

bekannte starke „Mediumeffekt“: **21a** absorbiert als Feststoff in einer dünnen Schicht auf einer Quarzplatte um 54 nm längerwellig als in DMSO gelöst, **21b** sogar um 60 nm. Dagegen sind die Elektronenspektren von **22** als Feststoff (dünne Schicht auf einer Quarzplatte) und in DMSO gelöst nahezu identisch. Das gelbe **22** absorbiert wesentlich kürzerwellig als **21a, b**. So ist das Absorptionsmaximum von **22** gegenüber dem von **21b** im Festkörper um 193 nm (!) hypsochrom verschoben, in DMSO gelöst um 131 nm. In Schwefelsäure zeigen **21a** und **21b** gegenüber den in DMSO gemessenen Werten eine schwach negative Halochromie, **22** jedoch eine stark positive Halochromie. Dadurch nähert sich die längstwellige Absorptionsbande von **22** in Schwefelsäure bis auf 27 nm der von **21b**.

**21a** ist planar gebaut, wobei intramolekulare Wasserstoffbrücken eine wichtige Rolle spielen<sup>[16]</sup>. Aufgrund der ähnlichen Elektronenspektren von **21a** und **21b** darf man annehmen, daß auch **21b** planar ist. Die Situation ist anders bei **22**. Die Röntgenstrukturanalyse offenbart, daß die Verbindung in einer konkaven Bootform vorliegt (Abb. 1). Die Elementarzelle enthält vier Moleküle **22** und zwei Moleküle (des Lösungsmittels) Aceton. Durch das Ineinandergreifen der Moleküle **22** entstehen Kanäle, die die Acetonmoleküle paarweise einschließen. Die Verbindung gehört damit zur Gruppe der Kanaleinschlußverbindungen. Ob **22** als Wirtsmolekül noch andere Gastmoleküle als Aceton aufzunehmen vermag, müssen weitere Untersuchungen klären.

### Experimentelles

**16a:** In die Lösung von 7.56 g (50.3 mmol) **15** und 2.80 g (25 mmol) **6** in 75 mL Ethanol wurden unter  $N_2$  zuerst 3.50 mL konzentriertes wäßriges Ammoniak und danach eine heiße Lösung von 3.50 g Ammoniumchlorid in 6 mL Wasser gegeben. Nach 2 h Erhitzen des Gemisches unter Rückfluß zum Sieden wurde der Niederschlag abgesaugt, nacheinander mit Wasser, Ethanol und Toluol zum Sieden erhitzt, der Rückstand jeweils heiß abgesaugt, zum Schluß im Vakuum getrocknet und dann aus 75 mL Nitrobenzol umkristallisiert (eine Reinigung des Rohproduktes gelingt auch durch extraktives Umkristallisieren aus Toluol. Ausbeute 5.56 g (59%).

**3:** 2.50 g (6.68 mmol) **16a** und 10.6 g (46.5 mmol) DDQ wurden unter Argon in 200 mL wasserfreiem Chlorbenzol 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann das Solvens abdestilliert, der Rückstand mit Ethanol zum Sieden erhitzt, heiß abgesaugt, das Produkt im Vakuum getrocknet und 27 d aus 75 mL Toluol extraktiv umkristallisiert. Ausbeute 1.66 g (67%).

Eingegangen am 15. April 1992 [Z 5306]

- [1] a) J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980; b) [1a], S. 115; c) [1a], S. 32, 162.
- [2] G. Miehe, P. Süss, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 964.
- [3] a) M. G. Clark, *Chem. Ind. (London)* **1985**, 258; b) E. M. Engler, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 166; c) M. Emmelius, G. Pawłowsky, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1445.
- [4] M. Matsuoka, S. H. Kim, T. Kitao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1195.
- [5] W. Beck, C. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1529.
- [6] P. Friedländer, F. Risse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 1919; siehe auch: M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmail'skii, M. M. Shapkina, *Zh. Obshch. Khim.* **1962**, *32*, 1746; *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, *32*, 1731 (Engl. Transl. [Chem. Abstr.] **1963**, *58*, 2021f); G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1487; H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1303*.
- [7] S. Iwatsuki, T. Itoh, I. Miyashita, *Macromolecules* **1988**, *21*, 557.
- [8] A. Nederlof, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, *81*, 578; *ibid.* **1963**, *82*, 75.
- [9] H. Nagase, *Chem. Pharm. Bull.* **1973**, *21*, 279; *ibid.* **1974**, *22*, 505.
- [10] G. Westöö, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 679.
- [11] a) S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812; b) P. Nayler, M. C. Whiting, *ibid.* **1955**, 3037.
- [12] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, *19* (Suppl. 2), 315.
- [13] D. Leupold, S. Dähne, *Theor. Chim. Acta* **1965**, *3*, 1.
- [14] H. Herrmann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1715.
- [15] R. Gompper, W. Breitschaff, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 717.

