

x,y,z-Koordinaten für alle optimierten Strukturen sind auf Anfrage von den Autoren zu erhalten.

- [19] a) G. Schultz, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1998**, *445*, 47–53, zit. Lit.; b) R. Boese, J. Benet-Buchholz, N. N. Laxmi Madhavi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] a) W. Bernlöhner, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. von Schnering, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1013–1025; b) P. Aped, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1–16.
- [21] D. Nijveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 281–299.
- [22] C. U. Pittman, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *22*, 5123–5132.
- [23] Hydrogenolyse von Cyclopropanen: a) R. Willstätter, J. Bruce, *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 4456–4459; b) V. A. Slabey, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 475; c) K.-J. Stahl, W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1474–1484, zit. Lit.
- [24] Nach der homodesmotischen Reaktionsgleichung **9a** + Neopentan = 2 × 2,3,3,4-Tetramethylpentan und den Standard-Bildungsenthalpien für Neopentan (–40.1 kcal mol^{–1})^[25a] und 2,3,3,4-Tetramethylpentan (–56.35 kcal mol^{–1})^[25b] können für **9a** der Wert für $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ von –72.4 kcal mol^{–1} und die Spannungsenergie von 16.9 kcal mol^{–1} unter Verwendung des spannungsfreien Modells von Schleyer et al.^[26] abgeschätzt werden. Letztere ist beträchtlich größer als die Spannungsenergien von Triisopropylmethan (7.7 kcal mol^{–1}) und Dimethyldiisopropylmethan (8.7 kcal mol^{–1}).
- [25] a) E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 1637–1678; b) D. W. Scott, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 3144–3165.
- [26] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377–2386.
- [27] Beispielsweise wurde die Barriere für die Rotation einer Isopropylgruppe in Tetraisopropylethylen zu ca. 17 kcal mol^{–1} bestimmt, während in Tetracyclopropylethylen kein Einfrieren der Rotation bis herunter zu –150 °C beobachtet werden konnte: a) Vgl. D. S. Bomse, T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 781–784; siehe auch: b) M. Bruch, Y. M. Jun, A. E. Luedtke, M. Schneider, J. W. Timberlake, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2969–2973, zit. Lit. Beim Versuch, die Rotationsbarriere in **9a, b** durch Tieftemperatur-NMR-Messungen zu bestimmen, fiel beim Abkühlen einer CD₂Cl₂/CHCl₃F-Lösung (1/1) auf –130 °C die Substanz vollständig aus. Vgl. c) J. E. Anderson, K. H. Koon, J. E. Parkin, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 561–567; d) J. E. Anderson, B. P. Bettels, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5353–5364.

Ein Silylsubstituent steuert eine elektrocyclische Reaktion: Stereoselektivität bei der Ringöffnung von 3-Silyl-1-cyclobuten

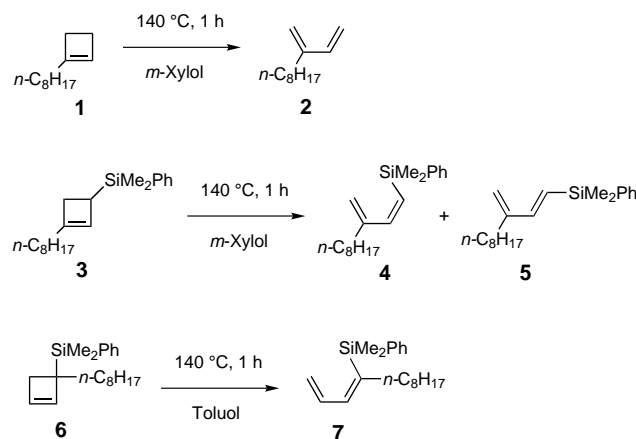
Masahiro Murakami,* Yasufumi Miyamoto und Yoshihiko Ito*

Die thermisch erlaubte konrotatorische Ringöffnung von Cyclobutenen zu 1,3-Butadienen ist sowohl für die organische als auch für die theoretische Chemie von besonderem Interesse. Die Substituenteneffekte auf diese Reaktion wurden in Hinsicht auf die Stereoselektivität, d.h. die Bevorzugung der Drehung nach außen oder innen, eingehend untersucht.^[1] Theoretische Betrachtungen haben gezeigt, dass diese Stereoselektivität nicht von sterischen, sondern viel-

mehr von elektronischen Faktoren kontrolliert wird. Ein Elektronendonator, z. B. eine Hydroxygruppe, als Substituent in der 3-Position begünstigt eine Drehung nach außen. Dagegen würde vermutlich ein Elektronenacceptor in 3-Position zu einer Bevorzugung der Drehung nach innen führen.^[2] Diese Voraussage konnte bisher nur für CHO-, COCl-^[3] und CF₃-Substituenten^[4] belegt werden, CO₂Et-^[5] und CN-Gruppen^[6] dagegen begünstigen die Drehung nach außen.

