

Diese Resultate bestätigen eindeutig die schon früher geäußerte Ansicht^[7b], daß sich Reaktionen von Benzyltrimethylsilanen ausgezeichnet dazu eignen sollten, Bedingungen für Wasserstoffatom- und Elektronenübertragungsmechanismen zu untersuchen.

Eingegangen am 17. Januar 1990 [Z 3741]

CAS-Registry-Nummern:

1, 770-09-2; 2, 17988-20-4; 3, 17903-41-2; Benzylbromid, 100-39-0; 4-Methoxybenzylacetat, 104-21-2.

- [1] a) J. K. Kochi (Hrsg.): *Free Radicals*, Vol. 1, Wiley, New York 1973; b) G. A. Russel in [1a], Kapitel 7.
 [2] L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 1ff.
 [3] L. Ebersson: *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1987.
 [4] J. S. Swenton, M. Platz, L. D. Venham, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2764.
 [5] In diesem Fall wurde die Photobromierung in Gegenwart geringer Mengen von AcONa ausgeführt, um während der Reaktion entstandenes HBr zu neutralisieren, da HBr unter Bestrahlung eine rasche Protodesilylierung des eingesetzten Benzyltrimethylsilans begünstigte. Ferner wurde sichergestellt, daß die Zugabe von AcONa keinen Einfluß auf die Produktzusammensetzung der Photobromierung von 1 in AcOH hat.
 [6] P. J. Barker in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal Carbon-Bonds*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, Kapitel 3; H. Sakurai in J. K. Kochi: *Free Radicals*, Vol. II, Wiley, New York 1973, S. 774; A. G. Davis, B. P. Roberts in [1a], S. 583.
 [7] a) J. P. Dinnozenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8973; b) E. Baciocchi, T. Del Giacco, C. Rol, G. V. Sebastiani, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 3753; c) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *ibid.* 26 (1985) 461; J. Yoshida, T. Murata, S. Isoe, *ibid.* 27 (1986) 3373; R. M. Borg, R. O. Heuckeroth, A. J. Y. Lan, S. L. Quillen, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2728.
 [8] Wird Benzyltrimethylsilan anstelle von 1 photobromiert, entstehen an Siliciumverbindungen geringe Mengen Dimethyloctylsiloxan sowie Dimethyloctylsilylacetat als Hauptprodukt. Es wurden keine anderen Nebenprodukte gefunden.
 [9] J. O. Howell, J. M. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, R. M. Wightman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3968. Übersichten über Mediumeffekte bei Elektronentransferreaktionen: D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Wiesbaden)* 69 (1970) 183; J. Mattay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 825; M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988, Section 3 in Part B.
 [10] Über einen höheren Wert wird dagegen in [7a] berichtet.
 [11] Es wäre ebenfalls denkbar, daß das Benzyltrimethylsilan-Radikalkation durch Bestrahlung des Charge-Transfer-Komplexes zwischen 1 und Br₂ entsteht [12]:

$$(\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3, \text{Br}_2) \xrightarrow{h\nu} (\text{PhCH}_2\text{SiMe}_3, \text{Br}_2)^* \rightarrow \text{PhCH}_2\text{SiMe}_3^+ \text{Br}_2^-$$
 Die Anregung des Charge-Transfer-Komplexes ist jedoch unwahrscheinlich, da λ_{max} in CCl₄ bei ungefähr 300 nm liegt, für AcOH/TFA aber niedrigere Werte zu erwarten sind [13].
 [12] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1227.
 [13] S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4116.
 [14] Es entstehen auch geringe Mengen an kernbromierten Produkten, für die nachgewiesen wurde, daß es sich ausschließlich um Bromierungsprodukte von 2 im Dunkeln handelt.

