dienophils beobachtet, wie durch die unabhängige Erzeugung von 2^{\oplus} (Oxidation mit AgBF_4) und vom Dienophil (Reduktion in THF mit Na/K -Legierung) bewiesen werden konnte. Hyperfeinkopplungskonstanten für das Radikalanion von 1,2-Dicyanfu-

marsäuredimethylester wurden zu $a_{\text{H}} = 0.086\text{ mT}$ (6H; OCH_3) und $a_{\text{N}} = 0.145\text{ mT}$ (2N; CN) ermittelt. Die hohe Linienzahl des Spektrums von 2^{\oplus} verhinderte eine genaue Analyse.

Die Reaktion von **3**, das bereits früher mit anderen Dienophilen umgesetzt worden war^[15], mit äquimolaren Mengen **9** ist bei Raumtemperatur in Abwesenheit eines Lösungsmittels stark exotherm und ergibt keine identifizierbaren Produkte. Wird die Reaktion in THF ($c = 0.17\text{ M}$ bezüglich der Einzelkomponenten) durchgeführt, läßt sich ein roter Feststoff isolieren, dem gemäß den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren die Struktur des einheitlichen $[4+2]$ -Cycloadduktes **10** zukommt^[16]. Das Massenspektrum (chemische Ionisation, CI) zeigt den erwarteten $(M+H)^\oplus$ -Peak bei 343 (54%). Die weitere Reinigung dieses nach dem ^1H -NMR-Spektrum zu 93% gebildeten thermolabilen Adduktes gelang nicht. Seine Färbung muß auf eine in geringer Menge vorliegende Verunreinigung zurückgeführt werden. ESR-spektroskopisch zeigt der Festkörper einen geringen Paramagnetismus.

Äquimolare Lösungen **3** und **11** wurden in THF bei Raumtemperatur sowie in Toluol bei -80°C umgesetzt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des in 80% Ausbeute (^1H -NMR-Analyse mit einem Standard) gebildeten Produktes belegen, daß eine $[4+2]$ -Cycloaddition zu **12** stattgefunden hat^[16]. Die Struktur **12** wird auch vom CI-Massenspektrum gestützt [m/z 401 ($M^\oplus + H$, 16%), 207 ($2^\oplus + H$, 100)]. Obwohl **3** als Gemisch der E,E - und E,Z -Isomere eingesetzt wurde, läßt sich nur ein Diastereomer nachweisen. Mit weniger reaktiven Dienophilen reagiert das Isomerengemisch **3** zu Produktgemischen^[17]. Das hier beobachtete einheitliche Produkt weist auf eine nicht-stereospezifische, vermutlich mehrstufig zu dem thermodynamisch stabilsten Produkt führende Reaktion hin.



Bei der ESR-spektroskopischen Analyse der Reaktionsmischungen von **3** mit **9** und **11** lassen sich wieder Radikalionen nachweisen. So konnte das Radikalanion von **9** in THF zwischen -20°C und $+20^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Zunächst sind bei -20°C drei Sorten von Radikalionen erkennbar, von denen zwei aufgrund ihres sehr ähnlichen Aufspaltungsmusters Konformeren von 9^{\ominus} zugeordnet werden. Das dritte Radikal ist TCNE^{\ominus} (TCNE: Tetracyanethylen). Bei $+20^\circ\text{C}$ sind nur noch ein Isomer von 9^{\ominus} sowie TCNE^{\ominus} erkennbar [9^{\ominus} : $a_{\text{H}} = 0.085$ (3H), 0.343 mT (1H), $a_{\text{N}} = 0.135$ (1N), 0.159 mT (1N)]. Die Anwesenheit von TCNE^{\ominus} ist überraschend, muß dieses doch aus einer metatheseähnlichen Reaktion von **9** mit 9^{\ominus} resultieren. TCNE^{\ominus} ist das einzige Radikalion, das beim Mischen der Lösungen von **3** und **11** nachweisbar ist. Die Metathese kann jedoch aufgrund der hohen Ausbeute an Cycloaddukten nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Diene **1–3** mit sehr reaktiven Dienophilen Radikalionen bilden. Auf der Grundlage polarographisch bestimmter Redoxpotentiale^[18] lassen sich

die Resultate quantitativ interpretieren. In Abbildung 1 sind die Redoxpotentiale der Diene und Dienophile dargestellt, wobei die jeweils zwei angegebenen Potentiale bei den Di- enen der Oxidation zum Radikalkation bzw. der Weiteroxi-

gen nicht beteiligt sein kann, denn die Geschwindigkeitskon- stante für den Elektronentransfer ist prohibitiv klein.

