

chung von derartigen kompetitiven molekularen Erkennungsprozessen und ihren Folgereaktionen in Wasser ist gerade durch den Vergleich mit biologischen Systemen von großer Bedeutung. Es ist nicht auszuschließen, daß die Wechselwirkung von Barbitursäurederivaten mit Wasserstoffbrücken-Acceptoren und/oder -Donoren an der Zellmembran ebenfalls eine wesentliche Rolle bei der Wirkung von Barbituraten als Schlafmittel spielen.

Experimentelles

Die Synthese und Charakterisierung des Barbitursäurelipids **3** wurde bereits in Lit. [9] beschrieben. Alle FT-IR-Spektren wurden mit einem Nicolet-SDXC-Spektrometer, ausgestattet mit einer Ever-Glo-Lichtquelle und einem Stickstoff-gekühlten HgCdTe-Schmalbanddetektor, aufgenommen. Die Proben wurden mit Hilfe der abgeschwächten Totalreflektion in einer kreisförmigen Mikroküvette (Spectra-tech; ZnSe-Kristall) in Wasser ($\varphi \geq 18 \text{ m}\Omega\text{cm}$) bei 20 °C mit 5000 Scans bei 8 cm^{-1} Auflösung und einer Happ-Genzel-Apodisierung gemessen. Bei den Messungen diente das Wasserspektrum als Referenz, das von dem Probenspektrum subtrahiert wurde. Die Konzentration der Stammlösungen betrug 10^{-2} M ; die Mischungen wurden nach Präparation ca. 5 min stehen gelassen, danach erst vermessen.

UV/Vis-Reflektionsmessungen an der Monoschicht wurden an einem Spektrometer mit Universallampensystem der Firma Spectroscopy Instruments und einem ST-121-Detektor der Firma Princeton Instruments mit Diodenarray aufgenommen. Es wurde eine Filmwaage mit Wilhelm-Meßsystem genutzt.

Elementaranalyse der 1:1-Barbitursäure-TAP-Kristalle (getrocknet bei 100 °C im Vakuum) ergab ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_3$): ber.: C 37.95, H 4.38, N 38.72; gef.: C 37.90, H 4.35, N: 38.75.

Eingegangen am 8. Juni,
veränderte Fassung am 23. September 1994 [Z 7015]

Stichworte: Barbitursäure · Biomembranen · IR-Spektroskopie · molekulare Erkennung · Triaminopyrimidin · UV/Vis-Spektroskopie

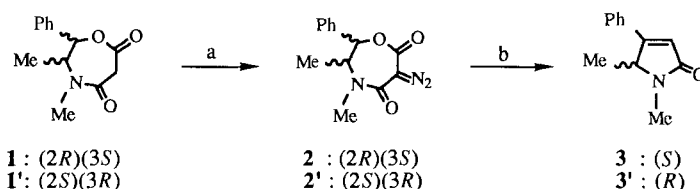
- [1] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985; F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2364.
- [2] Y. Kyogoku, R. C. Lord, A. Rich, *Science* **1966**, 154, 518.
- [3] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 87–112.
- [4] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113–158.
- [5] K. Kurihara, K. Ohto, Y. Tanaka, Y. Aoyama, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 444.
- [6] Y. Ikeura, K. Kurihara, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7342.
- [7] J. M. Lehn, M. Mascal, A. Decian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 461.
- [8] C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6409; *ibid.* **1991**, 113, 712; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1992**, 114, 5473; J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4316.
- [9] R. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius, W. Paulus, H. Ringsdorf, G. Wildburg, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1033–1036.
- [10] Analoge Versuche zur Wechselwirkung von Barbitursäure **1** mit anderen wasserstoffbrückenbildenden Verbindungen, z.B. mit Harnstoff und 2-Aminopyrimidin, führen nicht zu 1:1-Addukten. In diesen Fällen treten neben schwachen Komplexierungsbanden auch alle Banden der freien Barbitursäure auf.
- [11] Die Isothermen des Lipids **3** zeigen, daß das Lipid eine Kollapsfläche von $38 \text{ Å}^2 \text{ mol}^{-1}$ aufweist. Oberhalb 23 °C bildet das Lipid einen Flüssig-fest-Koexistenzbereich, unterhalb 23 °C beobachtet man nur eine gas- und eine fest-analoge Phase. Die UV/Vis-Spektren wurden an der Monoschicht bei einer Subphasentemperatur von 25 °C und einem Oberflächendruck von ca. 5 mN m^{-1} durchgeführt.
- [12] Detaillierte Untersuchungen zur Spaltung durch eine Retro-Knoevenagel-Reaktion an der Lipidmonoschicht und ihrer Beeinflussung durch Aggregate in der wäßrigen Phase werden getrennt publiziert werden. *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (1. Dezember 1994): Eine in der Zwischenzeit von Dieter Schollmeyer, Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß unter Einbau von Wassermolekülen die einzelnen Komponenten des 1/2-Systems in der Struktur über Ionen- und Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Netzwerk verbunden sind.

