

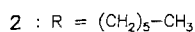
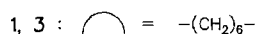
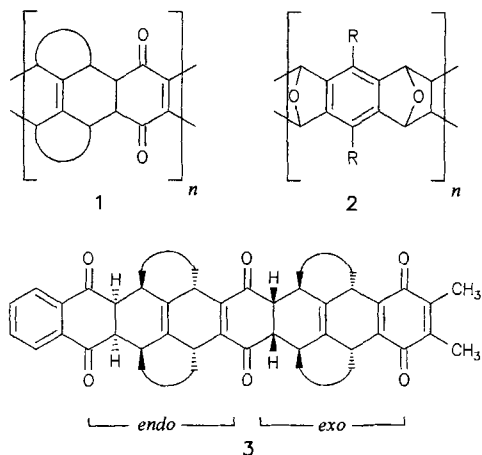
( $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$ ),  $R = 0.053$  ( $R_w = 0.049$ ). Die unabhängigen Reflexe ( $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$  für **1a**;  $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$  für **1b**) wurden mit einem MAC-MXC<sup>3</sup>-Diffraktometer gemessen ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scans). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (MULTAN 78) gelöst, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Karten bestimmt und isotrop verfeinert. Die Verfeinerungen erfolgten mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an einer SUN-SPARC2-Workstation. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[11] Wenn Verbindung **1** aus  $\text{CHCl}_3$ /Hexan umkristallisiert wird, entstehen orangefarbene Kristalle (**1c**), in die Chloroform eingebaut ist [8, 9]. Diese Kristalle sind mit denen von **1b** isomorph, und das darin vorliegende Isomer ist mit **1b** isostrukturell und hat die gleiche Frequenz für die CO-Streckschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1810 \text{ cm}^{-1}$ ).

## Über die räumliche Gestalt von Diels-Alder-Leiterpolymeren\*\*

Von Britta L. Schürmann\*, Volker Enkelmann\*, Matthias Löffler und Arnulf-Dieter Schlüter\*

Wir haben eine neue Generation von doppelsträngigen Polymeren entwickelt, deren Synthese auf Poly-Diels-Alder-Additionsreaktionen beruht<sup>[1]</sup>. Die Polymere **1** und **2** sind diejenigen Vertreter dieser Klasse von Leiterpolymeren, die bisher am intensivsten untersucht wurden. Wegen ihrer ausgezeichneten Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln konnte nicht nur ihre Doppelsträngigkeit unzweifelhaft bewiesen werden<sup>[2]</sup>, vielmehr gelang es erstmals in der Geschichte der Leiterpolymere, umfassende Informationen über Molekulargewichte<sup>[3]</sup>, die Natur der Endgruppen<sup>[3]</sup> sowie über konfigurations- und konformative Merkmale zu erhalten<sup>[4]</sup>. Außerdem wurde ein Modell für die räumliche Gestalt von **1** entwickelt, demzufolge es die Form eines drei-



[\*] Dr. B. L. Schürmann, Dr. habil. V. Enkelmann, Prof. Dr. A.-D. Schlüter<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. M. Löffler<sup>[+]</sup> Max-Planck-Institut für Polymerforschung Postfach 31 48, W-6500 Mainz

[+] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Freien Universität, Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. G. Wegner, Mainz, für sein Interesse.

dimensionalen Knäuels annimmt<sup>[4]</sup>. In diesem Beitrag präsentieren wir in erster Linie theoretische Belege dafür, daß bestimmte Leiterpolymere in Lösung die Form eines zweidimensionalen Knäuels bevorzugen. Für eine solche Form, wie sie die computergenerierte Struktur in Abbildung 1 zeigt, gibt es bisher keine Parallele.

