

Polyine mit *tert*-Butyl-Endgruppen: kristallographischer Nachweis einer reduzierten Bindungslängenalternanz**

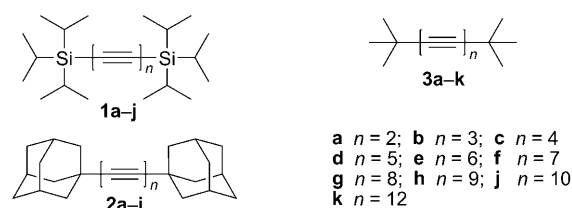
Wesley A. Chalifoux, Robert McDonald, Michael J. Ferguson und Rik R. Tykwinski*

Seit mehr als fünf Jahrzehnten sind Chemiker, die sich mit der Entwicklung von Synthesemethoden, mit der Synthese biologisch aktiver Verbindungen oder mit innovativen molekularen Materialien beschäftigen, fasziniert von konjugierten Polyinen.^[1,2] Die Suche nach besseren Synthesewegen für Polyine hat im letzten Jahrzehnt eine merkliche Wiederbelebung erfahren, die in vielen Fällen von möglichen Anwendungen dieser Strukturen als molekulare Drähte oder optische Materialien angeregt wurde.^[3] Unabhängig von derartigen Anwendungen ist die Forschung an Polyinen oftmals durch die einfachen Strukturen dieser Moleküle motiviert, die im Wesentlichen frei von sterischen und konformativen Einflüssen sind, welche die elektronischen und optischen Eigenschaften beeinflussen könnten. Die elektronischen Eigenschaften der Polyine werden meist mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie untersucht, und es wurde experimentell gezeigt, dass sich die HOMO-LUMO-Lücke stetig mit zunehmender Moleküllänge verkleinert.^[3d,g,4,5] Die vorliegenden Daten zeigen, dass dieser Trend bei den momentan mit organisch-chemischen Methoden zugänglichen Polyinlängen noch keinen Grenzwert erreicht hat.

Da Polyine im Wesentlichen eindimensionale konjugierte Systeme darstellen, sollten Veränderungen der HOMO-LUMO-Lücke in Bezug auf die Moleküllänge abhängig vom Grad der Bindungslängenalternanz (BLA; der Bindungslängenunterschied der zentralen Einfach- und Dreifachbindungen) in der Polyinstruktur sein.^[6,7] Aktuelle theoretische Studien stützen die Vorhersage, dass weder die HOMO-LUMO-Lücke noch die BLA gegen null gehen;^[8] dies wird typischerweise als Peierls-Verzerrung bezeichnet.^[9] Experimentell sollten sich die Tendenzen in der BLA als Funktion

der Polyinlänge mithilfe von Röntgenstrukturanalysen untersuchen lassen. Mit wachsender Länge der konjugierten Kette nimmt allerdings auch die Stabilität der Polyine erheblich ab, wodurch der Zugang zu Einkristallen ab den Hexainen sehr schwierig ist.^[10]

Ein besonderes Ziel unserer Forschung an Polyinen ist die Verwendung von Endgruppen, die so wenig wie möglich mit der sp-hybridisierten Kohlenstoffkette wechselwirken, um den Einfluss von „Endgruppeneffekten“ auf die elektronischen Eigenschaften zu minimieren. Im Optimalfall ließe sich dieses Ziel durch den Einsatz von Wasserstoffsubstituenten^[5a,11] oder Methylgruppen^[12] erreichen, aber die Instabilität derartiger Moleküle erschwert die Synthese, Aufarbeitung und Charakterisierung erheblich. Als Kompromiss zwischen Stabilisierung und elektronischem Einfluss wurden Trialkylsilyl- (**1**)^[3d] und 1-Adamantyl-Endgruppen (**2**)^[13] verwendet (Schema 1). Unter anderem wurden elektronische



Schema 1. Polyine mit Triisopropylsilyl- (**1**), 1-Adamantyl- (**2**) und *tert*-Butyl-Endgruppen (**3**).

