

Verbindungsreihe den Begriff „molekulare Metalle“ vor. Ferner zeigt Abbildung 3 einen Zusammenhang zwischen Elektronenanregung und ^{119}Sn -NMR-chemischer Verschiebung der zentralen Sn-Atome: Zunehmend langwellige Absorption ist mit Tieffeldverschiebung der NMR-Signale verbunden.

Die beschriebenen und einige weitere empirische Korrelationen in der Verbindungsreihe **3a** bis **3d** weisen auf einen fließenden Übergang zwischen kovalent gebundenen Polystannanen und metallischem Zinn hin. Ein analoger Übergang zwischen molekularen Clustern und metallischen Mikropartikeln wird in letzter Zeit bei Nebengruppenelementen häufig diskutiert^[9].

Eingegangen am 15. Juli 1987 [Z 2359]

- [1] Überblick: H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [2] a) Cambridge Crystallographic Data Base, update Januar 1987 (acht Distannane, zwanzig Cyclostannane, sieben Verbindungen mit Cluster-Anionen); b) D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.
- [3] a) S. Adams, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 295; b) H. Puff, C. Bach, W. Schuh, R. Zimmer, *ibid.* 312 (1986) 313.
- [4] **Arbeitsvorschrift:** Die Iodkomponenten **2** [3] werden gelöst und auf -78°C gekühlt. Dabei tritt teilweise Fällung auf. Eine frisch bereitete und filtrierte Ph_3SnLi -Lösung [5a] wird so langsam zugegeben, daß die grüne Farbe vor der nächsten Zugabe verschwindet (ca. 1–2 h). Es wird mehrere Stunden nachgerührt und dabei die Kühlung entfernt. Isolierung: analog [5a]. Die Polystannane sind unter Normalbedingungen stabile, farblose (**3a**) bis gelbe (**3d**), kristalline Feststoffe; jeweils ein scharfes (**3a**) bis breites (**3d**), intensives Raman-Signal für die totalsymmetrische Valenzschwingung der Sn_n -Kette (**3a** 136, **3b** 113, **3c** 117, **3d** 114 cm^{-1}).
- [5] a) S. Adams, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) 11; b) S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch, *ibid.* 326 (1987) 173.
- [6] **Kristallstrukturanalysen:** a) Mischphase **3a**–0.5 **3b**, $P2_1/c$, $a = 1118.2(3)$, $b = 3368.0(4)$, $c = 1789.1(3)$ pm, $\beta = 91.61(2)^\circ$, $V = 6735 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, 8599 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 328 Variable, $R = 0.060$; b) **3c**, Daten bei -80°C , $Pbca$, $a = 2005.9(10)$, $b = 2587.3(7)$, $c = 2290.9(6)$ pm, $V = 11890 \times 10^6$ pm³, $Z = 8$, 5690 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 288 Variable, $R = 0.067$; c) **3d**–3 Cyclohexan, Daten bei -59°C , $P\bar{1}$, $a = 1090.0(12)$, $b = 1091.5(4)$, $c = 1985.9(15)$ pm, $\alpha = 103.45(4)$, $\beta = 101.59(11)$, $\gamma = 92.95(8)^\circ$, $V = 2239 \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, 7444 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, 195 Variable (ein Cyclohexanmolekül fehlgeordnet), $R = 0.065$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52672, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* 98 (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 79; b) M. Weidenbruch, B. Blintjer, K. Peters, H. G. von Schnering, *ibid.* 98 (1986) 1090 bzw. 25 (1986) 1129; c) vgl. entsprechende, aber weniger ausgeprägte Rotverschiebungen in organosubstituierten Polysilan-Reihen: C. G. Pitt in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homotomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 203.
- [8] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 16 (1985) 73.
- [9] Vgl. z. B. a) G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 34 (1987) 249; b) B. K. Teo, K. Keating, Y.-K. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3494; B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 897.

Festkörper-Tiefemperaturphotolyse von peracetylierten Dodecanoylperoxiden der Weinsäure und D-Gluconsäure – eine diastereoselektive radikalische Kupplung

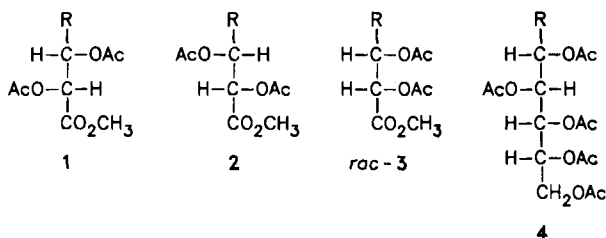
Von Rainer Lomölder und Hans J. Schäfer*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Kolbe-Elektrolyse ist attraktiv für CC-Verknüpfungen, weil sie aus wohlfeilen Carbonsäuren einfach und in guter Ausbeute vielfältige Verbindungen zugänglich

