

Wir haben in dieser Arbeit ein wohldefiniertes biomimetisches Modellsystem vorgestellt, das die Reaktivität der intradiolspaltenden Catechol-Dioxygenasen nicht nur in stöchiometrischen Reaktionen gut reproduziert, sondern das auch in katalytischen Umsetzungen sehr reaktiv ist. Obwohl die Koordinationsumgebung der Eisenzentren in den Komplexen **3** und **4** nicht der im Enzym entspricht, könnte eine detaillierte Untersuchung des Reaktionsmechanismus zum Verständnis der enzymatischen Reaktion beitragen, zumal dort im einzelnen der Hergang der C-C-Bindungsspaltung und der Angriff des Sauerstoffmoleküls am Eisen(III)-catecholatkomplex noch ungeklärt sind. Diese mechanistischen Untersuchungen und die elektronischen Eigenschaften reaktiver Eisen(III)-Catecholatkomplexe wie **3** und **4** werden Gegenstand zukünftiger Veröffentlichungen sein.

Experimentelles

Synthese von $[(L-N_4Me_2)Fe(dbc)](BPh_4)$ **4**: Unter strengem Ausschluß von Sauerstoff wurde eine Lösung von 135 mg (0.5 mmol) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 10 mL Methanol mit 134 mg (0.5 mmol) $L-N_4Me_2$ in 20 mL Methanol vereinigt. Nachdem die Reaktionsmischung für kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, gab man eine Lösung von 111 mg (0.5 mmol) $dbcH_2$ und 210 μL (1.5 mmol) Triethylamin in 10 mL Methanol zu, wobei ein sofortiger Farbwechsel von gelb-orange nach purpur eintrat. Nach Filtration entstanden durch Zugabe von 10 mL einer methanolischen Lösung von 300 mg (0.5 mmol) Tris(ethylenklykoldimethylether)lithiumtetraphenylborat purpurfarbene Kristalle, die abfiltriert, zweimal mit kleinen Mengen Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 387 mg (90%). Elementaranalyse von $C_{54}H_{66}BF_3N_4O_2$: ber. C 75.09, H 7.00, N 6.49, gef. C 74.50, H 6.75, N 6.46. Absorptionspektrum (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon_M) = 553$ (2640), 784 (2780) nm.

Synthese von $[(L-N_4Me_2)Fe(cat)](BPh_4)$ **3**: In leicht abgewandelter Weise wurde in 96%igem Ethanol mit Catechol als Ligand die Verbindung **3** in 81%iger Ausbeute in Form dunkelblauer Kristalle erhalten. Elementaranalyse von $C_{46}H_{44}BF_3N_4O_2$: ber. C 73.52, H 5.90, N 7.45, gef. C 73.66, H 5.82, N 7.56. Absorptionspektrum (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon_M) = 501$ (2580), 734 (2920) nm.

Eingegangen am 29. April 1995 [Z 7945]

Stichworte: Catechol-Dioxygenasen · Eisenverbindungen · Enzymkatalyse · Oxygenierungen

