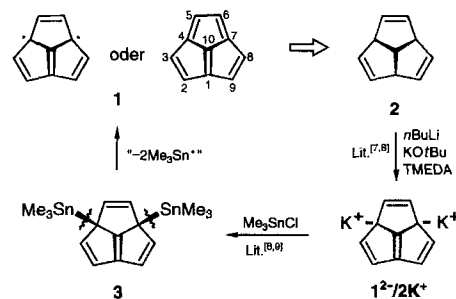


Das lange nicht faßbare Acepentalen – experimentelle und theoretische Belege für seine Existenz**

Rainer Haag, Ditlef Schröder, Tosja Zywiets, Haijun Jiao, Helmut Schwarz*, Paul von Ragué Schleyer* und Armin de Meijere*

Woodward et al. schlugen 1964 Triquinacen **2** als einen logischen Vorläufer für das lange nicht faßbare Acepentalen **1** vor (Schema 1)^[1]. Der mittlerweile leicht zugängliche C₁₀H₁₀-Kohlenwasserstoff **2**^[2, 3] hat dasselbe Kohlenstoffgerüst wie **1**, enthält aber nur drei isolierte Doppelbindungen und ist darum weit weniger gespannt. Die Einführung von zwei weiteren Doppelbindungen in Triquinacen **2** würde das hochgespannte Acepentalen **1**, ein wie Cyclobutadien und Pentalen antiaromatisches Molekül^[4, 5], ergeben. Die Hückel-Molekülorbital(HMO)-Theorie sagt für den C₁₀H₆-Kohlenwasserstoff **1** unter der Annahme einer D_{3h}-symmetrischen Struktur einen Triplett-diradikal-Grundzustand voraus^[4a]. Doch ist eine Jahn-Teller-Verzerrung zu einem Singulett mit niedrigerer Symmetrie möglich. Außerdem dürfte die Winkelspannung an den stark aufgeweiteten C,C-C-Winkeln der drei äußeren Brückenköpfe eine planare Struktur von **1** erheblich benachteiligen. Schließlich hat auch das aromatische Acepentalen-Dianion **1**²⁻, welches durch Behandlung von Triquinacen **2** mit einer Superbasenmischung^[6] entsteht, eine schalenförmige Struktur^[7, 8].

Zwar wurden schon mehrere disubstituierte Didehydrotriquinacene mit vier Doppelbindungen synthetisiert, doch keines von ihnen konnte zu **1** transformiert werden^[3, 5]. Das kürzlich durch Abfangen des Dianions **1**²⁻ mit Chlortrimethylstannan gewonnene Bis(trimethylstannyl)dihydroacepentalen **3** (Schema 1)^[8] ist trotz der Spannung durch die zentrale Brückenkopf-Brückenkopf-Doppelbindung eine unter Inertatmosphäre stabile Spezies. Die geringfügige Verlängerung der Kohlenstoff-Zinn-



Schema 1. Weg zur Erzeugung von Acepentalen **1**.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. R. Haag, T. Zywiets
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/399475
E-mail: ameijer1@gwdg.de

Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102
E-mail: schw0531@rzrps5.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dr. H. Jiao
Institut für Organische Chemie der Universität
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/859132
E-mail: pvrs@organik.uni-erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation unterstützt. R. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium. Die Autoren danken den Firmen BASF, Bayer, Hoechst, Degussa und Hüls für Chemikalienspenden.