Die drastische Reaktionsbeschleunigung bei Auftreten von Elektronentransfer könnte bedeuten, daß dieser an der

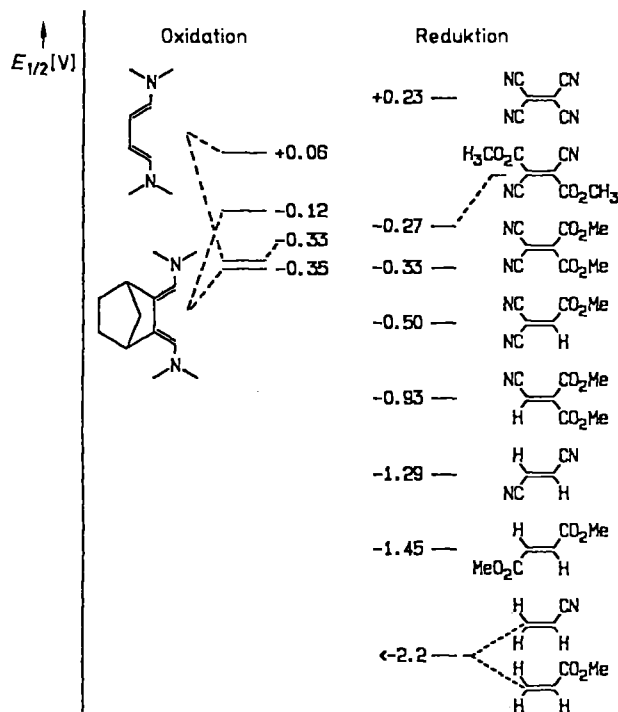


Abb. 1. Redoxpotentiale $E_{1/2}$ vs. SCE für einige Diene und Dienophile.

dation zum Dikation entsprechen. Reduktionspotentiale ≤ -2.2 V konnten aufgrund der Meßanordnung nicht bestimmt werden. Hall et al.^[19] haben die Reduktion der reaktiven Dienophile cyclovoltammetrisch untersucht. Mit Ausnahme von TCNE und von den Dimethylestern der 1,2-Dicyanfumarsäure bzw. -maleinsäure waren die Reduktionen irreversibel. Die Reihenfolge der von uns polarographisch und der von Hall et al. cyclovoltammetrisch bestimmten Potentiale ist bis auf eine Ausnahme gleich: Für 2-Cyanethen-1,1-dicarbonsäuredimethylester finden wir ein negativeres Reduktionspotential als für 3,3-Dicyanacrylsäuremethylester. Da die CN-Gruppe einen stärker elektronenziehenden Charakter als die CO_2Me -Gruppe hat, stimmt die von uns gefundene Reihenfolge besser mit der qualitativ erwarteten überein.

Aus den Experimenten ergibt sich, daß Elektronentransfer beobachtbar ist, wenn das Reduktionspotential der Dienophile ≥ -0.50 V ist. Da keine Olefine mit Reduktionspotentialen zwischen -0.93 und -0.50 V vorliegen, läßt sich ein exakter Grenzwert für die Differenz der Redoxpotentiale, bei dem Elektronentransfer noch sichtbar ist, nicht angeben. Mit Hilfe der Rehm-Weller-Gleichung^[20] kann man die freie Reaktionsenthalpie für den Elektronentransfer und unter der Annahme, daß dieser keine zusätzliche Aktivierungsbarriere hat, eine maximale Geschwindigkeitskonstante berechnen^[21]. Nach Tabelle 1 wird Elektronentransfer gefunden, wenn ΔG negativ oder schwach positiv ist. In diesen Fällen sollte unter obiger Prämisse der Elektronentransfer diffusionskontrolliert stattfinden ($k_{\text{max}} \geq 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Je positiver ΔG wird, um so unwahrscheinlicher wird der Elektronenübergang. Die Cycloadditionen von Acrylnitril und Acrylsäuremethylester mit **3** in endlicher Zeit^[15] beweisen, daß Elektronentransfer-Aktivierung bei diesen Umsetzun-

Tabelle 1. ΔG und k_{max} für den Elektronentransfer von **3** zu einigen Dienophilen.