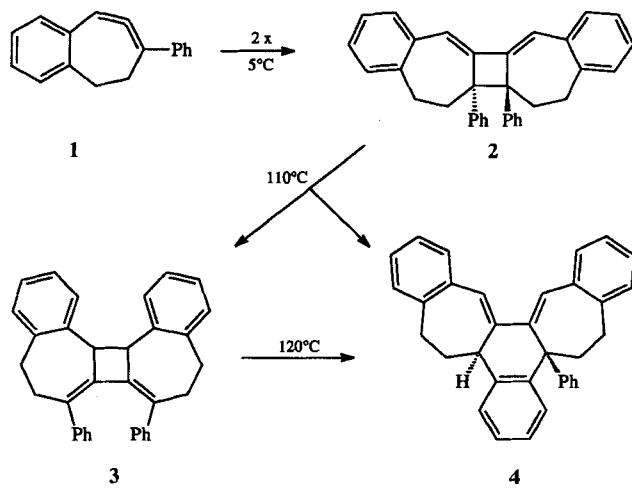
- [1] L. Que, Jr. in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, 1989, S. 467.
- [2] a) D. H. Ohlendorf, J. D. Lipscomb, P. C. Weber, *Nature* 1988, 336, 403; b) D. H. Ohlendorf, A. M. Orville, J. D. Lipscomb, *J. Mol. Biol.* 1994, 244, 586.
- [3] a) H. G. Jang, D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9200; b) D. D. Cox, L. Que, Jr., *ibid.* 1988, 110, 8085; c) M. G. Weller, U. Weser, *ibid.* 1982, 104, 3752.
- [4] $dbcH_2 = 3,5\text{-Di-}tert\text{-butylcatechol}$; tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin; bpgH = $N,N\text{-Bis}(2\text{-pyridylmethyl})\text{glycin}$; pdaH₂ = $N\text{-}(Carboxymethyl)\text{-}N\text{-}(2\text{-pyridylmethyl})\text{glycin}$; ntaH₃ = $N,N\text{-Bis}(carboxymethyl)\text{glycin}$; $L-N_4Me_2 = N,N'$ -Dimethyl-2,11-diaz[3.3](2,6)pyridinophan; catH₂ = Catechol; cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan.
- [5] Das γ -Lacton der 3,5-Di-*tert*-butylmuconsäure, 3,5-Di-*tert*-butyl-5-carboxymethyl-2-furanon **1**, ist ebenfalls ein Produkt der *Intradiol*-C-C-Bindungsspaltung.
- [6] a) T. Funabiki, T. Konishi, S. Kobayashi, A. Mizoguchi, M. Takano, S. Yoshida, *Chem. Lett.* 1987, 719. b) Ähnliche Resultate, ebenfalls mit **2** als Hauptprodukt, wurden auch in unserem Labor erhalten.
- [7] Kristallographische Daten und Strukturanalyse von **3** · 2.5 MeCN: Kristallgröße $0.1 \times 0.3 \times 0.5$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.206(2)$, $b = 14.214(2)$, $c = 15.037(2)$ Å, $\alpha = 99.04(1)$ °, $\beta = 107.22(1)$ °, $\gamma = 113.70(1)$ °, $V = 2342.4(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.21$ g cm⁻³; $2\theta_{max} = 153.14$ °, $\lambda = 1.54178$ Å, ω -2θ-Scan, Temperatur 153 K, 10097 gesammelte Reflexe; 9540 unabhängige Reflexe (7778 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(Cu_K\alpha) = 29.36$ cm⁻¹, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; graphit-monochromatisierte $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung und -verfeinerung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Methode der Kleinsten-Fehlerquadrate, basierend auf F^2 (SHELXL-93); 609 Variablen; Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-Wasserstoffatome (mit der Ausnahme eines stark fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküls), isotrope Verfeinerung der berechneten Wasserstoffatome; $R = 0.0781$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); $R_w = 0.1983$, Extinktionskoeffizient = 0.0028(4), größter positiver und größter negativer Differenzpeak = 0.887 und -0.614 e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401747 angefordert werden.

- [8] a) H. J. Krüger, *Chem. Ber.* 1995, 128, 531; b) H.-J. Krüger, unveröffentlicht.
- [9] 3,5-Di-*tert*-butylbenzochinon **2** entstand nur in kleinen Mengen (<1%).
- [10] D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1991, S. 21.
- [11] Die Produktanalyse wird wegen der Instabilität und Reaktivität des Muconsäureanhydrids und der Muconsäure selber, insbesondere in Gegenwart einer Lewis-Säure wie Fe^{III}, erheblich erschwert. Bei der Oxidation von **3** in Methanol in Gegenwart von Thiocyanat konnte der Methylester des γ -Lactons als eines der Produkte neben einigen noch nicht identifizierten Produkten nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß zumindest zu einem gewissen Ausmaß auch die Spaltung der *Intradiol*-C-C-Bindung erfolgte.
- [12] T. A. Walsh, D. P. Ballou, R. Mayer, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* 1983, 258, 14422.
- [13] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1389.
- [14] R. J. Jacobson, Z. Teklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3690–3692.
- [15] a) M. Matsumoto, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1433; b) M. M. Rogic, T. R. Demmin, *ibid.* 1978, 100, 5473.

1-Phenyl-1,2-cyclooctadien dimerisiert auf ungewöhnliche Weise**

Manfred Christl*, Marcus Rudolph, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Die Dimerisierung des Siebenringgallens **1** nimmt mit der Bildung des C_2 -symmetrischen 1,2-Bismethylenyclobutan-Derivats **2**^[1] den erwarteten Verlauf^[2, 3]. Bei der Thermolyse geht **2** in die Isomere **3** (Konfiguration ungeklärt) und **4** über, und auch aus **3** wird **4** gebildet. Sowohl für die Entstehung von **2** als auch für dessen Umwandlung in **3** und **4** muß gemäß dem Stand der Kenntnis^[4] eine Tetramethylenethan-Diradikal-Zwischenstufe angenommen werden. Bei der Bildung von **4** schließt diese Zwischenstufe einen Sechsring durch Reaktion eines Allylradikal-Terminus mit der Phenylgruppe der zweiten Phenylallylradikal-Einheit. Mit dem Allen **6** haben wir jetzt eine Verbindung synthetisiert, bei der dieser Elementarschritt kinetisch bevorzugt ist und zum ungewöhnlichen Dimer **7** führt.