- 6085; m) X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7142; n) D. M. Rudkevich, W. Stauthamer, W. Verboom, J. Engbersen, S. Harkema, D. N. Reinholdt, *ibid.* **1992**, *114*, 9671; o) P. D. Beer, Z. Chen, A. J. Goulden, A. Graydon, S. E. Stokes, T. Wear, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1834; p) J. L. Sessler, M. Cyr, H. Furuta, V. Král, T. Mody, T. Morishima, M. Shionoya, S. Weghorn, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 393; q) C. L. Hannon, E. V. Anslyn, *Bioorg. Chem. Front.* **1993**, *3*, 193; r) C. Andreu, A. Galán, K. Kobiro, J. de Mendoza, T. K. Park, J. Rebek, Jr., A. Salmerón, N. Usman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5501; s) E. Fan, S. Van Arman, S. Kincaid, A. D. Hamilton, *ibid.* **1993**, *115*, 369.
- [3] Siehe beispielsweise: R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1407; K. M. Bhattarai, R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 752.
- [4] Überblick über die Verwendung von Cholsäure für die molekulare Erkennung: A. P. Davis, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 243. Über neuere Entwicklungen wird berichtet in: D. Albert, M. Feigl, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 565; R. Boyce, G. Li, H. P. Nestler, T. Suenaga, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7955; D. Roy, D. M. Birney, *Synlett* **1994**, 798; U. Maitra, L. J. D'Souza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2793; H.-P. Hsieh, J. G. Muller, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12077; R. P. Bonar-Law, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1995**, *117*, 259.
- [5] J. R. Diaz, R. Ramachandra, *Org. Prep. Proced. Int.* **1977**, *9*, 109.
- [6] D. H. R. Barton, J. Wozniak, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3741.
- [7] A. Mekhaffia, I. E. Markó, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4779; T. Mukaiyama, M. Ohshima, N. Miyoshi, *Chem. Lett.* **1987**, 1121.
- [8] **1**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.76 (s, 3H, 18-Me), 0.89 (m, 6H, 19-Me und 3β-O(CH₂)₄CH₃), 2.20 (d, J = 14 Hz, 1H, 3α-C(H)H'C=O), 2.46 (d, J = 14 Hz, 1H, 3α-C(H')H'C=O), 3.47 (m, 2H, OCH₂), 3.86 (t, J = 5 Hz, 1H, 17b-H), 3.92 (m, 1H, 7b-H), 4.13 (m, 1H, 12b-H), 7.94 (d, 1H, J = 12 Hz, N-H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): 14.1 (3β-O(CH₂)₄CH₃), 19.1 (18-Me), 22.4 (19-Me), 22.6, 24.1, 26.1, 28.7, 29.5, 29.7, 30.1, 30.6, 31.6, 31.8, 34.4 (C-10), 34.5, 37.5, 38.2, 40.0, 46.2 (C-13), 49.2 (3α-CH₂), 59.6 (C-17), 61.4 (3β-OCH₂), 69.1 (C-7), 74.1 (C-12), 74.5 (C-3), 170.4 (C=O); LSI-MS m/z 889 (M⁺Na⁺).
- [9] Durchgeführt mit MacroModel V4.0 (Silicon-Graphics-4D25TG-Workstation). Siehe: F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440. Bei der Modeling-Studie wurden 1000 MC-Schritte angewendet sowie das MM2*-Kraftfeld und GB/SA (Chloroform)-Solvatation.
- [10] Auf den ersten Blick scheint dies zweifelhaft, wenn man die üblichen Ionenradien von 1.33, 1.81 und 1.96 Å (Durchmesser von 2.66, 3.62 und 3.92 Å) von Fluorid, Chlorid bzw. Bromid betrachtet (Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2995). Jedoch ist es fraglich, ob diese Zahlen unter diesen Umständen relevant sind. Zum Beispiel registrierten Farnham et al. [2f] CH...F⁻-Entfernungen von 1.94 bis 2.12 Å. Da der Standard-van-der-Waals-Radius für Wasserstoff (der bei unseren Modeling-Studien benutzt wurde) 1.2 Å beträgt, könnte man schließen, daß ein Radius von ca. 0.8 Å geeigneter für Fluorid in einer Kohlenwasserstoffumgebung sein könnte. Die Zahlen für Chlorid und Bromid bedürfen wahrscheinlich einer ähnlichen Anpassung.
- [11] Eine Untersuchung von Halogenidhydrat-Strukturen in der Cambridge Structural Database legt nahe, daß „ideale“ OH...X⁻-Entfernungen im Bereich von 1.75 Å für X = F, 2.3 Å für X = Cl und 2.4 Å für X = Br liegen.
- [12] Siehe z.B. Lit. [2a] und [2d]. Sehr hohe Bindungskonstanten (10⁶–10⁸ M⁻¹) können mit geladenen Rezeptoren in nichtpolaren Lösungsmitteln erhalten werden; siehe z.B. M. Shionoya, H. Furuta, V. Lynch, A. Harriman, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5714.
- [13] M. H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 73.
- [14] Die Untersuchung von CPK-Modellen deutet darauf hin, daß die Umgebung der NH-Einheit in **8** in etwa der der NH-Einheit in **1** ähnelt. Die Steroidkomponente in **8** dient nur als Anhängsel, ohne in irgendeiner spezifischen Weise zum Wert von **8** als Vergleichssubstanz beizutragen.
- [15] Versuche, Mischungen von 12α- und 12β-Alkoholen zu trennen, waren ebenfalls ergebnislos. Der Erfolg bei der Reduktion von **7** zu **1** rührt wahrscheinlich von der sterischen Abschirmung der Steroid-α-Positionen im Makrocyclus her.
- [16] Die 3α-Amidogruppe wurde durch doppelte Inversion eingeführt (Mitsunobu-Reaktion gefolgt von Azidsetzung). Vgl. A. P. Davis, J. J. Walsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 449.
- [17] Das Modeling zeigt, daß die NH- und zwei OH-Gruppen in **10** dazu fähig sein sollten, H-Brücken von 2.5–2.6 Å Länge zu einem zentralen Anion zu bilden. Diese Werte sind nicht viel höher als die „idealen“ OH...X⁻-Entfernungen, die aus kristallographischen Daten für X = Cl und Br [11] gefolgert wurden. Siehe auch Lit. [20].
- [18] R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9845.
- [19] C.-Y. Huang, L. A. Cabell, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2778.
- [20] Die Bindungsstudien mit **10** ergaben ähnliche Hochfeldverschiebungen des HCOH-Signals (Δδ zwischen 0.124 und 0.153), die unsere Hypothese stützen, daß alle drei H-Brücken-Donorgruppen bei der Halogeniderkennung durch dieses „acyclische Analogon“ von **1** beteiligt sind.
- [21] Siehe Lit. [2e] zu einer Tieffeldverschiebung, die das von der Bildung einer CH...F⁻-Wasserstoffbindung herrührt.

