

Abb. 2. Relative Ausrichtung des Vektors r und der $^{35,37}\text{Cl}$ - z_{EFG} -Achse für die Kohlenstoffatome C1 und C2 in 1. EFG = elektrisches Feldgradient.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen von 1–3 im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum.

Verbindung	T [K]	δ -Werte			
		7.05 T	4.7 T	C1 [b]	C2 [b]
1	293	175.7 [a] 176.7	42.2 [a] 50.0	174.0 [c] 175.7 177.7	33.9 43.3 53.2
2	163	172.3 ($w_{1/2} = 4.0$)	61.8 [d] 69.8 77.8		
3	163	168.0 ($w_{1/2} = 0.4$)	95.4		

[a] 1:1-Dubletts. [b] 1:1:2-Triplets. [c] Schulter des Signals bei $\delta = 175.7$.
[d] 1:2:1-Triplet.

nung der Aufspaltung ($|\chi/v_s| = 2.31$ für ^{35}Cl ; 2.18 für ^{37}Cl bei 7.05 T) ergeben sich für s die Werte 8.4 ppm für das C2- bzw. 1.4 ppm für das C1-Dublett, was mit den experimentell erhaltenen Daten besser übereinstimmt (Tabelle 1, $s = 7.8$ ppm für C2- und 1.0 ppm für C1 bei 7.05 T). Bei einem Magnetfeld der Stärke 4.7 T ist weder die Störungstheorie erster Ordnung noch Gleichung (a) zweckdienlich. In diesem Fall wird nach exakten Berechnungen ein breites 1:1:2-Triplet erwartet^[4, 5]. Setzt man die Quadrupoldaten für 1, $v_s = 19.6$ MHz für ^{35}Cl (16.3 MHz für ^{37}Cl) bei 4.7 T ein, ergibt die exakte Rechnung folgende Verschiebungen der Signale in bezug auf die isotrope ^{13}C -NMR-Frequenz: $-12.9, -2.8, +7.8$ ppm für das C2-Atom und $-2.0, -0.4, +1.2$ ppm für das C1-Atom. Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen überein, wobei als Referenzwert der Mittelpunkt der jeweiligen Dubletts des bei 7.05 T aufgenommenen Spektrums verwendet wurde: $-12.2, -2.8, +7.1$ ppm für das C2-Triplet und $-2.2, -0.5, +1.1$ ppm für das C1-Triplet (Abb. 1 und Tabelle 1).

Bei Verbindung 2 wird das erwartete 1:2:1-Triplet nur für das C2-Signal in dem bei 7.05 T und tiefer Temperatur aufgenommenen Spektrum beobachtet. Der Abstand zwischen benachbarten Peaks dieses C2-Triplets (8.0 ppm, Tabelle 1) ist ähnlich groß wie in dem entsprechenden Dublett für 1 bei gleicher Feldstärke. Die erwartete Auswirkung auf die C1,Cl-Kopplung (ein 1:2:1-Triplet mit Abständen von ungefähr 1 pm zwischen den Peaks) ist wahrscheinlich wegen der Linienbreite des Signals im Spektrum nicht nachweisbar (Tabelle 1). Für 2 sind keine Quadrupoldaten bekannt, wohl aber für die entsprechenden Säuren^[8]. Dabei zeigt sich, daß alle drei Verbindungen ähnliche $\chi(^{35}\text{Cl})$ -Werte haben. Damit lassen sich die in Abbildung 1 und Tabelle 1 aufgeführten ^{13}C -NMR-Daten für den C2-Kern in Verbindung 2 problemlos erklären. Interessanterweise verschmilzt das C2-Triplet bei Raumtemperatur zu einem breiten Singulett, was darauf hinweist, daß die Reorientierung der CHCl_2 -Einheit (oder die Bewegung des gesamten Moleküls) eine wirksame $^{35,37}\text{Cl}$ -longitudinale Relaxation induzieren könnte, die zu einer Eigenentkopplung der ^{13}C -Kerne führt^[11].