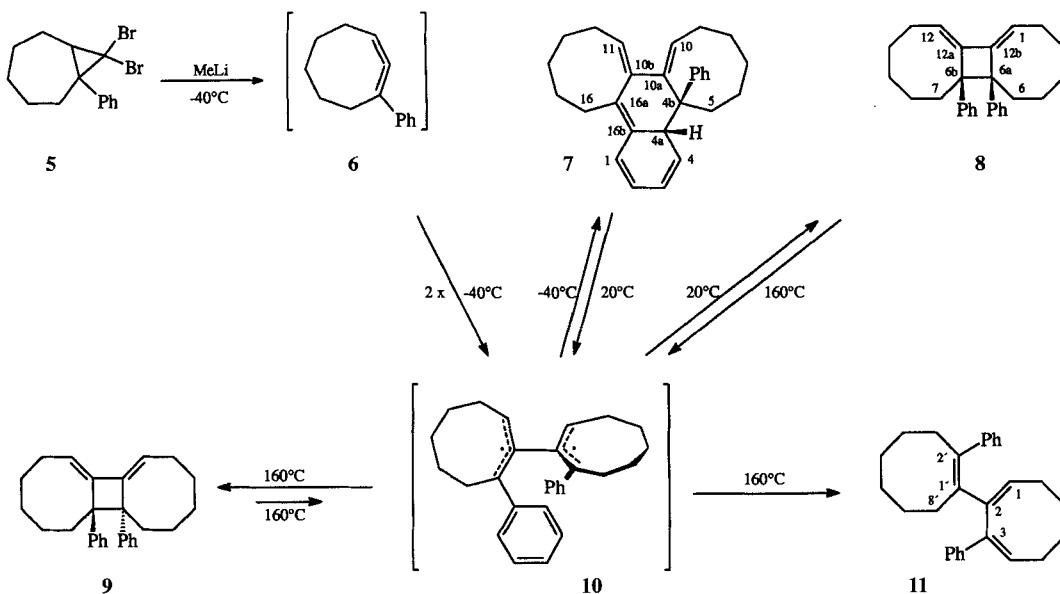
[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. M. Rudolph
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Cycloallene, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der CHEMETALL GmbH gefördert. – 9. Mitteilung: M. Christl, M. Braun, E. Wolz, W. Wagner, *Chem. Ber.* 1994, 127, 1137–1142.

1-*tert*-Butyl-1,2-cyclooctadien ist das einzige bei 20 °C stabile Achtringallen^[5]. Die Stammverbindung^[6, 7] und das 1-Methyl-Derivat^[2] sind zwar direkt beobachtbar, dimerisieren aber schon bei 20 °C relativ rasch zu den C₂-symmetrischen 1,2-Bis-methylencyclobutan-Derivaten^[6, 7]. Diese Prozesse und eine Reihe von Nebenreaktionen wurden inzwischen im Detail studiert, wobei zur Freisetzung der Allene die Doering-Moore-Skattebøl-Methode diente^[7].

Mit diesem Verfahren erzeugten wir auch **6**, also durch Umsetzung des Dibromcarbenaddukts **5**^[8] von 1-Phenylcyclohepten mit Methylolithium in Ether bei –40 °C. Durch Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektroskopie nach Aufarbeitung bei –40 °C

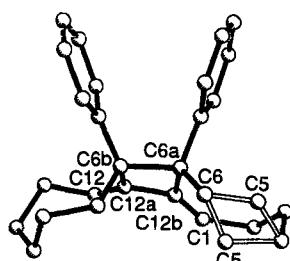


konnte **6** nicht nachgewiesen werden. Es fanden sich fast ausschließlich die Signale des Methylen-1,3-cyclohexadien-Derivats **7**, das in 50–60% Ausbeute isoliert und durch Röntgenmethoden^[9] strukturell charakterisiert wurde (Abb. 1).

Anders als die zu **7** analogen Vorstufe von **4** aromatisierte **7** bei der Thermolyse nicht, sondern ging in ein symmetrisches Dimer von **6** über (6 d, 20 °C, CH₂Cl₂ oder 4 h, 70 °C, C₆H₆, 50%). Das Additionsprodukt aus diesem Dimer und Tetracyanethylen (TCNE) ist auch symmetrisch, so daß dieser Verbindung und dem Dimer die C_s-symmetrischen Formeln **12** bzw. **8** zugeschrieben werden müssen. Eine Strukturanalyse^[9] bestätigte die Konfiguration von **8** (Abb. 2). Ebenfalls ein C_s-symmetrisches Dimer bildet zwar 1,2-Cyclo-nonadien^[10], jedoch waren solche Produkte von Cycloallenen mit acht oder weniger Ringgliedern bisher unbekannt.

Abb. 1. Struktur von **7** im Kristall [9]. Die Bindung C4a-C4b ist mit 160.9 pm besonders lang, wohl aufgrund der sterischen Verhältnisse. Während die Ethen-Einheiten C4-C3, C2-C1 und C16b-C16a fast coplanar sind (Interplanarwinkel –1.8 und –178.2°), ergibt sich für C16b-C16a und C10b-C11 ein Interplanarwinkel von –122.7°, was aber einer Absorption im langwelligen UV-Bereich keinen Abbruch tut (vgl. Tabelle 1). Auch im 1,3-Butadien-System C10-C10a-C10b-C11 sind die Ethen-Einheiten mit –51.0° stark gegeneinander verdreht.

Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall [9]. In einem der beiden Achtringe ist die zweite CH₂-Gruppe (C5) neben dem phenylsubstituierten Brückenkopf fehlgeordnet. Aufgrund der massiven Gruppenhäufung ist die Bindung C6a-C6b wie die entsprechende Bindung in **2** [1] und die in einem anderen hoch substituierten 1,2-Bismethylencyclobutan [11] mit 165.0 pm ungewöhnlich lang. Das 1,3-Butadien-System C1-C12b-C12a-C12 weicht mit einem Interplanarwinkel von –11.2° nur wenig von der ebenen Anordnung ab.



Das 1,2-Bismethylencyclobutan **8** war nicht das Endprodukt der Thermolyse; **8** lagerte sich vielmehr bei 160 °C (24 h, C₆H₆, 90%) in das Cyclooctenylcyclooctadien **11** um, dessen Struktur wir durch NMR-Spektroskopie (2D-INADEQUATE) ermittelten. NMR-Spektren zufolge traten intermediär weitere Produkte auf. Das mengenmäßig wichtigste erreichte einen Anteil von 25%, bevor eine größere Menge **11** entstand (nach 4 h bei 160 °C). Durch Chromatographie konnte diese Verbindung stark angereichert werden. Ihre NMR-

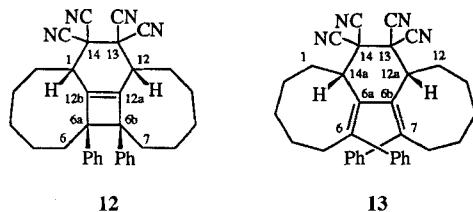
Spektren ähneln denen von **8**, so daß es sich bei diesem Produkt um das *trans*-anellierte 1,2-Bismethylencyclobutan **9** handeln sollte.

Wenn auch **7** formal als Produkt einer Diels-Alder-Reaktion zweier Moleküle **6** angesehen werden kann, sollten all diese Prozesse doch durch das Tetramethylenethan-Diradikal **10** vermittelt werden, dessen Bildung man bei der Dimerisierung von **6** zu erwarten hat^[4]. Daß **10** rasch einen Sechsring zu **7** schließt, liegt wahrscheinlich an der Konformation der Achtringe, die die Reaktionszentren in günstige Positionen bringt. Im starreren, analog aus **1** hervorgehenden Diradikal ist die Voraussetzung zur Bildung des Sechsringes weniger gut, da dieser Prozeß nur bei der endgültigen Stabilisierung eintritt.

Diradikal **10** steht in Lösung wohl schon bei 20 °C im Gleichgewicht mit **8**, das dann zum stabileren Produkt **9** reagiert. Wie die relativ hohe Konzentration von **9** bei der Thermolyse von **8** zeigt, ist **9** thermodynamisch ähnlich stabil wie **8**, jedoch besteht für die Bildung von **9** aus **10** eine erheblich höhere Barriere als für die von **8**. Dies ist erstaunlich, weil der zu einem 1,2-Bismethylencyclobutan führende Least-motion-Prozeß von **10** (Kon-rotation) ja gerade **9** lieferte. Auf dem Weg zu **8** müßten sich die beiden Allylradikal-Einheiten von **10** coplanar einstellen und dann die Bindung durch Disrotation knüpfen. Möglicherweise ist aber nicht **10**, sondern sein Diastereomer mit einer 3-Phenylcyclooct-*trans*-2-en-1-yl-Einheit im Spiel, dessen Least-motion-Ringschluß **8** ergäbe. Beide Alternativen erscheinen energetisch aufwendig. Der Vergleich mit der Entstehung von **2** weist auf die Achtring-Konformation von **10** als Ursache für die hohe Barriere des Wechsels zu **9**. Auch der Übergang von **8** und **9** in **11** sollte

sich via **10** vollziehen, wobei ein Wasserstoff-Atom von einem Achtring zum anderen übertragen werden muß. Derartige, jedoch intermolekulare Disproportionierungen sind bestens bekannte Elementarschritte von Radikalen.

Die Addition von TCNE an Cycloallene-Dimere wurde mehrfach zur strukturellen Charakterisierung solcher Diene herangezogen^[3, 7, 12]. Wie schon oben erwähnt, ging aus der Reaktion von **8** mit TCNE der Tetracyclus **12** hervor (24 h, 20 °C, C₆H₆, 31%). Wie andere 3,4-Diphenylcyclobutene^[13] öffnete **12**

**12****13**

schon unter milden Bedingungen den Vierring, langsam bei 20 °C, rasch bei 80 °C in Benzol. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß dem Produkt (28% Ausbeute bezogen auf **8**) die Formel **13** zukommt (Abb. 3). Im Widerspruch zu den Regeln

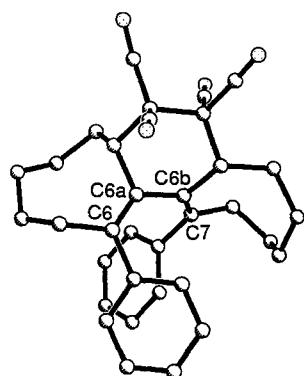


Abb. 3. Struktur von **13** im Kristall [9]. Der Torsionswinkel der 1,3-Butadien-Einheit (C6-C6a-C6b-C7) beträgt 74.8°, was die kurzwellige Absorption im UV-Spektrum erklärt (vgl. Tabelle 1).

von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie lief also ein disrotatorischer Prozeß ab. Die starre helikale Anordnung der *Z,Z*-1,4-Diphenyl-1,3-butadien-Einheit verursacht die durch die NMR-Spektren angezeigte fehlende Symmetrie von **13** (Tabelle 1).