Bindung (Röntgenstrukturanalyse)^[8b, 9] weist darauf hin, daß Verbindung **3** ein besonders guter Vorläufer für das vollkommen ungesättigte Acepentalen **1** sein könnte. Doch blieben alle Versuche, beide Trimethylstannyl-Substituenten aus **3** thermisch oder photolytisch abzuspalten und dabei **1** zu erzeugen, ohne Erfolg^[8b, 10a].

Die Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NR-MS)^[11] bietet einen möglichen Zugang zum neutralen Acepentalen **1**. In NRMS-Experimenten werden potentielle Vorläufer einer gewünschten Verbindung in der Ionenquelle eines Massenspektrometers ionisiert und zweimal zur Kollision gebracht: Die rasch fliegenden Ionen werden in der ersten Kollision neutralisiert, die verbleibenden Ionen abgelenkt und der Strahl der Neutalmoleküle in einer zweiten Kollision reionisiert.

Elektronenstoß- oder chemische Ionisation von Bis(trimethylstannyl)dihydroacepentalen **3** führt im Positiv-Ionen-Modus nicht zu intensiven $[C_{10}H_6]^+$ -Signalen, vielmehr überwiegen im Massenspektrum die Signale zinnhaltiger Kationen. Darüber hinaus ist die Integrität des Acepentalen-Gerüsts im Radikalkation nicht sichergestellt, weil kationisierte Kohlenwasserstoffe bekanntlich leicht umlagern^[12]. Im Gegensatz dazu liefert die zu negativen Ionen führende chemische Ionisation (NICI)^[13] von **3** mit N_2O als Stoßgas hohe Anteile des Acepentalen-Radikalanions $[C_{10}H_6]^{\cdot-}$. Dies deutet auf eine relativ hohe Elektronenaffinität^[14] von neutralem **1** hin (siehe unten). Eine beträchtliche Elektronenaffinität des Acepentalen-Skeletts hatte sich bereits in einer vorangegangenen Studie des Tribenzo-Derivates angedeutet^[15].

Das durch Reionisation des intermediären Neutalmoleküls **1** erzeugte Radikalkation $[C_{10}H_6]^{\cdot+}$ wird im NR-Massenspektrum von $1^{\cdot-}$ beobachtet (Abb. 1). Dieser Prozeß ist hocheffizient, und das reionisierte **1** ist der Basispeak im NR-Massenspektrum. Außerdem belegt die Beobachtung von $[C_{10}H_6]^{\cdot+}$, daß neutrales **1** mindestens 1 μ s – das ist die Zeitskala des NR-Experiments – stabil ist. Die intrinsische Stabilität von **1** wird darüber hinaus durch folgenden Befund belegt: Verlängerung der Flugzeit des Neutalmoleküls im NR-Experiment um den Faktor 8 verändert kaum die Charakteristika des NR-Massenspektrums, vielmehr bleibt das Signal von reionisiertem **1** der dominierende Basispeak^[10b].

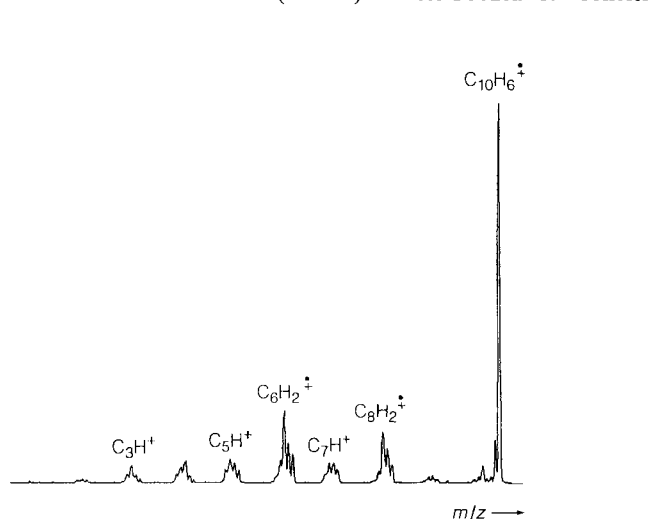


Abb. 1. Neutralisations-Reionisations-Massenspektrum (NRMS) von $[C_{10}H_6]^{\cdot-}$, das durch chemische Ionisation von **3** unter Verwendung von Sauerstoff (jeweils 80% Transmission) in beiden Reaktionszellen erzeugt wurde.

zient, und das reionisierte **1** ist der Basispeak im NR-Massenspektrum. Außerdem belegt die Beobachtung von $[C_{10}H_6]^{\cdot+}$, daß neutrales **1** mindestens 1 μ s – das ist die Zeitskala des NR-Experiments – stabil ist. Die intrinsische Stabilität von **1** wird darüber hinaus durch folgenden Befund belegt: Verlängerung der Flugzeit des Neutalmoleküls im NR-Experiment um den Faktor 8 verändert kaum die Charakteristika des NR-Massenspektrums, vielmehr bleibt das Signal von reionisiertem **1** der dominierende Basispeak^[10b].