(S)-(+)- und (R)-(–)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-on durch Carben-Ringkontraktion und Decarboxylierung von (2R,3S)-(–)- und (2S,3R)-(+)-6-Diazo-3,4-dimethyl-2-phenyloxazepan-5,7-dion**

Giorgio Chelucci und Antonio Saba*

Das Interesse an Ephedrin-Enantiomeren als chirale Auxiliare nahm nach der Einführung des Oxazepan-5,7-dions **1** durch Mukaiyama et al.^[1] erheblich zu. Das 6-Benzyliden-Derivat von **1** wurde als chiraler Michael-Acceptor^[2], als Dienophil in asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen^[3] und als ungesättigtes Substrat bei der asymmetrischen Cyclopropanierung^[4] eingesetzt. Bei unseren Untersuchungen über stabilisierte Carbene und Carbenoide, die durch Zersetzung von α -Diazocarbonylverbindungen erzeugt werden^[5], richtete sich unser Interesse nun auf die Reaktivität von (2R,3S)-(–)-6-Diazo-3,4-dimethyl-2-phenyloxazepan-5,7-dion **2** und dessen Enantiomer **2'**. Wir berichten hier über ihre katalytische Zersetzung, die ausschließlich zu (S)-(+)- und (R)-(–)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-on **3** bzw. **3'** führt.

Die 6-Diazo-oxazepandione **2** und **2'** wurden einfach und unter milden Bedingungen durch eine „Diazo-Transfer“-Reaktion mit Tosylazid (TsN_3) hergestellt^[6], wobei man von den aus (–)-Ephedrin und (+)-Ephedrin erhaltenen Oxazepandionen **1** bzw. **1'** ausging. Die Zersetzung von **2** und **2'** wurde unter Verwendung von katalytischem Kupfer(I)-triflat oder Rhodium(II)-acetat-Dimer in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt und nach dem Verschwinden der IR-Diazostreckschwingungsbande beendet. Nach Filtration durch neutrales Al_2O_3 , Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstands konnten die 2-Pyrrolone **3** bzw. **3'** in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 1).



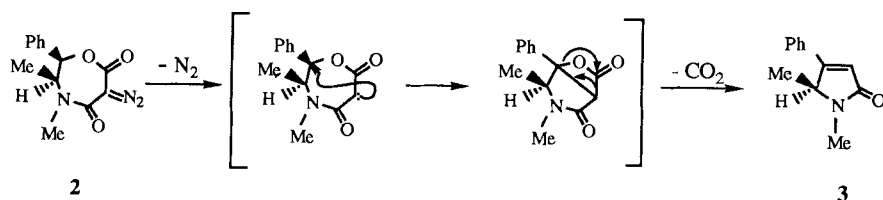
Schema 1. a) TsN_3 , NEt_3 , CH_3CN , Raumtemperatur (RT), 24 h (85%); b) 5% Kupfer(I)-triflat oder 5% Rhodium(II)-acetat-Dimer, CH_2Cl_2 , RT (95%).