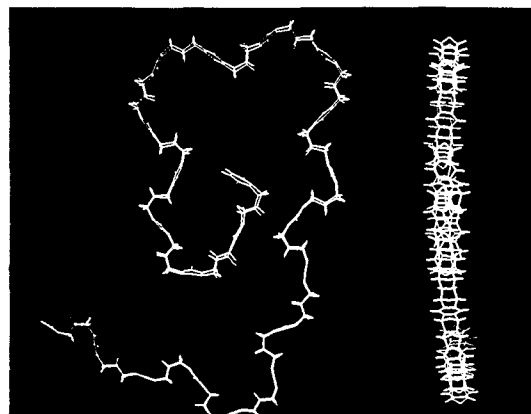
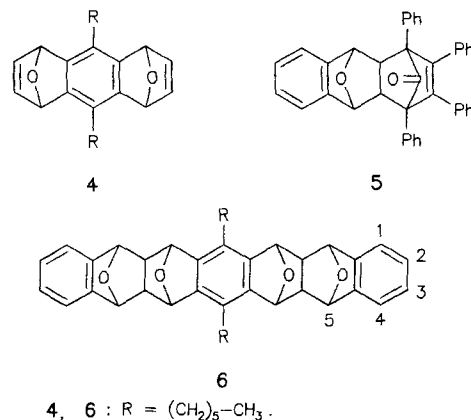


Abb. 1. Aufsicht und Seitenansicht einer computergenerierten Struktur von **2** ohne die Alkylsubstituenten mit einer statistischen Abfolge von *syn* und *anti* orientierten Sauerstoffbrücken.

Die Formeln von **1** und **2** suggerieren, daß für beide doppelsträngigen Polymere eine Symmetrieebene ( $\sigma_{xy}$ ) senkrecht zur Zeichenebene existiert, welche die Bindungen, die die beiden Bindungsstränge verbinden, in der Mitte durchschneidet. Modellstudien zeigen jedoch, daß dies für **1** nicht der Fall ist. Der Cyclohexenring der *exo*-konfigurierten Wiederholungseinheit liegt im Gegensatz zu demjenigen der *endo*-konfigurierten (vgl. **3**) in einer der zwei möglichen gestaffelten Konformationen<sup>[5]</sup> vor, von denen keine symmetrisch bezüglich  $\sigma_{xy}$  ist. Abbildung 2a zeigt die (bereits publizierte<sup>[4]</sup>) Struktur der Modellverbindung **3** im Kristall, um die Konsequenzen für die Gestalt von **1** zu verdeutlichen. An ihr wird deutlich, daß für die *endo*-Einheit eine Spiegelebene existiert, für die *exo*-Einheit dagegen nicht. Es ist genau diese Einheit, die das Rückgrat von **1** in die dritte Dimension zwingt.

Obwohl das Rückgrat von **2** wie das von **1** aus linear anellierten Kohlenstoff-Sechsringen besteht, unterscheidet es sich in einem wesentlichen Punkt: Alle Sechsringe sind konformativ starr und weisen die Symmetrieelemente auf, die für eine Ebenensymmetrie des Polymers erforderlich sind. Verbindung **6** wurde als Modell für **2** ausgewählt, um diesen Punkt zu demonstrieren. Die drei Diastereomere all-