- [16] A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, M. Szajda, Q.-L. Li, K. C. Caster, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 591; A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, A. E. Kozioł, G. J. Palenik, *ibid.* **1989**, *26*, 821.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **22**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm, Einkristall  $0.20 \times 0.27 \times 0.53$  mm<sup>3</sup>,  $T = 294$  K. Kristalldaten:  $M_r = 914.98$ ,  $\rho_{ber} = 1.375$  g cm<sup>-3</sup>, triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1526.2(3)$ ,  $b = 1635.9(4)$  pm,  $c = 87.29(2)$ ,  $\beta = 84.50(2)$ ,  $\gamma = 86.59(2)$ ,  $V = 2.2093$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ .  $\omega$ -Datensammlung:  $2\theta = 4^\circ - 46^\circ$ ; Scan-Breite  $0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$ ; maximale Meßzeit 70 s. 5536 symmetrieunabhängige Reflexe, 4555 mit  $I > 2\sigma(I)$ . Verfeinerte Parameter 613. Strukturlösung: SHELXS-86, Verfeinerung SHELXTL PLUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; volle Matrix; Wasserstoffatome auf berechneten Positionen.  $R = 0.0645$ ,  $R_{w} = 0.0534$ ; größte Restelektronendichten 0.36 und  $-0.34$  e pm<sup>-3</sup> 10<sup>6</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### 2,4-Didehydrophenol – erster IR-spektroskopischer Nachweis eines *meta*-Arins\*\*

Von Götz Bucher, Wolfram Sander\*, Elfi Kraka und Dieter Cremer\*

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

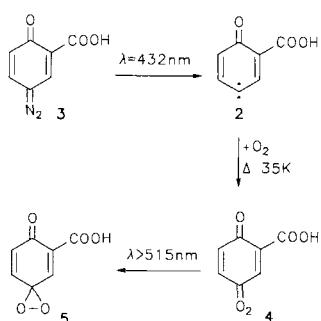
Seit den Pionierarbeiten von Wittig et al.<sup>[1]</sup> stehen Arine im Blickpunkt der mechanistischen und präparativen Organischen Chemie<sup>[2]</sup>. Durch die Entdeckung, daß Derivate von *p*-Dehydrobenzol eine wichtige Rolle beim Wirkmechanismus der Endiin-Cytostatika spielen, hat die Forschung auf diesem Gebiet weitere Impulse erhalten<sup>[3]</sup>. Während *o*-Dehydrobenzol inzwischen als gut charakterisiert gelten kann<sup>[4]</sup>, fehlen eindeutige spektroskopische Nachweise für *m*- und *p*-Dehydrobenzol. 9,10-Dehydroanthracen ist das einzige Derivat von *p*-Dehydrobenzol, das spektroskopisch charakterisiert wurde<sup>[5]</sup>. *m*- und *p*-Dehydrobenzol wurden zwar bereits massenspektrometrisch und UV-spektroskopisch untersucht<sup>[6a, b]</sup>, die dort verwendete Methode ließ aber eine eindeutige Zuordnung der UV-Spektren nicht zu. Vor kurzem wurden massenspektrometrisch durch Messung der kollisionsinduzierten Dissoziation (CID) die Bildungswärmen von *o*-, *m*- und *p*-Dehydrobenzol zu  $106 \pm 3$ ,  $116 \pm 3$  bzw.  $128 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt<sup>[7]</sup>. Danach sollten *m*- und *p*-Dehydrobenzol in Matrix isolierbar sein. Auch mit ab-initio-Methoden wurden *m*- und *p*-Dehydrobenzol<sup>[8]</sup> bisher weniger untersucht als das *o*-Dehydrobenzol, für das die harmonischen Schwingungsfrequenzen auf GVB<sup>[9]</sup>, MP2- und TCSCF-Niveau<sup>[10]</sup> bestimmt wurden. In dieser Arbeit berichten wir über den ersten direkten IR-spektroskopischen Nachweis von 2,4-Didehydrophenol **1**, einem *m*-Dehydrobenzol, mit Hilfe der Matrixisolationstechnik<sup>[11, 12]</sup>.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Vinylcarben-Cyclopropen-Umlagerung<sup>[13, 14]</sup> haben wir auch 3-Carboxy-4-oxo-2,5-cyclohexadienyliden **2** und das an der Carboxygruppe deuterierte Isotopomer [D]<sub>1</sub>**2** untersucht. Bestrahlung von