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. R. Lomölder
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

macht^[11]. Von Nachteil ist mangelnde Selektivität für unsymmetrische Produkte bei der Coelektrolyse zweier Carbonsäuren und der Verlust der optischen Aktivität bei Carbonsäuren mit dem Asymmetriezentrum am α -C-Atom. Wir konnten kürzlich zeigen, daß durch Festkörper-Photolyse unsymmetrischer Diacylperoxide unsymmetrische Kupplungsprodukte mit hoher Selektivität erhalten werden^[2]. Nun fanden wir, daß auch die Konfiguration am α -C-Atom weitgehend erhalten bleibt, wenn die optisch aktiven Diacylperoxide **1b–4b** bei tiefen Temperaturen im Kristall photolysiert werden^[3].



a, R = COCl bzw. CO₂H (**3**); b, R = CO–OO–COC₁₁H₂₃; c, R = C₁₁H₂₃

Die Peroxide **1b**, **2b** und **4b** wurden aus den entsprechenden Säurechloriden, Peroxydodecansäure und Pyridin in 83–95% Ausbeute dargestellt; **3b** wurde mit dem aus der *meso*-Weinsäure erhaltenen *rac*-Bis-*O*-acetylweinsäuremonomethylester^[4], Peroxydodecansäure und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 73% Ausbeute gewonnen. Die Photolyse von **1b–4b** lieferte die Acetate **1c–4c** (Tabelle 1).

Die bei -60°C hohen Diastereoselektivitäten gehen bei 5 – 10°C praktisch völlig verloren. Auch die bei tiefen Temperaturen brauchbaren chemischen Ausbeuten nehmen bei Temperaturerhöhung durch konkurrierende Disproportionierung (Undecan, 1-Undecen), symmetrische Kupplung (Docosan) und vermutlich ionischen Zerfall^[5] ab.

Diacylperoxide decarboxylieren photochemisch zu Radikalpaaren^[6]. Ursache der für radikalische Kupplungen ungewöhnlichen Diastereoselektivität dürfte die eingeschränkte Beweglichkeit der Radikale im Festkörper sein^[7]. Dies erklärt auch den Verlust der Selektivität bei höheren Temperaturen. Die Reaktion ist wegen der bei radikalischen Kupplungen in Lösung meist völligen Racemisierung mechanistisch bemerkenswert^[8], darüber hinaus gestattet sie, in einfacher Weise Carbonsäuren des chiralen Pools decarboxylierend unter Erhalt der optischen Aktivität zu alkylieren.

Tabelle 1. Diastereoselektive Synthese von **1c–4c** durch Photolyse der Diacylperoxide **1b–4b**.

Nr.	Diacylperoxid	$T [^\circ\text{C}]$ (t [h]) [a]	Undecyl-Derivat	Ausb. [%]	Diastereoselektivität [b] [% de]
1	1b	-60 (4.5–7)	1c [c]	44–64	89–95.6
2	1b	-20 (3.5)	1c	25	35.7
3	2b	-60 (5.5)	2c	48	95.6
4	2b	5 (2)	2c	17	3.4
5	3b	-60 (7.5)	3c [d]	57	92.3
6	4b	-60 (5–7.5)	4c	34–41	81.6–87
7	4b	10 (2)	4c	22	6.6

[a] 2.6–8.9 mmol des festen Peroxids wurden als Suspension in Petrolether (34 – 40°C) in einer Umlaufapparatur mit einer Hg-Mitteldruck-Lampe bestrahlt. [b] Bestimmung der Diastereoselektivität: **1c–3c**: Gaschromatographisch (FFAP, 50m, 200°C); **4c**: gravimetrisch nach Säulenchromatographie. [c] **1c** wurde nach Verseifung in den 2,3-Di-*O*-isopropylidenmethylester überführt, dessen $J_{2,3} < 1.6$ Hz nach der Karplus-Regel die *threo*-Konfiguration nahelegt, d.h. die Konfiguration an C3 bleibt erhalten. [d] **3c** wurde ebenso in den 2,3-Di-*O*-isopropylidenmethylester überführt, dessen $J_{2,3} \approx 6.7$ Hz die *erythro*-Konfiguration nahelegt; d.h. die Konfiguration an C3 bleibt vermutlich auch hier erhalten.