Die Erzeugung eines neutralen Kohlenwasserstoffs durch stoßinduzierte Elektronenabspaltung aus dem entsprechenden

Radikalanion ist auch deshalb vorteilhaft, weil Gerüstumlagerungen in solchen Prozessen^[16, 17] weit seltener sind als bei kationischen Spezies. Daß tatsächlich keine Umlagerungen auftreten, wird auch durch die Beobachtung belegt, daß $[C_{10}H_6]^{\cdot-}$ weder eine unimolekulare noch eine stoßinduzierte Fragmentierung (außer der Elektronen-Abspaltung) eingeht, obwohl potentielle Fragmente (z.B. Acetylid-Ionen) positive Elektronenaffinitäten aufweisen^[14]. Wenn auch massenspektrometrische Experimente keinen direkten Beweis für Strukturen bieten, ist das Fragmentierungsmuster im NR-Massenspektrum doch in Einklang mit der Konnektivität des Acepentalen-Gerüsts; überwiegend werden Ethin und Oligoin-Fragmente (C_2H_2 , C_4H_2 , C_6H_2 usw.) abgespalten.

Stoßaktivierung von $[1/SnMe_3]^{\cdot-}$ ist eine weitere Möglichkeit, neutrales **1** zu erzeugen. $[1/SnMe_3]^{\cdot-}$ wird ebenfalls durch NICI von **3** mit N_2O in einem einfachen Substitutionsprozeß von **3** mit $O^{\cdot-}$ [Reaktion (a)] erzeugt, und dabei dürften auch keine Umlagerungen auftreten. Im Stoßaktivierungs-Massenspektrum von $[1/SnMe_3]^{\cdot-}$ (Abb. 2) offenbaren sich zwei miteinander

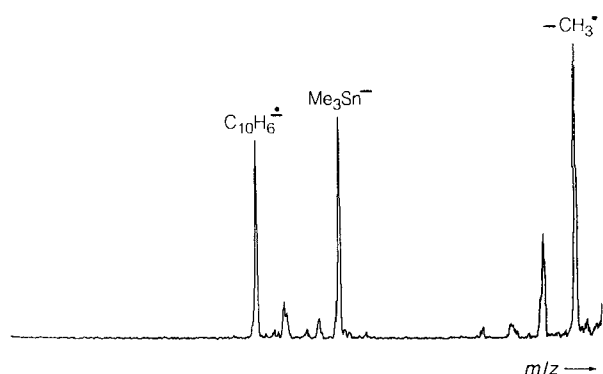
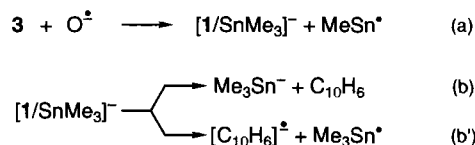


Abb. 2. Stoßaktivierungs-Massenspektrum von $[1/SnMe_3]^{\cdot-}$ (He, 80% Transmission).

konkurrierende Prozesse [Reaktionen (b) und (b')]; diese unterscheiden sich lediglich in der Platzierung der negativen Ladung in den Produkten.



Die Tatsache, daß das Verhältnis von $Me_3Sn^{\cdot-}$ zu $[C_{10}H_6]^{\cdot-}$ nahezu 1 ist, spricht für ähnliche Elektronenaffinitäten beider Fragmente (Auswertung nach der kinetischen Methode von Cooks et al.^[18]). Da die Elektronenaffinitäten von $Me_3Sn^{\cdot-}$ bisher nicht bestimmt wurde^[19], muß ihr Wert (≈ 1.5 eV) aus Literaturdaten für Silicium-, Germanium- und Zinnverbindungen abgeschätzt werden^[14]. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem für **1** berechneten (1.8 eV, siehe Tabelle 1) überein. Es ist auch zu bemerken, daß die Konkurrenz zwischen den Reaktionen (b) und (b') impliziert, daß die Fragmentierung von $[1/SnMe_3]^{\cdot-}$ zu neutralem **1** im elektronischen Grundzustand führt (siehe unten).

Diese experimentellen Daten können mit den Ergebnissen von Dichtefunktionalrechnungen für Acepentalen^[20] verglichen werden. Die auf Becke3LYP/6-31G*-Niveau optimierten Strukturparameter für Singulett-**1**(S_0) und Triplett-Acepentalen **1**(T_0) sind in Abbildung 3 zusammengestellt. **1**(T_0) und **1**(S_0) sind hier Energieminima (NIMAG = 0). Das C_s -symmetrische

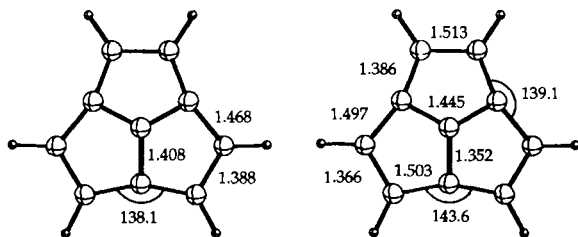


Abb. 3. Bindungslängen [Å] und Brückenkopf-C₃C₃C-Winkel [°] für **1** (C_{3v}, Triplett, links) und **1** (C_s, Singulett, rechts).

Tabelle 1. Berechnete absolute [Hartree] und relative [kcal mol⁻¹] Energien sowie ZPVE [kcal mol⁻¹] für **1** (C_s, Singulett), **1** (C_{2v}, Singulett), **1** (C_{3v}, Triplett) und **1**⁻ (C_s).

