

Ketoenolether **2** reagieren – außer mit Malonsäuredichlorid **1** – analog; mit **1** werden 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **6** und/oder Phloroglucine **7** erhalten (Tabelle 1). Da sich die Pyranone **6** in Phloroglucine **7** umwandeln lassen^[2], ermöglicht die Umsetzung von **2** mit **1** eine allgemein anwendbare und mit sehr guten Ausbeuten verlaufende Synthese von Phloroglucin und dessen Derivaten.

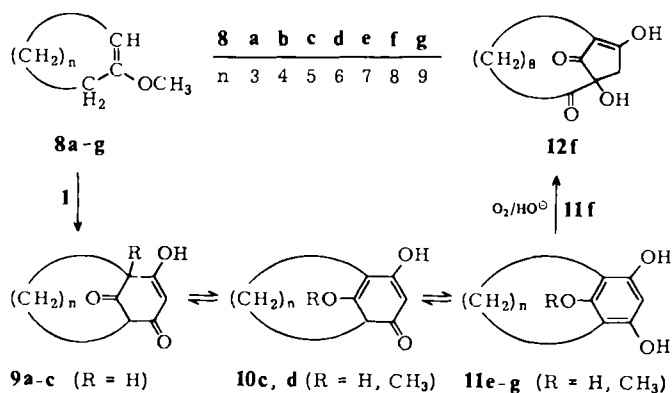
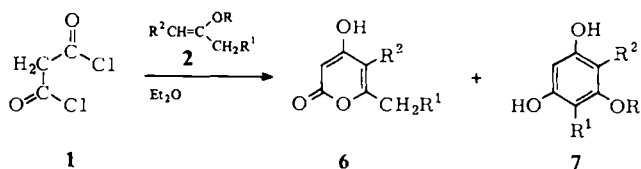


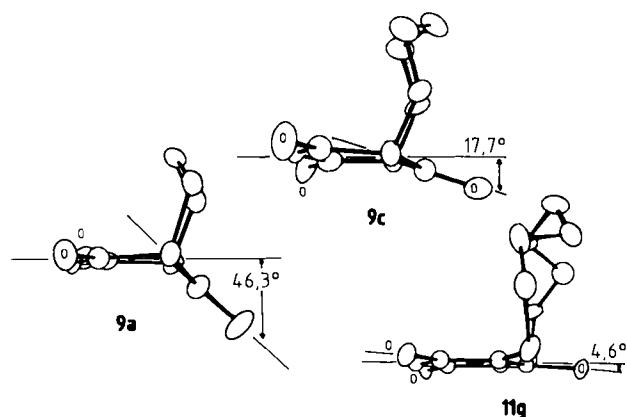
Tabelle 1. 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **6** und Phloroglucine **7** (Auszug).

2	R	R ¹	R ²	6 + 7 (Ausb. [%])
2a	CH ₃	H	H	6a (43) 7a (52)
2b	C ₂ H ₅	H	H	6a (42) 7b (43)
2c	CH(CH ₃) ₂	H	H	6a (24) 7c (65)
2d	C(CH ₃) ₃	H	H	— 7d (79)
2e	CH ₃	H	C ₂ H ₅	6b (11) 7e (80)
2f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6c (30) 7f (53)
2g	CH ₃	C ₂ H ₅	H	6d (15) 7e (16)

Die Übertragung dieser Reaktion auf Enolether cyclischer Ketone **8** führt zu den Bicyclen **9** und/oder **10** und/oder den [n](2,4)Phloroglucinophanen **11**, die aufgrund der Tautomeriemöglichkeit im Arenteil interessante Rückschlüsse auf Struktur und Reaktionsverhalten von Metacyclophanen zulassen. Aus **8a–c** und **1** erhält man bei wäßriger Aufarbeitung die Bicyclen **9a–c** (Ausbeute 84, 88 bzw. 91%) und aus **8a, b** und **1** bei Aufarbeitung in Methanol die 9,9- bzw. 10,10-Dimethylketale von **9a, b**. Bei der Reaktion von **8c–g** mit **1** lassen sich die Hydrochloride der Methylether von **10c, d** und **11e–g** isolieren (Ausbeuten 70, 31, 18, 55, 28%).

