

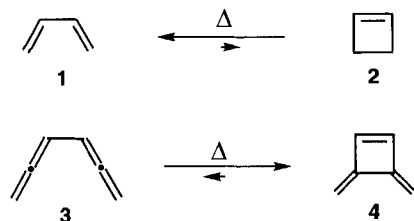
- [4] a) G. J. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature* **1994**, 368, 438–440; b) T. L. Penner, H. R. Matschmann, N. J. Armstrong, M. C. Ezenyilimba, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 367, 49–51; c) M. Flörsheimer, M. Küpfer, C. Bosshard, H. Looser, P. Günter, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 795–798.
- [5] a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, New York, **1991**, Teil 3; b) S. R. Wasserman, Y.-T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, 5, 1074–1087; c) M. Pomerantz, A. Segmüller, L. Netzer, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1985**, 132, 153–162; d) G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 420–425.
- [6] a) D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, C. Zhang, J. Yang, G. K. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7389–7390; b) S. Yitzchaik, S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, D. S. Allan, T. J. Marks, Z. Xu, T. Zhang, W. Lin, G. K. Wong, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6958–6960; c) S. B. Roscoe, S. Yitzchaik, A. K. Kakkar, T. J. Marks, W. Lin, G. K. Wong, *Langmuir* **1994**, 10, 1337–1339.
- [7] a) H. E. Katz, G. Scheller, T. M. Putvinski, M. L. Schilling, W. L. Wilson, C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, 254, 1485–1486; b) H. E. Katz, W. L. Wilson, G. Scheller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6636–6640.
- [8] M. C. Shih, J. B. Peng, K. G. Huang, P. Dutta, *Langmuir* **1993**, 9, 776–782.
- [9] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, USA, **1992**.
- [10] $\beta_{\text{vac}}^{\text{calc}} = 946 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$), berechnet mit dem semiempirischen ZINDO/SOS-Formalismus.
- [11] P. M. Lundquist, S. Yitzchaik, T. Zhang, D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, G. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 64, 2194–2196.
- [12] S. Yitzchaik, P. M. Lundquist, W. Lin, T. J. Marks, G. K. Wong, *SPIE Proc.* **1994**, 2285, 282–289.

Bemerkenswerter Einfluß von Silylsubstituenten auf den elektrocyclischen Ringschluß von Vinylallenen

Masahiro Murakami*, Hideki Amii, Kenichiro Itami und Yoshihiko Ito*

Die intensiv untersuchten Einflüsse von Silylsubstituenten auf die Reaktivität von Verbindungen^[1] werden inzwischen in zahlreichen organischen Reaktionen genutzt^[2], darunter vor allem die β -Kation-Stabilisierung in elektrophilen Reaktionen von Organosiliciumverbindungen. Wir berichten hier über den bemerkenswerten Einfluß von Silylsubstituenten auf die Kinetik und die Thermodynamik des thermischen elektrocyclischen Ringschlusses von Vinylallenen.

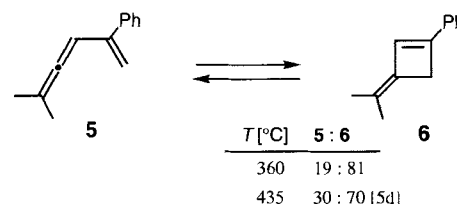
Die Elektrocyclisierung konjugierter Diene ist aus der Sicht der Organischen wie der Theoretischen Chemie von bleibendem Interesse: Das offenkettige 1,3-Butadien **1** ist thermodynamisch gegenüber Cyclobuten **2** bevorzugt^[3]. Dagegen ist die cyclische Verbindung 3,4-Bis(methylen)cyclobuten **4** trotz der Ringspannung gegenüber dem Bis(Allen) **3** begünstigt (Schema 1)^[4]. Interessanterweise hat Vinylallen, das strukturell zwischen **1** und



Schema 1. Gleichgewichtslage der thermischen elektrocyclischen Ringschlußreaktion konjugierter Diene.

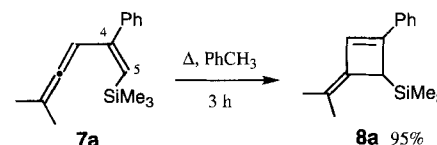
[*] Prof. M. Murakami, Prof. Y. Ito, H. Amii, K. Itami
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. +75/753-5668

3 steht, auch eine mittlere Gleichgewichtslage, und für seinen elektrocyclischen Ringschluß ist eine ziemlich hohe Temperatur notwendig^[5]. Pasto et al. haben gezeigt^[5d], daß beim Erhitzen des Vinylallens **5** eine temperaturabhängige Gleichgewichtsmischung entsteht (Schema 2).



