

OH), 7.66 (m, 2H; 6,7-H), 4.30 (dq, 1H; OCH), 4.09 (dq, 1H; OCH), 1.58 (t, 3H; CH_2CH_2O), 1.57 (d, 9H; $C(CH_3)_3$); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): δ = 233.67 ($Cr(CO)_3$), 153.72 (C-2, $^1J(P,C)$ = 68.2 Hz), 115.12 (C-4, $^1J(P,C)$ = 60.4 Hz), 133.90, 133.70, 131.11, 131.09, 130.17, 129.41, 129.17, 128.60, 123.34, 100.89, 97.94 (C-1, C-4a, C-10a), 70.15 (OCH₂, $^1J(P,C)$ = 35.3 Hz), 38.03 ($C(CH_3)_3$, $^2J(P,C)$ = 19.4 Hz), 31.46 ($C(CH_3)_3$, $^1J(P,C)$ = 14.3 Hz), 15.20 (CH_2CH_2O , $^4J(P,C)$ = 4.0 Hz); ^{31}P -NMR (CD_3COCD_3): δ = -24.77; MS: m/z 448 (M^+).

4: Eine Lösung von 2 mmol **3b** in 40 mL Ether wird unter einem Druck von 30 bar CO 14 h auf 70°C erwärmt. Man entfernt das Lösungsmittel und sublimiert anschließend am Hg-Vakuum bei 20°C das praktisch quantitativ entstandene Hexacarbonylchrom ab. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel (10°C, Ether/Pentan als Eluens) und Umkristallisation (Pentan/ CH_2Cl_2) liefern gelbe Kristalle. Ausbeute: 95%. 1H -NMR (CD_3COCD_3): δ = 9.80 (d, 1H; 5-H), 8.39 (d, 1H; 10-H), 7.88 (m, 3H; 8,9-H, OH), 7.61 (m, 2H; 6,7-H), 4.48 (q, 2H; OCH₂), 1.71 (t, 3H; CH_2CH_2O), 1.68 (d ($^4J(P,H)$)), 9H: $C(CH_3)_3$; ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3): δ = 188.74 (C-2, $^1J(P,C)$ = 46.6 Hz), 153.97 (C-4, $^1J(P,C)$ = 47.5 Hz), 149.71, 133.70, 130.57, 129.43, 129.23, 129.16, 128.43, 127.46, 127.29, 122.99, 122.92 (C-1, C-4a-C-10a), 68.61 (OCH₂, $^1J(P,C)$ = 39.3 Hz), 38.94 ($C(CH_3)_3$, $^2J(P,C)$ = 23.7 Hz), 31.64 ($C(CH_3)_3$, $^1J(P,C)$ = 15.4 Hz), 15.39 (CH_2CH_2O , $^4J(P,C)$ = 4.1 Hz); ^{31}P -NMR (CD_3COCD_3): δ = 125.80; MS: m/z 312 (M^+).

Eingegangen am 23. Dezember 1987 [Z 2557]