Dieser Effekt wurde schon beschrieben^[12] und ist bei Verbindung 3 stark ausgeprägt, so daß selbst bei tiefen Temperaturen (bis hinab zu 163 K) zwei scharfe Singulets auftreten. Aufgrund

der leichteren Rotation der C_3 -symmetrischen CCl_3 -Gruppe im Festkörper erwartet man eine noch schnellere quadrupolare Relaxation als bei der CHCl_2 -Gruppe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man bei ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren chlorierter organischer Verbindungen, die bei hohen Magnetfeldstärken aufgenommen wurden, komplexe Linienformen erwartet, wenn die molekularen Bewegungen langsam genug sind, um eine durch die schnelle quadrupolare Relaxation der Chlorkerne bedingte Eigenentkopplung zu verhindern. Die Effekte können jedoch problemlos mit der bestehenden Theorie erklärt werden.

Experimentelles

Die ^{13}C -NMR-Spektren bei 75.4 MHz wurden mit einem Varian-VXR-300-NMR-Spektrometer mit einer Doty-7 mm-Spule aufgenommen. Spektrale Breite: 30 kHz; Akquisitionszeit: 39.4 ms (1, 2), 59.7 ms (3); Wiederholzeit (relaxation delay): 30 s (1, 3), 300 s (2); Kontaktzeit: 3 ms (1), 1 ms (2); Speicherkapazität (memory): 8 K; Zahl der Akquisitionen: 1840 (1, 2), 84 (3); Rotationsfrequenz: 4200 Hz (1), 2850 Hz (2), 4050 Hz (3). Die Spektren von 1 und 2 wurden im CP-Modus aufgenommen, die von 3 mit einem Einzelpuls-Experiment. Das Spektrum von 2 wurde bei 50.3 MHz an einem Chemagnetics-CMX-200H-NMR-Spektrometer mit einer Bruker-7 mm-Spule aufgenommen. Spektrale Breite: 20 kHz; Akquisitionszeit: 20 ms; Wiederholzeit: 30 s; Kontaktzeit: 3.5 ms; Speicherkapazität: 8 K; Zahl der Akquisitionen: 2040; Rotationsfrequenz: 4200 Hz. Die Temperatur wurde durch Abkühlen des Treibergases mit flüssigem N_2 gesenkt.

Eingegangen am 11. März 1994 [Z 6750]

- [1] R. K. Harris, A. C. Olivieri, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1992**, *24*, 435.
- [2] A. C. Olivieri, L. Frydman, L. E. Diaz, *J. Magn. Reson.* **1987**, *75*, 50.
- [3] A. C. Olivieri, P. Cabido, R. M. Clarumunt, J. E. Elguero, *J. Phys. Chem.*, im Druck; R. K. Harris, M. Sünnetiçioğlu, K. S. Cameron, F. G. Riddell, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 963; R. M. Cravero, C. Fernandez, M. Gonzalez-Sierra, A. C. Olivieri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1253.
- [4] E. M. Menger, W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 257.
- [5] S. H. Alarcón, A. C. Olivieri, R. K. Harris, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, *2*, 325.
- [6] A. C. Olivieri, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 201; *ibid.* **1993**, *101A*, 313; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1992**, *1*, 345.
- [7] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, London, **1969**, S. 187.
- [8] H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6074.
- [9] P. Pyrykko, *Z. Naturforsch. A* **1992**, *47*, 189.
- [10] M. Ichikawa, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 651; D. Hadzi, I. Leban, B. Orel, M. Iwata, J. M. Williams, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, *9*, 117.
- [11] Die relevante Relaxationsgeschwindigkeit ist in diesem Fall diejenige, die die zwei ^{35}Cl -Zustände $|\pm 3/2\rangle$ und $|\pm 1/2\rangle$ kombiniert, da diese die bei hohem Magnetfeld beobachteten symmetrischen Dubletts bewirken.
- [12] A. C. Olivieri, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, *85*; H. W. Spiess, U. Haeberlen, H. Zimmermann, *J. Magn. Reson.* **1977**, *25*, 55; R. K. Harris, A. Root, *Mol. Phys.* **1989**, *66*, 993; S. H. Alarcón, A. C. Olivieri, P. Jonsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1783.