Es ist bekannt, dass Silicium in einer Si-C-Bindung seine negative Ladung verringern kann, aber gleichzeitig Elektronendichte eines benachbarten p-Orbitals in sein tief liegendes σ^* -Orbital aufnehmen kann.^[7] Das HOMO des Übergangszustandes der Ringöffnung von Cyclobuten ist im Wesentlichen zwischen den Kohlenstoffatomen C3 und C4 lokalisiert, zwischen denen sich das σ -Orbital, ein guter Elektronendonator, öffnet. Wir nahmen daher an, dass ein Silylsubstituent in 3-Position Elektronendichte des HOMO aufnehmen und auf diese Weise den Übergangszustand stabilisieren kann. Wir beschreiben hier Effekte von Silylsubstituenten auf die thermische konzentrierte Ringöffnung von 1-Cyclobutenen.

Zuerst wurden die Reaktionen von 1-Octyl-1-cyclobuten **1** und den silylsubstituierten Derivaten **3** und **6** untersucht (Schema 1). Wurde eine Lösung von **1** in *m*-Xylol 1 h auf 140 °C erhitzt, gingen nur 12 % die Ringöffnung zum 1,3-Dien



Schema 1. Ringöffnung von **1**, **3** und **6**.

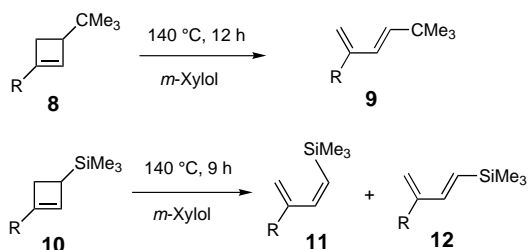
2 ein. Wenn dagegen eine Mischung von **3** und **6** (58:42)^[8] diesen Bedingungen ausgesetzt wurde, fand eine vollständige Umsetzung zu den 1,3-Dienen **4**, **5** und **7** statt (96 % Gesamtausbeute). Die NMR-Analyse ergab, dass das Mengenverhältnis (**4** + **5**):**7** dem der Edukte **3** und **6** entsprach, was nahe legt, dass die 1,3-Diene **4** und **5** aus **3** und das 1,3-Dien **7** aus **6** auf spezifische Weise gebildet wurden.

Bemerkenswerterweise überwiegt das *cis*-Isomer **4**, welches durch Drehung nach innen entsteht, das durch Drehung nach außen entstandene *trans*-Isomer **5** (**4**:**5** = 83:17). Das Verhältnis von **4** zu **5** blieb während der Reaktion und sogar nach dem Erhitzen über eine längere Zeit konstant, was auf eine kinetische Kontrolle hinweist. Die Begünstigung der nach innen gerichteten Drehung entspricht nicht den Erwartungen, die auf sterischen Faktoren beruhen. Ferner ergab die

[*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, Y. Miyamoto
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-5668
E-mail: murakami@sbchem.kyoto-u.ac.jp
yoshi@sbchem.kyoto-u.ac.jp

Ringöffnung von **6** durch ausschließliche Drehung nach innen nur das *cis*-Isomer **7**.^[9] Diese stereospezifische Reaktion von **6** fand auch bei 110 °C in Toluol statt und war nach 1 h vollständig abgelaufen.^[10] Diese Ergebnisse legen nahe, dass ein 3-Silylsubstituent von Cyclobuten die Ringöffnung beschleunigt und eine Drehung nach innen begünstigt.