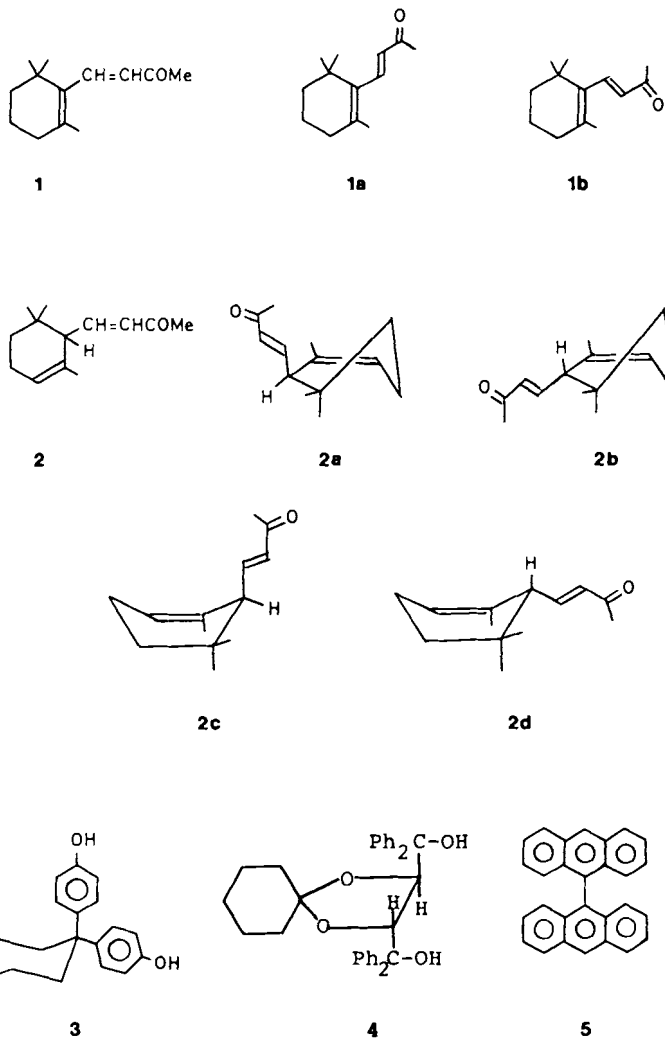
Isolierung einzelner Konformationsisomere von α - und β -Ionon durch Einschlußkomplexbildung

Von Fumio Toda*, Koichi Tanaka und Takaji Fujiwara

Untersuchungen zur Konformation von β -Ionon 1 sind deshalb interessant, weil diese Verbindung mit dem Chromophor Retinal eng verwandt ist, dessen Bindung innerhalb von Rhodopsin konformationsabhängig ist^[1]. Bislang ist es

aber noch nicht gelungen, Konformationsisomere von 1 zu isolieren. Einige Arbeitsgruppen haben NMR-spektroskopisch die Konformation von β -Ionon in Lösung untersucht und dabei herausgefunden, daß es unter diesen Bedingungen überwiegend in der *s-cis*-Form 1b vorliegt^[2].

Wir berichten nun über die Isolierung des *s-trans*-(1a)- und des *s-cis*-Konformers (1b) von β -Ionon in Form von Einschlußkomplexen mit den Wirtsverbindungen 3^[3] bzw. 4^[4]. Ferner beschreiben wir die Isolierung der quasi-Sesselform mit axialer Enongruppe (2a) von α -Ionon 2 durch Bildung einer Einschlußverbindung mit 9,9'-Bianthryl 5^[5].



β -Ionon 1 bildet mit 3 die Einschlußverbindung 6. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß 1 in diesem Komplex in nahezu planarer *s-trans*-Form 1a zwischen zwei Wirtsmolekülen 3 eingeschlossen ist (Abb. 1)^[6]. Energetisch wäre es günstiger, wenn 3 einen Hohlraum bilden würde, der 1a durch van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken bindet.

Verbindung 4 bildet dagegen mit 1 einen 1:1-Komplex 7, in dem 1 in der *s-cis*-Form 1b vorliegt. Da 7 keine brauchbaren Kristalle lieferte, konnte von diesem Komplex keine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die *s-cis*-Konformation von 1 in 7 wurde statt dessen spektroskopisch abgesichert. So findet sich im IR-Spektrum die C=O-Bande von 1b im Komplex 7 ($\tilde{\nu} = 1675 \text{ cm}^{-1}$) bei höheren Wellenzahlen als die C=O-Bande von 1a in 6 ($\tilde{\nu} = 1590 \text{ cm}^{-1}$). Es ist bekannt, daß die Carbonylgruppe in *s-cis*-Enonen bei

[*] Prof. Dr. F. Toda, Dr. K. Tanaka
 Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
 Ehime University, Matsuyama, Ehime 790 (Japan)
 Prof. Dr. T. Fujiwara
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Shimane University, Matsue, Shimane 690 (Japan)