Aus den Seitenansichten der röntgenographisch ermittelten Strukturen für **9a** (*n* = 3), **9c** (*n* = 5) und **11g** (*n* = 9), *R* jeweils H, läßt sich die zu erwartende Konkurrenz zwischen den Tautomeren **9–11** ableiten. In **9a** liegt eine spannungsfreie Verknüpfung von 4-Cyclohexen-1,3-dion und Cyclohexanon in Sesselform vor und in **9c** eine Kombination von 4-Cyclohexen-1,3-dion mit Cyclooctanon in der energetisch ungünstigeren Sessel-Sessel-Konformation. In **11g** ist der zwölfgliedrige Ring nahezu spannungsfrei und orthogonal mit dem Aren verknüpft.

Die Verbindungen **9–11** zeigen unterschiedliches chemisches Verhalten in Abhängigkeit von Ringgröße und Ringspannung. Die Hydrochloride von **10c** (*R* = CH₃) bzw. **11f**,



g (*R* = CH₃) mit *n* = 5, 8, 9 lassen sich bereits mit Wasser zu den Hydroxyverbindungen **9c** bzw. **11f, g** (*R* = H) spalten, dagegen erfolgt bei **10d** (*R* = CH₃) und **11e** (*R* = CH₃) mit *n* = 6, 7 auch unter drastischen Bedingungen (konz. HBr) keine Etherspaltung. – Mit der Umwandlung von Desoxyhumulon in Humulon und dessen Umlagerung zu Isohumulon^[14] vergleichbar ist die Reaktion von **11f** (*R* = H), dessen Autoxidation und Umlagerung zum offenbar stabileren Bicyclus **12f** jedoch deutlich rascher erfolgt; dies kann durch die Spannungsminderung beim Übergang eines 11- zu einem 12gliedrigen Ring gedeutet werden.

Eingegangen am 14. Juni,
in veränderter Fassung am 30. August 1982 [Z 63/64]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1833–1844

- [1] a) F. Effenberger, R. Meier, K.-H. Schönwälder, T. Ziegler, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2766; b) P. Fischer: „Enolethers – Structure, Synthesis and Reactions“ in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. E, Part 1, S. 76, Wiley, New York 1980.
[2] U. Huber, DOS 2705874 (1977); *Chem. Abstr.* 87 (1977) 167718 y.
[14] a) R. Stevens, *Chem. Rev.* 67 (1967) 19; b) E. Collins, G. D. John, P. V. Shannon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 96.

Reversible Photoisomerisierung zwischen Silaethenen und Methylsilylenen (Methylsilandiyl)***

Von Hans Peter Reisenauer, Gerhard Mihm und Günther Maier*

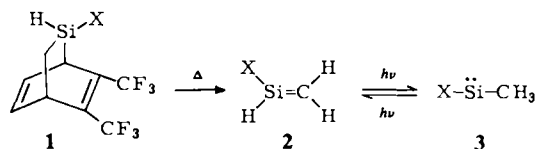
Die Energiehyperfläche der SiCH₃-Isomere ist nach wie vor Gegenstand intensiver Diskussion^[1]. Dabei spielt die energetische Beziehung zwischen Silaethen und Methylsilylendiyl (Methylsilylen)^[***] eine entscheidende Rolle. Experimentelle Befunde sind bisher rar^[2], lediglich die photochemische Bildung von 1-Methylsilaethen aus Dimethylsilylendiyl bei tiefen Temperaturen in Matrices ist gesichert^[2d]. Wir berichten erstmals über die reversible photochemische Umwandlung von Silaethenen in Methylsilandiyle.