Die Struktur des Ringkontraktionsprodukts **3** wurde durch Massenspektrometrie, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse^[7] bestimmt, wobei letztere Methode die Gegenwart eines einzigen Enantiomers im Kristall bewies und damit die Retention der Konfiguration am Kohlenstoffatom, welches die am Reaktionsgeschehen unbeteiligte Methylgruppe trägt. Eine Ringkontraktion bei heterocyclischen α -Diazocarbonylverbindungen verläuft meist wie die Wolff-Umlagerung^[8], über Ketene, was aber selten für Synthesen genutzt wurde^[9]. Im vorliegenden Fall führte ein trans-anularer Ketocarbon- oder Ketocarbonoid-Angriff zur Bildung

* Prof. Dr. A. Saba, Dr. G. Chelucci
Dipartimento di Chimica, Facoltà di Scienze
Via Vienna 2, I-07100 Sassari (Italien)
Telefax: Int. +79/229559

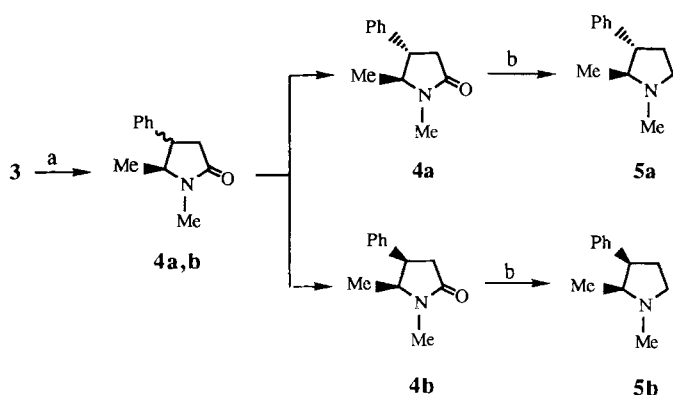
** Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) zu 40% gefördert. Mauro Mucedda danken wir für experimentelle Hilfe.

von 3. Die regiospezifische Insertion in die benzyliche C-H-Bindung des Oxazepans 2 hat ihre Ursache in der größeren Elektronendichte dieser Bindung; die elektronische Aktivierung durch das Lacton-Sauerstoffatom^[10] und der Phenylgruppe machen diese Bindung einem elektrophilen Carbenangriff eher zugänglich. Es ist zudem dokumentiert, daß in intramolekularen C-H-Insertionsreaktionen von Diazoacetamiden die Entstehung eines fünfgliedrigen γ -Lactamrings wahrscheinlicher ist als die möglicherweise konkurrierende β -Lactam-Bildung^[11]. Auf den regiospezifischen Carbenangriff folgt eine sofortige CO_2 -Extrusion aus dem instabilen bicyclischen Intermediat. Schema 2 zeigt den Mechanismusvorschlag^[12].



Schema 2.

Bei der UV-Bestrahlung der Diazoverbindung 2 ($\lambda = 250$ nm, CH_2Cl_2) erhielt man das gleiche Reaktionsprodukt 3, jedoch in viel geringerer Ausbeute^[13]. Die enantiomerenreinen Verbindungen 3 und 3' eröffnen einen Zugang zu biologisch wirksamen 4,5-disubstituierten 2-Pyrrolidinonen, die als γ -Aminobuttersäure(GABA)-Vorläufer angesehen werden können^[14]. Die katalytische Hydrierung von 3 ergab ein Diastereomergemisch (5.5:4.5) von (4*S*,5*S*)-(+)- und (4*R*,5*S*)-(–)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-2-pyrrolidinon 4a bzw. 4b (Schema 3)^[15].

