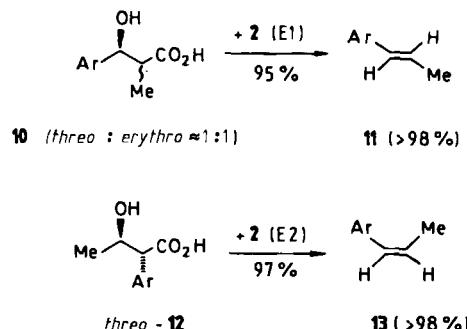


(h-m) ist **5B** und damit der E1-Zerfall mehr und mehr bevorzugt. – In der *erythro*-Reihe ist die all-*anti*-Anordnung 7 für beide Mechanismen die optimale Zwischenstufe; somit wird (*E*)-3 zum einzigen möglichen Isomer.

*Synthese von α- und β-Asaron 11 bzw. 13*: β-Asaron **13**, ein Inhaltsstoff des Calamusöls, ist 1977 als neuartiges chemosterilisierendes Insektizid erkannt worden<sup>[11]</sup>. Die Aktivität ist an die (*Z*)-Geometrie geknüpft<sup>[11]</sup>. **11** und **13** sind durch Wittig-Reaktion nicht isomerenrein zugänglich<sup>[12]</sup> und lassen sich chromatographisch kaum trennen.



Schema 2. Ar = 2,4,5-Trimethoxyphenyl.

Wir wählten als Zugang die Umsetzung von **10** und **12** mit **2** (Schema 2). Die elektronenreiche Arylgruppe ( $\text{R}^2$ ) in **10** erzwingt die E1-Eliminierung. Die zu >98% beobachtete Bildung von **11** entspricht der Erwartung. Bei **12** sorgt hingegen die Methylgruppe ( $\text{R}^2$ ) für einen E2-Ablauf; man isoliert zu >98% **13**. Der Übergang von **10** zu **12** entspricht einer Vertauschung von Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  mit stark unterschiedlichem +M-Effekt. Der Eliminierungscharakter wird dadurch – in Einklang mit unseren Vorstellungen – vollständig von E1 nach E2 verändert.

Eingegangen am 18. April 1983 [Z 350]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 887–897

[7b] J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowski, G. Brüntrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 52.

[8] (Auszug) Die Verwendung der *threo*-*erythro*-Deskriptoren zur Beschreibung von β-Hydroxycarbonyl-Verbindungen steht im Widerspruch zur ursprünglichen, von Threose und Erythrose abgeleiteten Konvention. Da neuere Deskriptoren jedoch ebenfalls nicht frei von Nachteilen sind, bleiben wir trotz aller Vorbehalte bei *threo*-*erythro* und definieren diese Zuordnungen gemäß C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1296.

[11] B. P. Saxena, O. Koul, K. Tikku, C. K. Atal, *Nature* 270 (1977) 512.

[12] *Chem. Eng. News* 1979, 16. April, S. 24.

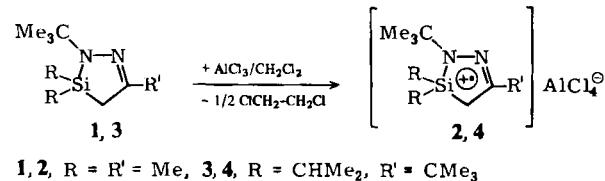
## Die Einelektronen-Oxidation von Diazasilacyclopentenen\*\*

Von Onno Graalmann, Michael Hesse, Uwe Klingebiel\*, William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick\*  
Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach Substitutionen und Eliminierungen an den reaktiven Zentren der Diazasilacyclopentene<sup>[1,6]</sup> – der Silyl- und der Methylengruppe – berichten wir nun über die Einelektronen-Oxidation des Ringsystems<sup>[7]</sup>. Als Oxidationsmittel

wählten wir  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , das Verbindungen mit vertikalen ersten Oxidationspotentialen < 8 eV in Lösung zu Radikalkationen oxidiert<sup>[7]</sup>.

*2-tert-Butyl-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten* **1** reagiert mit  $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Abspaltung von 1,2-Dichlorehthan zu einem farblosen Festkörper **2**; von **2** wurde kein ESR-Signal gefunden. Die kryoskopische Molmassenbestimmung von **2** deutete auf die Dimerisation eines primär gebildeten Radikalkations hin. Da ein Radikal mit voluminösen Substituenten nicht so leicht dimerisieren sollte, synthetisierten wir **3** und oxidierten es analog **1**.



Isoliert wurden farblose Kristalle **4**. Ihre Charakterisierung als Salz eines Radikalkations konnte unter anderem durch Signale in einem komplizierten ESR-Spektrum sowie eine Kristallstrukturanalyse (Fig. 1) gesichert werden.