Die Aromatisierung von **7** erzielten wir durch Behandlung mit *p*-Toluolsulfonsäure (4 h, 20 °C, CH₂Cl₂, 50%). NOE-Messungen geben den Ausschlag für die Struktur **14**, weil sie die Nachbarschaft des Olefin-Protons (16-H) zu einem Proton des anellierten Benzolrings (1-H) belegen.

Korrekte Elementaranalysen liegen für alle isolierten Verbindungen mit Ausnahme von **11** vor, dessen Summenformel durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum gestützt wird. Ausgewählte Daten der Verbindungen **7–9** und **11–14** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 14. August 1995 [Z 8307]

Stichworte: 1,2-Bismethylencyclobutane · Cycloallene · Dimerisierungen · Diradikale

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **7–9** und **11–14**; ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (600 MHz bzw. 151 MHz, CDCl₃, wenn nicht anders angegeben); soweit spezifiziert, stützen sich die Zuordnungen der NMR-Signale auf DEPT-, ¹H,¹³C-COSY- und 2D-INADEQUATE-Spektren sowie NOE-Messungen.

7: Schmp. 113 °C (aus Pentan); ¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.15–2.00 (m; 1H), 2.21 (br,ddd, J=15, 10, 5 Hz; 1H), 2.34–2.64 (m; 3H), 2.74 (ddt, J=16.9, 9.5, 3.2 Hz; 1H), 3.15 (br,s; H4a), 5.19 (br,dd, J(3,4)=9.8, J(4,4a)=4.7 Hz; H4), 5.71 (≈t, J=8.9 Hz), 6.06 (dd, J=6.9, 4.8 Hz) (H10,11), 5.77 (br,dd, J=9.7, 5.7 Hz), 5.99 (ddd, J=9.7, 5.7, 2.2, 0.8 Hz) (H2,3), 6.50 (dq, J=9.6, 0.8 Hz; H1), 7.19 (p-H), 7.29 (m-H), 7.36 (o-H); ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 22.4, 23.4, 23.7, 25.7, 25.8, 28.5, 28.7, 29.9, 30.4, 34.7 (C5-9, 12-16), 52.5 (C4b), 53.5 (C4a), 120.7, 124.7 (C2,3), 122.5 (C1), 129.9 (C4), 123.4, 125.2 (C10,11), 125.4 (p-C), 127.5 (o-C), 127.6 (m-C), 129.5, 135.3, 142.8, 146.1, 148.0 (C10a,10b,16a,16b, i-C); UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 357 nm (4.772)

8: Schmp. 123–125 °C (aus Pentan); ¹H-NMR (250 MHz): δ = 1.05–2.10 (m; 8H), 2.18 (br,dd, J=14.0, 9.7 Hz; 1H), 2.34 (br,dd, J=14.0, 6.7 Hz; 1H), 6.05 (dd, J(1,2)=7.7, 6.3 Hz; H1), 6.70 (br.; 1 aromat. H), 6.78–6.98 (br.; 4 aromat. H); ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 23.8, 26.2, 27.3, 28.8, 35.6 (C2-6), 63.1 (C6a), 118.1 (C1), 124.6 (p-C), 126.7, 126.9, 127.2, 129.5 (br., o-, m-C), 143.3, 143.7 (C12a, i-C); UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 264 nm (4.152)

9: ¹H-NMR (250 MHz): δ = 0.60–2.20 (m; 10H), 5.95 (dd, J(1,2)=9.3, 7.2 Hz; H1), 7.00–7.30 (m; 4 aromat. H), 7.47 (m; 1 o-H); ¹³C-NMR (63 MHz): δ = 22.1, 26.1, 27.2, 28.0, 40.6 (C2-6), 61.2 (C6a), 117.8 (C1), 125.7, 126.3, 127.2, 127.9, 131.4 (o-, m-, p-C), 141.3, 144.2 (C12a, i-C)