Die Silaethene **2a–2c** wurden durch Blitzpyrolyse/Matrixisolation aus den Vorläufern **1a–1c** hergestellt und bei 10 K in Argon- und Stickstoffmatrices isoliert^[3]. Ihre charakteristischen spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, G. Mihm
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] Nach der IUPAC-Regel D-6.12 sind Silylene als Silandiyle zu bezeichnen.



a, X = H; b, X = Cl; c, X = CH₃

Bei kurzzeitigem Bestrahlen ($\lambda = 254$ nm, Hg-Niederdrucklampe) verschwinden die UV-Absorptionen der Silaethene vollständig, die Banden des Fragments Hexafluoroxylol bleiben dagegen unverändert. Gleichzeitig werden neue Spezies gebildet, die sich durch eine langwellig verschobene, breite und unstrukturierte UV-Bande (Intensität etwa 1/3 der Banden von **2a–2c**) auszeichnen (Tabelle 1). Ähnlich deutlich sind die Veränderungen in den IR-Spektren. Im Falle von **2a** wird bei Belichtung die Bande für die Si—H-Valenzschwingung stark langwellig verschoben. Die Photoprodukte von **2b** und **2c** weisen überhaupt keine entsprechende Bande mehr auf (Tabelle 1).

Tabelle 1. IR- und UV-Absorptionsbanden der Silaethene **2a–2c** und der Methylsilandiyle **3a–3c** in Argon- und Stickstoff-Matrizes bei 10 K.

Silaethene		Silandiyale	
IR [cm ⁻¹]	UV [nm]	IR [cm ⁻¹]	UV [nm]
2a Ar: 2239 (m), 2219 (m), 1350 (w), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 741 (s) N ₂ : 2235 (m), 2214 (m), 1350 (w), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 747 (s)	258	3a Ar: 2004 (m), 1935 (w) N ₂ : 1986 (w), 1978 (w), 1971 (m)	480
2b Ar: 2230 (w), 984 (m), 843 (s), 699 (w), 544 (m), 537 (w) N ₂ : 2230 (w), 980 (m), 840 (s)	255	3b Ar: 1223 (m), 485 (m), 480 (w) N ₂ : 1220 (m)	407
2c Ar: 2182 (m) [a], 1255 (w), 991 (m), 879 (m), 811 (m), 711 (w)	260 [2d]	3c Ar: 840 (m) N ₂ : —	460

[a] In Übereinstimmung mit Angaben in [2d].

Einstrahlung bei der Wellenlänge der neuentstandenen UV-Absorptionen (Hg-Hochdrucklampe mit Kantenfiltern oder Monochromator) bewirkt die Rückbildung der Silaethene **2a–2c**. Deren erneute kurzzeitige Belichtung (254 nm) führt wieder zu der oben beschriebenen Isomerisierung. Hin- und Rückreaktion können mehrmals wiederholt werden. Diese Reversibilität der Photoumwandlung von **2** und die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß es sich bei den Photoprodukten um die Methylsilandiyle **3a–3c** handelt. Die UV-Absorption von **3c** deckt sich mit der bereits berichteten^[2d]. Die relativ niedrige Wellenzahl der Si—H-Valenzschwingung in **3a** spricht ebenfalls für die Methylsilandiyl-Struktur. So werden für SiH₂ Banden um 2030 cm⁻¹ beobachtet^[7]. Auch nach Berechnungen ist die Si—H-Schwingungsfrequenz beim Methylsilandiyl um etwa 200 cm⁻¹ niedriger als beim Silaethen^[8].