Arbeitsvorschriften

4b: 2.71 g (12.5 mmol) Peroxydodecansäure und 1 mL wasserfreies Pyridin in 70 mL wasserfreiem Ether werden bei -30°C tropfenweise mit 5.32 g (12.6 mmol) **4a** in 120 mL wasserfreiem Ether versetzt und 3 h bei -30°C gerührt. Nach Absaugen des Pyridiniumhydrochlorids wird die etherische Lösung gewaschen (3×20 mL 2 N HCl , 3×20 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung, 3×20 mL H_2O) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei ca. 5°C wird das Rohprodukt über Kieselgel (mit 5% H_2O desaktiviert; Laufmittel: Ether mit 0.1% Triethylamin) bei 5°C filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C erhält man 6.63 g (11 mmol, 87%) **4b**. – Photolyse von **4b** bei -60°C : 2.2 g (3.6 mmol) in 10 mL Ether gelöstes **4b** werden bei -60°C zu 300 mL Petrolether in einer Umlaufapparatur gegeben. Die entstehende Suspension [9] wird 7.5 h mit einer Hg-Mitteldruck-Lampe (TQ 150, Fa. Hanau) in einem Tauchschaft aus Quarzglas mit Vakuummantel photolysiert. Nach Abziehen des Petrolethers, Aufnehmen des Rohprodukts in 300 mL Ether, Waschen (3×30 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung, 3×20 mL H_2O) und Trocknen über Na_2SO_4 liefert die Flash-Chromatographie (Kieselgel mit 5% H_2O desaktiviert, Ether/Petrolether ($34\text{--}40^{\circ}\text{C}$) = 2/1, v/v) 594 mg (1.2 mmol, 32%) **4c** sowie 41 mg (0.079 mmol, 2%) des C5-Epimers von **4c**.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der dargestellten Verbindungen (DCI = direkte chemische Ionisation)

1b , 2b : DCI, NH_3 : $m/z = 464$, 42% (MNH_2^+); $[\alpha]_D^{25} = +45.54$, CHCl_3 ($c = 0.993$) (1b); $[\alpha]_D^{25} = -45.90$, CHCl_3 ($c = 1.563$) (2b)
1c , 2c : GC-Cl/MS (FFAP, 50m, 200°C), Isobutan: $m/z = 359$, 100% (MH^+). – Drehwert der durch Verseifung, Umkristallisieren und Veresterung erhaltenen reinen Verbindungen: $[\alpha]_D^{25} = -32.40$, CHCl_3 ($c = 1.38$) (1c); $[\alpha]_D^{25} = +32.29$, CHCl_3 ($c = 1.88$) (2c)
3b : DCI, NH_3 : $m/z = 420$, 100% ($\text{MNH}_2^+ - \text{CO}_2$)
3c : GC-Cl/MS (FFAP, 50m, 200°C), Isobutan: $m/z = 359$, 52% (MH^+)
4b : DCI, NH_3 : $m/z = 578$, 30% ($\text{MNH}_2^+ - \text{CO}_2$); $[\alpha]_D^{25} = +19.65$, CHCl_3 ($c = 2.655$)
4c : GC-Cl/MS, Isobutan: $m/z = 457$, 100% ($\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$); $[\alpha]_D^{25} = +7.71$, CHCl_3 ($c = 1.82$)
C5-Epimer von 4c : DCI, Isobutan: $m/z = 517$, 25% (MH^+); $[\alpha]_D^{25} = +30.27$, CHCl_3 ($c = 0.985$)

Eingegangen am 29. Juni,
ergänzte Fassung am 7. September 1987 [Z 2316]

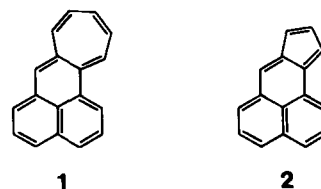
- [1] J. H. P. Utley in N. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis Vol. 5, Part I*, Wiley, New York 1974, S. 793.
- [2] M. Feldhues, H. J. Schäfer, *Tetrahedron* **41** (1985) 4195, 4213; *ibid.* **42** (1986) 1285.
- [3] Die entsprechenden Peroxide von α -Aminosäuren erwiesen sich als ungeeignet. *N*-Boc-, *N*-Trifluoracetyl-, *N*-Acetyl-, *N*-Lauroyl-L-alanin, *N*-Boc- und *N*-p-Tosyl-L-prolin wurden mit DCC und Peroxydodecansäure umgesetzt. Die Diacylperoxide zerfielen jedoch bei der Darstellung, vermutlich auf einem ionischen Weg, in nicht näher charakterisierte, zersetzliche Produkte.
- [4] Das nicht isolierte diacetylierte Anhydrid der *meso*-Weinsäure wurde roh mit Methanol umgesetzt; die Reinigung über Flash-Chromatographie ergab den Halbester als farbloses Öl (67% über zwei Stufen).
- [5] Durch GC/MS konnten 1-Dodecanoyloxyderivate von **1** und **2** ($\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2$) wahrscheinlich gemacht werden.
- [6] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4395.
- [7] Bei der Photolyse von festen Diacylperoxiden gilt zwar das topochemische Prinzip (Reaktionen im Kristall verlaufen mit einem Minimum an atomarer und molekularer Bewegung, M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **87** (1975) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 386) in manchen Fällen nicht (J. M. McBride, B. E. Segmüller, M. D. Hollingsworth, D. E. Mills, B. A. Weber, *Science (Washington)* **234** (1986) 830), doch weist die weitgehende Retention bei -60°C auf eine eingeschränkte Rotation um die C1–C2-Bindung in den Radikalen **1–4** ($\text{R} = \text{O}$) hin. Die Diastereoselektivität der Kupplung läßt sich nicht durch ein Gleichgewicht zwischen diastereomeren Radikalen erklären, weil sonst aus **1b** und **3b** sowie **2b** und **3b** die gleichen Produkte oder Produktgemische entstehen sollten. Auch die Aktivierungsenergien zur Erreichung der diastereomeren Übergangszustände dürften sich nicht ausreichend unterscheiden, weil die praktisch keine Aktivierungsenergie erfordernde Kombination zu frühen Übergangszuständen führt.
- [8] Ein anderes Beispiel einer diastereoselektiven radikalischen Kupplung wurde schon früh beschrieben: P. D. Bartlett, J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.* **15** (1967) 89.
- [9] Kristallines **4b** (Pulveraufnahme bei -58°C), suspendiert in Petrolether, führt zur gleichen Diastereoselektivität und zu vergleichbaren Ausbeuten. **1b–3b** wurden als Feststoffe in Petrolether suspendiert und dann photolysiert.