Spezies (Punktgruppe)	Becke3LYP/ 6-311 + G* [a]	ZPVE [b, c]	E _{rel}
1 S ₀ (C _s)	-384.57448	74.14 (0)	0.0
1 S ₀ (C _{2v})	-384.56280	73.90 (1)	7.5
1 T ₀ (C _{3v})	-384.56943	73.45 (0)	3.9
1 ⁻ (C _s)	-384.63873	73.59 (0)	-40.8 [d]

[a] Einzelpunkt-Energien unter Verwendung der Becke3LYP/6-311G*-Geometrien. [b] Becke3LYP/6-31G*-Werte, skaliert mit 0.97. [c] Zahl der imaginären Eigenfrequenzen, NIMAG, in Klammern. [d] Der Wert entspricht einer EA für **1**(S₀) von 1.8 eV.

1(S₀) enthält lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen, wie für eine antiaromatische Singulett-Spezies zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu ist **1**(T₀) C_{3v}-symmetrisch und hat ein delokalisiertes π-System; die Bindungslängen weisen eine partielle Angleichung der formalen Einfach- und Doppelbindungen auf; auch die berechneten natürlichen Atomladungen und Wiberg-Bindungsindizes^[21] sind mit dieser Struktur in Einklang.

Tabelle 1 faßt die Gesamtenergien und die relativen Energien für **1**(T₀, C_{3v}), **1**(S₀, C_s), **1**(S₀, C_{2v}) und **1**⁻(C_s) zusammen. Im Gegensatz zu den HMO-Ergebnissen^[4a] ist das C_s-Singulett-Acepentalen **1**(S₀) auf dem Becke3LYP/6-311 + G*/Becke3LYP/6-31G* + ZPVE um 3.9 kcal mol⁻¹ günstiger als der Triplett-Zustand. Der Singulett-Zustand ist durch Jahn-Teller-Verzerrung stabilisiert, wie es für fast alle antiaromatischen Verbindungen typisch ist^[22]. Die Inversion des S₀-Zustands verläuft über eine C_{2v}-Übergangsstruktur mit einer Barriere von 7.5 kcal mol⁻¹ (Tabelle 1).

Experimentelles

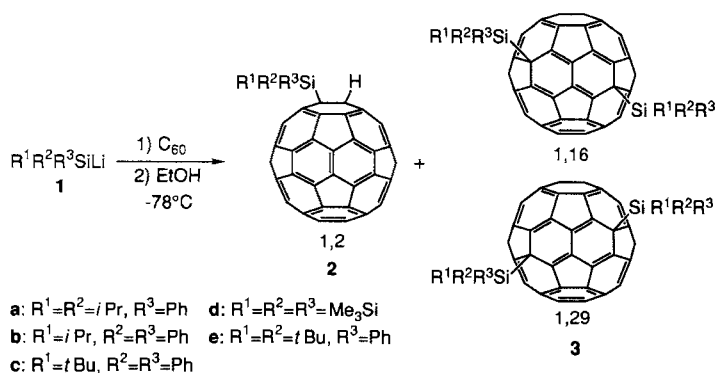
Die Experimente wurden mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-604-Vier-Sektoren-Massenspektrometer mit BEBF-Konfiguration (B steht für magnetischen und E für elektrischen Sektor) entsprechend früherer Beschreibungen durchgeführt [23]. Das Radikalanion des Acepentals, [C₁₀H₆]⁻, wurde durch chemische Ionisation (CI) von **3** mit N₂O als Elektronen-Moderator und Reagensgas erzeugt [24]. Für die Stoßaktivierungsspektren wurde [C₁₀H₆]⁻ mit Hilfe von B(1)E(1) bei einer Massenauflösung von m/Δm = 3000 massenselektiert, mit Helium kollidiert [80% Transmission (T)] und die Produkte mit B(2) analysiert. In den NR-Experimenten [11] wurden die massenselektierten [C₁₀H₆]⁻-Ionen in der ersten von zwei Stoßzellen in der feldfreien Region vor B(2) mit Sauerstoff kollidiert (80% T). Danach wurden alle verbleibenden Ionen durch eine Elektrode mit einem Potential von 1000 V abgelenkt. Der Strahl schneller Neutralteilchen gelangte in die zweite Stoßzelle, in welcher Sauerstoff (80% T) als Reionisationsgas vorhanden war. Die gebildeten Kationen wurden mit Hilfe von B(2) im Positiv Ionen-Modus registriert. Das Auftreten eines Recovery-Signals für das reionisierte Neutramolekül C₁₀H₆ belegt, daß das Neutralteilchen mindestens 1 μs stabil ist, weil es die Flugstrecke zwischen den zwei Stoßzellen (Abstand 10 cm) überlebte. Längere Flugzeiten für die Neutralteilchen wurden durch Verwendung einer Stoßzelle für die Neutralisation hinter dem Ende von E(1) [25] realisiert, so daß sich der Abstand auf 80 cm erweiterte. Alle Spektren wurden akkumuliert und mit einem AMD/Intectra-Datensystem verarbeitet; 5 bis 15 Spektren wurden jeweils gemittelt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Eingegangen am 22. November 1995,
veränderte Fassung am 11. März 1996 [Z 8576]

Stichworte: Acepentalen • Dichtefunktionaltheorie • Kohlenwasserstoffe • Massenspektrometrie • Ringspannung