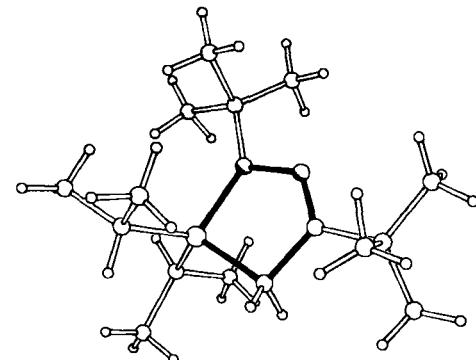


Fig. 1. Struktur des Kations von **4** im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] im inneren Ring: NN 142.4(12), NSi 178.1(9), SiC 188.6(12), CC 152.3(15), CN 124.5(14); NNSi 108.1(6), NSiC 91.4(5), SiCC 102.7(7), CCN 116.3(9); CNN 119.6(9).

Eine Konformationsänderung beim Übergang Neutralverbindung → Radikalkation wurde nicht beobachtet. Nach der später durchgeföhrten Röntgen-Strukturanalyse enthält auch **2** im Kristall ein monomeres Kation (Fig. 2). **2** und **4** sind sehr hydrolyseempfindlich. Bei mehrmaligem Umkristallisieren von **4** konnte die Bildung eines partiell hydrolysierten Produktes **5** nicht verhindert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß **5** ein protoniertes Diazasi-

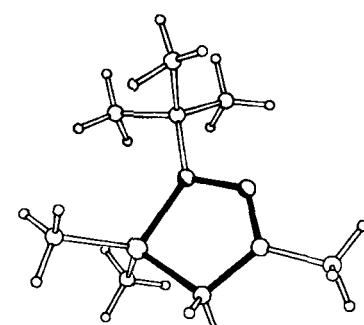
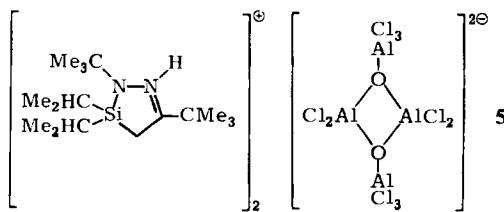


Fig. 2. Struktur des Kations von **2** im Kristall.



lacyclopenten mit einem kürzlich beschriebenen Chlorooxoaluminat als Gegenion ist<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 11. April,  
in veränderter Fassung am 15. Juni 1983 [Z 336]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 874–886

- [1] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 482 (1981) 65.
- [6] W. Clegg, M. Haase, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 445; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1009.
- [7] H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* 88 (1976) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 669.
- [9] U. Thewalt, F. Stollmaier, *Angew. Chem.* 94 (1982) 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 133; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 209.

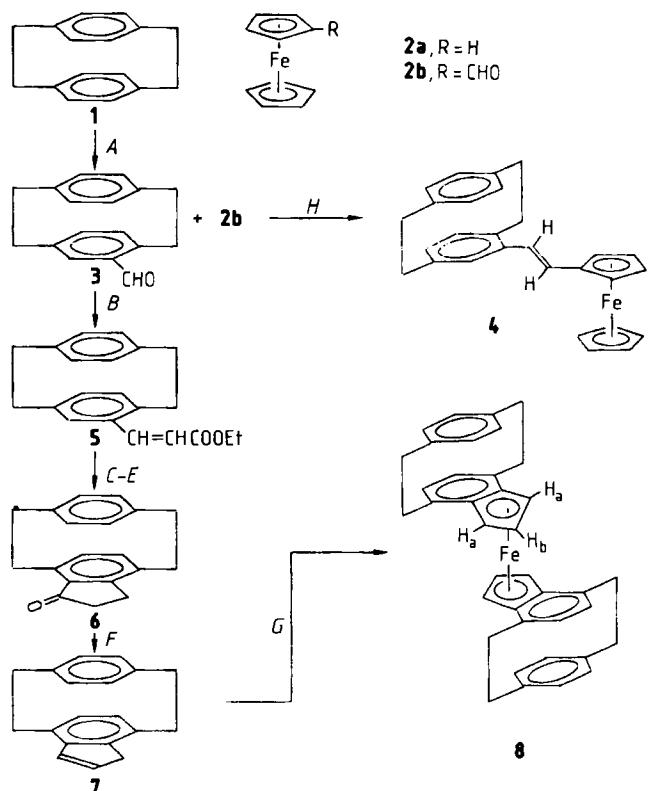
## Neue Verknüpfung der Cyclophan- und der Ferrocen-Chemie\*\*

Von Sayed El-Tamany, Friedrich-Wilhelm Raulfs und Henning Hopf\*

[2.2]Paracyclophan **1** und Ferrocen **2a** sind Prototypen mehrlagiger organischer bzw. metallorganischer Moleküle. Uns interessierte, ob sich aus diesen beiden Sandwichverbindungen viellagige Systeme aufbauen lassen, die alternierend aus organischen und metallorganischen Komponenten bestehen. Um dabei möglichst weitreichende elektronische Wechselwirkungen zwischen den „Lagen“ zu erzielen, empfiehlt es sich, **1** und **2** entweder durch ungesättigte Strukturelemente oder durch Anellierung zu verbinden<sup>[1]</sup>.

