

Einfacher Zugang zum intramolekularen Chinydron von [2.2]Paracyclopandien**

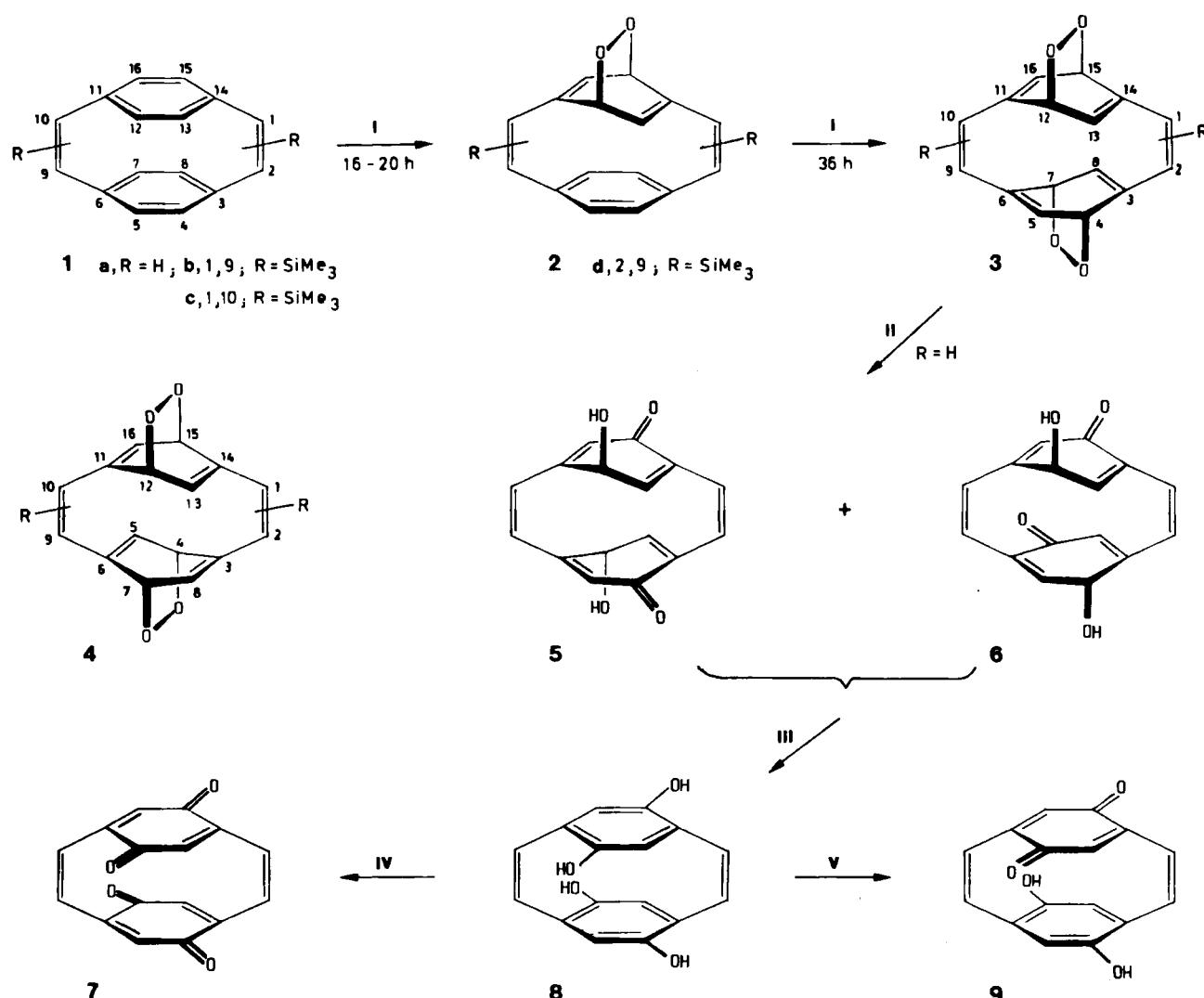
Von Michael Stöbbe, Stephan Kirchmeyer,
Gunadi Adiwidjaja und Armin de Meijere*