Absorptionsspektren der durch Radiolyse erzeugten Radikationen von 1-Adamantyl-Polyinen untersucht,^[14] diese Moleküle ließen sich jedoch aufgrund der Größe der Adamantylreste nicht effektiv mit computerchemischen Methoden untersuchen. Folglich wurden Polyine erwogen, welche die kleinere *tert*-Butyl-Endgruppe tragen (**3a–k**).^[15] Auf der Grundlage früherer Arbeiten waren wir überzeugt, dass die *t*Bu-substituierten Polyine ausreichend stabil für eine vollständige Charakterisierung sind. Zur Synthese der Polyinserie **3** wurde die Fritsch-Buttenberg-Wiechell (FBW)-Methode^[16] eingesetzt. Zusätzlich zur Charakterisierung mit NMR- und UV/Vis-Spektroskopie berichten wir hier über die Kristallstrukturanalyse der Polyine **3a–c**, **3g** und **3j**, wobei **3j** das erste Decain ist, dessen Kristallstruktur je veröffentlicht wurde. Eine Analyse dieser fünf Polyine im Festkörper offenbart – in Einklang mit der theoretischen Vorhersage – eine stetige Verringerung der BLA mit steigender Polyinlänge.

Diin **3a**^[17] und Tetraen **3c**^[18] wurden durch oxidative Homokupplung von *tert*-Butyl-Acetylen bzw. *tert*-Butyl-Diacetylen synthetisiert. Nach einer bereits früher für die Herstellung von symmetrischen Triinen beschriebenen Methode^[16f]

[*] W. A. Chalifoux, Prof. Dr. R. R. Tykwinski^[†]
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-Mail: rik.tykwinski@ualberta.ca

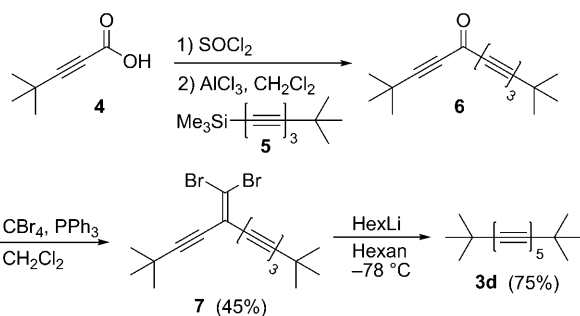
Dr. R. McDonald, Dr. M. J. Ferguson
X-ray Crystallography Laboratory, Department of Chemistry
University of Alberta, Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Kanada)

[†] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde großzügig durch die University of Alberta und den Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) im Discovery Grant Program unterstützt. W.A.C. dankt NSERC (PGS-D) und dem Alberta Ingenuity Fund für Unterstützung durch Stipendien. Weiterhin danken wir Dr. E. Jahnke für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200902760> zu finden.

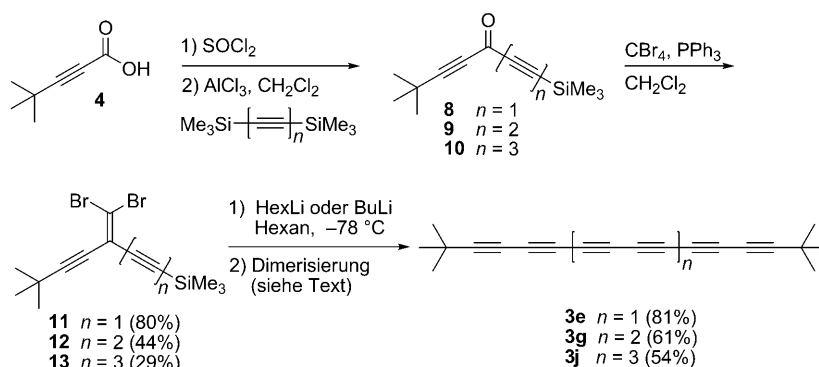
wurde **3b** in einfacher Weise mithilfe einer FBW-Umlagerung erhalten. Die Synthese des Pentains **3d** gestaltete sich schwieriger, da oxidative Dimerisierungen hier wenig hilfreich sind.^[19] In diesem Fall wurde das Triin **5**^[20] in einer Friedel-Crafts-Acylierung^[21] mit dem aus **4** erhaltenen Säurechlorid zum Keton **6** umgesetzt. Da **6** nicht isolierbar ist, wurde es nach einer Vorschrift von Ramirez^[22] direkt in das Dibromolefin **7** überführt (45% Ausbeute über zwei Schritte). Abschließend wurde das Pentain **3d** in 75% Ausbeute durch eine FBW-Umlagerung von **7** erhalten (Schema 2).