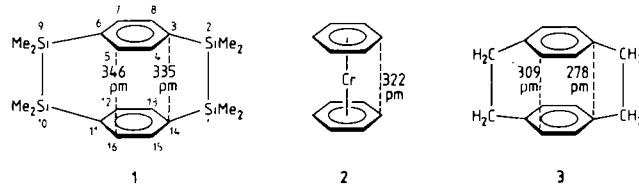
- [1] K. H. Dötz, R. Noack, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 302.
- [2] a) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; b) optimierte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [3] a) W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 900; b) W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1809 sowie frühere Arbeiten dieser Serie.
- [4] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; b) P. B. Hitchcock, M. J. Mah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; c) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) C 35; d) R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 908; e) A. R. Barron, A. H. Cowley, *ibid.* 99 (1987) 956 bzw. 26 (1987) 907; f) M. Driess, D. Hu, H. Pritz-kow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) C 35.
- [5] Übersichten: a) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; b) K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brand-vold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hydahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 9; c) K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *ibid.* 334 (1987) 57; d) K. H. Dötz in H. tom Dieck, A. de Meijere (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis: Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1988, S. 85.
- [6] Neuere Beispiele: a) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* 41 (1985) 5797; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, L. Keller, T. Sato, E. J. Spiess, W. D. Wulff, A. Zask, *ibid.* 41 (1985) 5803; c) W. D. Wulff, P.-C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. Y. Yang, S. R. Gilbertson, *ibid.* 41 (1985) 5813; d) A. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5823; e) K. H. Dötz, M. Popall, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1158.
- [7] 5: ^{31}P -NMR: δ = -4.3; J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2541.
- [8] a) K. H. Dötz, J. Mühlmeier, U. Schubert, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 187; b) bei der regiospezifischen [3 + 2]-Cycloaddition von 1,3-Dipolen an **2** wird eine überwiegend elektronische Stereokontrolle angenommen, siehe z. B. [2b].
- [9] Vgl. K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* 140 (1977) 177.
- [10] K. W. Muir, G. Ferguson, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B* 1968, 467.
- [11] Kristallstrukturdaten von **3a**: Raumgruppe P_2_1/c , a = 10.334(3), b = 11.834(1), c = 16.445(2) Å, β = 102.33°, Z = 4. Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Enraf-Nonius), Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scans, θ = 2° 25', 3766 gemessene Reflexe. Lösung mit direkten Methoden, Verfeinerung zu R = 0.030 für 2679 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome „reitend“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52863, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1148.
- [13] K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2033.
- [14] a) G. Huttner, B. Krieg, *Angew. Chem.* 83 (1971) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 512; b) G. Huttner, O. S. Mills, *Chem. Ber.* 105 (1972) 301.

- [15] a) W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6227; b) J. C. J. Bart, J. J. Daly, *Angew. Chem.* 80 (1968) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 811.
- [16] Bisher sind nur wenige kondensierte Phosphaarene beschrieben. Übersicht: G. Märkl in: *Houben-Weyl-Müller. Methoden der Organischen Chemie* (4. Aufl.), Band E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 72 ff.

(Octamethyltetrasila- η^{12} -[2,2]paracyclophan)chrom – Herstellung, Struktur und Eigenschaften**

Von *Christoph Elschenbroich*, James Hurley, Werner Massa und Gerhard Baum*

Das erste, nur durch Heteroatome verbrückte [2,2]Paracyclophan – die Verbindung 1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl-1,2,9,10-tetrasila[2,2]paracyclophan **1** – konnte erst im Jahre 1986 hergestellt werden^[2]. Während in [2,2]Paracyclophan **3** die Interringabstände deutlich kürzer sind als die entsprechende Distanz in Bis(η^6 -benzol)chrom **2**, sind sie in **1** größer als in **2**. Nachdem es möglich ist, ein



Chromatom in den Innenraum von **3** durch Cokondensation (CK) einzubauen^[3], interessierte uns auch die *endo*-Koordination eines Übergangsmetalls in **1** (Komplex **5**). Die geringe Verfügbarkeit von **1** ließ jedoch dessen Aufbau in einer Templatreaktion aussichtsreicher erscheinen, zumal die Knüpfung der beiden Si–Si-Bindungen in einer Bis(disilyle- η^6 -aren)metall-Vorstufe von geringerer Kompressionsspannung begleitet sein sollte als im Fall der freien Arene (der Interringabstand im Komplex unterschreitet die Summe der van-der-Waals-Abstände der freien Arene).

Wie wir nun fanden^[4], sind die für die Synthese von **5** erforderliche Vorstufe **4** sowie die zur Herstellung des nur einfach, mit einer Tetramethylsilsilan-Einheit verbrückten Komplexes **7** dienende Verbindung **6** durch Metallatom-Ligand-Cokondensation in vergleichsweise guten Ausbeuten zugänglich. Dechlorierende Kupplung mit Lithium/Naphthalin in Dimethoxyethan (DME) führt zu den Komplexen (1,1,2,2,9,9,10,10-Octamethyl-1,2,9,10-tetrasila- η^{12} -[2,2]paracyclophan)chrom **5** bzw. (1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-di(η^6 -phenyl)disilan)chrom **7**. Tabelle 1 enthält charakteristische Daten der Verbindungen **4**–**7**.