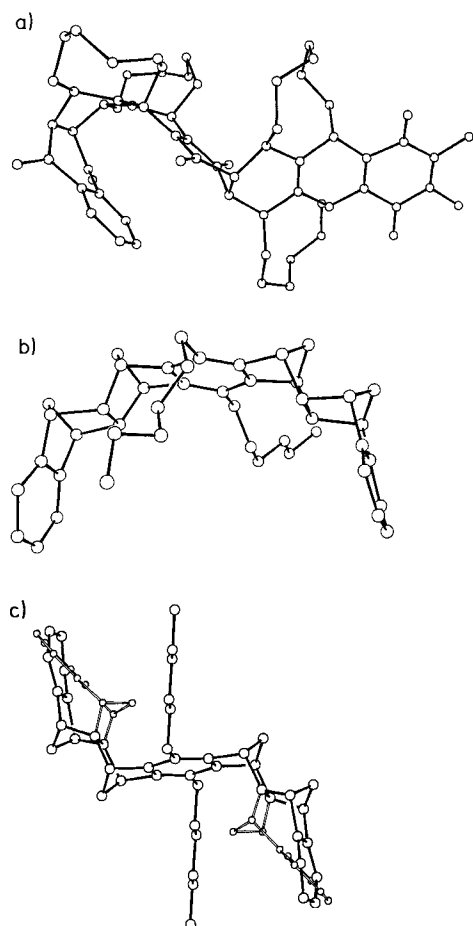


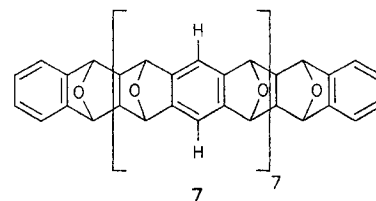
Abb. 2. Strukturen von 3 (a), all-syn-6 (b) sowie all-anti-6 und syn/anti/syn-6 (im Mischkristall) (c) im Kristall (ORTEP).

*anti*-6, all-syn-6 und syn/anti/syn-6 wurden durch Reaktion des Bisdienophils **4**<sup>[6]</sup> mit zwei Äquivalenten des Vorläufers für Isobenzofuran, **5**<sup>[7]</sup>, erhalten. Von allen Isomeren wurden Einkristalle gezüchtet und die Strukturen im Kristall bestimmt. Dabei wurde der seltene Fall beobachtet, daß all-*anti*-6 und syn/anti/syn-6 Mischkristalle mit statistischer Fehlordnung bilden<sup>[8]</sup>.

Wie erwartet, existiert für alle Isomere eine Symmetrieebene, in der die Sauerstoffatome liegen (Abb. 2b,c)<sup>[9–11]</sup>. Diese Strukturen jedoch und die vage Beschreibung der Fragmente von **2** als starr sind nicht ausreichend für die Schlußfolgerung, daß **2** die Form eines (schlangenähnlichen) zweidimensionalen Knäuels annimmt. Dies hängt von dem Ausmaß der Anisotropie der Flexibilität von **2** in der Ebene und aus der Ebene ab<sup>[12]</sup>. Moleküldynamik(MD)-rechnungen unter Einbeziehung aller Atome eines Ensembles sind eine geeignete Methode, Informationen über Fluktuationen der Positionen von Atomen in Molekülen zu gewinnen. Sie berücksichtigen sowohl die chemische Struktur als auch sämtliche Wechselwirkungen zwischen je zwei Teilchen eines gegebenen Ensembles. Es war naheliegend, das Problem der Gestalt von **2** mit dieser Methode (AMBER-Programm<sup>[13]</sup>) anzugehen. Zur Zuverlässigkeit von MD-Rechnungen sei auf die Literatur verwiesen, in der Strukturvoraussagen auf MD-Basis mit Ergebnissen von 2D-NMR- oder Röntgenbeugungsexperimenten verglichen werden<sup>[14]</sup>.

Als Modell für das Polymer **2** wurde zur MD-Simulation Verbindung **7** gewählt, die aus sieben Wiederholungseinheiten besteht, keine Alkylsubstituenten trägt<sup>[15]</sup> und von Benzolringen terminiert ist<sup>[16, 17]</sup>. Die MD-Rechnungen wurden a) für zwei unterschiedliche Startkonformationen von **7** (A

und B) und b) in Gegenwart von Lösungsmittelmolekülen (Benzol) durchgeführt. Dadurch wird zum einen eine Abhängigkeit des Ergebnisses von der Anfangsstruktur vermieden und zum anderen der vermutlich beträchtliche Einfluß von Wechselwirkungen zwischen Polymer und Solvens auf die Konformation einer Polymerkette<sup>[18]</sup> berücksichtigt. Verbindung **7** in der Startstruktur A wurde unter Verwendung der aus den Röntgenstrukturanalysen stammenden Bindungslängen und -winkel von **6** sowie von Daten aus der AMBER-Datenbank<sup>[13, 19]</sup> konstruiert. Sie weist deshalb ei-



ne Symmetrieebene auf. Startstruktur B ist eine äquilibrierte Struktur, die aus A durch eine MD-Rechnung im Vakuum (nach 30 ps) erhalten wurde. Während dieser Rechnung (ohne Lösungsmittel) beginnt sich das ursprünglich zweidimensionale Knäuel, initiiert durch höhere Fluktuationen an den Termini, deutlich von der Planarität zu entfernen. Dies kommt in den Werten der Trägheitsmomente ( $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$ ) um die drei Raumachsen zum Ausdruck, die, nachdem das Gleichgewicht erreicht ist, über eine Spanne von 65 ps ähnlich und konstant bleiben (Abb. 3a).