Scheme 2. Synthese des Pentains **3d**.

Der Aufbau der Hexa-, Octa- und Decaine **3e**, **3g** bzw. **3j** folgte einer vergleichbaren Synthesesequenz ausgehend von dem gemeinsamen Ausgangsmaterial **4**, das erst mit Thionylchlorid und anschließend mit dem jeweiligen α,ω -Bis(trimethylsilyl)polyin zur entsprechenden Keton-Zwischenstufe **8–10** umgesetzt wurde. Wegen ihrer Instabilität wurden die Rohprodukte **8–10** wiederum direkt in die Dibromolefine **11–13** überführt, die anschließend durch Chromatographie an einer kurzen Silicagelsäule gereinigt wurden (Ausbeuten über zwei Schritte: zwischen 29% (**13**) und 80% (**11**)). Nach den FBW-Umlagerungen von **11** und **12** wurden die erwarteten Tri- bzw. Tetraizwischenstufen erhalten, die nach wässriger Aufarbeitung direkt in einer oxidativen Homokupplung nach Hay^[23] umgesetzt wurden (THF, MeOH, CuCl, *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), O₂). Unter diesen Bedingungen wurden die Trimethylsilylgruppen effektiv entfernt, und **3e** bzw. **3g** entstanden in akzeptablen Ausbeuten. Versuche, diese Methode auf die Vorstufe **13** anzuwenden, lieferten nicht nur das gewünschte Decain **3j**, sondern auch das Nonain **3h**.^[24] Durch Verwendung des Eglington-Glaser-Katalysatorsystems^[25] (Cu(OAc)₂·H₂O, THF, MeOH, Pyridin) konnte dieses Problem aber umgangen und das Decain **3j** in respektabler Ausbeute (54%) erhalten werden (Schema 3).

Die Konstitution der Polyine **3** wurde mithilfe von EI- (**3a–e**, **3g**) und MALDI-MS (**3j**) bestätigt. Die UV/Vis-Spektren sind mit den von Bohlmann^[5b] und Jones^[5c] beschriebenen vereinbar; sie weisen eine deutliche Schwingungsfeinstruktur im HOMO-LUMO-Übergang auf, der von



Scheme 3. Synthese des Hexains **3e**, des Octains **3g** und des Decains **3j**.

einer stetigen Abnahme der λ_{max} -Energie mit zunehmender Polyinlänge begleitet wird. Dieser Trend gipfelt in einem λ_{max} -Wert von 362 nm für **3j** (in Hexan) mit einer molaren Absorbanz $\epsilon = 736\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^[26] Eine Analyse der ¹³C-NMR-Spektren ergibt stetige Trends bei den chemischen Verschiebungen, wie sie auch bei anderen homologen Polyinserien gefunden wurden.^[3d] Das am stärksten entschirmte Acetylsignal wandert von $\delta = 86.3$ ppm (**3a**) nach $\delta = 89.6$ ppm (**3j**), während das zu höchstem Feld verschobene Signal des Polyins in einem engen Bereich von $\delta = 61.7$ –61.4 ppm gefunden wird ($\delta = 63.7$ ppm bei **3a**).^[27] Die übrigen Resonanzen konvergieren mit steigender Länge bei ca. 63 ppm. Während das Auffinden von Trends in NMR- und UV/Vis-spektroskopischen Daten von Polyinen in den letzten Jahren fast Routine geworden ist,^[3d,g,4,13,16c,28] blieb bislang eine Frage unbeantwortet: Lässt sich bei längeren Polyinen eine verringerte Bindungslängenalternanz (BLA) mit wachsender Kettenlänge experimentell nachweisen? Röntgenstrukturdaten von längeren Polyinen, mit deren Hilfe diese Frage beantwortet werden könnte, sind allerdings kaum bekannt.^[10]