Schema 3. a) H_2 , Pd/C, MeOH, gefolgt von Kieselgel-Säulenchromatographie (88%); b) $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, THF (93%).

Aus 3' wurde analog ein 1:1-Gemisch von (4*R*,5*R*)-(–)- und (4*S*,5*R*)-(+)-1,5-Dimethyl-4-phenyl-2-pyrrolidinon 4'a bzw. 4'b erhalten.

Die diastereoisomeren Paare 4a, 4b und 4'a, 4'b konnten durch Säulenchromatographie an Silicagel (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat 8:2) einfach getrennt werden; die Konfiguration wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Bemerkenswert ist die Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der 5-Methylgruppe von 4b (Tabelle 1), das den gut bekannten γ -gauche-Effekt zeigt^[16] ($\Delta\delta = 4$ gegenüber dem Diastereomer 4a); hieraus läßt sich eine Zuordnung von 4b als *cis*-Pyrrolidinon und von 4a als *trans*-Pyrrolidinon treffen. Als Konsequenz ergeben sich die absoluten Konfigurationen der Stereoisomere, wie sie in

Schema 3 gezeigt sind, denn das Kohlenstoffatom, das die Methylgruppe trägt, bleibt bei der Reaktion unbeeinflusst.

Die analgetische Aktivität der 3-Phenylpyrrolidine, Analoga von Profadol und den verwandten 3-Phenyl-2-substituierten Pyrrolidinen, ist gut dokumentiert^[17]. Sie können durch eine Reihe von Methoden hergestellt werden, die allerdings immer Racemate liefern^[18]. Unseres Wissens wird nur über ein einziges Verfahren berichtet, das zu enantiomerenreinem (–)-*trans*-2-Methyl-3-phenylpyrrolidin führt; dieses beruht auf der Verwendung eines von Phenylglycinol abgeleiteten bicyclischen Lactams als chirales Auxiliär^[19]. Aus den enantiomerenreinen Verbindungen 4 und 4' konnten wir durch Reduktion mit AlH_3 (2*S*,3*S*)-(–)- und (2*S*,3*R*)-(+)-1,2-Dimethyl-3-phenylpyrrolidin 5a bzw. 5b sowie (2*R*,3*R*)-(+)- und (2*R*,3*S*)-(–)-1,2-Dimethyl-3-phenylpyrrolidin erhalten. Die absolute Konfiguration dieser 2,3-disubstituierten Pyrrolidine entspricht derjenigen der Vorläufer-Lactame, denn die Stereozentren sind an der Reduktion unbeteiligt.

Tabelle 1. Wichtige physikalische Daten von 2–5 [a].