[\*] Prof. Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. G. Bucher  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig  
Prof. Dr. D. Cremer, Prof. Dr. E. Kraka  
Department of Theoretical Chemistry, University of Göteborg  
Kemigården 3, S-41296 Göteborg (Schweden)

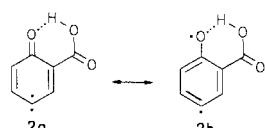
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Swedish Natural Science Research Council und dem Nationell Superdatorcentrum (Linköping, Schweden) gefördert.

matrixisoliertem Chinondiazid **3**<sup>[11]</sup> mit sichtbarem Licht (Argon, 10 K,  $\lambda > 470$  nm) lieferte aber nicht das erwartete Carben **2**, sondern unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> eine Verbindung, die wir als Arin **1** identifiziert haben (siehe unten). Das Carben **2** lässt sich aus **3** durch schmalbandige Bestrahlung ( $\lambda = 432 \pm 10$  nm, 90 min) erhalten und IR- und UV/VIS-spektroskopisch untersuchen<sup>[15]</sup>. Als Nachweis für **2** in der Matrix dient die sehr charakteristische Bildung des Carbonyloxids **4**<sup>[16]</sup> bei der diffusionskontrollierten Reaktion mit molekularem Sauerstoff<sup>[17]</sup>. Das Carbonyloid **4** lagert sich bei langwelliger Bestrahlung ( $\lambda > 515$  nm) in das Dioxiran **5**<sup>[18]</sup> um, das wiederum bei Bestrahlung mit blauem Licht ( $\lambda > 400$  nm) ein Lacton ergibt<sup>[19]</sup> (Schema 1). Analoge Reaktionen wurden für 4-Oxo-2,5-cyclohexadienylidene mit einer Vielzahl unterschiedlicher Substituenten gefunden und dürfen als eindeutiger Nachweis für diese Carbene gelten<sup>[14b, 17, 20]</sup>.

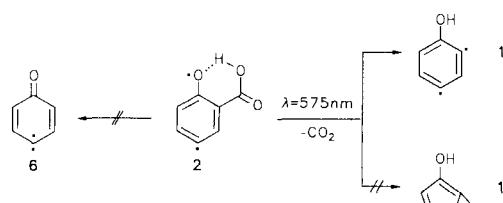


Schema 1.

Auffallend im IR-Spektrum von **2** ist die niedrige Schwingungsfrequenz der C4-Carbonylgruppe, die mit  $1415\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Stammverbindung **6** um  $82\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist. Darin zeigt sich die noch größere Bedeutung der Phenoxy-Struktur **2b** zur Beschreibung des Grundzustandes von **2**. Vermutlich wird **2b** durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert. Im UV/VIS-Spektrum ist eine langwellige Absorption mit einem breiten und sehr schwachen Maximum bei ca.  $600\text{ nm}$  und eine scharfe Bande mit einem Absorptionsmaximum bei  $390\text{ nm}$  charakteristisch für eine 4-Oxo-cyclohexadienyliden-Struktur<sup>[14, 20]</sup>.



Einstrahlung in die langwellige Absorption von 2 ( $\lambda = 575 \pm 10$  nm, 20 min) führt schnell zur Decarboxylierung (intensive  $\text{CO}_2$ -Absorption bei  $2347 \text{ cm}^{-1}$ ) und Bildung einer neuen Verbindung 1 (Schema 2) mit intensiven IR-Banden bei 3612.0, 1516.3, 641.2 und  $518.8 \text{ cm}^{-1}$ .



### Schema 2.

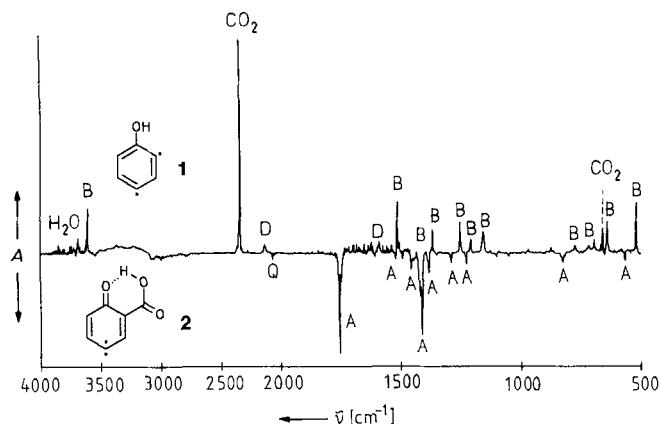


Abb. 1. Differenz-IR-Spektrum, das die Photochemie ( $\lambda = 575$  nm, Ar, 10 K) des Carbens **2** zeigt. Unterer Teil: Banden, die bei der Bestrahlung verschwinden; oberer Teil: Banden, die neu entstehen. A: Carben **2**, B: Dehydrophenol I, D: unbekannte Nebenprodukt, O: Diazid 3.