Schema 2. Thermische elektrocyclische Ringschlußreaktion des nicht silylsubstituierten Vinylallens **5**.

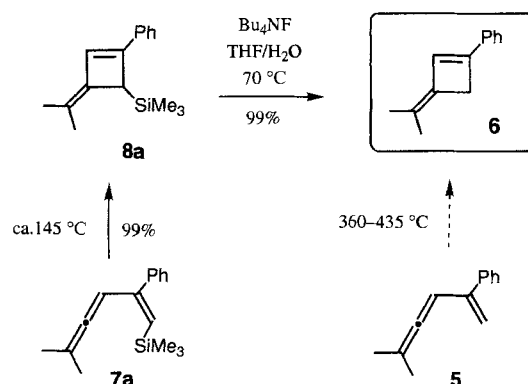
Bei unseren Untersuchungen zur präparativen Nutzung der Silastannierungsreaktion^[6] fanden wir, daß, anders als **5**, das sich nur durch den C-5-Silylsubstituenten unterscheidende Vinylallen **7a** in einer irreversiblen elektrocyclischen Ringschlußreaktion bei ca. 145 °C in 95% Ausbeute zum Alkyldicyclobuten **8a** reagiert (Schema 3)^[7]. Nach dreistündigem Erhitzen



Schema 3. Einfache und irreversible elektrocyclische Ringschlußreaktion des silylsubstituierten Vinylallens **7a**.

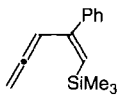
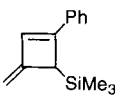
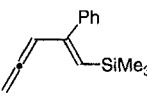
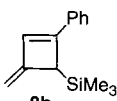
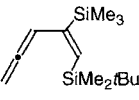
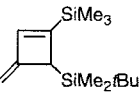
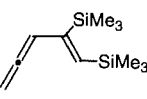
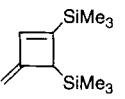
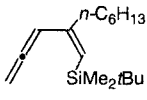
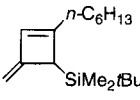
war **7a** nicht mehr nachweisbar. Daraus läßt sich schließen, daß das Cyclisierungsprodukt **8a** thermodynamisch sehr viel günstiger als **7a** ist. Darüber hinaus ist die Aktivierungsenergie des elektrocyclischen Ringschlusses viel geringer als beim nicht silylsubstituierten Vinylallen **5**. Weitere Beispiele für einfache und irreversible Elektrocyclisierungen von silylsubstituierten Vinylallen zeigt Tabelle 1^[8]; sowohl *cis*- als auch *trans*-substituierte Vinylallene **7** reagierten unter Rückfluß in Xylol in hohen Ausbeuten zu den Alkyldicyclobutenen **8**.

Die Trimethylsilylgruppe von **8a** wurde durch Zugabe von Bu_4NF unter Bildung des Alkyldicyclobutens **6** entfernt (Schema 4), das bis zu einer Temperatur von 160 °C recht stabil



Schema 4. Effektive Synthese von **6** durch elektrocyclische Ringschlußreaktion von **7a** mit anschließender Desilylierung. Die direkte Synthese von **6** aus **5** gelingt nur unvollständig.

Tabelle 1. Irreversible elektrocyclische Ringschlußreaktionen von Vinylallen 7 in Xylol bei ca. 145 °C.

7	t [h]	8	Ausbeute [%]
	2		99
	2		90
	15		95
	12		98
	21		85

ist^[5d], während es auf dem direkten Weg aus **5** nur in mäßiger Ausbeute entsteht.

Es ist von großem Interesse, die Ursache für diesen Einfluß der Silylgruppe aufzuklären. Daher wurde zum Vergleich mit **7d** und **7e** das an C-5 mit einer *tert*-Butyl- anstatt der Silylgruppe substituierte Vinylallen **9** ebenfalls in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Da selbst nach 17 Stunden kein Alkyldicyclobuten nachzuweisen war, scheint es unwahrscheinlich, daß der elektrocyclische Ringschluß durch den sterischen Einfluß der Silylgruppe erleichtert wird. Darüber hinaus begünstigt der Silylrest an C-4 die Elektrocyclisierung nicht. Die silylsubstituierten Alkyldicyclobutene **8** enthalten zwei C-C-Doppelbindungen, und die C-5-Silylgruppe ist zu beiden allylständig. Da Hyperkonjugation (σ - π -Konjugation) die Energie des π -Systems eines Allylsilans erhöhen soll^[9], ist es auch schwierig, die Stabilisierung von **8** durch einen elektronischen Einfluß der Silylgruppe zu erklären.