Im Fall der Polyinserie **3** konnten Kristallstrukturen des Diins **3a**, Triins **3b**, Tetrains **3c**, Octains **3g** und Decains **3j** erhalten werden (Abbildung 1).^[29,30] Vor einer detaillierten Diskussion der Kristallstrukturen sollte erwähnt werden, dass es für **3j** zum ersten Mal gelungen ist, die Struktur eines solchen Polyins mit mehr als 16 sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen erfolgreich zu lösen.^[31] Kristalle von **3j** wurden durch langsames Verdampfen einer CH₂Cl₂-Lösung bei 4 °C erhalten. Die Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle pro Elementarzelle (**3jA** und **3jB**, Abbildung 1 und Abbildung 2). Das unsymmetrische Molekül **3jA** nimmt eine quasihelicale Konformation mit C–C≡C-Bindungswinkeln von 174.4(6)° bis 179.3(5)° an, während das zentrosymmetrische Molekül **3jB** leicht S-förmig ist und etwas weniger von der Linearität abweicht (C–C≡C-Winkel von 176.1(6)° bis 179.5(8)°). Die Moleküldimensionen stellen den vielleicht beeindruckendsten Aspekt von Decain **3j** dar: Es hat eine Länge von 2.7 nm (gemessen von C2A bis C23A oder von C2B bis C2B').

Kürzlich haben Szafert und Gladysz in einem Übersichtsartikel eine BLA von ca. 0.07–0.08 Å für ein unendliches Polyinsystem postuliert; sie stützten sich dabei auf eine um-

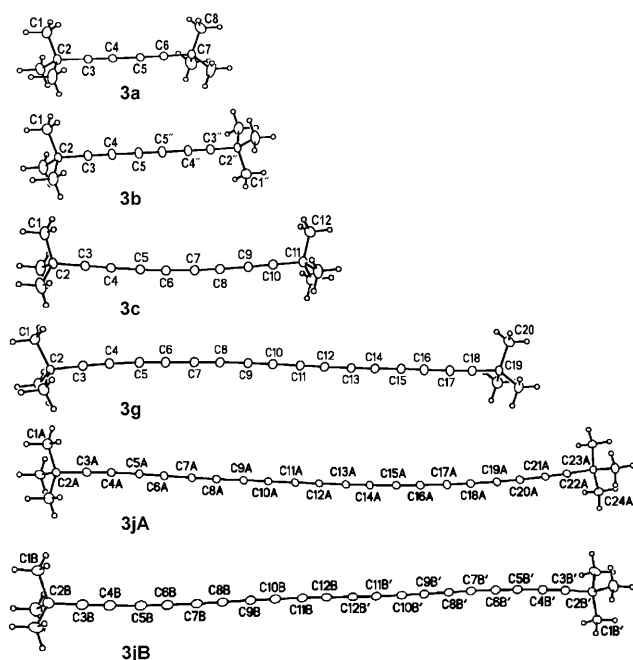


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen (20% Wahrscheinlichkeit) für **3a–c**, **3g**, **3jA** und **3jB**.

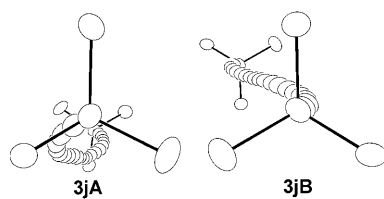


Abbildung 2. Eine Seitenansicht von **3jA** und **3jB** zeigt die Nichtlinearität der Moleküle (ohne Wasserstoffatome).

fassende Analyse von Kristallstrukturdaten für Polyine mit mindestens acht benachbarten sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[31] Diese Schätzung wird möglicherweise von „Endgruppeneffekten“ beeinträchtigt, da viele in dieser Studie betrachtete Verbindungen stark mit der Polyinkette konjugierte Endgruppen tragen. Die BLA in Polyinen war häufig Gegenstand von theoretischen Studien.^[8] Aus diesen Rechnungen wird deutlich, dass die Wahl des Basissatzes und der Elektronenkorrelation die Ergebnisse drastisch beeinflusst.^[8,32] Trotzdem lässt sich aus neueren Untersuchungen übereinstimmend ableiten, dass die Werte für die BLA (definiert als Längenunterschied der zentralen Einfach- und Dreifachbindungen) zu ca. 0.13 Å konvergieren (Tabelle 1, Nr. 13–17).^[8a,b,d]