Cyclohepta[a]phenalen, ein starker Elektronendonator mit nichtalternierendem π -Elektronensystem**

Von Yoshikazu Sugihara, Hiromasa Yamamoto, Kenji Mizoue und Ichiro Murata*

Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die beiden nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe Cyclohepta[a]phenalen **1** und Cyclopenta[a]phenalen **2**^[1] leiten sich von Azulen durch Ersatz von jeweils einem der beiden Ringe durch Phenalen ab; **1** und **2** sind als *Reids* Kohlenwasserstoffe bekannt, da *Reid* als erster vorschlug^[2], daß es sich hierbei um neue, azulenartige, polare aromatische Verbindungen handeln könnte^[3]. Nach HMO-Rechnungen^[4] war vorhergesagt worden, daß beide Verbindungen aromatisch seien^[5], wobei **1** ein energetisch hochliegendes HOMO (+0.1055 β) und **2** ein niedrigliegendes LUMO (–0.1154 β) haben sollte^[4b].



Während über einige Derivate von **2** berichtet wurde^[1,6], sind weder die Stammverbindung **1** noch Derivate davon bekannt^[7]. Wir beschreiben hier nun die Synthese von **1** und einige seiner Eigenschaften, die diesen Kohlenwasserstoff als starken Elektronendonator ausweisen.

Der Schlüsselschritt der Synthese (Schema 1) ist eine Benzol-Ringerweiterung durch intramolekulare Ketocarben-Addition (**7** \rightarrow **8**), wie sie analog von Scott et al. für eine Azulen-Synthese verwendet wurde^[8]. 1-Acetyl-8-phenylnaphthalin **6**, das via **4** und **5** leicht aus 1,8-Diiodnaphthalin **3** hergestellt werden kann^[9], wurde durch Diazogruppen-Transfer^[10] mit TosN_3 zum Diazoketon **7** umgesetzt. Dieses ergab das ringerweiterte Keton **8** durch Behandlung mit einer katalytischen Menge $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ^[11] in Benzol in 89% Ausbeute. Zwar konnte **8** durch Reduktion mit NaBH_4 und anschließende Wasserabspaltung in **1** umgewandelt werden, doch entstanden dabei beträchtliche Anteile an Benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-*d,e*]naphthalin **11**^[12] (Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5). Um die mühsame Reinigung von **1** zu vermeiden, isomerisierten wir das Keton **8** zum Phenalenon **9**, das mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) zum Kohlenwasserstoffgemisch **10** reduziert wurde. Dies wurde nicht getrennt, sondern direkt mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) zu **1** oxidiert, das nun durch Filtration über basisches Kieselgel (Eluens: Hexan) und Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1/4) leicht gereinigt werden konnte^[13]. **1** bildet dunkelgrüne Nadeln ($\text{Fp} = 60.5^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) und ist ziemlich luftempfindlich^[14], kann jedoch unter Stickstoff bei 0°C gelagert werden.

Das UV/VIS-Spektrum von **1** zeigt eine langwellige Absorption bei ca. 850 nm. Die ^1H -NMR-Signale (Abb. 1) sind in Einklang mit der Struktur und bieten Einblicke in die Bindungsverhältnisse dieses neuen Kohlenwasser-

* Prof. Dr. I. Murata, Dr. Y. Sugihara, H. Yamamoto, K. Mizoue
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

** Diese Arbeit wurde durch ein „Grant-in-aid for Special Project Research“ (60129030) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.