Beide Startstrukturen wurden im folgenden Schritt in einen mit Benzolmolekülen realistischer Dichte bei 300 K gefüllten Kasten konstanten Volumens gebracht und ihre Dynamik unter periodischen Randbedingungen<sup>[20]</sup> simuliert. Die Resultate sind wie folgt: Konformation A behält die zweidimensionale Gestalt über die gesamte Simulationsdauer (130 ps), wie sich aus der Abhängigkeit der  $I$ -Werte von der Zeit ergibt. Wie für eine nichtsphärische Struktur erforderlich, sind die  $I_x$ - und  $I_y$ -Werte deutlich größer als die  $I_z$ -Werte (Abb. 3b). Visualisierung der molekularen Dynamik in einem Videofilm zeigt, daß diese Struktur – im zeitlichen Mittel – die Symmetrieebene  $\sigma_{xy}$  behält. Um das Problem lokaler Minima zu umgehen, wurden die Rechnungen bei 400, 500, 600 und 700 K<sup>[21]</sup> mit jeweils darauf folgender Abkühlung auf 300 K wiederholt. Die Ergebnisse sind in voller Übereinstimmung mit denjenigen, die bei 300 K erhalten wurden.

Bei Startstruktur B führte die Simulation in Benzol sogar bei langen Simulationszeiten (200 ps) nicht zu einer signifikanten Veränderung der Konformation. Deshalb wurde das System in 100 K-Stufen bis auf 700 K erhitzt. Bei jedem Lauf wurde, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, auf 300 K abgekühlt. Erst das Erhitzen auf 700 K brachte schließlich einen Wechsel von B in die ebenensymmetrische Konformation. Abbildung 3c zeigt, wie die Trägheitsmomente um die drei Raumachsen in zwei Gruppen von Werten aufspalten. Diese Aufspaltung bleibt auch nach der Abkühlung erhalten (Abb. 3d)<sup>[22]</sup>. Wie bei Struktur A wurde auch bei Struktur B die molekulare Bewegung visualisiert, was den Wechsel von der sphärischen in die zweidimensionale, scheibenförmige Gestalt (im Zeitmittel) nachhaltig bestätigte. Es sei jedoch bemerkt, daß der End-zu-End-Abstand in dieser Struktur einen Faktor von etwa zwei geringer war als in A und nicht innerhalb von 100 ps auf denjenigen der Gleichgewichtskonformation A zunahm. Dies ist unzweifelhaft durch die große Zeitskala bedingt, auf der die Aufweitung des Rückgrats erfolgt.