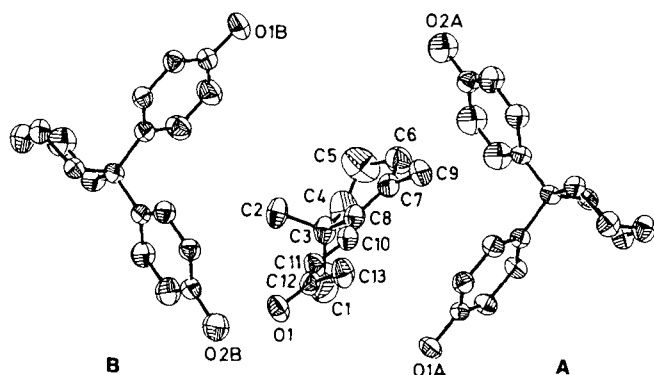


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall. $M_r = 729.01$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 17.598(6)$, $b = 12.484(3)$, $c = 10.955(4)$ Å, $\alpha = 113.59(2)$, $\beta = 110.90(3)$, $\gamma = 76.70(3)^\circ$, $V = 2050(1)$ Å³, $\rho_{\text{exp}} = 1.188(2)$, $\rho_{\text{ber}} = 1.181$ Mg m⁻³, $\mu = 5.92$ cm⁻¹, $R = 0.056$ für 5360 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. Die Kohlenstoffatome C4, C5 und C10 ragen um 0.300(8), -0.370(8) und -0.049(7) Å aus der besten Ebene durch C3, C6, C7 und C8 (maximale Abweichung = 0.014 Å). C10 weicht geringfügig von dieser Ebene ab. Die Wirtsmoleküle A sind über die Wasserstoffbrücke O2A-H...O1A [$\{x, y, 1+z\} = 2.778(3)$ Å] und die Wirtsmoleküle B über O1B-H...O2B [$\{x, y, 1+z\} = 2.731(3)$ Å] miteinander verbunden. Wirt und Gast sind über O2B-H...O1 [$2.686(3)$ Å] und O1...H-O1A [$\{1-x, -y, -z\} = 2.682(3)$ Å] verknüpft, wobei O1 die beiden Ketten der Wirtsmoleküle A und B verbindet. Die Struktureinheit aus der Zickzack-Kette der Wirtsmoleküle A, der Gastmoleküle und der Zickzack-Kette der Wirtsmoleküle B setzt sich entlang der c -Achse fort [6].

höheren Wellenzahlen absorbiert als die der *s-trans*-Isomere^[7]. Im Festkörper-UV-Spektrum ist der λ_{max} -Wert für 1b in 7 kleiner als der von 1a in 6^[8a], und es ist erwiesen, daß *s-cis*-Enone UV-Licht kürzerer Wellenlänge absorbieren als *s-trans*-Enone^[8b].

In den relativ kleinen Hohlraum des 1:1-Komplexes 7 sollte sich bevorzugt das wenig voluminöse *s-cis*-Isomer 1b einlagern lassen, während das sterisch anspruchsvollere *s-trans*-Isomer 1a besser in den größeren Hohlraum des 2:1-Komplexes 6 paßt. Ähnlich wird auch α -Ionon 2 selektiv eingeschlossen: Im Gegensatz zu 1 wird 2 nicht von der Wirtsverbindung 3 komplexiert. Unter Ausnutzung dieser Tatsache lassen sich β -Ionon 1 und α -Ionon 2 wirkungsvoll trennen.

Interessanterweise bildet α -Ionon mit 5 einen 1:1-Komplex 8, in dem 2 in der quasi-Sesselkonformation 2a mit axialer Enongruppe vorliegt. Gemäß der Röntgenstrukturanalyse von 8 sind die Wirtsmoleküle 5 so angeordnet, daß

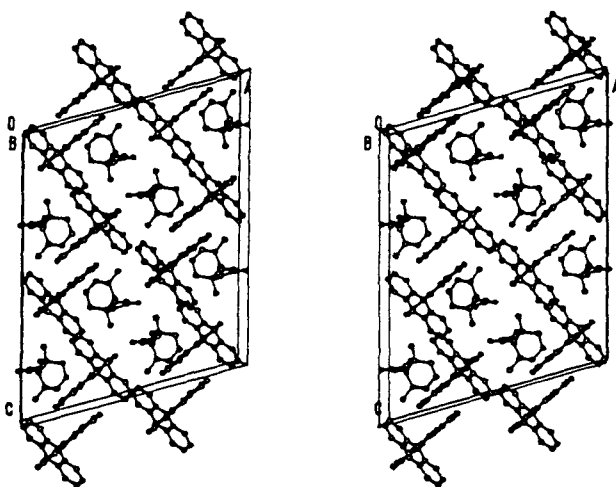


Abb. 2. Packungsdiagramm von 8 im Kristall. $M_r = 546.8$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $a = 21.293(2)$, $b = 11.244(1)$, $c = 27.199(1)$ Å, $\beta = 105.98(1)^\circ$, $V = 6260(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.160$ Mg m⁻³, $\mu = 6.23$ cm⁻¹, $R/wR = 0.045/0.056$ für Reflexe mit $F_o > 3(F_o)$ [6].