11: Öl (Glas), Sdp. 250–300 °C (Bad)/10⁻³ Torr; ¹H-NMR: δ = 0.84–1.09 (m; 2H), 1.19–1.89 (m; 12H), 1.89–2.39 (m; 6H), 5.54 (dd, J=9.2, 7.3 Hz), 5.91 (dd, J=8.8, 7.6 Hz) (H1,4), 6.89 (m; 2 o-H), 6.94 (m; 2 o-H), 6.97–7.19 (m; 4 m-H, 2 p-H); ¹³C-NMR: δ = 23.2 (C6), 23.6 (C7), 26.7 (C5'), 26.8 (C6'), 28.1 (2 Signale; C8,4'), 29.0 (C5), 30.7 (C7'), 32.7 (C8'), 35.2 (C3'), 125.5 (p'-C), 126.2 (p-C), 126.8 (m'-C), 127.4 (2 Signale; o-, m-C), 129.0 (o'-C), 130.8 (C4), 132.8 (C1), 135.9 (C1'), 138.9 (C2'), 139.2 (2 Signale; C2,3), 141.5 (i-C), 144.8 (i'-C); UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 236 nm (4.313)

12: Schmp. 182–183 °C (aus Petrolether/Essigester); ¹H-NMR: δ = 1.17–1.25 (m; 2H), 1.39 (m; 1H), 1.71–1.85 (m; 4H), 2.03–2.12 (m; 2H), 2.75 (br,d, J ≈ 15 Hz; 1H), 3.55 (br,t, J ≈ 9 Hz; 1H), 6.75 (m; 1 o-H), 6.85 (m; 1 aromat. H), 6.90–6.94 (m; 2 aromat. H), 6.96 (m; 1 o-H); ¹³C-NMR: δ = 22.2, 22.7, 26.4, 27.7, 32.7 (C2-6), 40.7 (C1), 45.5 (C13), 66.3 (C6a), 110.5, 112.0 (2CN), 125.9, 127.3 (2 Signale), 127.6, 129.3 (o-, m-, p-C), 141.0, 144.7 (C12a, i-C)

13: Schmp. 219–220 °C (aus Petrolether/Essigester); ¹H-NMR: δ = 0.41 (br.; 1H), 1.12–1.23 (m; 2H), 1.38 (m; 1H), 1.42–1.53 (m; 3H), 1.59 (m; 1H), 1.78 (br.; 1H), 1.90 (m; 1H), 1.97 (m; 1H), 2.04–2.17 (m; 3H), 2.27 (m; 1H), 2.42–2.51 (m; 2H), 2.59 (m; 1H), 2.77 (m; 1H), 3.42 (m; 1H), 3.57 (m; 1H), 3.74 (m; 1H), 6.32 (br.; 2 o-H), 7.08 (m; 2 m-H), 7.16 (m; 1 p-H), 7.18 (m; 2 o-H), 7.36–7.43 (m; 2 m-H, 1 p-H); ¹³C-NMR: δ = 23.4, 24.0, 25.9, 26.0, 26.7, 29.2, 31.6, 31.9, 35.4, 36.1 (C1-5, 8-12), 46.8 (C13 oder C14), 47.1 (2 Signale; C12a oder 14a, C14 oder C13), 51.1 (C14a oder C12a), 110.5, 111.1, 111.6, 112.2 (4CN), 124.6, 129.3 (C6,7), 126.8 (p-C), 127.2 (o-C), 127.5 (m-C), 128.0 (p-C), 128.1 (m-C), 128.3 (o-C), 143.5, 144.0, 144.4, 147.2 (C6a, 6b, 2 i-C); UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 255 nm (4.048 (sh), 236 (4.165))

14: Schmp. 124–125 °C (aus Pentan); ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.14–1.22 (m; 2H), 1.30–1.42 (m; 6H), 1.45–1.51 (m; 2H), 1.61–1.67 (m; 2H), 1.69–1.75 (m; 2H), 2.08–2.50 (m; 4H), 2.39 (t, J=7.0 Hz; 2H), 2.42 (m; 15-H₂), 6.24 (t, J=8.4 Hz; 16-H), 7.06 (m; o-H), 7.08 (m; p-H), 7.14 (m; m-H), 7.20 (td, J(1,2)=J(2,3)=7.6, J(2,4)=1.3 Hz; H2), 7.24 (td, J(3,4)=7.6, J(1,3)=1.6 Hz; H3), 7.57 (dd; H4), 7.58 (dd; H1); ¹³C-NMR: δ = 24.3 (3 Signale), 25.8, 26.6, 28.3, 30.3, 31.6 (2 Signale), 38.4 (2 Signale) (C5-15), 46.9 (C4b), 124.5, 124.9 (C1,4), 125.58, 125.64, 126.2 (C2,3, p-C), 125.8 (C16), 127.6 (o-C), 130.3 (m-C), 133.3, 138.4, 139.1, 141.0, 144.1, 147.4 (C4a, 10a, 10b, 16a, 16b, i-C); UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 270 nm (4.074)

[1] H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569–2575.

[2] R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111–1124.

[3] Y. K. Yıldız, H. Seçen, M. Krawiec, W. H. Watson, M. Balci, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5355–5359.

[4] H. Hopf in *The Chemistry of Allenes*, Vol. 2 (Hrsg.: R. S. Landor), Academic Press, London, **1982**, S. 525.