Dienophil	E_{red} [V] vs. SCE	ΔG_{SET} [a] [kcal mol ⁻¹]	k_{max} [b] [M ⁻¹ s ⁻¹]
$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	+0.23	-13.37	1.0×10^9
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{NC})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Me}$	-0.27	-1.84	1.0×10^9
$(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	-0.33	-0.46	1.0×10^9
$(\text{NC})_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	-0.50	+3.46	2.3×10^8
$\text{NHC}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})_2$	-0.93	+13.37	2.1×10^1
$\text{NHC}=\text{CHCN}$	-1.29	+21.68	2.0×10^{-5}
$\text{MeO}_2\text{CHC}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	-1.45	+25.37	4.3×10^{-8}
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	< -2.2	> +42.66	< 1.3×10^{-20}
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}$	< -2.2	> +42.66	< 1.3×10^{-20}

[a] $\Delta G_{\text{SET}} = 23.06 (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - C)$. [b] $1/k_{\text{max}} = 1/k_{\text{diff}} + 10^{-11} \exp(\Delta G_{\text{SET}}/RT)$.

Produktbildung beteiligt ist. Es könnte jedoch auch sein, daß die Dien/Dienophil-Paare besonders zur Bildung von Zwitterionen befähigt sind, entweder direkt ausgehend von den neutralen Reaktionspartnern oder von den Radikationen. Die stereochemischen Resultate zusammen mit den Ergebnissen der Elektronentransferstudien führen zu folgender Aussage: Wenn man Elektronentransfer ESR-spektroskopisch nachweisen kann, bildet sich das Produkt auf mehrstufigem Wege. Läßt sich dagegen kein Elektronentransfer beobachten, erfolgt die Cycloaddition stereospezifisch. Da die große Mehrzahl von Dien/Dienophil-Paaren bei [4+2]-Cycloadditionen nicht so ausgeprägte Donor/Acceptor-Eigenschaften wie die hier untersuchten haben, kann man vermuten, daß vollständiger Elektronentransfer nicht der Weg ist, auf dem die meisten dieser Reaktionen erfolgen. Das Studium mechanistischer Grenzsituationen führt somit zu Erkenntnissen über das Verhalten in „normalen“ Fällen.

Eingegangen am 17. Juli.
veränderte Fassung am 13. September 1989 [Z 3451/3452]

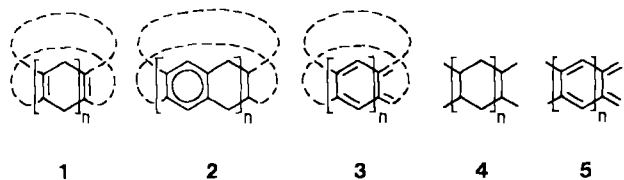
- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [2] W. von E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1.
- [3] R. Gompper, *Angew. Chem.* 81 (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 312.
- [4] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1227.
- [5] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Tetrahedron* 38 (1982) 1035.
- [6] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 969.
- [7] R. Sustmann, M. Dern, R. Kasten, W. Sicking, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1315.
- [8] V. D. Kiselev, I. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4036.
- [9] M. F. Fegley, N. M. Bortnick, C. H. McKeever, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4736.
- [10] C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1663.
- [11] **4**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.87 (m, 2H; H-1, H-2), 3.40 (dd, 1H, ³J = 9.6, ²J = 1.7 Hz; H-3), 3.21 (dd, 1H, ³J = 11.2, 9.6 Hz; H-4), 3.04 (dd, 1H, ³J = 11.2, 4.4 Hz; H-5), 3.33 (m, 1H; H-6), 2.45, 2.35 (je s, 12H). ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 127.41, 128.70 (je d; C-1, C-2), 57.51, 62.53 (je d; C-3, C-6), 28.18, 35.27 (je d; C-4, C-5), 40.80, 44.15 (je q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 117.75, 119.12 (je s, CN). – **5**: Nur eines von zwei Stereoisomeren wird gebildet. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.81 (s, 2H; H-1, H-2), 3.56 (m, 2H; H-3, H-6), 2.97 (m, 2H; H-4, H-5), 2.33 (s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 128.32 (d; C-1, C-2), 62.21 (d; C-3, C-6), 53.53 (d; C-4, C-5), 40.53 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 118.34 (s; CN).