Die Komplexe **5** (rote Rhomben) und **7** (braune Nadeln) zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität aus: **5** schmilzt unzersetzt bei 310–314°C, und das EI-Massenspektrum (70 eV) weist neben dem Molekülpeak (100%) und dem Peak für ^{52}Cr (12%) keine Fragmente mit $I > 10\%$ auf. Die Redoxpotentiale der Paare Neutralkomplex/Radikalkation sind, relativ zu dem von Bis(benzol)chrom ($E_{1/2} = 0.675$ V), nur unwesentlich verschoben. Die ESR-Kopplungskonstanten $a(^{53}Cr)$ für **5**°° und **7**°° sind klein-

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, M. Phil. J. Hurley, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, G. Baum, Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. H. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. Wir danken Dipl.-Chem. M. Wünsch für cyclovoltammetrische Messungen. – 31. Mitteilung: [1].

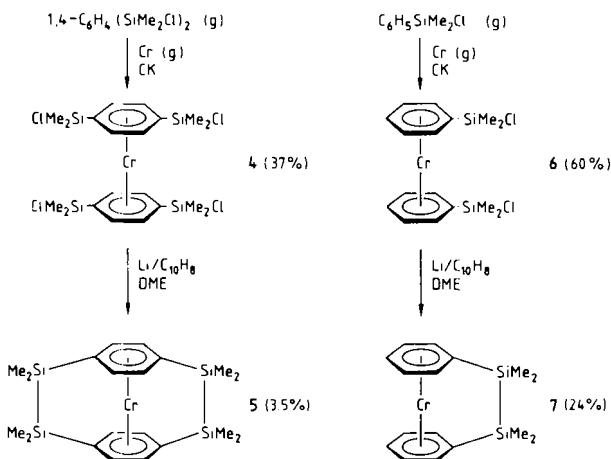


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen 4–7.
¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75.5 MHz; MS: 70 eV; ESR: X-Band; Cyclic voltammetrie (CV) gegen gesättigte-Kalomel-Elektrode.

4: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.63 (s, 8 H; H_{Aryl}), 0.57 (s, 24 H; H_{Me}); ¹³C¹H-NMR (C₆D₆): δ = 77.35 (ipso-C), 80.25 (C_{Aryl}), 2.90 (C_{Me}); MS: m/z 576 (M⁺, 6.5%), 314 ([M – C₆H₄(SiMe₂Cl)]⁰, 100%), 52 (⁵²Cr⁰, 23%)

5: Fp = 310–314°C; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.88 (s, 8 H; H_{Aryl}), 0.38 (s, 24 H; H_{Me}); ¹³C¹H-NMR (C₆D₆): δ = 80.00 (ipso-C), 82.60 (C_{Aryl}), –2.43 (C_{Me}); ESR [DMF/CHCl₃, (1/1), 20°C]: a (¹H_{Aryl}) = 0.275, a (⁵³Cr) = 1.75 mT, $\langle g \rangle$ = 1.9859; MS: m/z 436 (M⁺, 100%), 378 (M⁺ – SiMe₂, 4%), 192 (Me₂SiC₆H₄SiMe₂, 3%), 52 (⁵²Cr⁰, 12%); CV (DME, Bu₄NClO₄, 23°C): $E_{1/2}$ = –0.66 V, ΔE_p = 82 mV, i_s/i_c = 1.00, E_{pa} = 0.94 V (irreversibel, 100 mV s^{–1})

6: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.35–4.50 (m, 10 H; H_{Aryl}), 0.51 (s, 12 H; H_{Me}); ¹³C¹H-NMR (C₆D₆): δ = 74.53 (ipso-C), 78.79, 77.04, 74.53 (C_{Aryl}), 2.63 (C_{Me}); MS: m/z 392 (M⁺, 17%), 222 ([M – Ph-SiMe₂Cl]⁰, 100%), 52 (⁵²Cr⁰, 47%)