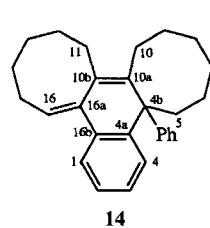
[5] J. D. Price, R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4679–4682.

[6] E. T. Marquis, P. D. Gardner, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2793–2798.

[7] J. Pietruszka, W. A. König, H. Maelger, J. Kopf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 159–166.

[8] O. M. Nefedov, E. S. Agavelyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 2045–2051; *Chem. Abstr.* **1974**, *80*, 59120u.

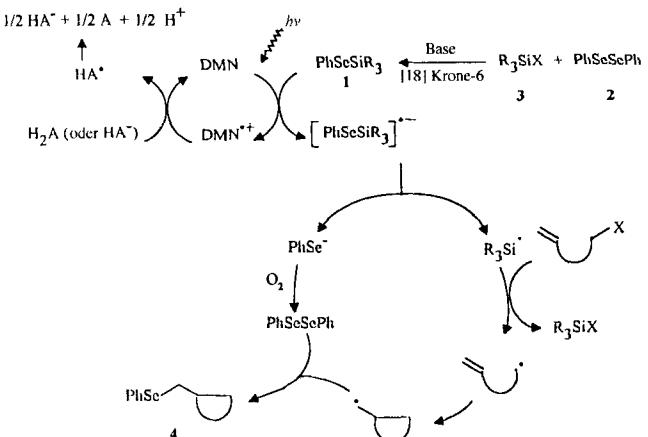
[9] Mo₂x-Strahlung, Graphit-Monochromator, 2θ_{max} = 55°, ω-Scan; Lösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem. – **7**: C₂₈H₃₂, M_r = 368.56, monoklin, Raumgruppe P2₁/c,

**14**

Massenspektrum gestützt wird. Ausgewählte Daten der Verbindungen **7–9** und **11–14** sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

$a = 1734.4(8)$, $b = 930.8(3)$, $c = 1327.8(6)$ pm, $\beta = 96.49(4)^\circ$, $V = 2130(2) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149$ g cm $^{-3}$; 4880 unabhängige Reflexe, 2419 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $F_0/\text{Parameter-Verhältnis} = 9.52$; $R = 0.069$, $R_w = 0.053$. – **8:** C₂₈H₃₂, $M_r = 368.56$, monoklin, Raumgruppe C₂/c, $a = 1700.3(9)$, $b = 932.8(6)$, $c = 2728(1)$ pm, $\beta = 95.06(2)^\circ$, $V = 4311(6) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.136$ g cm $^{-3}$; 4966 unabhängige Reflexe, 2040 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $F_0/\text{Parameter-Verhältnis} = 7.76$; $R = 0.126$, $R_w = 0.081$. – **13:** C₃₄H₃₂N₄, $M_r = 496.65$, orthorhomatisch, Raumgruppe Pca2₁, $a = 1562.5(3)$, $b = 1345.7(1)$, $c = 1302.9(2)$ pm, $V = 2739.6(6) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$ g cm $^{-3}$; 3568 unabhängige Reflexe, 3198 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $F_0/\text{Parameter-Verhältnis} = 9.35$; $R = 0.048$, $R_w = 0.047$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401984 (8), -401985 (7) und -404222 (13) angefordert werden.

- [10] W. R. Moore, R. D. Bach, T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5918–5919.
- [11] E. Weber, W. Seichter, I. Goldberg, G. Will, H.-J. Dasting, *J. Incl. Phenom.* **1991**, *10*, 267–282.
- [12] G. Wittig, H.-L. Dorsch, J. Meske-Schüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 55–64; G. Wittig, J. Meske-Schüller, *ibid.* **1968**, *711*, 76–81; G. Wittig, P. Fritze, *ibid.* **1968**, *711*, 82–87.
- [13] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3019–3020; J. I. Brauman, W. C. Archie, Jr., *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1275–1280.



Schema 1. Mechanismus der PET-gesteuerten Reduktion von **1** und der Radikalkettenreaktionssequenzen. DMN = 1,5-Dimethoxynaphthalin; H₂A = Ascorbinsäure; HA⁻ = Ascorbat; A = Dehydroascorbinsäure; PhSeSiR₃ = PhSeSiPh₂/Bu.