| |
|--|
| 2: weiße Kristalle, Schmp. 119–120 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = -122$ ($c = 0.52$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.42$ –7.29 (m, 5H), 5.63 (s, 1H), 3.61 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.13 (s, 3H), 1.20 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.3$, 157.7, 136.8, 128.6, 125.5, 80.7, 62.1, 36.1, 10.5; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2935$, 2930, 2840, 2142, 1660, 1605, 1302, 1140, 735 cm^{-1} . |
| 3: weiße Kristalle, Schmp. 143–144 °C (Hexan/Benzol 8:2); $[\alpha]_D^{25} = +127$ ($c = 0.54$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.42$ (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 4.51 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.06 (s, 3H), 1.34 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.3$, 160.1, 131.6, 129.6, 128.8, 126.7, 120.4, 59.3, 26.7, 17.4; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3060$, 2995, 2992, 2840, 1670, 1360, 895, 758, 690 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 187 (20) [M^+], 185 (100) [$M^+ - 2\text{H}$], 157 (28) [$M^+ - 2\text{CH}_3$], 129 (52) [$M^+ - 2\text{CH}_3 - \text{CO}$]. |
| 4a: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{25} = +9.5$ ($c = 0.64$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.35$ –7.18 (m, 5H), 3.52 (quint, $J = 6.6$ Hz, 1H), 2.96 (dq, $J = 6.3$ and 2.1 Hz, 1H), 2.85–2.77 (m, 1H), 2.84 (s, 3H), 2.57–2.48 (m, 1H), 1.25 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 173.4$, 141.4, 128.4, 127.2, 127.1, 62.9, 46.7, 38.9, 27.2, 18.4; IR (rein): $\tilde{\nu} = 2965$, 2913, 1682, 1450, 1414, 1395, 1376, 1071, 762, 703 cm^{-1} . |
| 4b: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{25} = -166.8$ ($c = 0.74$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.37$ –7.16 (s, 5H), 3.86 (quint, $J = 6.6$ Hz, 1H), 3.69 (q, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.86 (s, 3H), 2.80–2.56 (m, 2H), 0.79 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 173.8$, 138.7, 128.4, 127.7, 126.9, 59.32, 42.3, 34.8, 27.6, 14.4; IR (rein): $\tilde{\nu} = 2968$, 2923, 1683, 1480, 1450, 1396, 1258, 755, 702 cm^{-1} . |
| 5a: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{25} = -4.4$ ($c = 0.90$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.25$ –7.16 (m, 5H), 3.23 (dt, $J = 9.4$, 2.1 Hz, 1H), 2.80 (dt, $J = 9.9$, 6.9 Hz, 1H), 2.45 (dd, $J = 6.3$, 2.1 Hz, 1H), 2.40–2.29 (m, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.14–2.05 (m, 1H), 1.87–1.77 (m, 1H), 1.03 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.2$, 130.1, 128.3, 127.8, 126.2, 69.9, 56.6, 52.8, 40.1, 31.4, 16.5; IR (rein): $\tilde{\nu} = 2961$, 2773, 1498, 1449, 1373, 1167, 754, 700 cm^{-1} . |
| 5b: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{25} = +15.8$ ($c = 0.72$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.28$ –7.16 (m, 5H), 3.29–3.18 (m, 2H), 2.48–2.39 (m, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.29–2.18 (m, 2H), 2.08–1.96 (m, 1H), 0.65 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.8$, 138.4, 128.9, 127.8, 125.9, 64.9, 56.5, 48.4, 40.6, 31.2, 15.5. |

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 300 MHz (^1H) und 75 MHz (^{13}C) aufgenommen.

Die (–)- und (+)-Ephedrin-Derivate (–)- und (+)-6-Diazo-oxazepan-5,7-dione 2 bzw. 2' eignen sich also als bequem zugängliche, enantiomerenreine Ausgangsverbindungen für die Herstellung der vier möglichen stereoisomeren 5-Methyl-4-phenyl-2-pyrrolidinone und der entsprechenden enantiomerenreinen 2-Methyl-3-phenylpyrrolidine.

Eingegangen am 16. Juli 1994 [Z 7132]