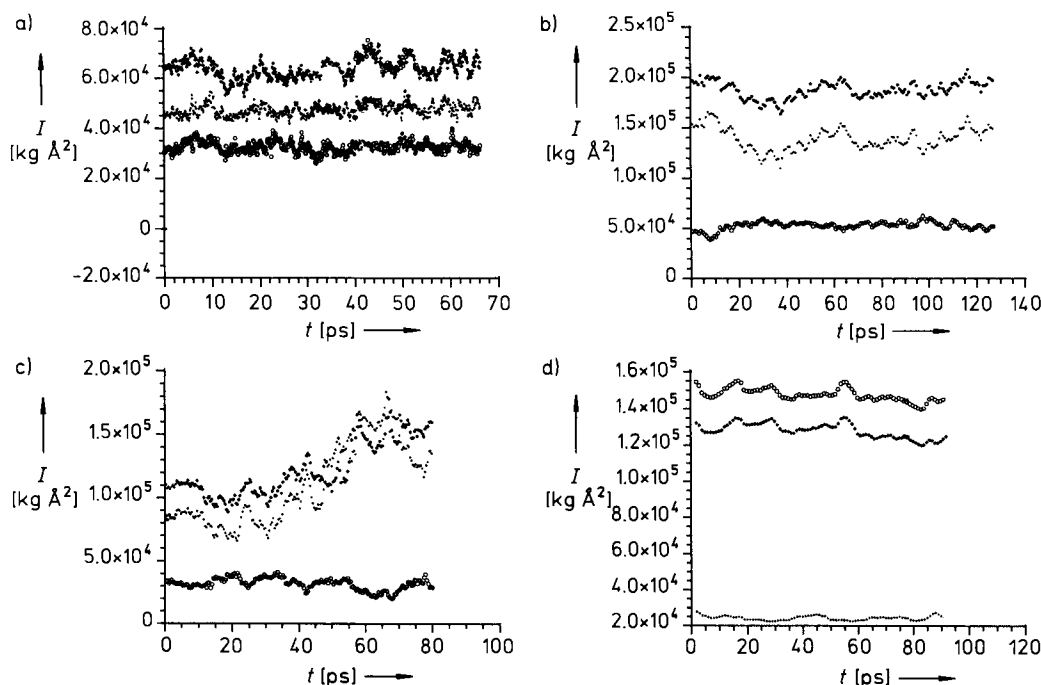


Abb. 3. Abhängigkeit der Trägheitsmomente  $I_x$  (●),  $I_y$  (■) und  $I_z$  (●) um die x-, y- bzw. z-Achse der zwei unterschiedlichen Startkonformationen A und B von Verbindung 7 von der Zeit. a) B durch MD-Rechnung im Vakuum aus A erhalten, b) A in Benzol (beide Durchläufe bei 300 K nach Erreichen des Gleichgewichts); c) B bei 700 K während das Gleichgewicht erreicht wird, d) B bei 300 K nach vorausgegangenem Aufheizen auf 700 K.

Unabhängig von der Startkonformation äquilibriert 7 in Benzol in eine zweidimensionale Konformation, was ein einzigartiges strukturelles Charakteristikum von 2 und anderen Leiterpolymeren ähnlicher Starrheit und Symmetrie andeutet. Es sei jedoch angemerkt, daß unsere Berechnungen Effekte, die während der Synthese des Polymers eine Rolle spielen könnten, nicht berücksichtigen. So mag es durchaus sein, daß während des Polymerwachstums größere Fragmente ein und derselben Kette irreversibel überlappen oder daß intermolekulare Effekte (z.B. Bildung von Verschlaufungen) verhindern, daß das Polymer in die zweidimensionale Geometrie relaxiert. Kleinwinkelröntgenstreuung ist eine geeignete Methode, Strukturprobleme dieser Art experimentell anzugehen<sup>[23]</sup>.

### Experimentelles

Eine Suspension einer Mischung aus *anti*-4 und *syn*-4 [6] (3.0 g, 7.9 mmol) und 5 (8.38 g, 15.8 mmol) in Toluol (80 mL) wird 24 h unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Solvens wird das Rohmaterial über Silicagel chromatographiert, um das gebildete 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol zu entfernen (Eluent: Petrolether (60/40)/Ethylacetat (9/1)). Eine Mischung aus mindestens vier der sechs möglichen diastereomeren Addukte 6 (NMR) wird dann mit THF von der Säule gewaschen. Ausbeute: 4.37 g (90%). Korrekte elementaranalytische Daten. Fraktionierende Kristallisation aus Chloroform liefert reines all-*anti*-6, das die geringste Löslichkeit aller Diastereomere aufweist, reines all-*syn*-6 und Mischkristalle aus all-*anti*-6 und *syn*/*anti*/*syn*-6. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): all-*anti*-6:  $\delta$  = 2.38, 2.49 (2m, 4H;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.64 (dd,  $J_1$  = 3.2,  $J_2$  = 1.7 Hz, 4H; H-5a,8a,14a,17a), 4.61 (s, 4H; H-6,8,15,17), 5.25 (dd,  $J_1$  = 3.2,  $J_2$  = 1.7 Hz, 4H; H-5,9,14,18); all-*syn*-6:  $\delta$  = 1.87 (s, 4H; H-5a,8a,14a,17a), 2.57 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.39 (s, 4H; H-5,9,14,18), 5.40 (s, 4H; H-6,8,15,17); *syn*/*anti*/*syn*-6:  $\delta$  = 1.95 (s, 4H; H-5a,8a,14a,17a), 2.45–2.67 (m, 4H;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.44, 5.46 (2s, 8H; H-5,6,8,9,14,15,17,18).