(Abb. 1, Tabelle 1). Die **1** zugeordneten IR-Banden verschwinden bei Bestrahlung mit  $\lambda > 420$  nm wieder (siehe unten).

Im UV/VIS-Spektrum kann die Decarboxylierung ebenfalls beobachtet werden: Die dem Carben **2** zugeordneten Banden verschwinden bei Bestrahlung mit  $\lambda = 575 \pm 10$  nm und eine neue Bande mit einem Maximum bei 344 nm und einer Schulter bei 356 nm entsteht.

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von **1**.

Experiment	GVB/6-31G(d,p)						
$\tilde{v}$ [cm $^{-1}$ ]	$I$ [a]	$\tilde{v}_i/\tilde{v}$ [b]	$\tilde{v}$ [cm $^{-1}$ ]	[c]	$I$ [a]	$\tilde{v}_i/\tilde{v}$ [b]	Zuordnung [d]
3612.0	s	0.738	3776	0.85	0.728	$v_{27}$ (O-H, Str.)	
—			1623	0.26	0.998	$v_{23}$	
1516.3	s	0.997	1551	0.64	0.998	$v_{22}$	
1429.0	w	0.982	1409	0.3	0.999	$v_{21}$	
1368.2	m	0.987	1386	0.46	0.981	$v_{20}$	
1290.1	w	0.979	1280	0.16	0.990	$v_{19}$	
1254.9	m	— [e]	1243	1.0	0.982	$v_{18}$	
1209.1	m	— [e]	1183	0.31	0.979	$v_{17}$	
1157.6	m	0.814	1117	0.55	0.815	$v_{16}$ (O-H, Def.)	
1128.6	vw	— [e]	1074	0.11	1.0	$v_{15}$	
971.0	w	1.008	979	0.1	1.0	$v_{14}$	
877.0	w	0.997	905	0.06	1.0	$v_{12}$	
—			819	0.76	1.0	$v_{10}$	
—			757	0.32	0.988	$v_9$	
694.7	m	0.981	—				
641.2	s	1.0	—				
518.8	s	0.984					
			257	0.43	0.770	(O-H, T <sub>1g</sub> )	

[a] Relative Intensität. [b] Verhältnis der Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}_1/\tilde{\nu}$  bei Deuterierung. [c] Skaliert mit dem Faktor 0.9. [d] Näherungsweise Zuordnung auf der Basis der Lagen und relativen Intensitäten der Banden. [e] Aufgrund großer Änderungen in den Intensitäten bei Deuterierung kann  $\tilde{\nu}_1/\tilde{\nu}$  nicht zuverlässig bestimmt werden.

Die unter gleichen Bedingungen bei anderen 4-Oxo-2,5-cyclohexadienylidenen beobachtete Vinylcarben-Cyclopropen-Umlagerung zu 1,3-überbrückten Cyclopropenen<sup>[13, 14]</sup> findet, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Umfang statt<sup>[21]</sup>. Bei Verwendung der an der Carboxygruppe deuterierten Carbonsäure [D<sub>1</sub>]3 werden die Banden bei 3612.0 um 944 cm<sup>-1</sup> und bei 1157.6 um 215 cm<sup>-1</sup> rotverschoben und können der O-H-Streckschwingung bzw. C-O-H-Deformationsschwingung zugeordnet werden. Alle anderen IR-Banden zeigen nur kleine Deuterium-Verschiebungen. Beim Phenol werden analoge Banden bei 3623 (- 973) cm<sup>-1</sup> bzw. 1180 (- 270) cm<sup>-1</sup> beobachtet<sup>[22]</sup>, was auf die Ähnlichkeit

der Hydroxygruppen in dem decarboxylierten Produkt **1** und in Phenol hinweist.

Der eindeutige Nachweis einer Hydroxygruppe und die Abwesenheit einer Carbonylgruppe schränkt die Zahl möglicher Strukturen mit der Summenformel  $C_6H_4O$  für **1** stark ein. Aufgrund der sehr schonenden Bedingungen bei der Synthese von **1** (Bestrahlung mit  $\lambda = 575$  nm, 10 K) kann eine Skeletumlagerung oder Ringöffnung weitgehend ausgeschlossen werden (dies hätte auch einen Verlust des Phenol-Charakters zur Folge). Als sinnvolle Strukturen bleiben 2,4-Didehydrophenol **1** und dessen bicyclisches Isomer Bicyclo[3.1.0]hexa-1,3,5-trien-1-ol **1'** (Schema 2).