- [12] 6: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6), Hauptkomponente: $\delta = 5.36$ (m, 2H; H-1, H-2), 2.47 (m, 2H; H-3, H-6), 2.27 (m, 2H; H-4, H-5), 2.27 (s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); Unterschußkomponente: $\delta = 5.31$ (m, 2H; H-1', H-2'), 2.94 (m, 2H; H-3', H-6'), 2.68 (m, 2H; H-4', H-5'), 2.27 (s, 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3), nur das Spektrum der Hauptkomponente ist sichtbar: $\delta = 127.50$ (d; C-1, C-2), 58.60 (d; C-3, C-6), 31.04 (d; C-4, C-5), 42.69 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 117.78 (s; CN).
- [13] 7: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , -50°C): $\delta = 2.49$ (s; 12H), 3.95 (s; 6H), 4.47 (s; 2H), 6.05 (s; 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , -50°C): $\delta = 43.41$ (q; C-7, C-8), 54.60 (q; C-11, C-12), 54.88 (s; C-4, C-5), 63.06 (d; C-3, C-6), 114.36 (s; C-9, C-10), 124.92 (d; C-1, C-2), 163.58 (s; C-13, C-14).
- [14] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$, Thieme, Stuttgart 1984, S. 237–238, S. 122–124.
- [15] M. Dorn, H.-G. Korth, G. Kopp, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 337.
- [16] 10: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.80$ – 1.20 (m, 6H), 2.15 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.22 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (s, 1H), 2.77 (s, 1H), 3.21 (d, 1H, $^3J = 7$ Hz), 3.23 (s, 1H), 3.41 (s, 3H; OCH_3), 3.70 (d, 1H, $^3J = 7$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 138.8$, 145.2 (C-1, C-2), 61.0, 65.2 (C-3, C-6), 40.5, 41.0, 24.8, 45.4 (Norbornangerüst), 44.4, 45.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 52.6 (OCH_3), 28.3 (C-4), 41.4 (C-5), 113.8, 114.4 (CN), 171.4 (CO). – 12: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.82$ – 1.48 (m, 6H), 2.41 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.61 (s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.49 (s, 1H), 2.57 (s, 1H), 3.20 (s, 3H; OCH_3), 3.36 (s, 3H; OCH_3), 3.48 (d, $^5J = 1.5$ Hz, 1H), 4.00 (d, $^5J = 1.5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.99$, 141.89 (C-1, C-2), 62.41, 66.99 (C-3, C-6), 43.31, 46.05, 24.74, 25.43, 44.95 (Norbornangerüst), 44.91, 44.68 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 115.11, 116.41 (CN), 52.61, 52.70 (OCH_3), 165.97, 166.75 (CO); C-5, C-4: Signale wegen zu geringer Intensität nicht sichtbar.
- [17] M. Dorn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Messungen in 0.001 M Lösung in CH_3CN , (0.1 M an Tetraethylammonium-perchlorat) mit einem Bruker E-310-Polarographen.
- [19] T. Gotoh, A. B. Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4920; J. E. Mulvaney, R. J. Cramer, H. K. Hall, Jr., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 309.
- [20] D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73 (1969) 839. Die Größe C', die allgemein als klein erachtet wird [21], wird bei der Berechnung von ΔG vernachlässigt.
- [21] J. W. Verhoeven, W. van Gerresheim, F. M. Martens, S. M. van der Kerk, *Tetrahedron* 42 (1986) 975.

Doppelsträngige Moleküle: Ein [6]Belten-Derivat und das entsprechende offenkettige Polymer**

Von Adelheid Godt, Volker Enkelmann und Arnulf-Dieter Schlüter*

[n]Beltene 1, [n]Collarene 2 und [n]Cyclacene 3 sind doppelsträngig aus linear anellierten, teilweise oder völlig ungesättigten Sechsringen aufgebaut^[1]. Durch ihre cyclische, gürtelähnliche Struktur interessieren sie unter anderem als Modelle für das Studium von Orbitalwechselwirkungen und Wirt/Gast-Phänomenen^[1,2]. Wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind seit kurzem, besonders durch die Arbeiten von Stoddart et al., zugänglich^[3]. Ihre offenkettigen,