Die BLA-Analyse der Röntgenstrukturdaten von **3a–c**, **3g** und **3jA/3jB** wurde auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt. Zunächst wurde die BLA analog zu den berechneten Strukturen (Tabelle 1, Nr. 13–17) als die Bindungslängendifferenz der zentralen Einfach- und Dreifachbindungen berechnet.^[34] Dies zeigte eine stetige Abnahme der BLA-Werte von 0.184 Å beim Diin **3a** zu 0.139 Å (Durchschnitt von **3jA** und **3jB**). Diese Analyse legt nahe, dass sich die BLA auf der Stufe des Decains dem theoretisch vorhergesagten Grenzwert

Tabelle 1: Zusammenfassung von experimentellen und theoretischen BLA-Daten.

Nr.	Polyin	BLA ^[a] [Å]	C–C _{avg} [Å]	C≡C _{avg} [Å]	BLA _{avg} ^[b] [Å]	Lit.
1	3a	0.184	1.382	1.199	0.183	[29]
2	3b	0.164	1.368	1.202	0.166	[29]
3	3c	0.151	1.365	1.204	0.161	[29, 30]
4	3g	0.140	1.356	1.209	0.147	[29]
5	3jA	0.144	1.350	1.207	0.143	[29]
6	3jB	0.134	1.354	1.206	0.148	[29]
7	3jA/B_{avg}	0.139	1.352	1.206	0.146	[29]
8	1a	0.169	1.373	1.204	0.169	[33]
9	1c	0.157	1.366	1.209	0.157	[3d]
10	1d	0.148	1.362	1.209	0.153	[3d]
11	1e	0.149	1.361	1.208	0.153	[3d]
12	1g	0.153	1.361	1.200	0.161	[3d]
13	H–(C≡C) ₉ –H	0.1291 ^[c]	1.36175	1.2254	0.13675	[8a]
14	H–(C≡C) _∞ –H	0.1276 ^[c]	–	–	–	[8a]
15	H–(C≡C) _∞ –H	0.133 ^[d]	–	–	–	[8d]
16	H–(C≡C) _∞ –H	0.131 ^[e]	–	–	–	[8d]
17	H–(C≡C) _∞ –H	0.134 ^[f]	–	–	–	[8b]

[a] Siehe Text und Lit. [34]. [b] $[C-C_{avg}] - [C\equiv C_{avg}]$; die Rechnung berücksichtigt nicht die terminale C–C-Bindung (z. B. C2–C3). [c] Berechnet auf CCSD(T)/cc-PVTZ-Niveau. [d] Resultierend aus einer BHHLYP-Funktion. [e] Resultierend aus einer CAM-B3LYP-Funktion. [f] Resultierend aus einer B3LYP//BH&HLYP-Funktion.

annähert;^[8] eine Auftragung der BLA gegen $1/n$ sagt einen Grenzwert von $BLA = 0.135$ Å voraus.^[35] Ein mögliches Problem dieser Berechnungsmethode ist jedoch die Einbeziehung von nur zwei spezifischen Bindungen, sodass kleinere Fehler bei der Bestimmung dieser Bindungslängen im Vergleich zu stark ins Gewicht fallen könnten. Um derartige Fehler zu minimieren, wurde auch die Differenz der Durchschnittswerte aller Einzel- und Dreifachbindungen, BLA_{avg} , untersucht. Ähnlich den reinen BLA-Werten nehmen auch die BLA_{avg} -Werte stetig mit zunehmender Polyinlänge für **3a–c**, **3g** und **3j** ab, und der Grenzwert scheint ebenfalls beim Decain erreicht.^[35] Ein Vergleich der BLA und BLA_{avg} von **3g** und **3j** mit den für H–(C≡C)₉–H vorhergesagten Werten (Tabelle 1, Nr. 13) zeigt, dass die experimentellen Werte nur um ca. 0.01 Å größer sind.