Eingegangen am 4. Juli 1992 [Z 5446]

- [1] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 284; für kürzlich erschienene, verwandte Arbeiten siehe U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23.
- [2] K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Macromolecules* **1989**, 22, 3506; T. Vogel, K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1989**, 10, 427; A. Godt, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1680.
- [3] A. Godt, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 501.
- [4] A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 433.

- [5] E. L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1966**, S. 291; *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
- [6] K. Blatter, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1351.
- [7] Analog zu L. F. Fieser, M. J. Haddadin, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1599.
- [8] Als eine Konsequenz dessen können Segmente der Polymerkette ausgetauscht werden, ohne daß sich die Gestalt des Polymers ändert.
- [9] Röntgenstrukturdaten der Verbindungen 6: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Raumtemperatur, Cu $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda$  = 1.5405 Å, Graphit-Monochromator. Die Strukturen wurden durch Direkte (MULTAN) oder Vektorsuchmethoden (DIRDIF) gelöst. Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren für O und C, Verfeinerung der H-Atome im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. all-*anti*-6 (bei 273 K): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  = 14.4470(9),  $b$  = 6.0272(8),  $c$  = 23.9443(15) Å,  $\beta$  = 91.995(8),  $V$  = 2083.7 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.360 g cm<sup>-3</sup>, 3583 Reflexe, 2392 beobachtet [ $I > 3\sigma(I)$ ],  $R$  = 0.058,  $R_w$  = 0.056; all-*syn*-6 (bei 273 K): orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a$  = 24.2156(10),  $b$  = 10.673(2),  $c$  = 29.358(1) Å,  $V$  = 7588 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.225 g cm<sup>-3</sup>, 6369 Reflexe, 3092 beobachtet [ $I > 3\sigma(I)$ ],  $R$  = 0.083,  $R_w$  = 0.085; *syn*-*anti*-*syn*-6 aus Mischkristall (bei 195 K): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 13.671(1),  $b$  = 22.387(2),  $c$  = 5.6060(5) Å,  $\beta$  = 100.308(4)°,  $V$  = 1688 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.210 g cm<sup>-3</sup>, 2177 Reflexe, 1158 beobachtet [ $I > 3\sigma(I)$ ],  $R$  = 0.068,  $R_w$  = 0.070.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56902, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Alle weiteren Stereoisomere sollten natürlich ebenfalls eine Spiegelebene aufweisen.
- [12] Für diesen speziellen Typ von doppelsträngigen Polymeren wird eine neue Definition des Begriffes Persistenzlänge benötigt.
- [13] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case, U. C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 765.
- [14] B. L. Schürmann, M. Depner, *Mol. Phys.* **1991**, 74, 715; B. L. Schürmann, B. Jung, *Liquid Cryst. Mol. Cryst.* **1990**, 185, 141. Für Übersichten siehe W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 992; H. Fröhbeiß, R. Klein, H. Wallmeier, *ibid.* **1987**, 99, 413 bzw. **1987**, 26, 403.
- [15] Die sechs C-Atome enthaltenden Alkylsubstituenten sollten nur einen geringen Einfluß auf die Konformation des Rückgrates haben.
- [16] Die Abfolge der relativen Konfigurationen benachbarter Sauerstoffbrücken in 7 ist *anti*/*anti*/*syn*/*syn*/*syn*/*syn*/*anti*/*syn*/*anti*/*anti*/*anti*/*syn*/*syn*/*anti*/*anti*.
- [17] Obwohl die in Abbildung 1 gezeigte Struktur alle für die Bildung eines zweidimensionalen Knäuels erforderlichen Kriterien erfüllt, konnte sie wegen der großen Zahl von Atomen für Simulationen in Lösung nicht verwendet werden.