7: Fp = 163–166°C; ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.73 (d, 4 H; o-H), 4.33–4.40 (m, 6 H; m-, p-H), 0.36 (s, 12 H; H_{Me}); ¹³C¹H-NMR (C₆D₆): δ = 78.48 (ipso-C), 80.45, 76.63, 76.22 (C_{Aryl}), –2.46 (C_{Me}); ESR [Dimethylformamid (DMF)/CHCl₃, (1/1), 20°C]: a (¹H_{Aryl}) = 0.316, a (⁵³Cr) = 1.75 mT, $\langle g \rangle$ = 1.9859; MS: m/z 322 (M⁺, 100%), 186 ([M – Ph-SiMe₂H]⁰, 11%), 135 (PhSiMe₂, 31%), 52 (⁵²Cr⁰, 31%); CV (DME, Bu₄NClO₄, 23°C): $E_{1/2}$ (7/7⁰) = –0.69 V, ΔE_p = 85 mV, i_s/i_c = 0.96, E_{pa} = 0.93 V (irreversibel, 100 mV s^{–1})

ner als bei den entsprechenden unverbrückten Sandwichkomplexen Bis(trimethylsilyl- η^6 -benzol)chrom^{0,0} [a (⁵³Cr) = 1.82 mT] und Bis[1,4-bis(trimethylsilyl)- η^6 -benzol]chrom^{0,0} [a (⁵³Cr) = 1.85 mT]^[5]; dies zeigt an, daß die Metall→Ligand-Spindelokalisation in den verbrückten Komplexen 5 und 7 erhöht ist. Der hohen thermischen Stabilität der Neutralkomplexe 5 und 7 ist die Solvolysefähigkeit der Radikalkationen 5^{0,0} und 7^{0,0} gegenüberzustellen: 5^{0,0}, erzeugt durch Oxidation mit 4-Pyridincarbaldehyd, ist zwar in wasserfreiem THF über Wochen stabil, nach Zusatz von 5% H₂O wird es jedoch in wenigen Minuten quantitativ desilyliert.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 5 im Kristall^[6], die vermutlich isotyp zur kürzlich aufgeklärten Struktur des freien Liganden 1^[2] ist. Wie 1 weist 5 ein Symmetriezentrum auf; seine Gitterkonstanten sind verglichen mit denen von 1 leicht komprimiert^[7]. Der Abstand zwischen den „besten Ringebenen“ beträgt nun, fast wie in Bis(benzol)chrom 2, 324 pm. Gegenüber dem freien Liganden 1 sind die C-C-Abstände in den Benzolringen mit im Mittel 142.1 pm etwa 3 pm größer. Die bootförmige Deformation der Ringe ist stark reduziert: Der Interringabstand C1-C4' ist mit 319.8(6) pm nicht mehr viel kürzer als die Interringabstände C2-C5' und C3-C6' (326.2(6) bzw. 325.2(6) pm). Entsprechend berechnen sich an den Verbindungslinien C2···C6 und C3···C5 innerhalb eines Benzolrings auf

Bootkonformation bezogene Interplanarwinkel von nur 2.5 bzw. 2.0°. Der Si-Si-Abstand ist gegenüber dem in 1 geringfügig von 237.6 auf 236.1(4) pm verkürzt. Die Si-Si-C-Winkel sind um etwa 2.2° kleiner. Eine Verdrillung um die Si-Si-Achse wird nicht beobachtet: Der Torsionswinkel C1-Si1-Si2-C4' beträgt nur 0.18(33)°. Die Abbiegung der von einem Benzolring ausgehenden C1-Si1- und C4-Si2'-Bindungen gegen die Ebenen C1, C2, C6 bzw. C3, C4, C5 beträgt 10.1 bzw. 10.9°.