1⁻ sollte sich durch Einelektronen-PET-Reduktion unter Verwendung von 1,5-Dimethoxynaphthalin (DMN) als Licht-absorbierender Elektronendonator (> 300 nm) und Ascorbinsäure (H₂A) als Coreduktionsmittel erzeugen lassen^[8]. Thermodynamisch ist der Elektronentransfer (ET) zwischen DMN* und **1** möglich: Der ΔG_{et} -Wert, abgeschätzt nach der Weller-Gleichung^[9, 10], ist negativ (-210 kJ mol^{-1})^[13]. Weiter sprach für einen ET zwischen DMN* und **1** die Auswertung der Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten ($1.09 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) Fluoreszenzlösung ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 344 \text{ nm}$) von DMN bei wechselnden Konzentrationen von **1**. Eine Grundzustandsassoziation zwischen **1** und DMN konnte ausgeschlossen werden, da sich die spektroskopischen Absorptionseigenschaften nicht änderten. Die Exciplexemission trat weder in polaren noch in unpolaren Lösungen auf, und deshalb könnte die Charge-Transfer(CT)-stabilisierte Zwischenstufe zwischen ¹DMN* und **1** dazu herangezogen werden, die photophysikalischen Beobachtungen zu erklären. Ähnlich wurde die Durchführbarkeit des ET zwischen DMN⁺ und H₂A durch Abschätzen der Änderung der Freien Enthalpie eingestuft; der Wert war ebenfalls negativ ($\Delta G_{\text{et}} = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[12, 13]. Die Umwandlung des Ascorbat-Ions (HA⁻) in Dehydroascorbinsäure (A) und ein Proton (Schema 1) ist bekannt^[14].

Die präparative Photolyse (> 300 nm, das gesamte Licht wurde nur durch DMN absorbiert) einer Mischung aus DMN (0.1 mmol), **1** (0.3 mmol) und H₂A (0.3 mmol) in CH₃CN führte ohne Entfernen des gelösten Sauerstoffes zum raschen Verschwinden ($\Phi_{\text{disapp}} = 0.0423$)^[15] von **1** unter Bildung von **2** und dem Disilan (R₃Si)₂. Nach der Reaktion lag das gesamte DMN unverändert vor. Die Bildung der Produkte könnte durch eine heterolytische Spaltung des Primärproduktes **1⁻** und nachfolgende Dimerisierung des gebildeten Phenylselenylanions sowie der Silylradikale jeweils erklärt werden. Die Beziehung zwischen den beobachteten photophysikalischen Prozessen und der photochemischen Spaltung von **1** konnte durch eine doppelt reziproke Auftragung (Φ^{-1} vs. $[\text{Q}]^{-1}$) zwischen Φ_{disapp} und der DMN-Konzentration quantifiziert werden. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ergab sich eine lineare Beziehung mit einem identischen Kqt-Wert ($0.993 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$, Achsenabschnitt/Steigung), wie Messungen der Fluoreszenzlösung ($1.023 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) ergaben. Die Grenzquantenausbeute ($\Phi_{\text{lim}} = 1/\text{Achsenabschnitt}$) wurde auf 0.034 geschätzt.

Die effiziente Generierung von R₃Si⁺ und **2** durch die Spaltung von **1⁻** sollte die Möglichkeit eröffnen, diese Verbindung

Eine neue Strategie für Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen: reduktive Aktivierung von PhSeSiR₃ durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET)**

Ganesh Pandey* und K. S. Sesha Polleshwar Rao

Professor U. R. Ghatak zum 65. Geburtstag gewidmet

Trotz der Nachteile^[11] von Zinnhydriden basieren die meisten der in letzter Zeit publizierten Anwendungen von Radikalreaktionen in der organischen Synthese^[2] auf diesen Reagentien. Zwar haben alternative Methoden, die Silylradikale beinhaltet^[3], infolge der gegenüber Zinnradikalen besseren Halophilie^[4] die mit dem Einsatz von Zinnreagentien verbundenen Einschränkungen teilweise überwunden, doch stehen die hohen Kosten des Edukts Tris(trimethylsilyl)silan (TMSS) und der Verlust der Funktionalität während des letzten Kettenfortpflanzungsschrittes einer weiten Verbreitung dieser Methoden entgegen. Um alle Nachteile dieser beiden Reagentien zu vermeiden und dem Bedarf nach einem besseren Reagens für Radikalkettenreaktionen in der organischen Synthese Rechnung zu tragen, stellen wir nun PhSeSiR₃^[5, 6] **1** (R₃ = Ph₂/Bu) vor, das unter PET-reduktiven Reaktionsbedingungen (PET = photosensitized electron transfer) Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen einleitet (Schema 1).

Die Vorstellung, **1** könnte die gezeigte Radikalkettenreaktionssequenz starten, erwuchs aus der zu erwartenden Dissoziation des Radikalaniions **1⁻** in ein den Start der Kettenreaktion ermöglichtes Silylradikal und PhSeSePh **2**. Letzteres wird durch oxidative Dimerisierung aus dem entsprechenden Anion PhSe⁻ gebildet und ist am Radikalkettenabbruch beteiligt^[7].

* Dr. G. Pandey, K. S. P. Rao
Division of Organic Chemistry (Synthesis)
National Chemical Laboratory
Pune 411009 (Indien)
Telefax: Int. + 0212/330233

** Diese Arbeit wurde vom Department of Atomic Energy (DAE, Dr.-K.-S.-Krishnan-Stipendium für K. S. S. P. R.) und teilweise vom Department of Science and Technology (DST), Neu Delhi, gefördert. Wir danken Dr. K. Vijay Mohan und M. P. Vinod für die Messung der Reduktionspotentiale von **1** und H₂A.