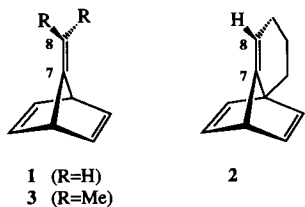
- [18] Siehe beispielsweise M. Depner, B. L. Schürmann, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 1210.
- [19] Die Partialladungen zur Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkungen wurden aus MNDO-Rechnungen erhalten und mit dem empirischen Faktor 1.3 skaliert. Dieser Faktor wird üblicherweise verwendet, um Konsistenz mit dem AMBER-Kraftfeld zu erhalten [13].
- [20] Ein Abstand von 1.2 Å zwischen gelösten Molekülen und Solvensmolekülen wurde gewählt, um eine korrekte physikalische Dichte des Solvens zu gewährleisten. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [18].
- [21] Das System wurde aufgeheizt, um den Konformationsraum zu untersuchen. Die kinetische Energie, die dadurch in das Ensemble gepumpt wird, führt zur Überwindung von Energiebarrieren zwischen lokalen Minima. Bindungsspaltung kann wegen der speziellen mathematischen Beschreibung des Potentials nicht auftreten.
- [22] Die  $I_x$ -,  $I_y$ - und  $I_z$ -Werte der zweidimensionalen Knäuel, die von den Startstrukturen A und B erhalten wurden (Abb. 3b bzw. d), sind wegen der Unterschiede in den Gestalten (verschiedene End-zu-End-Abstände) notwendigerweise unterschiedlich.
- [23] G. Urban, M. Ballauff, Karlsruhe, persönliche Mitteilung.

## 1,7-Cyclopentenonorbornadiene – Synthese und Struktur im Kristall\*\*

Von Axel G. Griesbeck\*, Thomas Deufel, Karl Peters,  
Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

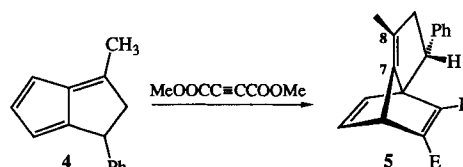
Homokonjugative Effekte<sup>[1]</sup> werden als Ursache für die drastischen Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  von C7 und C8 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 7-Alkylidennorbornadienen angesehen<sup>[2]</sup>. So zeigt die Stammverbindung 7-Methylenorbornadien **1** ein Resonanzsignal bei  $\delta = 177.1$  für C7 und bei  $\delta = 78.5$  ( $\Delta\delta = 98.6$ ) für C8<sup>[3]</sup>. Daneben werden PE-spektroskopische Befunde<sup>[4]</sup> und die besondere Reaktivität<sup>[5]</sup> analoger Verbindungen als Indizien für eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den endocyclischen Doppelbindungen und der exocyclischen Doppelbindung herangezogen.

Paquette und Racherla konnten das 1,7-Cyclohexenoanellierte Derivat **2** darstellen, das mit  $\delta(\text{C7}) = 170.9$  ( $\Delta\delta = 81.8$ ) ebenfalls eine beachtliche Tieffeldverschiebung aufweist<sup>[6]</sup>. Wir haben nun niedrigere Homologe durch Cycloaddition an ein 1,3-disubstituiertes 1,2-Dihydropentalen synthetisiert.



Verbindung **4**, in einer Einstufenreaktion aus Benzylidenacetone zugänglich<sup>[7]</sup>, verhält sich im Gegensatz zu den davon abgeleiteten 1,5-Dihydro- und Tetrahydropentalenen<sup>[8]</sup> gegenüber Dienophilen uneinheitlich. Wie 1,2-Dihydropentalen selbst<sup>[9]</sup> setzen sich Alken-Dienophile mit **4** zu Mischungen aus [2+2]- und [4+2]-Addukten um<sup>[10]</sup>. Mit Alkin-Dienophilen wurde eine deutlich höhere Periselectivität beobachtet. So ergab die Umsetzung mit Dimethylacetylen-

dicarboxylat nach 24 h bei 65 °C und Chromatographie das gewünschte [4+2]-Addukt **5** in 62 % Ausbeute (Schema 1).