Stichworte: Carbenreaktion · Diazoverbindungen · Ephedrin · Heterocyclen

- [1] T. Mukaiyama, T. Takeda, M. Osaki, *Chem. Lett.* **1977**, 1165.
 [2] T. Mukaiyama, Y. Hirako, T. Takeda, *Chem. Lett.* **1978**, 461.
 [3] L. F. Tietze, S. Brand, T. Pfeiffer, J. Antel, K. Harms, G. M. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 921.
 [4] T. Mukaiyama, T. Takeda, K. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3368.
 [5] A. Saba, *Synth. Commun.* **1994**, 5, 695.
 [6] M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London, **1986**.
 [7] Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{12}H_{13}NO$, $M_r = 187.24$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 11.349(2)$, $b = 13.347(3)$, $c = 6.838(2)$ Å, $V = 1035.8(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.201$ g cm⁻³, $m = 6.05$ cm⁻¹ ($Cu_{K\alpha}$, $\lambda = 1.54178$ Å). Die Daten wurden bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC6R-Diffraktometer mit gefilterter $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung und der ω -2 θ -Scan-Technik zu einem maximalen 2 θ -Bereich von 119.3° gesammelt. 927 Reflexe wurden gemessen, 420 beobachtet ($I > 3.00\sigma(I)$), $R = 0.057$, $R_w = 0.050$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELX-86; G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1986**) und einige Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, während der Rest isotrop verfeinert wurde. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen gesetzt und nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58678 angefordert werden.
 [8] Übersichten: H. Meier, P. K. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 32; T. Ye, A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1091.
 [9] J. T. Carlock, J. S. Stanovnik, M. Tisler, *Synthesis* **1976**, 754; J. T. Carlock, J. S. Bradshaw, B. Stanovnik, M. Tisler, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1883; *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, 14, 519; B. Stanovnik, M. Tisler, E. Voncina, *Heterocycles* **1979**, 761; Y. Tamura, H. Ikeda, C. Mukai, S. M. M. Bayomi, M. Ikeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 28, 3430.
 [10] E. Lee, K. W. Jung, Y. S. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1023; J. Adams, M. Poupart, L. Grenier, C. Schaller, N. Onimet, R. Frenette, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1749.
 [11] M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, L. K. Daniel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7819, zit. Lit.
 [12] Die Bildung des in Schema 2 gezeigten bicyclischen Intermediats ist durch ¹H-NMR-Analyse des Reaktionsgemischs nach 50 % Umsatz gesichert; bisher scheiterten allerdings alle Versuche, das Intermediat zu isolieren.
 [13] Nach 60 % Umsatz (20 h, Raumtemperatur) verringerte sich die Ausbeute, und nach vollständiger Reaktion (2 d) wurde ein komplexes Produktgemisch erhalten.
 [14] L. E. Burgess, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9858, zit. Lit.
 [15] Das Verhältnis wurde durch 300 MHz-¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.
 [16] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1981**, S. 258–262; R. G. Abraham, J. Fisher, P. Loftus, *Introduction to NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **1988**, S. 29–33; J. K. Witesell, T. LaCour, R. L. Lowell, J. Pojman, P. Ryan, A. Yamada-Nosaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 991.
 [17] C. V. Winder, M. Welford, J. Wax, A. H. Kaump, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1966**, 154, 161.
 [18] J. F. Cavalla, R. A. Selway, J. Wax, L. Scotti, C. W. Winder, *J. Med. Chem.* **1962**, 5, 441; M. Langlois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2976, zit. Lit.
 [19] A. I. Meyers, L. Snyder, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3814.

Synthese und Struktur eines dendritischen Polysilans**

Joseph B. Lambert*, Jodi L. Pflug und Charlotte L. Stern

Die Chemie der oligomeren und polymeren Silane ($-SiR_2-$)_n hat während der letzten zwanzig Jahre eine Blütezeit erlebt^[1], nicht zuletzt weil diese Substanzen interessante strukturelle, elektronische und optische Eigenschaften aufweisen. Diese vor-

teilhaften Eigenschaften können aber durch die im Vergleich zu C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen geringe Stabilität der Si-Si-Bindungen in Polysilanketten zunichte gemacht werden^[1]. So können Si-Si-Bindungen durch saure Katalysatoren isomerisiert und durch Nucleophile, Elektrophile oder durch Licht gespalten werden^[2]. Im letzten Jahrzehnt wurde auf dem Gebiet der dendritischen Polymere, die sich durch ihre von einem Initiator aus gehend immer weiter verzweigenden Strukturen auszeichnen^[3], ein rascher Fortschritt erzielt. Solche Moleküle haben meist eine annähernd kugelförmige Gestalt, so daß viele ihrer Bindungen dem Angriff von Reagentien in Lösung nicht zugänglich sind.