- [1] R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3162.
- [2] a) I. T. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2235; b) M. J. Wyvrat, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2433; c) P. Deslongchamps, U. O. Cheriyan, Y. Lambert, J. C. Mercier, L. Ruest, R. Russo, P. Soucy, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1687; d) A. K. Gupta, G. S. Lannoye, G. Kubiak, J. Schkeryantz, S. Wehrli, J. M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2169.
- [3] a) H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 4563; b) *ibid.* **1984**, 1693; c) *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2557; d) *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1658.
- [4] a) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**; b) R. Zahradnik, J. Michl, J. Koutecký, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1964**, *29*, 1932; c) R. Zahradnik, J. Michl, *ibid.* **1965**, *30*, 3529; d) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3418; e) I. Gutman, N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* **1975**, *47*, 35; f) F. Thomas, J. I. Fernandez-Alonso, *An. Quim.* **1976**, *122*; g) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692; h) V. Bonacic-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170; i) C. Glidewell, D. Lloyd, *Chem. Scr.* **1988**, *28*, 385.
- [5] H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1721.
- [6] a) L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257; b) M. Schlosser, S. Strunk, *ibid.* **1984**, 741; c) L. Brändsma, H. D. Verkruijsse, C. Schade, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 260; d) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627.
- [7] T. Lendvai, T. Friedel, H. Butenschön, T. Clark, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 719.
- [8] a) R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1492; b) R. Haag, *Dissertation*, Universität Göttingen, **1995**.
- [9] Die Länge der C4(7)-Sn-Bindung in **3** beträgt durchschnittlich 221 pm und ist damit um 6 pm länger als normale C-Sn-Bindungen: R. Haag, M. Schüngel, T. Haumann, R. Boese, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) Bei Versuchen zur Isolierung von **1** in einer Argon-Matrix bei 10 K nach Flash-Pyrolyse (600 und 750 °C) oder Photolyse (254 und 313 nm) von **3** wurde zwar Zersetzung beobachtet, aber kein sicherer Hinweis auf die Bildung von **1** erhalten: R. Haag, H. P. Reisenauer, G. Maier, A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse. b) Obwohl dies eine Halbwertszeit für **1** in einer Größenordnung von 10 μs belegt, ist es unwahrscheinlich, daß **1** jemals als eine bei Raumtemperatur stabile Verbindung isoliert werden kann. Doch dürfte Acepentalen sehr wohl eines Tages aus einem geeigneten Vorläufer in einer Matrix isoliert und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert werden können.
- [11] Neuere Übersicht siehe: N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 347.
- [12] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375, zit. Lit.
- [13] a) A. G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1983**; b) H. Budzikiewicz, *Mass Spectrom. Rev.* **1986**, *5*, 345.
- [14] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *Gas Phase Ion and Neutral Thermochemistry*, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* **1988**, *17*.
- [15] a) D. Kuck, A. Schuster, B. Ohlhorst, V. Sinnwell, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 595; b) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10474.
- [16] P. C. H. Eichinger, S. Dua, J. H. Bowie, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *133*, 1.
- [17] Eine verwandte Studie des neutralen Vinylidens findet sich in: a) D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 397; siehe auch: b) G. Vacek, J. R. Thomas, B. J. DeLeeuw, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4766.
- [18] a) S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1313; Übersicht siehe: b) R. G. Cooks, J. S. Patrick, T. Kotiaho, S. A. McLuckey, *Mass Spectrom. Rev.* **1994**, *13*, 287; c) siehe auch: D. J. Burinsky, E. K. Fukada, J. E. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2770.
- [19] R. G. Kostyanovsky, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2721.
- [20] Geometrie-Optimierungen und Frequenzanalysen wurden auf Becke3LYP/6-31G*-Niveau mit dem Programm-Paket Gaussian 94 [26] durchgeführt. Stationäre Punkte wurden durch Diagonalisierung der Kraftkonstanten-Matrix charakterisiert, wobei Minima keine (NIMAG = 0) und Übergangsstrukturen genau eine (NIMAG = 1) imaginäre Eigenfrequenz aufweisen. Natürliche Ladungen (NAC) und Wiberg-Bindungsindizes (WBI) [27] wurden mit Hilfe der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse von Reed et al. berechnet [28]. Einzelpunkt-Energien wurden unter Verwendung des 6-311 + G*-Basissatzes und der Becke3LYP/6-31G*-Geometrien berechnet.
- [21] Wiberg-Bindungsindizes (Becke3LYP/6-31G*) für **1** (C_{3v}, Triplett) und **1** (C_s, Singulett, Werte in Klammern): C(1)-C(2): 1.143 (1.054); C(2)-C(3): 1.638 (1.694); C(3)-C(4): 1.143 (1.061); C(4)-C(5): 1.143 (1.579); C(5)-C(6): 1.638 (1.048); C(1)-C(10): 1.223 (1.815); C(4)-C(10): 1.223 (1.096). Natürliche

- Atom-Ladungen für 1 (C_{3v} , Triplett) und 1 (C_s , Singulett, Werte in Klammern): C(1): 0.020 (0.036); C(2): -0.222 (-0.218); C(3): -0.222 (-0.164); C(4): 0.020 (0.080); C(5): -0.222 (-0.145); C(10): -0.161 (-0.072).
- [22] H. Jiao, P. von R. Schleyer in *AIP Conference Proceedings* 330, E.C.C.:C.1, Computational Chemistry (Hrsg.: F. Bernadi, J. L. Rivail), American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1995.
- [23] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 1991, 107, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5970.
- [24] K. J. van den Berg, S. Ingeman, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 1993, 28, 527.
- [25] Zu Details bezüglich der Verlängerung der Fluglänge siehe: C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, im Druck.
- [26] *Gaussian 94, Revision B.2*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995.
- [27] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* 1968, 24, 1083.
- [28] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 1988, 88, 899.