Schema 1. E = COOMe.

Wie bei den bekannten 7-Alkylidennorbornadienen tritt auch bei **5** das NMR-Signal von C7 tieffeldverschoben bei  $\delta = 161.8$  auf; das Resonanzsignal von C8 liegt bei  $\delta = 103.3$  ( $\Delta\delta = 58.5$ ). Verglichen mit dem Cyclohexenoanellierten Norbornadien **2**, dem höheren Homologen, ist dieser Verschiebungseffekt aber deutlich abgeschwächt. Dies liegt zum einen am höheren Substitutionsgrad an C8, zum anderen an den elektronischen Effekten der Estergruppen an C1 und C2. Die Struktur dieser Verbindung im Kristall<sup>[11]</sup> ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

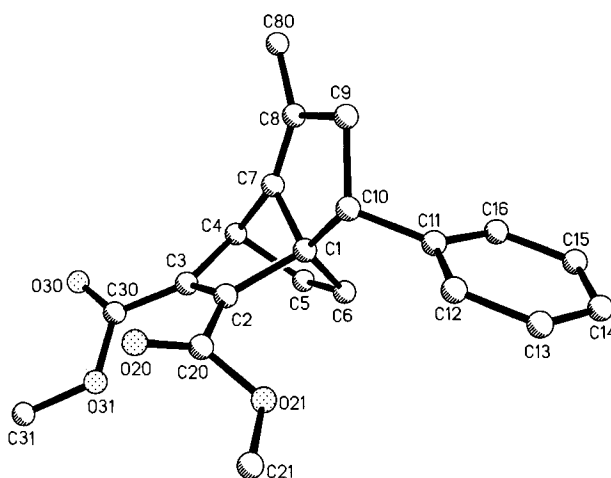


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-C2 155.9(4), C2-C3 134.2(4), C3-C4 155.9(4), C4-C5 155.5(4), C5-C6 132.9(5), C1-C6 155.0(5), C1-C7 151.6(4), C4-C7 151.8(5), C7-C8 131.5(4), C8-C9 151.7(4); C2-C1-C6 104.7(2), C3-C4-C6 104.8(2), C1-C7-C4 97.4(2), C1-C7-C8 114.1(3), C4-C7-C8 148.2(3).

Bei allen Cycloadditionen an **4** wurde jeweils nur ein Diastereomer gebildet. Anscheinend lenkt der Phenylsubstituent an C1 in allen Fällen den Angriff des Dienophils so, daß er hochselektiv von der entgegengesetzten Molekülseite her erfolgt, wie die Kristallstrukturanalyse von **5** zeigt.

Interessant sind nun insbesondere die Strukturparameter, die auf eine homokonjugative Stabilisierung hinweisen könnten. Jedoch zeigen weder die endocyclischen Doppelbindungen C2-C3 und C5-C6 mit 134 bzw. 133 pm noch die C7-C8-Doppelbindung mit 131.5 pm besondere Abweichungen von entsprechenden Werten in Norbornengerüsten. Die nach den NMR-spektroskopischen Daten hoch polarisierte Doppelbindung C7-C8 ist eher geringfügig gestaucht und nicht, wie bei hohem Polarisierungsanteil zu erwarten, gestreckt. Mit durchschnittlich 155.5 pm sind die Seitenbindungen des Norbornadiengerüsts relativ lang<sup>[12]</sup> und weisen auf eine hohe Spannung im Molekül hin. Dies wird auch durch die starke Winkelverzerrung an C7 sichtbar:  $\angle \text{C1-C7-C4} = 97.4$  und  $\angle \text{C4-C7-C8} = 148.2^\circ$ .

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. G. Griesbeck, Dipl.-Chem. T. Deufel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg  
Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Universitätsbund Würzburg gefördert.