Um diese Effekte in weiteren Experimenten zu untersuchen, wurden die Cyclobutene **8** und **10** hergestellt und ihre Reaktivitäten verglichen (Schema 2). **8** und **10** unterscheiden sich nur im tertiär substituierten Atom, ein Kohlenstoffatom in einer *tert*-Butylgruppe (**8**) und ein Siliciumatom in einer



Schema 2. Ringöffnung von **8** und **10**. R = PhMe₂C.

Trimethylsilylgruppe (**10**). Wurde **8** auf 140 °C erhitzt, ging es, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen für 3-Methyl-1-cyclobuten,^[11] eine Ringöffnung unter Drehung nach außen ein und reagierte folglich ausschließlich zum *trans*-Isomer **9** (92 %).^[9] Im Unterschied dazu lieferte die Ringöffnung von **10** ein Gemisch des *cis*-Isomers **11** und *trans*-Isomers **12** mit einem überwiegenden Anteil an **11** (**11**:**12** = 69:31; Gesamtausbeute 95 %). Die Reaktion von **10** ($k = 0.53 \text{ h}^{-1}$ bei 140 °C) war schneller als die von **8** ($k = 0.32 \text{ h}^{-1}$ bei 140 °C). Das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Isomer **11**:**12** war wiederum den Erwartungen, die auf sterischen Faktoren beruhen, entgegengesetzt. Aus den unterschiedlichen Ergebnissen für **8** und **10** folgt, dass eine Silylgruppe eine Drehung nach innen begünstigt.

Für Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurde das 3-Silyl-1-cyclobuten **13** als Modell verwendet, für das die Energieniveaus für die Übergangszustände der Drehung nach innen und außen bestimmt wurden (Abbildung 1).^[12] Die Aktivierungsenergie der Drehung nach innen (Produkt **15**) ist niedriger als die der Drehung nach außen (Produkt **14**). Im Falle von 3-Methyl-1-cyclobuten, dem Kohlenstoffanalogon von **13**, liefert die Rechnung ein gegensätzliches Resultat, hier ist die Drehung nach außen um $5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt.^[13]

Der Übergangszustand für die nach innen gerichtete Reaktion von **13** weist einen C4-C3-Si5-Winkel von 92° und einen C4-C3-Si5-H1-Diederwinkel von 170° auf. Diese strukturellen Eigenschaften deuten darauf hin, dass das Si5-H1- σ^* -Orbital mit dem sich öffnenden C3-C4- σ -Orbital, in dem die Elektronen des HOMOs hauptsächlich lokalisiert sind, überlappt und folglich Elektronendichte des HOMOs aufnimmt. Bei einer Drehung nach außen beträgt der C4-C3-Si5-Winkel 132°. Eine Stabilisierung durch die Wechselwirkung des C-Si- σ^* -Orbitals mit dem HOMO ist somit geringer. Der beschleunigende Effekt und die Begünstigung der Drehung nach innen durch den Silylsubstituenten kann

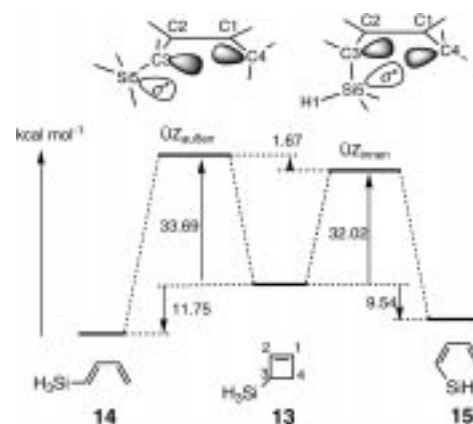


Abbildung 1. Potentialdiagramm der Ringöffnung von 3-Silyl-1-cyclobuten **13**.

durch Wechselwirkungen des verhältnismäßig tief liegenden σ^* -Orbitals des Siliciumatoms mit dem HOMO des Übergangszustandes erklärt werden.^[14]

Die Substituenteneffekte von Silicium macht man sich in den verschiedensten organischen Reaktionen zunutze.^[15] Die Stabilisierung von β -Kationen in elektrophilen Reaktionen von Organosiliciumverbindungen wird häufig genutzt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen einen interessanten Einfluss von Silylsubstituenten auf konzertierte elektrocyclische Reaktionen auf. Effekte von Silylsubstituenten auf andere konzertierte elektrocyclische Reaktionen werden derzeit untersucht.