Schema 1. Synthese der Mono- und Disilyl- C_{60} -Addukte 2 bzw. 3. Für spektroskopische Daten der Produkte siehe Tabelle 1. 1,2 etc. steht für die Art der Addition.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von 2a–c, 3d, 3e [a].

<p>2a (brauner Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.58$ (d, $J = 7.5$, 6H), 1.73 (d, $J = 7.5$, 6H), 2.33 (sept, $J = 7.5$, 2H), 6.93 (s, 1H), 7.5–7.6 (m, 3H), 8.1–8.2 (m, 2H); ^{13}C-NMR: $\delta = 12.79$ (d), 19.53 (q), 19.99 (q), 58.87 (d, 1C), 60.94 (s, 1C), 128.20 (d), 130.22 (d), 131.22 (s), 134.01 (s, 2C), 135.69 (s, 2C), 136.08 (d), 140.03 (s, 2C), 140.11 (s, 2C), 141.19 (s, 2C), 141.28 (s, 2C), 141.41 (s, 2C), 141.58 (s, 2C), 141.69 (s, 2C), 142.10 (s, 2C), 142.33 (s, 2C), 142.38 (s, 2C), 143.35 (s, 2C), 144.29 (s, 2C), 144.40 (s, 2C), 144.52 (s, 2C), 145.18 (s, 2C), 145.32 (s, 2C), 145.35 (s, 2C), 145.95 (s, 3C), 146.10 (s, 2C), 146.18 (s, 2C), 146.21 (s, 2C), 146.48 (s, 1C), 147.08 (s, 4C), 147.42 (s, 2C), 153.87 (s, 2C), 157.36 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = 5.42$; FAB-MS: m/z: 912–915 (M^+)</p> <p>2b (brauner Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.43$ (d, $J = 7.3$, 6H), 2.35 (sept, $J = 7.3$, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.5–7.6 (m, 6H), 8.2–8.3 (m, 4H); ^{13}C-NMR: $\delta = 11.88$ (d), 19.19 (q), 59.29 (d, 1C), 60.68 (s, 1C), 128.33 (d), 130.39 (s, 2C), 130.62 (d), 134.53 (s, 2C), 135.70 (s, 2C), 136.98 (d), 140.10 (s, 2C), 140.22 (s, 2C), 141.38 (s, 4C), 141.52 (s, 2C), 141.69 (s, 2C), 141.81 (s, 2C), 142.20 (s, 2C), 142.44 (s, 2C), 142.47 (s, 2C), 143.40 (s, 2C), 144.47 (s, 2C), 144.53 (s, 2C), 144.61 (s, 2C), 145.31 (s, 2C), 145.37 (s, 2C), 145.46 (s, 2C), 146.02 (s, 2C), 146.08 (s, 2C), 146.21 (s, 2C), 146.30 (s, 2C), 146.32 (s, 2C), 146.63 (s, 1C), 147.20 (s, 1C), 147.32 (s, 2C), 147.47 (s, 2C), 153.95 (s, 2C), 157.03 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = 0.88$; FAB-MS: m/z: 946–949 (M^+)</p> <p>2c (brauner Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.59$ (s, 9H), 7.14 (s, 1H), 7.5–7.6 (m, 6H), 8.3–8.4 (m, 4H); ^{13}C-NMR: $\delta = 22.03$ (s), 29.60 (q), 60.11 (d, 1C), 60.99 (s, 1C), 128.03 (d), 130.35 (d), 131.30 (s, 2C), 134.81 (s, 2C), 135.76 (s, 2C), 137.69 (d), 139.79 (s, 2C), 140.10 (s, 2C), 141.25 (s, 2C), 141.30 (s, 2C), 141.47 (s, 2C), 141.73 (s, 2C), 141.79 (s, 2C), 142.16 (s, 2C), 142.44 (s, 2C), 142.47 (s, 2C), 143.38 (s, 2C), 144.49 (s, 2C), 144.55 (s, 2C), 144.56 (s, 2C), 145.27 (s, 2C), 145.29 (s, 2C), 145.41 (s, 2C), 146.04 (s, 2C), 146.08 (s, 2C), 146.29 (s, 4C), 146.61 (s, 1C), 147.10 (s, 1C), 147.39 (s, 2C), 147.60 (s, 2C), 153.95 (s, 2C), 156.96 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = -0.46$; FAB-MS: m/z: 960–963 [($M^+ + 1$)-Cluster]</p> <p>3d (dunkelroter Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 0.38$ (s, 54H); ^{13}C-NMR: $\delta = 2.63$ (q), 60.88 (s, 2C), 135.02 (s, 2C), 135.76 (s, 2C), 139.36 (s, 2C), 140.06 (s, 2C), 140.62 (s, 2C), 140.82 (s, 2C), 141.83 (s, 2C), 142.49 (s, 2C), 142.71 (s, 2C), 143.30 (s, 2C), 143.66 (s, 2C), 143.81 (s, 2C), 144.37 (s, 2C), 145.20 (s, 2C), 145.66 (s, 2C), 146.00 (s, 2C), 146.14 (s, 2C), 146.22 (s, 2C), 146.25 (s, 2C), 146.38 (s, 4C), 147.09 (s, 2C), 147.43 (s, 2C), 147.90 (s, 2C), 148.75 (s, 2C), 151.55 (s, 2C), 151.67 (s, 2C), 164.76 (s, 2C), 165.71 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = -52.72$, -9.95; FAB-MS: m/z: 1215–1218 (M^+)</p> <p>3e (dunkelroter Feststoff): 1H-NMR: $\delta = 1.56$ (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 7.2–7.4 (m, 3H), 8.0–8.1 (m, 2H); ^{13}C-NMR: $\delta = 25.22$ (s, 2C), 31.85 (q), 31.89 (q), 65.74 (s, 2C), 127.30 (d), 129.55 (d), 131.66 (s, 1C), 136.40 (s, 2C), 137.11 (d), 138.65 (s, 2C), 139.48 (s, 2C), 140.57 (s, 2C), 141.13 (s, 2C), 141.54 (s, 2C), 141.89 (s, 2C), 141.98 (s, 2C), 142.20 (s, 2C), 143.51 (s, 2C), 143.98 (s, 2C), 144.19 (s, 2C), 145.31 (s, 2C), 145.33 (s, 2C), 145.99 (s, 2C), 146.02 (s, 2C), 146.11 (s, 2C), 146.14 (s, 2C), 146.36 (s, 2C), 146.59 (s, 2C), 146.94 (s, 2C), 147.39 (s, 2C), 147.72 (s, 2C), 148.57 (s, 2C), 150.31 (s, 2C), 152.74 (s, 2C), 162.66 (s, 2C), 165.19 (s, 2C); ^{29}Si-NMR: $\delta = 5.22$; FAB-MS: m/z: 1159–1162 (M^+)</p>	
---	--