Nach GVB/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)-Rechnungen ist die monocyclische biradikalische Struktur **1** in ihrem Singulett-Grundzustand um 17  $\text{kcalmol}^{-1}$  stabiler als die bicyclische Struktur **1'**<sup>[23]</sup>. Bei GVB/6-31G(d,p)- wie auch MP2/6-31G(d,p)-Geometrieoptimierung geht jedoch **1'** in **1** über, was darauf hindeutet, daß **1'** wahrscheinlich nicht existiert. Die GVB-Gleichgewichtsgeometrie von **1** zeigt an, daß das  $C_{2v}$ -symmetrische Kohlenstoffgerüst von 1,3-Didehydrobenzol nur wenig durch den OH-Substituenten gestört wird (dies bestätigt auch der kleine Wert des Dipolmoments von 0.7 D) und somit **1** einen realistischen Einblick in die Bindungsverhältnisse von 1,3-Didehydrobenzol bietet. **1** ist planar, wobei die OH-Gruppe in Richtung auf das benachbarte Radikalzentrum weist (Abb. 2). Die Untersuchung der be-

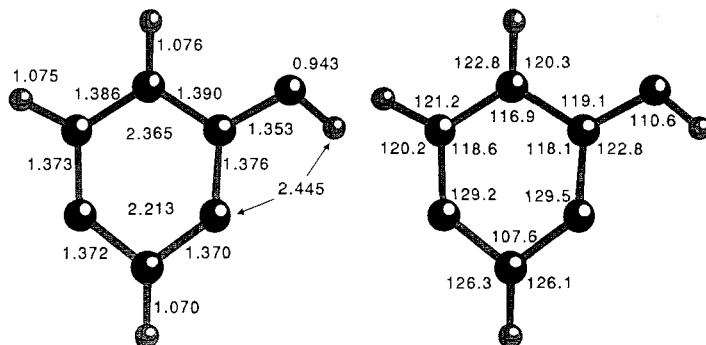


Abb. 2. Geometrieeoptimierte Struktur von 2,4-Didehydrophenol 1 (GVB/6-31G(d,p)). Links: Bindungslängen [Å], rechts Bindungswinkel [°].

rechneten Elektronendichtevertteilung zeigt, daß die OH-Gruppe durch elektrostatische Anziehung zwischen dem partiell positiv geladenen H-Atom und dem benachbarten Radikalzentrum in der Ringebene gehalten wird.

Eine Zuordnung der experimentellen Spektren zu **1** oder **1'** ist durch Vergleich mit den berechneten Schwingungsspektren möglich (Abb. 3). Das für **1** berechnete GVB/6-31G(d,p)-IR-Spektrum weist im Bereich von  $3600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $800 \text{ cm}^{-1}$  weitgehende Übereinstimmung mit dem gemessenen IR-Spektrum auf; nur die beiden Banden bei  $641$  und  $519 \text{ cm}^{-1}$  werden von der Rechnung nicht gut reproduziert. Für  $[D_1]1$  ergeben sich für die O-D-Streck- und C-O-D-Deformationsschwingung Isotopenverschiebungen von  $1027$  und  $207 \text{ cm}^{-1}$ , die gut mit den entsprechenden experimentellen Werten übereinstimmen (siehe Tabelle 1).

Der Bicyclus **1'** kann durch Vergleich der experimentellen mit den theoretischen IR-Spektren, sowie aufgrund der Tatsache, daß weder GVB- noch MP2-Rechnungen einen Hinweis auf dessen Existenz geben, ausgeschlossen werden. Die beobachtete langwellige und intensive Absorption im UV/VIS-Spektrum, die gegenüber der längstwelligen Bande des Phenols um etwa  $80 \text{ nm}$  rotverschoben ist, deutet ebenfalls auf die diradikalische Struktur **1** hin<sup>[25]</sup>.

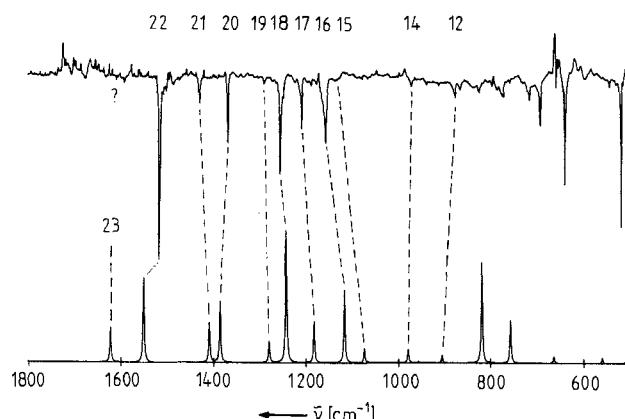


Abb. 3. Korrelation zwischen experimentellem IR-Spektrum (oben) und berechnetem (GVB/6-31G(d,p))-IR-Spektrum (unten). Die Zuordnung ist nur näherungsweise und beruht auf dem Vergleich der Bandenlagen und Intensitäten. Das berechnete Spektrum wurde mit dem Faktor 0.9 skaliert.