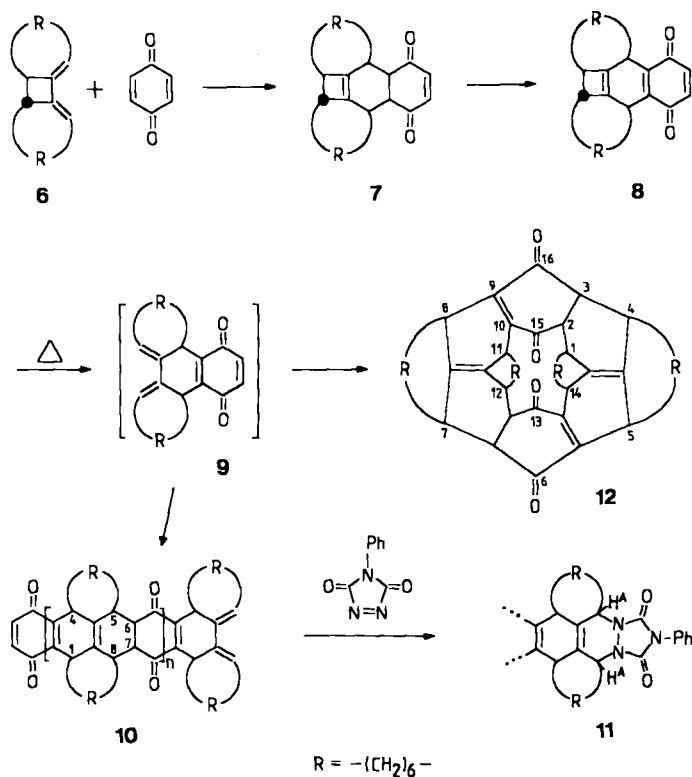
* Dr. A.-D. Schlüter, Dipl.-Chem. A. Godt, Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-6500 Mainz

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt: „Planare Systeme“) gefördert. Wir danken Prof. Dr. G. Wegner für sein Interesse an dieser Arbeit und vielfältige Unterstützung, R. Dorn für GPC- und Osmosemessungen sowie A. Wagner für die Durchführung einiger Experimente. A. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

hochmolekularen Analoga, etwa die bandartigen Polymere Poly(butan-1,4:3,2-tetrayl) 4 und Polyacen 5, kennt man dagegen bis heute nicht, obwohl sie besonders unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten hochinteressant wären^[4,5]. Wir berichten hier darüber, daß sich das verkappte AB-Monomer 8 je nach Reaktionsbedingungen sowohl zur Synthese des [6]Belten-Derivats 12 als auch zu der des entsprechenden Bandpolymers 10 verwenden läßt. Beide Verbindungen sind gut löslich; die Struktur von 12 wird durch eine Einkristallstrukturanalyse belegt.

Kürzlich fanden wir, daß die repetitive Diels-Alder-Cyclisierung von bifunktionellen Dienen und bifunktionellen Dienophilen (AA- bzw. BB-Monomere) eine gute Methode zum Aufbau strukturell wohldefinierter Bandpolymere ist^[6,7]. Um frei von Stöchiometrie-Problemen zu Polymeren gelangen zu können, suchten wir nach einem AB-Monomer. Unsere Wahl fiel auf Verbindung 8, die gut zugänglich und im Sinne der Diels-Alder-Cyclisierung reaktiv sein sollte^[8]. Außerdem trägt sie flexible Alkylringe, von denen man sich eine bedeutende Steigerung der Löslichkeit des Polymers erwartet^[9].

Zur Synthese von 8 setzt man das im 20 g-Maßstab zugängliche Allendimer 6^[10] mit Benzochinon zum Cycloaddukt 7 um (Schema 1), welches dann zu 8 oxidiert wird^[11].



Schema 1.

Erhitzt man eine sehr konzentrierte Lösung von 8 auf 110°C , bildet sich durch eine Orbital-symmetrie-erlaubte Ringöffnung des Cyclobutenrings^[12] das eigentliche AB-Monomer 9, und die Polymerisation setzt ein^[13]. Nach der Aufarbeitung erhält man eine abtrennbare, niedermolekulare Komponente sowie ein Polymer (Verhältnis 1:3^[14]; Gesamtmassebilanz 90%), dem wir die Struktur 10 zuordnen^[15]. Durch fraktionierende Fällung lassen sich monomodal^[16] verteilte Fraktionen mit osmotrisch (Toluol, Raumtemperatur) ermittelten Molekulargewichten \bar{M}_n von $8500 (\pm 300)$ bis $116\,000 (\pm 10\,000) \text{ g mol}^{-1}$ (Polymerisationsgrade $\bar{P}_n = 24$ –330) gewinnen.