sie eine Art Graben bilden, in dem je zwei Moleküle 2a gleicher Chiralität einander so gegenüberstehen, daß die Acylgruppen zweifach miteinander wechselwirken (Abb. 2; die Konformation von 2a in der Einschlußverbindung 8 ist in Abb. 3 wiedergegeben). Offenbar ermöglicht der durch die

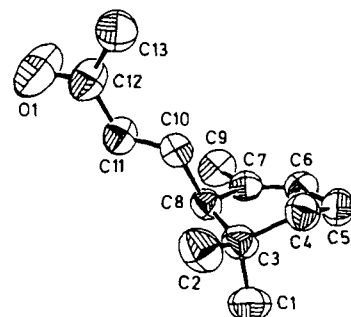


Abb. 3. Konformation von 2a in der Einschlußverbindung 8.

Wirtsmoleküle 5 gebildete Graben zwar den Einschluß des Konformers 2a, jedoch nicht den Einschluß der quasi-Sesselform mit äquatorialer Enongruppe 2b und den der quasi-Bootformen 2c, d. Es ist bekannt, daß sich Kohlenwasserstoffe wie 5^[5], 1,1,2,2-Tetraphenylethan^[9] und 1,2,4,5-Hexatetraen-Derivate^[10] ausgezeichnet als Wirte für eine Vielzahl von Gastverbindungen einschließlich Kohlenwasserstoffen eignen.

Die hier beschriebenen Ergebnisse lassen vermuten, daß über Einschlußkomplexe auch instabile Konformere organischer Verbindungen isolierbar sind.

Experimentelles

6: Eine Lösung von 1 g 3 in 5 g 1 wird 12 h bei Raumtemperatur gehalten. Es entstehen 1.2 g 6 in Form hellgelber Prismen; $F_p = 132-134^\circ\text{C}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ (Nujol) = 1590 cm⁻¹.

7: Eine Lösung von 1 g 4 in 5 g 1 wird 12 h bei Raumtemperatur gehalten. Es entstehen 0.9 g 7 in Form farbloser Plättchen; $F_p = 68-70^\circ\text{C}$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ (Nujol) = 1675 cm⁻¹.

8: Eine Lösung von 0.5 g 5 in 5 g *rac*-2 wird 12 h bei Raumtemperatur gehalten. Es entstehen 0.35 g 8 in Form farbloser Prismen; F_p undeutlich, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ (Nujol) = 1675 cm⁻¹.

Trennung von 1 und 2 durch Komplexbildung mit 3: Eine Lösung aus 1 g 3 und einem 1:1-Gemisch von 1.43 g 1 und 2 in 2 mL Essigester wird 2 h bei Raumtemperatur gehalten. Es bildet sich der Komplex 6, aus dem 1 durch Vakuumdestillation isoliert werden kann [0.35 g, 49% Ausbeute, 95% Reinheit (GC)].

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3703]

- [1] H. Matsumoto, R. S. H. Liu, C. J. Simmons, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4259; R. S. H. Liu, A. E. Asato, M. Denny, D. Mead, *ibid.* 106 (1984) 8298.
- [2] B. Honig, B. Hudson, B. D. Sykes, M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 68 (1971) 1289; K. Müllen, H. Schmickler, B. Frei, H. R. Wolf, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 477.
- [3] I. Goldberg, Z. Stein, A. Kai, F. Toda, *Chem. Lett.* 1987, 1617.
- [4] F. Toda, A. Satō, K. Tanaka, T. C. W. Mak, *Chem. Lett.* 1989, 873.
- [5] F. Toda, *Top. Curr. Chem.* 140 (1987) 43.
- [6] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. L. Erskine, E. S. Waight, *J. Chem. Soc.* 1960, 3425.
- [8] a) Die Wirtsverbindungen 3 und 4 zeigen keine Banden bei $\lambda > 300$ nm, während für 7 Banden bis ca. 410 und für 6 Banden bis ca. 480 nm registriert werden. b) E. S. Waight, R. L. Erskine, in G. W. Gray (Hrsg.): *Steric Effects in Conjugated Systems*, Butterworths, London 1958, Kapitel 7.
- [9] F. Toda, K. Tanaka, Y. Wang, G.-H. Lee, *Chem. Lett.* 1986, 109.
- [10] F. Toda, K. Tanaka, H. Tsukada, H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Chem. Lett.* 1979, 1381.