Das Dehydrophenol **1** ist gegen Bestrahlung mit  $\lambda > 570 \text{ nm}$  stabil, bei kurzwelliger Bestrahlung ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) wird es langsam in ein Keten umgewandelt (IR, Ar, 10 K:  $\tilde{\nu} = 2138.2$  (s), 1419.4 (w), 1046.7 (w), 963.3 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ). In  $O_2$ -dotierten Matrices reagiert **1** beim Tempern bei 30 K mit ähnlicher Geschwindigkeit wie das Carben **2** zu einem Oxidationsprodukt unbekannter Konstitution. Wegen der geringen Mengen an **3**, die sich in die Matrix sublimieren lassen<sup>[11]</sup>, konnten das Keten und das Oxidationsprodukt von **1** nicht weiter charakterisiert werden. Die schnelle Reaktion mit  $O_2$  ist aber ein weiterer Hinweis auf den diradikalischen Charakter von **1**. Alle experimentellen und theoretischen Befunde lassen sich nur mit der diradikalischen Struktur **1** erklären.

Ein eingegangen am 10. März 1992 [Z 5234]

- [1] G. Wittig, *Naturwiss.* **1942**, 696.
- [2] a) C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1952–, Band 5 [Arenen und Arine (Hrsg.: C. Grundmann)], **1981**, S. 613–648; b) R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzen and Cycloalkynes in Organic Chemistry*, Vol. 11 (Hrsg.: A. T. Blomquist), Academic Press, New York, 1967.
- [3] K. C. Nicolaou, W. M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [4] a) O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6134; b) O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, N. R. Norénquist, H. Tomioka, *ibid.* **1975**, *97*, 6586; c) C. Wentrup, R. Blanch, H. Briehl, G. Gross, *ibid.* **1988**, *110*, 1874; d) J. G. G. Simon, N. Muenzel, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 187; e) J. G. Radziszewski, B. A. Hess, Jr., R. Zahradník, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52.
- [5] O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5703.
- [6] a) R. S. Berry, J. Clardy, M. E. Schafer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *15*, 1011; b) *ibid.* **1965**, *15*, 1003.
- [7] P. G. Wentholt, J. A. Paulino, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7414.
- [8] J. O. Noell, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 51.
- [9] K. Rigby, I. H. Hillier, M. Vincent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, *2*, 117.
- [10] A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3118.
- [11] Zur Durchführung der Matrix-Experimente wurde ein APD-Closed-Cycle-Helium-Kryostat verwendet (siehe Lit. [12]). IR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-66-Spektrometer im Bereich zwischen 4000 und  $500 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, UV/VIS-Spektren mit einem HP-8452A-Diode-Array-Spektrometer mit einer Auflösung von 2 nm. Die Abscheidung von **3** erfolgte bei 25–30 K, die Photolyse und die Aufnahme von Spektren bei 10 K. Wegen der geringen Flüchtigkeit und der geringen thermischen Stabilität von **3** (Lit. [24]) konnten nur sehr kleine Mengen auf das Matrixfenster sublimiert werden.
- [12] Allgemeine Beschreibung der Matrix-Experimente: W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 333.