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Moleküle mit intramolekularem Charge-Transfer dienen unter anderem als starre Modelle, um die Abstandsfunktion dieser Wechselwirkung experimentell zu testen^[1,2]. Alle bisher bekannten derartigen Systeme mit [2.2]- und [3.3]Paracyclopahengerüst wurden in mehrstufigen Sequenzen aus geeigneten substituierten Molekülhälften aufgebaut. Die zweifache Addition von Singulett-Sauerstoff (¹O₂) an

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien **1a** eröffnet einen sehr kurzen Zugang zu einem weiteren derartigen System.

Die Photooxygenierung von **1a** führte außer zum Endoperoxid **2a**^[3] in einer langsamen Sekundärreaktion zu einem Nebenprodukt (2–3%) mit wesentlich größerem *R*_F-Wert. Dieses ließ sich mit polaren Lösungsmitteln chromatographisch reinigen und NMR-spektroskopisch als ein Bis-endoperoxid **3a** oder **4a** identifizieren. Mit größerer Ausbeute (28%) bildete sich **3a** oder **4a**^[4] bei der Umsetzung von reinem **2a** mit ¹O₂. Zwar ließ sich **3a** oder **4a** kristallisieren (farblose Kristalle, monoklin, explosionsartige Zers. > 115°C), doch ergab die Röntgen-Strukturanalyse keine verlässlichen Strukturparameter. Vielmehr lagen danach



Schema 1. I: ¹O₂, *hν*, Tetraphenylporphyrin, CHCl₃, 20°C; II: NEt₃, CH₂Cl₂, 0–20°C, 14–18 h; III: MeOH/AcOH/CF₃CO₂H (1:1:0.16), 6 h Rückfluss; IV: Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, CH₂Cl₂/THF/H₂O, 20°C, 2 min; V: O₂/SiO₂, 24 h.

* Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. Michael Stöbbe,
Dipl.-Chem. Stephan Kirchmeyer, Dr. G. Adiwidjaja
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der
Chemischen Industrie sowie den Firmen E. Merck AG und Chemische
Werke Hüls AG gefördert. M. S. dankt der Studienstiftung des
deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

die O-Atome an mittleren Positionen zwischen den für die beiden Diastereomere **3a** oder **4a** erwarteten Positionen. Dieses Ergebnis resultiert offenbar aus einer statistischen Anordnung der Enantiomere von **3a**. Die Aufklärung der Stereoisomerie und eindeutige Zuordnung zum Diastereomer **3a** gelang schließlich aufgrund der Reaktionssequenz zum Chinydron **9** (Schema 1).

Mit Triethylamin entstand aus **3a** ein Gemisch der diastereomeren Bischinole **5** und **6**^[4] (60%), die sich säulen-chromatographisch trennen und durch fraktionierende Kristallisation reinigen ließen. Eine Umlagerung von **5** und **6** zum Bishydrochinon **8**^[4] (40%) trat erst bei Behandlung mit Trifluoressigsäure ein. Mit Cer(IV)-ammonium-nitrat wurde **8** glatt zum Bischinon **7**^[4] oxidiert (gelbe Kri-stalle, Zers. > 200 °C).

Einheitliches Chinchydrin **9** entstand durch Oxidation von **8**, das an Kieselgel adsorbiert war, mit Sauerstoff. Das schwarzbraune **9** wurde an SiO₂ chromatographiert (73%, Zers. > 180 °C)⁴⁴. Sein UV/VIS-Spektrum mit den Absorptionsbanden $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 330$ (3.43) und 517 nm (2.14) (Ethanol) belegt sicher die Konfiguration **9**, denn seine Charge-Transfer-Bande entspricht in Lage und Extinktionskoeffizient der des pseudo-ortho-[2.2]Paracyclophan-chinchydrons¹¹ [$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 317$ (3.46) und 515 nm (2.23) (Methanol)]. Das pseudo-geminale Chinchydrin des gesättigten [2.2]Paracyclophans hat eine deutlich kürzerwellige und intensivere Charge-Transfer-Bande [$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 495$ nm (3.20) (Methanol)]¹¹.