Experimentelles

11 und **12**: Eine Lösung von **10** (30.0 mg, 0.10 mmol) in *m*-Xylol (2 mL) wird unter Argon 9 h auf 140 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird über Florisil filtriert. Nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Silicagel, *n*-Hexan) des Filtrats werden **11** und **12** (69:31, 28.6 mg, 95 %) als farbloses Öl erhalten. **11**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.12 (s, 9H), 1.42 (s, 6H), 5.09 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H), 5.15 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H), 5.43 (d, $J = 14.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.36 (d, $J = 14.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.18–7.38 (m, 5H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 0.3, 28.4, 42.8, 111.3, 125.9, 126.3, 128.1, 131.3, 147.2, 148.0, 156.2; Elementaranalyse: ber. für C₁₆H₂₄Si: C 78.62, H 9.90; gef.: C 78.86, H 10.14. **12**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.07 (s, 9H), 1.44 (s, 6H), 5.09 (s, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.90 (d, $J = 18.6 \text{ Hz}$, 1H), 6.09 (d, $J = 18.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.11–7.30 (m, 5H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = -1.5, 28.9, 42.9, 109.8, 125.7, 126.3, 128.1, 130.9, 144.1, 148.3, 156.0; Elementaranalyse: ber. für C₁₆H₂₄Si: C 78.62, H 9.90; gef.: C 79.01, H 10.22.

Eingegangen am 26. Juni 2000 [Z 15338]

- [1] W. R. Dolbier, Jr., H. Koroniak, K. N. Houk, C. Sheu, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 471.
- [2] W. Kirmse, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7989.
- [3] a) K. Rudolf, D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3708; b) R. Hayes, S. Ingham, S. T. Saengchantara, T. W. Wallace, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 2953.
- [4] W. R. Dolbier, Jr., H. Koroniak, D. J. Burton, A. R. Bailey, G. S. Shaw, S. W. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1871.
- [5] E. Piers, Y.-F. Lu, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2267.
- [6] C. W. Jefford, G. Bernardinelli, Y. Wang, D. C. Spellmeyer, A. Buda, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1157.

- [7] a) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**, S. 27–38; b) J. C. Giordan, J. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6541; c) J. C. Giordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6544.
- [8] Durch die Reaktion von Dimethylphenylsilyllithium mit 3-Brom-1-octyl-1-cyclobuten wurde eine 58:42-Mischung von **3** und **6** erhalten. **3** und **6** waren durch chromatographische Methoden schwer zu trennen und wurden daher als Mischung verwendet.
- [9] Die Bildung des anderen Stereoisomers wurde nicht beobachtet.
- [10] Bei 110°C fand kein nachweisbarer Umsatz von **1** statt. Die Reaktion von **3** war bei dieser Temperatur langsamer als die von **6** und benötigte 3 Tage bis zum vollständigen Ablauf. **4** und **5** entstanden im Verhältnis 89:11.
- [11] a) E. Gil-Av, J. Shabtai, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 257; b) H. M. Frey, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 83.
- [12] Die DFT-Rechnungen wurden mit GAUSSIAN 98 Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998** mit einem CRAY-Origin-2000-Computer im Supercomputer Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, durchgeführt. Geometrieoptimierung und Energieberechnungen erfolgten auf B3LYP/6–31G(d)-Niveau.
- [13] S. Niwayama, E. A. Kallel, D. C. Spellmeyer, C. Chimin, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2813.
- [14] Inagaki et al. haben ähnliche Resultate für **13** mit DFT-Rechnungen erhalten: H. Ikeda, T. Kato, S. Inagaki, *Org. Lett.*, eingereicht.
- [15] E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1989**.

Strukturierung festkörpergestützter Lipiddoppelschichten durch lithographische Polymerisation eines Diacetylen-Lipids**

Kenichi Morigaki,* Tobias Baumgart,
Andreas Offenhäusser und Wolfgang Knoll

Festkörpergestützte Lipiddoppelschichten sind Membransysteme, bei denen eine Lipiddoppelschicht mit einer Festkörperoberfläche entweder durch physikalische oder durch chemische Wechselwirkung verbunden ist. Diese Systeme wurden intensiv untersucht, da sie unter anderem einfache Modelle biologischer Membranen sind.^[1] In die Lipiddoppelschicht können auch Proteine eingebaut sein, und sie bietet somit die Möglichkeit, elektrisch oder optisch arbeitende Biosensoren aufzubauen.^[2] Um die hoch entwickelten Funktionen natürlicher Biomembranen nachzubilden, muss die Komplexität der künstlichen Systeme jedoch noch erhöht werden. Dafür ist die laterale Strukturierung ein gangbarer Weg, da dabei mehrere Komponenten in definierter räum-

licher Anordnung in das Membransystem integriert werden können. Diese Strukturierung wurde bisher entweder durch eine Modifizierung des Trägers^[3] oder durch die Mikrostempeltechnik^[4] erzielt.