Die Polyine **1** mit TIPS-Endgruppen bieten die einzige verlässliche Vergleichsmöglichkeit für experimentelle BLA- und BLA_{avg} -Analysen (Tabelle 1, Nr. 8–12). Obgleich sowohl die BLA als auch die BLA_{avg} -Werte vom Diin **1a** hin zum Octain **1g** abnehmen, stimmen weder die einzelnen Werte noch der allgemeine Trend mit den Daten der *t*Bu-Serie gut überein. Besonders interessant ist, dass die BLA_{avg} -Daten von **1** keinen eindeutigen Trend zeigen. Eine schlüssige Erklärung hierfür könnten Endgruppeneffekte der Silylgruppen sein, welche die BLA an den Enden des Polyins verkleinert, und effektiv jegliche BLA, die möglicherweise im Zentrum des Moleküls vorhanden ist, aufhebt.

Zusammenfassend wurde eine Serie von Polyinen mit *tert*-Butyl-Endgruppen synthetisiert, um die Eigenschaften von Oligomeren aus sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen zu untersuchen. Weil die erhaltenen Polyine unter Standardbedingungen ausreichend stabil waren, konnten Kristallstrukturanalysen für mehrere Derivate angefertigt werden – unter

anderem auch die erste Kristallstrukturanalyse eines Decains überhaupt. Die Auswertung der Bindungslängen ergab den ersten experimentellen Beweis für eine Verringerung der BLA mit steigender Polyinlänge.