[a] 500-MHz- 1H -, 125-MHz- ^{13}C - und 60-MHz- ^{29}Si -NMR-Spektren in $CDCl_3/CS_2$ 1/2 (alle 1H - sowie die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren von 2a) oder 1/1 (übrige Spektren); J -Werte in Hz.

Ein Signal hat eine relative Intensität von vier, eines eine von drei, 25 Signale haben eine relative Intensität von zwei und drei, eine von eins, was mit sechzig C-Atomen in Einklang ist. Von den 30 Signalen liegen zwei bei $\delta = 58.87$ bzw. 60.94 und die anderen zwischen $\delta = 130$ und 160.

Reaktionen von Silyllithiumverbindungen mit C_{60} : Isolierung und röntgenographische Charakterisierung neuartiger Disilyl- C_{60} -Addukte**

Takahiro Kusakawa und Wataru Ando*

Die einzigartige Struktur von C_{60} und seinen Derivaten hat eine rege Forschungsaktivität ausgelöst, die die Bereiche Chemie, Physik und Materialwissenschaften miteinander verbindet^[1–5]. Bisher konnten geschlossene 1,2-, offene 1,6- (5,6-Anulene) und 1,4-Addukte isoliert werden. Die nucleophile Addition an C_{60} ist dabei eine der häufigsten Reaktionen in der Fullerenchemie^[6]. Wir haben bislang über einige Beispiele der photochemischen Bildung von Silyl-Fulleren-Derivaten berichtet^[7]. Dennoch ist die Zahl der Methoden, die zu solchen Derivaten führen, begrenzt, da sie lediglich für bestimmte Silylsubstituenten und bestimmte Ringanordnungen geeignet sind. Der Einsatz von Silyllithiumverbindungen wurde bisher noch nicht beschrieben. Wir berichten nun über die Synthese ungewöhnlicher Disilyl- C_{60} -Addukte durch Reaktion sterisch anspruchsvoller Silyllithiumverbindungen mit C_{60} sowie über die Charakterisierung eines Bisaddukts durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Bei Umsetzungen von C_{60} mit Ph_3SiLi bildete sich bei $-78^\circ C$ ein brauner Niederschlag, versetzte man die Suspension jedoch mit EtOH, so erhielt man lediglich wieder C_{60} . Die Resultate mit anderen Silyllithiumverbindungen ($Me_2PhSiLi$, $MePh_2SiLi$, $Et_2PhSiLi$, $EtPh_2SiLi$) waren ähnlich. Dagegen lieferte die Reaktion von Diisopropylphenylsilyllithium 1a mit C_{60} unter den gleichen Bedingungen nach der Zugabe von EtOH das Addukt 2a (78% Ausbeute, bezogen auf rückgewonnenes C_{60} , Schema 1).

Das FAB-Massenspektrum von 2a zeigt eine Peakgruppe bei m/z 912–915 für das Molekülion und eine bei m/z 720–723 für C_{60} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält 30 Signale für die C_{60} -Kohlenstoffatome und stützt so die C_s -Symmetrie des Moleküls.

[*] Prof. Dr. W. Ando, Dr. T. Kusakawa
 Department of Chemistry, University of Tsukuba
 Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)
 Telefax: Int. + 298/53-6503

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.