Auch wenn die Ursache noch ungeklärt ist, zeigen die vorliegenden experimentellen Befunde, daß die Einführung von Silylresten einen signifikanten Einfluß auf die thermische elektrocyclische Ringschlußreaktion von Vinylallen hat. Exakte theoretische Studien zur Ursache dieses durch Silylsubstituenten hervorgerufenen Effektes werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

7a, b, d, f: Synthese gemäß Lit. [6].

8a: Eine Lösung von **7a** (200 mg, 0.83 mmol) in Xylol (3 mL) wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde eingengt und der Rück-

stand durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (Hexan) gereinigt. Die Ausbeute betrug 190 mg (95%) **8a** (als Öl). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.00 (s, 9H), 1.71 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 3.19 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 7.15–7.40 (m, 5H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = -1.2, 19.6, 20.3, 38.9, 117.2, 123.9, 125.5, 127.2, 128.1, 133.5, 135.0, 147.6; C₁₆H₂₂Si: ber.: C 79.27, H 9.15%; gef.: C 79.53, H 9.14%.

Eingegangen am 16. Februar 1995 [Z 7720]

Stichworte: Cyclobutene · Elektrocyclische Reaktionen · Silyl-Effekt · Vinylallene

- [1] A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley Interscience, Chichester, **1989**, S. 893.
- [2] E. W. Colvin, *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1989**.
- [3] a) T. Durst, L. Breau in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 675; b) S. Niwayama, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1251, zit. Lit.
- [4] a) H. Hopf, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 732; b) H. Hopf, F. T. Lenich, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3461; c) D. J. Pasto, S.-H. Yang, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3544; d) F. Toda, P. Garratt, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1685, zit. Lit.
- [5] a) E. Gil-Av, J. Herling, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1; b) H. Hopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, 23, 235; c) R. Schneider, H. Siegel, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1812; d) D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4028.
- [6] M. Murakami, H. Amii, N. Takizawa, Y. Ito, *Organometallics* **1993**, 12, 4223.
- [7] Eine andere einfache und irreversible Cyclisierung eines Vinylallens wurde kürzlich bei Retinoiden beschrieben: J. G. Rey, J. Rodriguez, A. R. de Lera, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6293.
- [8] Vinylallene ohne Substituent an C-4 liefern komplexe Gemische nicht trennbarer Produkte.
- [9] a) C. G. Pitt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 61, 49; b) J. C. Giordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6544; c) J. Yoshida, T. Murata, S. Isoe, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3373; d) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1627.

Synthese und Röntgen-Pulverstrukturanalyse eines porösen Uranylphenylphosphonats mit eindimensionalen, von hydrophoben Bereichen umgebenen Kanälen**

Damodara M. Poojary, Daniel Grohol und Abraham Clearfield*

Man kennt heute eine Reihe von Metallphosphonaten, die im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeiten als Katalysatoren, Sorbentien, Ionentauscher, in der Intercalations-Chemie usw. untersucht worden sind. Diese Verbindungen liegen als einkernige Komplexe^[1, 2], eindimensionale Strukturen^[3, 4] oder Schichtstrukturen^[5–7] vor. Dabei sind die Schichtstrukturen besonders interessant, da die Anordnung der organischen Gruppen auf beiden Seiten der Metallphosphonatschichten spezifische Reaktionen des obigen Typs besonders fördern sollte^[7, 8]. Metallphosphonate zeigten weitere vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, als poröse Arten ähnlich den Zeolithen entdeckt wurden: Aluminium-^[9] und Kupfermethylphosphonat^[10] bestehen aus anorganischen Gerüststrukturen und eindimensiona-

[*] Prof. Dr. A. Clearfield, Dr. D. M. Poojary, D. Grohol
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, TX 77843 (USA)
Telefax: Int. + 409/845-2370
E-mail: Clearf@acxrd.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-907715) und der Robert A. Welch Foundation (A673) gefördert.