Die beobachtete Diastereoselektivität bei der Addition von $'O_2$ an das Monoaddukt **2** könnte sterische und auch elektronische Gründe haben. Der zum nicht gefundenen **4a** führende Übergangszustand dürfte wegen des sehr engen Kontakts zwischen den H-Atomen an C⁸/C¹³ und an C⁵/C¹⁶ energetisch benachteiligt sein. Nach MNDO-Rechnungen^[5] sind im HOMO von **2a** die Koeffizienten an C¹/C⁷ größer als an C⁵/C⁸, so daß wegen der besseren Wechselwirkung mit dem LUMO von $'O_2$ der zu **3a** führende Übergangszustand auch elektronisch begünstigt sein könnte.

Die Addition von $^1\text{O}_2$ an 1,9-Bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophandien **1b**^[4,6], das in Alkanen weitaus besser löslich ist als **1a**, führte über **2b** zu dem in Dichlormethan gut löslichen 1,9-Bis(trimethylsilyl)-Derivat **3b**^[4] (8%). Analog ergab eine ca. 1 : 1-Mischung von 1,9- **1b** und 1,10-Bissilyldien **1c**^[4,6] ein Gemisch der drei Endoperoxyde **2b**, **2c** und **2d** (22, 32 und 8%), von denen bevorzugt das 1,10- **2c** und/oder das 2,9-Bissilylderivat **2d** zum entsprechenden Bis-endoperoxid **3c**^[4] weiterreagierten (9.4%). Die Silylderivate **3b** und **3c** eröffnen den Zugang zu entsprechenden Silylderivaten von **7**, **8** und **9**, die aufgrund ihrer zu erwartenden besseren Löslichkeit für weitere physikalische Untersuchungen und chemische Umsetzungen dieser Verbindungsklasse prädestiniert sein dürften.

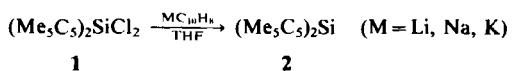
Eingegangen am 24. September 1985 [Z 146-]

- [1] H. A. Staab, W. Rebafka, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3333, zit. Lit.
 - [2] H. A. Staab, C. P. Herz, C. Krieger, M. Rentea, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3813.
 - [3] I. Erden, P. Gölitz, R. Näder, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **93** (1981) 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 583.
 - [4] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vollständig charakterisiert und ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz): **3a** (CDCl_3): $\delta = 4.90$ (dd, $^3J = 6.0$, $^4J = 1.8$; 4,7,12,15-H), 6.40 (s; 1,2,9,10-H), 6.41 (m; 5,8,13,16-H); **7**: (CDCl_3): 6.26 (s; 4 H), 6.71 (s; 4 H), 8 ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 6.18 (s; 4 H), 6.71 (s; 4 H), 7.14 (s; 4 H, OH). **9** ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 6.03 (d, $^4J = 0.6$; 3,13,16-H), 6.11 (d, $^4J = 1.9$; 5,8-H), 6.57 (dd, $^3J = 10.0$, $^4J = 1.9$; 2,9-H), 6.86 (d, $^3J = 10.0$; 1,10-H), 7.93 (s; 2 H, OH).
 - [5] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
 - [6] Eine ca. 1:1-Mischung von **1b** und **1c** erhielt man durch reduktive Silyllierung mit Mg/Mg₂SiCl₄ in THF unter Ultraschallzersetzung aus den 1,9- und 1,10-Dibrom[2.2]paracyclophandienen **1** ($\text{R} = \text{Br}$), die durch zweifachige Dehydrobromierung der rohen Tetrabromide von [2.2]Paracyclophan [Γ'] entstehen. Reines **1b** wurde analog aus gereinigtem 1,1,9,9-Tetrabrom[2.2]paracyclophan [γ] dargestellt. M. Stöbbe, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
 - [7] K. C. Dewhurst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3115.