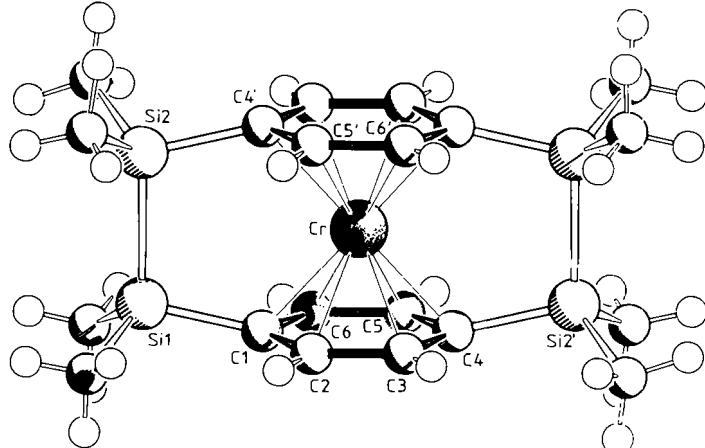


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung eines Moleküls von 5 im Kristall. Wichtige interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]: Cr-C1 216.3(4), Cr-C2 215.1(4), Cr-C3 214.6(5), Cr-C4 216.5(4), Cr-C5 214.9(5), Cr-C6 214.7(5) (Mittel Cr-C 215.4), C1-C2 141.7(7), C2-C3 141.3(6), C3-C4 142.0(7), C4-C5 142.8(7), C5-C6 140.9(6), C6-C1 143.6(7) (Mittel C-C 142.1), Si1-Si2 236.1(4), Si1-C1 188.9(5), Si2-C4 189.6(5); C2-C1-C6 116.2(5), C1-C2-C3 122.0(5), C2-C3-C4 122.0(5), C3-C4-C5 116.3(5), C4-C5-C6 121.9(5), C5-C6-C1 121.6(5) (Mittel C-C-C 120.0), C1-Si1-Si2 102.7(3), Si1-Si2-C4' 102.9(2).

Durch CK-Synthese zugängliche Chlorbis(organosilyl)derivate von Bis(aren)metall-Komplexen sollten sich auch zur Synthese höher verbrückter Silametallocyclophane einsetzen lassen. Auf carbocyclische Metallacyclophane ist dieses Prinzip allerdings nicht übertragbar, denn Benzylhalogenide liefern unter den Bedingungen der Cokondensation, wohl wegen der konkurrierenden Metallinsertion in die Benzyl-Halogen-Bindung, keine (η^6 -Aren)metall-Komplexe.

Arbeitsvorschriften

4: 15 g (26 mmol) 1,4-Bis(chlordinethylsilyl)benzol (interne Verdampfung) und 0.52 g (10 mmol) Cr werden bei –196°C/10^{–4} mbar während 2 h cokondensiert. Extraktion mit Toluol bei Raumtemperatur (RT) und Entfernung von Lösungsmittel und überschüssigem Liganden (70°C, 10^{–3} mbar) liefert 2.16 g (37%) 4 als schwarzrotes, sublimierbares Material.

5: 2.3 g (4.0 mmol) 4, gelöst in 250 mL DME, werden bei –78°C in 3 h zu 150 mL einer Lösung von Li⁺C₁₀H₈[–] in DME (18.4 mmol) getropft. Nach 2 h bei T = –78°C und Aufwärmen auf RT (12 h) werden Lösungsmittel und Naphthalin bei 50°C/10^{–2} mbar entfernt. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Extraktion mit 350 mL Toluol (50°C), Filtration über silanisiertes Kieselgel und Einengen 60 mg (3.5%) 5 als rote, rhombische Kristalle.

6: Analog zu 4, aber unter externer Verdampfung von (Chlordinethylsilyl)benzol: 2.35 g (60%) 6 als goldbrauner sublimierbarer Feststoff.

7: Analog zu 5; aus 1.7 g (4.3 mmol) 6 in 100 mL DME und Li⁺C₁₀H₈[–] in DME (150 mL, 9.1 mmol); Extraktion (400 mL) und Kristallisation aus Petrolether liefern 330 mg (24%) 7 in Form brauner Nadeln.