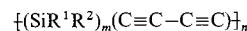
- [13] W. Sander, G. Bucher, F. Reichel, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5311.
- [14] a) G. Bucher, W. Sander, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1346; b) G. Bucher, W. Sander, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, im Druck.
- [15] **2**: IR (Ar, 10 K):  $\tilde{\nu}$  = 1758.3 (vs, 0.994), 1750.1 (m, -), 1523.5 (w, -), 1495.0 (m, 0.998), 1458.9 (w, 0.999), 1422.2 (s, -), 1415.0 (vs, 1.000), 1383.7 (w, 1.000), 1291.6 (w, 1.001), 1228.9 (w, -), 1053.9 (vw, -), 982.6 (vw, -), 826.3 (w, -), 565.0 (vw, 1.000), 542.9 (vw, -)  $\text{cm}^{-1}$  (rel. Intensität,  $\tilde{\nu}/\tilde{\nu}_0$ ); UV/VIS (Ar, 10 K): ca. 600 (vw, br), 390 (m), 316 (s), 306 (s), 236 (vw) nm (rel. Intensität).
- [16] **4**: IR (Ar, 10 K):  $\tilde{\nu}$  = 1772.7 (s), 1766.0 (s), 1607.9 (m), 1601.6 (s), 1598.7 (s), 1583.3 (m), 1578.0 (m), 1573.1 (m), 1406.8 (vs), 1219.3 (m), 1082.4 (s), 888.5 (w), 849.0 (m), 844.2 (m), 658.6 (m), 655.2 (m)  $\text{cm}^{-1}$  (rel. Intensität).
- [17] W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344.
- [18] **5**: IR (Ar, 10 K):  $\tilde{\nu}$  = 1778 (vs), 1674.9 (s), 1657.0 (s), 1633.4 (w), 1405.9 (vs), 1395.2 (vs), 1391.9 (vs), 1321.5 (m), 1271.3 (vw), 1105.0 (m), 1039.0 (m), 1034.1 (m), 989.3 (vw), 953.1 (vw), 864.0 (w), 853.3 (m), 847.6 (m), 804.2 (w), 793.1 (w), 654.2 (m)  $\text{cm}^{-1}$  (rel. Intensität).
- [19] Aufgrund der niedrigen Konzentration an **2** und dessen Folgeprodukten in der Matrix war es nicht mehr möglich, die entstehenden isomeren Lactone eindeutig zu charakterisieren. Im Bereich der Carbonylgruppen werden Absorbtionen bei 1783.8 (s, COOH), 1740.4 (s), 1724.5 (s), 1713.4 (s), 1672.9 (m) und 1623.8 (s)  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. In Analogie zur Chemie des *p*-Benzochinon-*O*-oxids wird aber die Bildung eines 2,5-Oxepindions (für die Stammverbindung:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei 1753 und 1660  $\text{cm}^{-1}$ , Lit. [13, 14, 20] erwartet).
- [20] W. Sander, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2091.
- [21] Bei der sehr langsam erfolgenden Decarboxylierung mit rotem Licht ( $\lambda > 600$  nm) werden auch geringe Mengen einer extrem photolabilen Verbindung mit Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1700 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  gebildet, bei der es sich um das Cyclopropen handeln könnte.
- [22] a) J. Gebicki, A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8093; b) J. H. S. Green, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2236; c) G. T. Reedy, S. Bourne, P. T. Cunningham, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1535; H. D. Bist, J. C. D. Brand, D. R. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 402.
- [23] GVB(1)/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p)-Energien [Hartree]: -304.27655 (**1**), -304.248998 (**1'**); GVB(1)/6-31G(d,p): -304.27809 (**1**); RMP2/6-31G(d,p): -305.24500 (**1**). RMP2- und GVB-Geometrien unterscheiden sich nur wenig, woraus folgt, daß die Geometrie nur wenig von der Rechenmethode abhängt. Dies gilt nicht für die zuverlässige Bestimmung relativer Energien und der Schwingungsspektren. In diesen Fällen ist eine HF-Wellenfunktion mit Korrekturen für dynamische Korrelationseffekte (abgeschätzt z.B. mit MP2) unzureichend. Die GVB-Näherung ist die einfachste Multikonfigurations(MC)-Methode, die zu einer brauchbaren Beschreibung von **1** führt. Genaue Daten, insbesondere für den niedrfrequenten Teil des IR-Spektrums, könnten durch einen größeren MC-Ansatz vorzugsweise in Verbindung mit MP2 erhalten werden, um sowohl statische als auch dynamische Korrelationseffekte einzubeziehen.
- [24] A. Rugegli, *Gazz. Chim. Ital.* **1929**, 13.
- [25] Nach CNDO/S-Rechnungen liegt beim Phenol  $\lambda_{\text{max}}$  der längstwelligen UV/VIS-Bande bei 282 nm, bei **1** bei 362 nm. Diese Verschiebung entspricht sehr gut dem experimentellen Wert. Eine weitere berechnete Bande von **1** mit  $\lambda_{\text{max}} = 476$  nm ist zu intensitätsschwach, um unter den experimentellen Bedingungen beobachtet werden zu können.