Wir berichten nun über einen neuen Ansatz zur Erzeugung von strukturierten, festkörpergestützten Doppelschichten. Die Grundidee ist dabei, die Struktur in die Lipiddoppelschicht durch photochemische Polymerisation des Lipids einzuschreiben. Die zweidimensionale Polymerisation von Lipiden wurde intensiv an Liposomen (Lipidvesikeln) untersucht, wobei das Ziel meist die Stabilisierung der Liposome für Anwendungen in der Medikamentenverabreichung war.^[5] Daneben gab es mehrere Ansätze, polymerisierbare Thiolmonoschichten oder Fettsäure-Multischichten als mögliche Materialien in der Photolithographie einzusetzen.^[6] Man kann dabei von der lithographischen Polymerisation einer Lipiddoppelschicht zwei Effekte erwarten – eine mechanische Stabilisierung der fluiden Doppelschicht und deren Beschränkung auf den vorgegebenen nichtpolymerisierten Bereich.

Das prinzipielle Vorgehen ist in Abbildung 1 dargestellt. Als Erstes wird eine Doppelschicht aus einem polymerisierbaren Lipid auf den Träger aufgebracht (Abbildung 1 A). Diese Doppelschicht wird dann durch UV-Licht polymerisiert, wobei die gewünschte Struktur durch Verwendung einer Maske eingeschrieben werden kann (Abbildung 1 B). Bis zu diesem Schritt muss die Doppelschicht unter Wasser gehalten werden, um die Unversehrtheit der Membran zu gewährleisten. Sobald die Doppelschicht polymerisiert ist, wird sie unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Detergentien. Durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln können die Lipidmonomere gezielt aus der Doppelschicht herausgelöst

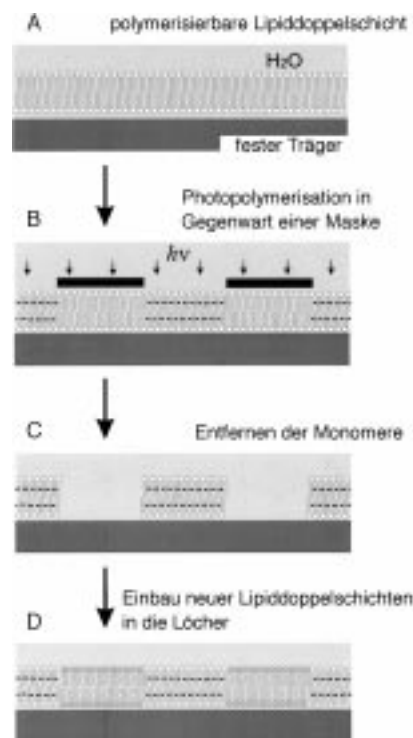


Abbildung 1. Schematische Darstellung zur Strukturierung einer Doppelschicht und zum Einbau einer neuen Lipiddoppelschicht. Für Einzelheiten siehe Text.

[*] Dr. K. Morigaki,^[+] T. Baumgart, Dr. A. Offenhäusser, Prof. Dr. W. Knoll
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: morigaki@ifp.mat.ethz.ch, offenhac@mpip-mainz.mpg.de

[+] Neue Anschrift:
Institut für Polymere
ETH-Zentrum, 8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41)1-632-1073

[**] Diese Arbeit wurde durch das Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) (Projekt-Nr. 0310852), die Schlossmann-Stiftung (K.M.) und das Graduiertenkolleg der Universität Mainz (T.B.) unterstützt. Wir danken A. T. A. Jenkins und U. Jonas für viele hilfreiche Diskussionen sowie B. Menges und M. Kreiter für ihre Unterstützung bei der Photolithographie.