Eingegangen am 29. Dezember 1987 [Z 2561]

[1] C. Elschenbroich, G. Heikenfeld, M. Wünsch, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem. 100* (1988) 397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 414.

[2] H. Sakurai, S. Hoshi, A. Kamiya, A. Hosomi, C. Kabuto, *Chem. Lett.* 1986, 1781.

[3] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem. 90* (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 531.

[4] Die verwandte Verbindung Bis(dichlormethylsilyl- η^6 -benzol)chrom(0) wurde auf diesem Weg von P. Timms hergestellt: C. G. Francis, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1401.

[5] C. Elschenbroich, J. Koch, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 139.

[6] Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=2$, $a=664.9(6)$, $b=1327.2(4)$, $c=1270.2(2)$ pm, $\beta=98.49(4)^\circ$; $\rho_{\text{ber}}=1.309$ g cm $^{-3}$; 1648 unabhängige Reflexe, davon 1251 mit $F_0 > 5\sigma(F_0)$, wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung bei 180 K vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu=61.8$ cm $^{-1}$). H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert, 180 Parameter, $R=R_{\text{w}}=0.042$ (Gewichte $w=1/\sigma^2(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52923, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] In [2] ist b offensichtlich fälschlicherweise identisch mit c angegeben; aus der Dichte berechnen wir $b \approx 1330$ pm.

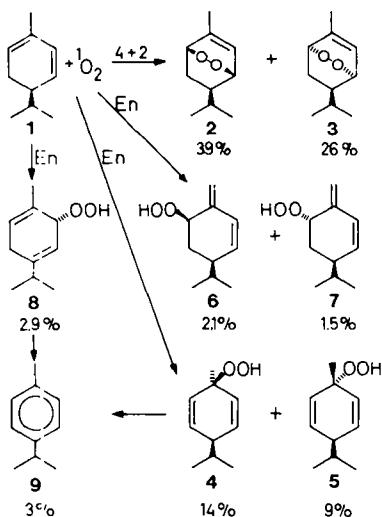
Konkurrenz von Endoperoxid- und Hydroperoxidbildung bei der Reaktion von Singuletsauerstoff mit cyclischen, konjugierten Dienen**

Von Rudolf Matusch* und Gerhard Schmidt

Singuletsauerstoff ($^1\text{O}_2$) reagiert mit cyclischen, konjugierten Dienen üblicherweise im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zu Endoperoxiden, während nichtkonjugierte Olefine mit allylständigen Wasserstoffatomen unter Doppelbindungsverschiebung Hydroperoxide bilden. Im Folgenden zeigen wir, daß bei cyclischen, konjugierten Dienen beide Reaktionen auftreten und sich eine gemeinsame Zwischenstufe formulieren läßt.

Bei der Suche nach biologisch aktiven Pflanzeninhaltsstoffen isolierten wir als wirksame Komponenten die beiden Endoperoxide **2** und **3**, die synthetisch durch die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit (*R*)-(–)- α -Phellandren **1** zugänglich sind^[1] und für die einzigen Produkte dieser Umsetzung gehalten wurden.

Zu unserer Überraschung bildeten sich aber nicht nur die Endoperoxide **2** und **3**, sondern auch alle theoretisch möglichen Hydroperoxide **4**, **5**, **6**, **7** und **8** nebst dem Aromatisierungsprodukt *p*-Cymol **9**^[2]. Schema 1 zeigt die Verteilung aller Produkte nach der präparativen HPLC-Trennung (Angaben in Gew.-%).



Schema 1.

[*] Prof. Dr. R. Matusch, Dr. G. Schmidt
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

[**] Vortrag bei der Jahrestagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 10. September 1987 in Münster.

Dabei ist zweierlei festzustellen: Erstens ist der Anteil der gebildeten Hydroperoxide nicht unerheblich; es konkurrieren also [4+2]-Cycloaddition und En-Reaktion. Zweitens ist das *cis-trans*-Verhältnis (bezogen auf die Stellung der Peroxidfunktion zur Isopropylgruppe) sowohl bei den Endoperoxiden als auch bei den diastereomeren Hydroperoxiden konstant; es beträgt 3:2.