## Thermische Umwandlung von Poly[(silylen)-diacetylen]-Metalloxid-Verbundstoffen: ein neuer Weg zu $\beta$ -SiC-MC-Keramiken\*\*

Von Robert Corriu\*, Philippe Gerbier, Christian Guérin und Bernhard Henner

Polymere **1** mit alternierender Abfolge der (Di)Silylen- und Diacetylengruppen<sup>[11]</sup> interessieren aufgrund ihrer Ladungstransporteigenschaften, die mit einer Delokalisierung

der  $\pi$ -Elektronendichte entlang der Hauptkette in Einklang sind, und aufgrund ihrer Verhaltens bei thermischer Belastung<sup>[1, 2]</sup>. Wie in Tabelle 1 zusammengefaßt, führt ihre



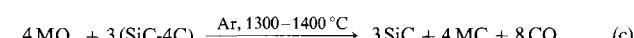
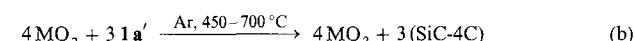
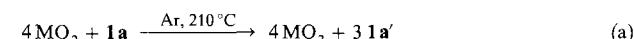
- 1a**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $m = 1$   
**1b**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $m = 1$   
**1c**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $m = 2$   
**1d**,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m = 1$   
**1e**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m = 1$

Pyrolyse in Argonatmosphäre bei 1400 °C in hoher Ausbeute zu  $\beta$ -SiC-haltigen Keramiken<sup>[2, 3]</sup>. Das gesamte in den Organosilylgruppen der Ausgangspolymeren vorhandene Silicium liegt in der Keramik als SiC vor. Außerdem enthalten die Keramiken große Mengen an freiem Kohlenstoff, der zum Teil aus den Diacetyleneinheiten stammt, und je nach Art der an Silicium gebundenen Gruppen kann der Kohlenstoffgehalt in einem breiten Bereich zwischen 37.5 und 78.3% schwanken<sup>[2-4]</sup>. Diese beiden Beobachtungen werden auf den entscheidenden Einfluß der Quervernetzung der Polymere über die Dreifachbindungen zurückgeführt. Die Polymere werden thermisch in eine amorphe Matrix aus  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen umgewandelt, in der sich das SiC-Netzwerk ohne Abspaltung flüchtiger Organosiliciumverbindungen bildet<sup>[2, 3]</sup>.

Tabelle 1. Pyrolyse der Poly[(silylen)diacetylene] **1a-e** in einer Argonatmosphäre.

Polymer	Keramische Ausbeute [%]	Zusammensetzung der Keramik	C-Gehalt [%]
<b>1a</b>	85	SiC-4C	54.5
<b>1b</b>	72	SiC-4C	54.5
<b>1c</b>	72	2(SiC)-4C	37.5
<b>1d</b>	87	SiC-9C	73
<b>1e</b>	83	SiC-12C	78.3

Diese besonderen Eigenschaften wollten wir dazu nutzen, Poly[(silylen)diacetylene] als reaktive Hüllpolymere (wrapping polymers) für Metalloxid-Partikel einzusetzen. Bei der thermischen Umwandlung der präkeramischen polymeren Metalloxid-Verbundstoffe würde die „Carboreduktion“ des eingeschlossenen Oxsids zu SiC-Metallcarbid-Keramiken führen<sup>[5, 6]</sup>, wie in Schema 1 am Beispiel von **1a** gezeigt. Diese Methode wäre, was die Darstellung derartiger binärer Keramiken anbelangt, recht flexibel. Im folgenden wollen wir über unsere ersten Ergebnisse auf diesem Gebiet berichten.



Schema 1. Bildung von SiC-MC-Keramiken aus **1a**-Metalloxid-Verbundstoffen. **1a'** entspricht dem quervernetzten Polymeren.

In einem typischen Experiment für beispielsweise SiC-TiC-Keramiken wird das Vorläufermaterial durch Dispergieren von 0.266 g fein zerkleinertem  $\text{TiO}_2$ -Pulver<sup>[17]</sup> in 25 mL einer THF-Lösung von 0.265 g des Poly[(silylen)diacetylene] hergestellt. Das Molverhältnis  $\text{TiO}_2$ :Polymer, basierend auf der Reaktion  $3\mathbf{1a} + 4\text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{SiC} + 4\text{TiC} + 8\text{CO}$ , beträgt 4:3. Unter gleichzeitiger Einwirkung von Ultraschall wird das Solvens im Vakuum entfernt<sup>[8]</sup>. Eine Probe des

[\*] Prof. Dr. R. Corriu, P. Gerbier, Prof. Dr. C. Guérin, Dr. B. Henner  
UM CNRS-Rhône Poulenc-USTL N°44  
Université Montpellier II  
Sciences et Techniques du Languedoc  
Place E. Sataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, dem Ministère de l'Education Nationale und von Rhône-Poulenc gefördert. Professor R. Foucade (Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, URA CNRS 79, Université Montpellier II) danken wir für die Röntgenbeugungsuntersuchungen.