Die Bildung und ungewöhnliche Dimerisierung von 2-Mesyl-1,1-bis(trimethylsilyl)silen**

Clemens Krempner, Helmut Reinke und Hartmut Oehme*

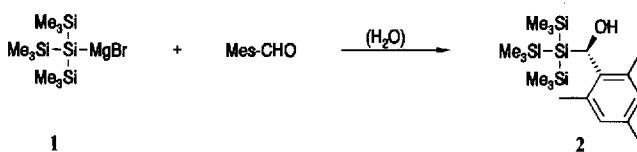
Durch Einwirkung von Tris(trimethylsilyl)silylmagnesiumbromid 1 auf Aldehyde und Ketone sind 1-Hydroxyalkyltris(trimethylsilyl)silane zugänglich, die sich als geeignete Vorstufen

[*] Prof. Dr. H. Oehme, Dipl.-Chem. C. Krempner, Dr. H. Reinke
Fachbereich Chemie der Universität
D-1805 Rostock
Telefax: Int. + 381/498-1763

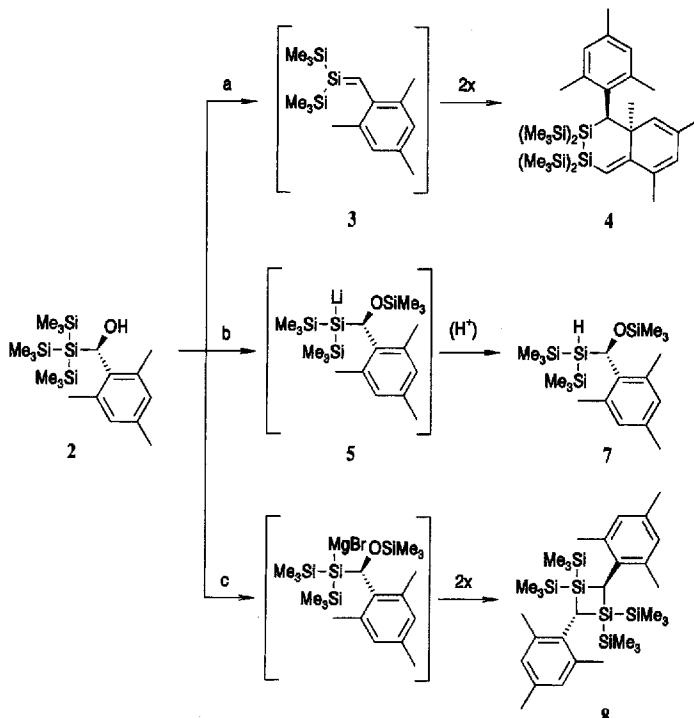
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

zur Synthese von Silenen nach einem modifizierten Peterson-Mechanismus erwiesen. Vor kurzem haben wir über die Bildung von 2-*tert*-Butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)silen durch baseinitiierte Eliminierung von Trimethylsilanolat aus 2,2-Dimethyl-1-tris(trimethylsilyl)silylpropanol und dessen Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung zum entsprechenden 1,2-Disilacyclobutan berichtet^[11].

Die Reaktion von **1**, das durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot 3\text{THF}$ ^[2] mit Magnesiumbromid in Ether gewonnen und in situ eingesetzt wird, mit 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd liefert Mesityl-tris(trimethylsilyl)silylmethanol **2**, dessen Konstitution NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch gesichert ist.



Gibt man starke Basen zu **2**, so wird Trimethylsilanolat, das nach wäßriger Aufarbeitung gaschromatographisch als Hexamethyldisoloxyan nachgewiesen wurde, eliminiert. Das Ergebnis der Umsetzung ist dabei sehr stark von der zur Deprotonierung genutzten Base, dem Lösungsmittel und den Reaktionsbedingungen abhängig. So führt die Deprotonierung von **2** mit Methyllithium in Ether bei -78°C zu einer farblosen, kristallinen, luftstabilen Verbindung, die ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und mit einer Röntgenstrukturanalyse als (*E*)-1,2,3,8-a-Tetrahydro-1-mesityl-5,7,8-a-trimethyl-2,2,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-2,3-disilanaphthalin **4** charakterisiert wurde (Schema 1, Abb. 1)^[3]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab für die Disilacyclohexen-Teilstruktur eine interessante Bootform, wobei die Ebene durch die Atome Si1-Si2-C8 um 16.8° und die Ebene durch C1-C2-C7 um 43.6° gegenüber der Ebene durch Si1-C1-C7-C8 geneigt ist.



Schema 1. Deprotonierung von **2**: a) durch MeLi in Ether bei -78°C , Eliminierung von Me_3SiOLi ; b) durch MeLi in THF bei -70°C ; c) durch MeMgBr in THF bei 0°C , Eliminierung von $\text{Me}_3\text{SiOMgBr}$.