Eingegangen am 23. Mai 2009

Online veröffentlicht am 7. August 2009

Stichwörter: Alkine · Bindungslängenalternanz · Carbine · Hay-Kupplung · Polyine

- [1] a) Y. Tobe, T. Wakabayashi in *Acetylene Chemistry – Chemistry, Biology and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 387–426; b) S. Eisler, R. R. Tykwinski in *Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology, and Material Science* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 259–302; c) W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Chem. Rev.* **2006**, *6*, 169–182; d) A. L. K. Shi Shun, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1050–1073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1034–1057; e) *Polyynes: Synthesis Properties and Applications* (Hrsg.: F. Cataldo), Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
- [2] Über frühe Arbeiten zu Polyinen: H. Hopf, in *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 8.
- [3] Aktuelle Beispiele: a) S. M. E. Simpkins, M. D. Weller, L. R. Cox, *Chem. Commun.* **2007**, 4035–4037; b) C. Wang, A. S. Batsanov, K. West, M. R. Bryce, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3069–3072; c) L. de Quadras, E. B. Bauer, W. Mohr, J. C. Bohling, T. B. Peters, J. M. Martín-Alvarez, F. Hampel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8296–8309; d) S. Eisler, A. D. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666–2676; e) S. Lee, T. Lee, Y. M. Lee, D. Kim, S. Kim, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8574–8577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8422–8425; f) E. Métay, Q. Hu, E.-i. Negishi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5773–5776; g) T. Gibtnier, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 408–432; h) R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Science* **1995**, *267*, 362–367; i) G.-L. Xu, G. Zou, Y.-H. Ni, M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, T. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10057–10065.
- [4] Q. Zheng, J. C. Bohling, T. B. Peters, A. C. Frisch, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6486–6505.
- [5] a) R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601–4616; b) F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 657–667; c) E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3483–3489; d) T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5221–5236.
- [6] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448–3481.
- [7] A. Milani, M. Tommasini, G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, DOI: 10.1002/jrs.2342.
- [8] a) C. D. Zeinalipour-Yazdi, D. P. Pullman, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7377–7386; b) S. J. Yang, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9771–9774; c) S. Yang, M. Kertesz, V. Zólyomi, J. Kürti, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2434–2441; d) M. J. G. Peach, E. I. Tellgren, P. Salek, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11930–11935.
- [9] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878.
- [10] Unseren Wissens wurden nur zwei Kristallstrukturen von Octainen beschrieben. Siehe Lit. [3d] und W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3263–3264.
- [11] a) M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, I. Mochida, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 101–108; b) F. Cataldo, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 141–144.
- [12] C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2883–2891.
- [13] A. Lucotti, M. Tommasini, D. Fazzi, M. Del Zoppo, W. A. Chalifoux, M. J. Ferguson, G. Zerbi, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4239–4244.
- [14] H. Aboulfadl, W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, T. Bally, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Polyine mit *tert*-Butyl-Endgruppen gehören zu den am frühesten studierten homologen Serien: Sie wurden bereits 1953 von Bohlmann bis zum Heptamer beschrieben (**3a–f**),^[5b] Jones und Mitarbeiter erweiterten diese Serie um das Octain **3g** und das Decain **3j**,^[5c] und im Jahr 1972 beschrieben Johnson und Walton die Synthese des Dodecains **3k**, das aber bei Raumtemperatur unbeständig war.^[5d]
- [16] Kürzliche Polyinsynthesen mithilfe der FBW-Umlagerung: a) Lit. [1c] und [13]; b) J. Kendall, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2163–2166; c) A. Spantulescu, T. Luu, Y. Zhao, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 609–612; d) T. Luu, Y. Morisaki, N. Cunningham, R. R. Tykwinski, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9622–9629; e) T. Luu, E. Elliott, A. D. Slepko, S. Eisler, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 51–54; f) S. Eisler, N. Chahal, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2542–2550.
- [17] J.-H. Li, Y. Liang, Y.-X. Xie, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4393–4396.
- [18] Siehe die Hintergrundinformationen für eine detaillierte Beschreibung der Experimente und der spektroskopischen Daten.
- [19] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 341–358.
- [20] Frühere Synthesen von **5**: a) M. D. Lewis, J. P. Duffy, J. V. Heck, R. Menes, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2279–2282; b) M. Ladika, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 459–460.
- [21] D. R. M. Walton, F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 45–56.
- [22] F. Ramirez, N. B. Desai, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1745–1747.
- [23] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320–3321.
- [24] Eine entsprechende Bildung von Nonainen wurde unter Hay-Bedingungen bereits berichtet.^[3d,g]
- [25] a) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740–2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632–2657; b) C. Glaser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *154*, 137–171; c) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424; d) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind.* **1956**, 737–738.
- [26] Siehe die Hintergrundinformationen für eine Analyse der UV/Vis-Daten.
- [27] Siehe die Hintergrundinformationen für tabellierte ¹³C-NMR-spektroskopische Daten.
- [28] a) G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1105–1112; b) C. Klinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1508–1524; c) R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810–822; d) W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3324–3340.
- [29] Kristallographische Daten: **3a**: (C₁₂H₁₈), *M_r* = 162.26; monoklin; Raumgruppe *P*2₁/c (No. 14), *a* = 10.883(3), *b* = 10.917(4), *c* = 11.255(4) Å; β = 118.191(4)°; *V* = 1178.6(7) Å³; *Z* = 4; ρ_{ber.} = 0.914 g cm⁻³; μ = 0.051 mm⁻¹; λ = 0.71073 Å; *T* = –80°C; 2θ_{max} = 50.58°; 2143 gemessene Reflexe; *R*₁ = 0.0846 für 1581 beobachtete Reflexe mit [*F*_o² ≥ 2σ(*F*_o²)];*wR*₂ = 0.2756 für 110 verfeinerte Parameter und 2143 unabhängige Reflexe mit [*F*_o² ≥ –3σ(*F*_o²)];*R*_{int} = 0.0478 und 0.249 e Å⁻³. **3b**: (C₁₄H₁₈) *M_r* = 186.28; orthorhombisch; Raumgruppe *Cmca* (No. 64), *a* = 8.7174(13), *b* = 17.826(3), *c* = 8.4901(13) Å; *V* = 1319.3(3) Å³; *Z* = 4; ρ_{ber.} = 0.938 g cm⁻³; μ = 0.052 mm⁻¹; λ = 0.71073 Å; *T* =