Erstaunlich ist die starke Abhängigkeit der Lage der Bande für die Si—H-Valenzschwingung in **3a** von der Art der Matrix. Statt einer einzigen erwarteten Bande werden in einer Argonmatrix zwei Absorptionen unterschiedlicher Intensität bei 2004 und 1935 cm⁻¹ gefunden. In einer Stickstoffmatrix gibt **3a** sogar drei Banden zwischen 1970 und 1990 cm⁻¹. Der Einfluß des Matrixmaterials spiegelt

sich auch in den UV-Spektren der Silandiyle wider: In der Stickstoffmatrix sind alle Absorptionsmaxima hypsochrom verschoben, bei **3a** sogar um 150 nm.

Obwohl die geschilderten Matrixeffekte noch Fragen offenlassen, kann man doch folgende Schlußfolgerung ziehen: Silaethene und die isomeren Methylsilandiyle sind getrennt existenzfähige Spezies, lassen sich aber über eine photochemisch induzierte 1,2-H-Wanderung leicht ineinander umwandeln.

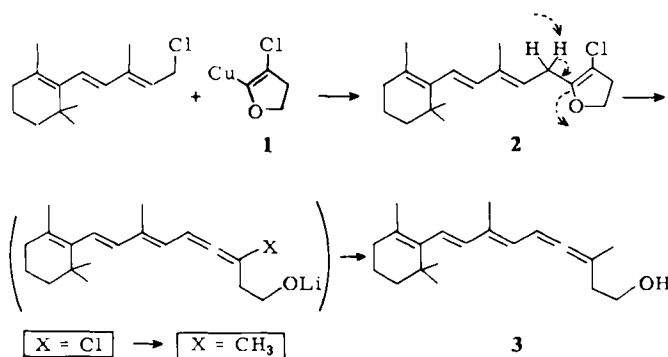
Eingegangen am 16. Juni 1982 [Z 68]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1785–1792

- [1] a) Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7366; b) J. D. Goddard, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, *ibid.* 102 (1980) 7644.
[2] a) R. T. Conlin, D. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1843; b) T. J. Barton, S. A. Burns, G. T. Burns, *Organometallics* 1 (1982) 210; c) vgl. [3], dort Fußnote [9]; d) T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5427; *ibid.* 103 (1981) 1845.
[3] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 597.
[7] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2594.
[8] H. Lischka, persönliche Mitteilung. Wir danken Prof. Lischka, Wien, für diese Information.

„Iso-retinol“ und Retinal: Ein unorthodoxer, aber einfacher Weg in die Vitamin-A-Reihe**

Von Renzo Ruzziconi und Manfred Schlosser*

Zwei Äquivalente Methylolithium reagieren mit 5-Alkyl-4-chlor-2,3-dihydrofuran unter Ringöffnung und Substitution des Chlors zu 3-Methyl-3,4-dienolen^[1]. Ein Alkylhalogenid (oder Alkyltoluolsulfonat) läßt sich auf diese Weise durch ein ungesättigtes, verzweigtes C₅-Stück mit einer endständigen OH-Gruppe verlängern. Ausgehend von „2-β-Ionyliden-ethylchlorid“ gelangt man so in einer Eintopf-Reaktion über das Dihydrofuran **2** zum „Iso-retinol“ **3**^[3] (55%). Schlüsselreagens ist 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furylkupfer **1**, erhältlich aus der entsprechenden Lithium-Verbindung^[1] mit Kupfer(I)-iodid.



Die Oxidation von **3** mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid führt unter augenblicklicher Doppelbindungsverschiebung zu den vier 11,13-stereoisomeren Retinalen (*Z,Z*)-, (*Z,E*)-, (*E,Z*)- und (*E,E*)-**4** (Aldehyd-Proton: $\delta = 9.85, 9.91, 10.13$ bzw. 10.01; Verhältnis 1:1:4:5), die durch Flüssigkeitschromatographie getrennt werden können^[7]. Bei Zugabe einer Spur Iod wächst der Anteil des *all-trans*-Retinals (*E,E*)-**4** auf Kosten

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. R. Ruzziconi
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.885-0.80) unterstützt.