Decamethylsilicocen - Synthese und Struktur**

**Von Peter Jutzi*, Dieter Kanne und Carl Krüger
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet**

Kürzlich gelang uns die Synthese der Decamethylmetallocene von Germanium und Zinn aus den Bis(pentamethylcyclopentadienyl)elementdihalogeniden^[1]. Nach diesem Verfahren konnten wir nun auch die analoge Siliciumverbindung darstellen. Bei der Umsetzung von Dichlor[bis(pentamethylcyclopentadienyl)]silan **1**^[2] mit Naphthalinlithium, -natrium oder -kalium in Tetrahydrofuran (THF) entsteht Bis(pentamethylcyclopentadienyl)silandiyl (Decamethylsilicocen) **2**^[3].



Die farblose^[4], im Öl pumpenvakuum leicht sublimierbare, kristalline Verbindung **2** ist thermostabil ($F_p = 171^\circ\text{C}$), aber äußerst lufotempfindlich (vermutlich oxidationsanfällig). In aprotischen Solventien wie Hexan, Benzol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löst sich das Silicocen **2** sehr gut. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ist es in Benzol monomer.

Im $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum findet man für die Ring- und Methylkohlenstoffatome jeweils nur ein scharfes Signal, und auch im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man nur ein scharfes Signal für die Protonen der Methylgruppen. Aufgrund der chemischen Verschiebungen^[5] spricht dies eher für das Vorliegen eines π -Komplexes als für eine schnell fluktuierende σ -Struktur in Lösung. ^{29}Si -NMR-spektroskopisch wird eine Resonanz bei einer sehr hohen Feldstärke beobachtet ($\delta = -577$)^[6]. Korreliert man ^{29}Si - und ^{119}Sn -chemische Verschiebungen, so liegt der Wert von 2 im erwarteten Bereich. Massenspektrometrisch wird bei 2 sowohl bei chemischer als auch bei Elektronenstoß-Ionisation fast ausschließlich das Fragment-Ion m/z 163 ($\text{Me}_2\text{C}_2\text{Si}^{+}$) beobachtet.

Die Einkristall-Strukturanalyse^[7] lieferte ein überraschendes Ergebnis: Es existieren zwei Konformere, die in der Elementarzelle im Verhältnis 1:2 vorkommen (Abb. 1). Während im Molekül A, in dem Si1 ein Inversionszentrum besetzt, beide Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe gestaffelt und streng coplanar sind (Abb. 2 links), schließen sie im Molekül B – gleichfalls gestaffelte Konformation – einen Interplanarwinkel von 25.3° ein (Abb. 2 rechts). Während im Molekül A die Si-C-Abstände äquidistant sind (Mittelwert 2.42(1) Å), liegen sie bei B zwischen 2.324(8) Å (Si2-C22, Si2-C28) und 2.526(7) Å (Si2-C25) sowie 2.541(7) Å (Si2-C26). Die Abstände zwischen den Si-Atomen und den Schwerpunkten der Cp-Ringe betragen 2.11 Å in A und 2.12 Å in B. Sämtliche Methylgruppen befinden sich innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen in den Ebenen der planaren (± 0.006 Å) Cp-Ringe. In diesen beträgt der über 15 Bindungen gemittelte C-C-Abstand 1.394(15) Å, der gleichermaßen gemittelte C-CH₃-Abstand 1.501(9) Å. Die Anordnung der Moleküle im Kristall (Abb. 1) spricht dafür, daß der Öffnungswinkel von Molekül B

[*] Prof. Dr. P. Jutz, Dipl.-Chem. D. Kanne
Fakultät für Chemie der Universität, Anorganische Chemie III
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.