Eine Verknüpfung der ersten Art gelingt, indem man das Handelsprodukt **2b** mit dem aus **1** durch Rieche-Formyllierung<sup>[2]</sup> leicht gewinnbaren Aldehyd **3** nach McMurry kuppelt (Lenoir-Variante)<sup>[3]</sup>. Neben dem Hauptprodukt **4** (33%), braunrote Nadeln aus Ethanol/Chloroform ( $F_p = 175\text{--}177^\circ\text{C}$ ), entstehen auch Dimere von **3** (7%) und **2b** (24%), die sich jedoch chromatographisch von **4** leicht trennen lassen. Für dessen *E*-Konfiguration spricht die  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstante der beiden Olefinprotonen ( $\delta = 6.77$  bzw.  $6.56$ ) von  $16.0\text{ Hz}$ <sup>[4]</sup>.

Auch für die zweite Verknüpfungsart dient **3** als Ausgangsmaterial: Durch Wittig-Horner-Reaktion wird der Aldehyd in dem ungesättigten Ester **5** umgewandelt, der sich mit Routinemethoden zum Fünfringketon **6** cyclisieren lässt. Bamford-Stevens-Eliminierung ergibt das Olefin **7**, das in Analogie zu einer Synthese von Bisindenyleisen zu **8** umgesetzt wird<sup>[5]</sup>. Der Strukturbeweis für dieses bereits vierlagige Molekül, das bei Sublimation ( $200\text{--}220^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ ) dunkelviolette Kristalle ergibt, beruht



*A:*  $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (92%); *B:*  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}/\text{NaH}$ , Tetrahydrofuran (THF) (85%); *C:* 1.  $\text{NaOH}$ , 2.  $\text{HCl}$  (91%); *D:*  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{H}_2$ , Essigester (91%); *E:* Polyphosphorsäure,  $120^\circ\text{C}$  (79%); *F:* 1.  $\text{H}_2\text{NNHTs}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{EtOH}$  (86%), 2.  $\text{Na}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Rückfluß (79%); *G:* 1.  $\text{Na}$  (Suspension), THF, 2.  $\text{FeCl}_2$ , THF (14%); *H:*  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}$ , Pyridin/THF (33%).

auf den spektroskopischen Daten<sup>[4]</sup>. Verglichen mit Bisindenyleisen<sup>[5]</sup> ist die chemische Verschiebung der Fünfringprotonen  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_a$  in **8** bemerkenswert: Während  $\text{H}_b$  in beiden Ferrocenderivaten an nahezu gleicher Stelle absorbiert ( $\Delta\delta = 0.11$ ), werden die Protonen  $\text{H}_a$  in **8** durch die magnetische Anisotropie der überbrückenden Benzolringe so stark hochfeldverschoben, daß sich die Reihenfolge der Signale umkehrt ( $\Delta\delta = 0.79$ ).

Eingegangen am 18. April 1983 [Z 349]

- [1] Die Komplexierung von Cyclophanen mit der ( $n^5$ -Cyclopentadienyl)isen $^{+}$ -Einheit ist bekannt: A. R. Koray, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 345 und zit. Lit., besonders E. D. Laganis, R. G. Finke, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 2657. Die dabei gebildeten 1:1- bzw. 1:2-Addukte verfügen jedoch nicht über intakte Ferrocen-Einheiten. Bei den 2:1-Produkten sind überdies die komplexierungsfähigen Flächen der Cyclophane abgesättigt, so daß keine direkte Möglichkeit zum Aufbau oligomerer Strukturen besteht. Diese Einschränkung besteht bei den hier vorgestellten Verknüpfungsmöglichkeiten nicht; die erforderlichen Dialdehyde von **1** und [2.2]Indenophan wurden bereits hergestellt (S. Ehrhardt, F.-W. Raulfs, H. Hopf, unveröffentlicht).
- [2] A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* 93 (1960) 88.
- [3] D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [4] **4:** UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max} = 456$  ( $\epsilon = 1200$ ), 319 (16400), 236 (sh, 17300), 207 nm (34700); **8:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 6.32$  (s, 4 H), 6.12 (s, 4 H), 5.63 (s, 4 H), 3.75 (t,  $J = 2.3\text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{H}_b$ ), 3.67 (d,  $J = 2.3\text{ Hz}$ , 4 H,  $\text{H}_a$ ), 2.85 (ps-t, 4 H), 2.72–2.52 (m, 12 H, Brücken- $\text{CH}_2$ ); IR (KBr): 3005 w, 2940 w, 2920 m, 2850 m, 1498 m, 1435 m, 1100 w, 853 m, 800 m, 792 m  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max} = 530$  ( $\epsilon = 500$ ), 418 (1100), 300 (16000), 216 nm (37000). – Die spektroskopischen und analytischen Daten aller hier erstmals hergestellten Substanzen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [5] a) J. J. Eisch, R. B. King: *Organometallic Synthesis*, Vol. 1. Academic Press, New York 1965, S. 73ff; b) G. Wilkinson, *Org. Synth.* 36 (1956) 31.

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, S. El-Tamany, F.-W. Raulfs  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig  
[\*\*] Cyclophane, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk (Projekt „Chemie und Physik unkonventioneller Materialien“) unterstützt. – 19. Mitteilung: S. El-Tamany, H. Hopf, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1682.