Der letztgenannte Befund legt die Existenz einer gemeinsamen Zwischenstufe für Endo- und Hydroperoxide nahe. Monroe^[3] hat dies für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit acyclischen Dienen postuliert; für cyclische Diene schloß er allerdings ausschließlich auf eine konzertierte [4+2]-Cycloaddition, da er nur Endoperoxidbildung beobachtete.

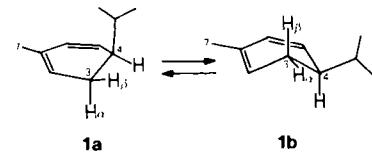


Abb. 1. Konformationen **1a** und **1b** von (*R*)-(–)- α -Phellandren **1**.

Dreiding-Modelle zeigen, daß α -Phellandren **1** zwei Konformationen einnehmen kann (Abb. 1). Bei Raumtemperatur liegt ein nicht unbedeutlicher Anteil in der Konformation **1a** vor^[4]. Bei einer konzertierten [4+2]-Cycloaddition mit $^1\text{O}_2$ -Angriff von oben bildet die Isopropylgruppe in **1a** ein erhebliches räumliches Hindernis; in **1b** dürfte sie keinen großen Einfluß haben. Hingegen sind bei $^1\text{O}_2$ -Angriff von unten beide Konformere etwa gleichberechtigt. Deshalb sollte summarisch mehr *trans*-Endoperoxid **3** resultieren. Der höhere Anteil des *cis*-Endoperoxids **2** widerspricht somit einer Endoperoxidbildung durch konzertierte [4+2]-Cycloaddition.

Bei den Hydroperoxiden ist besonders die *cis*-Bevorzugung von **6** gegenüber **7** interessant. Da hier das abstrahierte H-Atom von einer Methylgruppe stammt, wäre unabhängig von der Konformation ein *cis-trans*-Verhältnis von 1:1 zu erwarten^[5], wenn sich nicht – und das ist zu fordern – $^1\text{O}_2$ vorzugsweise von oben nähert.

Wie kommt nun dieser *cis*-dirigierende Effekt zustande? Entscheidend ist, daß $^1\text{O}_2$ bei einer En-Reaktion bevorzugt axiale allylische H-Atome abstrahiert, während äquatoriale weitgehend unbehelligt bleiben^[6].

Betrachtet man die *cis*-Seite von **1a** und **1b** im Hinblick auf die Bildung von **4** und **5**, so findet man in **1a** neben der sterisch hindernden Isopropylgruppe das prinzipiell für eine En-Reaktion geeignete H-3 β in äquatorialer Position vor. Hingegen steht dieses H-3 β im Konformer **1b** axial. Genau das Umgekehrte gilt auf der *trans*-Seite für H-3 α : Es ist in **1a** axial und in **1b** äquatorial.

Wir vermuteten daher, daß die *cis*-Produkte hauptsächlich aus dem Konformer **1b** und die *trans*-Produkte hauptsächlich aus dem Konformer **1a** entstehen. Um unsere Annahme zu stützen, führten wir die Reaktion bei -50°C durch. Da das Konformer **1a** das energetisch ungünstigere ist^[4c], sollte der Anteil an *trans*-Produkten weiter abnehmen. Wie erwartet erhöht sich das *cis-trans*-Verhältnis sowohl bei den Endo- als auch bei den Hydroperoxiden von 3:2 auf 4:2.

Welcher Art könnte nun das gemeinsame Zwischenprodukt sein? Nach den obigen Ausführungen muß zunächst der Mechanismus der En-Reaktion betrachtet werden. Hier wird in der neueren Literatur^[7] ein lockerer Komplex **10** vorgeschlagen, in welchem $^1\text{O}_2$ mit den olefinischen C-Atomen und mit dem allylischen, zu abstrahierenden H-Atom wechselwirkt. Wenn, wie im vorliegenden Fall,