Unser Ziel war es, Dendrimere zu synthetisieren, die ausschließlich aus Polysilanketten aufgebaut sind. Eine derartige Struktur sollte wegen der weniger leicht anzugreifenden, im Molekülinneren abgeschirmten Si-Si-Bindungen recht stabil sein. Da die dendritische Struktur viele Verzweigungsstellen enthält, läßt sich formal die längste Polysilankette vielfach durch das Molekül legen. Eine solche strukturelle Redundanz bedeutet, daß die Spaltung einer einzelnen Si-Si-Bindung mit hoher Wahrscheinlichkeit keinen Einfluß auf die interessanten optischen oder elektronischen Eigenschaften des Polysilans haben wird.

Soweit uns bekannt ist, gibt es außer ein paar einfachen Verbindungen mit einem zentralen Si-Atom, das mit drei oder vier weiteren Si-Atomen verknüpft ist, beispielsweise den Dendrimern nullter Ordnung wie $(Me_3Si)_4Si$, keine dendritischen Polysilane. Wir berichten hier von der Synthese und der Struktur der ersten Verbindung dieser Art, und zwar von Methyl[tris(permethylnepentasil)]silan **1**^[4]. Die längste Polysilankette in dessen dendritischer Struktur besteht aus sieben Si-Atomen, die sich auf 27 Arten im Molekül definieren läßt. Das zentrale Si-Atom ist in **1** mit einer Methylgruppe und drei Dimethylsilylgruppen



verknüpft, die als Abstandhalter zur nächsten Verzweigungsstelle fungieren. Diese bestehen aus einem Si-Atom, an das drei Trimethylsilylgruppen gebunden sind. Beim Bruch einer peripheren Si-Si-Bindung in einer Tris(trimethylsilyl)silylgruppe könnten immer noch 21 intakte Si₇-Ketten definiert werden. Selbst bei der Spaltung von zwei Si-Si-Bindungen blieben noch 15 oder 16 Si₇-Ketten übrig, je nachdem, ob sich die beiden gebrochenen Si-Si-Bindungen innerhalb derselben oder in unterschiedlichen Tris(trimethylsilyl)silylgruppen befanden. Der Bruch einer der Si-Si-Bindungen zu einer Dimethylsilyldiyl-Spacergruppe würde zwar zum Verlust von einem der drei Äste führen, doch immer noch neun formal vorhandene Si₇-Ketten intakt lassen. Somit zeigt sich an diesem Molekül klar die strukturelle Redundanz der dendritischen Polysilane.

Die Synthese des Dendrimers **1** ging von kommerziell erhältlichem Tris(trimethylsilyl)silan aus, das durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Chloroform (oder Tetrachlorkohlenstoff) und Methylolithium in 90 % Ausbeute zu Methyl[tris(trimethylsilyl)]silan reagierte. Dessen Reaktion mit Chlortrimethylsilan und Aluminiumtrichlorid nach der Methode von Ishikawa et al.^[5] lieferte Methyl[tris(chlordimethylsilyl)]silan nach destillativer Reinigung in 75 % Ausbeute. Bereits ein einzelnes Cl-Atom in einem der SiMe₃-Substituenten deaktiviert die Verbindung für eine weitere demethylierende Chlorierung, so daß die Reaktionszeit und die Temperatur optimiert werden mußten, um die Trichlorierung zu erreichen. Die abschließende Umsetzung des trichlorierten Silans mit Tris(trimethylsilyl)silylolithium^[6] in Methyltetrahydrofuran bei -15°C lieferte das Dendrimer **1** nach dem Umkristallisieren in 85 % Ausbeute.

[*] Prof. J. B. Lambert, J. L. Pflug, C. L. Stern
 Department of Chemistry
 Northwestern University
 Evanston, IL 60208-3113 (USA)
 Telefax: Int. +708/491-7713

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant-Nr. CHE-9302747) gefördert. Wir danken Herrn J. M. Denari für die Messung der Extinktionskoeffizienten.