-80°C ; $2\theta_{\text{max}} = 51.34^{\circ}$; 4517 gemessene Reflexe; $R_1 = 0.0787$ für 560 beobachtete Reflexe mit $[F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)]$; $wR_2 = 0.2573$ für 40 verfeinerte Parameter und 672 unabhängige Reflexe mit $[F_o^2 \geq -3\sigma(F_o^2)]$; Restelektronendichte 0.413 und $-0.169 \text{ e \AA}^{-3}$. **3c**: ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}$), $M_r = 210.30$; orthorhombisch; Raumgruppe *Pbcn* (No. 60), $a = 11.0520(12)$, $b = 11.6678(13)$, $c = 22.507(3) \text{ \AA}$; $V = 2902.4(6) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 0.963 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.054 \text{ mm}^{-1}$; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $T = -80^{\circ}\text{C}$; $2\theta_{\text{max}} = 52.80^{\circ}$; 21568 gemessene Reflexe; $R_1 = 0.0516$ für 2275 beobachtete Reflexe mit $[F_o^2 \geq -2\sigma(F_o^2)]$; $wR_2 = 0.1549$ für 145 verfeinerte Parameter und 2975 unabhängige Reflexe mit $[F_o^2 \geq -3\sigma(F_o^2)]$; Restelektronendichte 0.189 und $-0.152 \text{ e \AA}^{-3}$. **3g**: ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}$), $M_r = 306.38$; orthorhombisch; Raumgruppe *Pnma* (No. 62), $a = 16.4819(10)$, $b = 6.8028(4)$, $c = 17.4876(10) \text{ \AA}$; $V = 1960.8(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.038 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.059 \text{ mm}^{-1}$; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $T = -100^{\circ}\text{C}$; $2\theta_{\text{max}} = 51.44^{\circ}$; 14185 gemessene Reflexe; $R_1 = 0.0412$ für 1407 beobachtete Reflexe mit $[F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)]$; $wR_2 = 0.1330$ für 139 verfeinerte Parameter und 2043 unabhängige Reflexe mit $[F_o^2 \geq -3\sigma(F_o^2)]$; Restelektronendichte 0.353 und $-0.111 \text{ e \AA}^{-3}$. **3j**: ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}$), $M_r = 354.42$; monoklin; Raumgruppe *P2₁/n* (Alternative von *P2₁/c* [No. 14]), $a = 5.3923(17)$, $b = 18.777(6)$, $c = 31.598(10) \text{ \AA}$; $\beta = 94.474(4)^{\circ}$; $V = 3189.6(17) \text{ \AA}^3$; $Z = 6$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.107 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.063 \text{ mm}^{-1}$; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $T = -100^{\circ}\text{C}$; $2\theta_{\text{max}} = 50.70^{\circ}$; 22855 gemessene Reflexe; $R_1 = 0.0896$ für 4076 beobachtete Reflexe mit $[F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)]$; $wR_2 = 0.2304$ für 389 verfeinerte Parameter und 5938 unabhängige Reflexe mit $[F_o^2 \geq -3\sigma(F_o^2)]$; Restelektronendichte 0.964 und $-0.235 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC 729156 (**3a**), 729157 (**3b**), 729158 (**3c**), 729159 (**3g**) und 729160 (**3j**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos

beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [30] Die Kristallstrukturdaten von Tetrain **3c** wurden bereits in Lit. [3h] beschrieben, der CCDC wurden aber keine Koordinaten zugänglich gemacht.
- [31] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1–PR33.
- [32] Andere Studien: a) C. J. Zhang, Z. X. Cao, H. S. Wu, Q. R. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *98*, 299–308; b) M. Weimer, W. Hieringer, F. Della Sala, A. Görling, *Chem. Phys.* **2005**, *309*, 77–87; c) A. Scemama, P. Chaquin, M. C. Gazeau, Y. Benilan, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3828–3837; d) L. Horný, N. D. K. Petraco, C. Pak, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5861–5864.
- [33] E. C. Constable, D. Gusmeroli, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2006**, *62*, o505–o509.
- [34] Bei nichtzentrosymmetrischen Strukturen wurde die BLA aus dem Durchschnitt von positionsäquivalenten Bindungen berechnet {d.h., $\text{BLA}(\mathbf{3a}) = (\text{C4}–\text{C5}) - [(\text{C3}=\text{C4}) + (\text{C5}=\text{C6})]/2$ }. Siehe die Hintergrundinformationen für eine ausführliche Diskussion der berechneten BLA- und BLA_{avg} -Werte. Wegen der geschätzten Standardabweichung bei einzelnen Bindungslängen sollte der allgemeine Trend der BLA-Werte betrachtet werden und nicht die exakten einzelnen BLA-Werte für jedes Molekül.
- [35] Siehe die Hintergrundinformationen für eine tabellarische Auflistung der Bindungslängen von **3a–c**, **3g** und **3j** einschließlich der Standardabweichungen, Auftragungen von BLA und BLA_{avg} als Funktion von n (der Zahl an Dreifachbindungen) und $1/n$ sowie eine vergleichende Darstellung der Abnahme von BLA und BLA_{avg} mit zunehmender Länge.