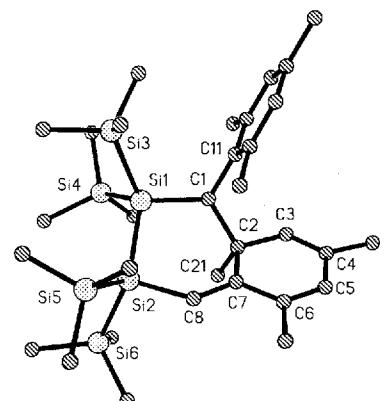
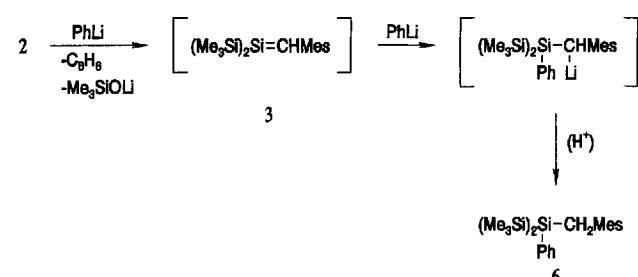


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (H-Atome zur besseren Übersicht weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Si1-Si2 236.9(1), Si1-Si3 237.6(1), Si1-Si4 238.4(1), Si2-Si5 237.1(1), Si2-Si6 238.0(1), Si1-C1 195.6(2), C1-C2 159.0(2), C2-C3 150.7(3), C2-C21 154.9(2), C2-C7 154.6(3), C7-C8 134.8(3), C8-Si2 187.3(2); Si1-Si2-C8 101.18(7), Si2-Si1-C1 104.01(6), Si1-C1-C2 118.52(12), C1-C2-C3 118.84(14), C2-C7-C8 122.46(16), C7-C8-Si2 131.82(15), C21-C2-C7 105.03(15), Si3-Si1-Si4 101.62(4), Si5-Si2-Si6 104.68(4).

Wir interpretieren die Bildung von **4** als das Ergebnis einer Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung des instabilen Silaethens (**3**), das einer ungewöhnlichen [2 + 4]-Reaktion unterliegt, wobei das Silen formal sowohl als En als auch – unter Einbeziehung des aromatischen Substituenten – als Dien fungiert (Schema 1). Dabei gehen wir unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Arbeitsgruppen von Brook^[4] und Ishikawa^[5], die für die Dimerisierung vergleichbar gebauter Silene radikalische Zwischenstufen nachwiesen, von einer primären Si-Si-Verknüpfung und Bildung eines Diradikals aus, das sich zu **4** stabilisiert. Einen alternativen Mechanismus, nämlich die Addition des Lithiumsilanids **5** an die Si=C-Bindung von Silen **3** und den nachfolgenden Ringschluß im Sinne einer nucleophilen Substitution des Trimethylsiloxyrests, können wir auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nicht grundsätzlich ausschließen. Daß das Silen **3** intermediär gebildet wird, zeigt die Umsetzung von **2** mit einem Überschuß an Organolithiumverbindungen, die die entsprechenden 2-Alkyl- oder 2-Aryltrisilane liefert. Wird **2** mit einem Überschuß an Phenyllithium zur Reaktion gebracht, erhält man beispielsweise 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2-(2,4,6-trimethylphenylmethyl)-2-phenyltrisilan **6** in einer Ausbeute von 92 %. Die nucleophile Addition von Phenyllithium an **3** führt zu einem Organolithium-Intermediat, das durch die wäßrige Aufarbeitung in **6** überführt wird.



Das Dimerisierungsverhalten von **3** ist insofern ungewöhnlich, als sterisch belastete, instabile Silene in Abwesenheit von Abfangreagentien im allgemeinen in einer Kopf-Kopf-Reaktion zu 1,2-Disilacyclobutanen dimerisieren^[6]. Es unterscheidet sich damit auch grundlegend von dem Verhalten des im Arbeitskreis

von Brook hergestellten 2-Mesyl-2-trimethylsiloxy-1,1-bis(trimethylsilyl)silens, das in Lösung über längere Zeit stabil ist und unter Photolysebedingungen zu einem substituierten Dihydrobenzocyclobuten abreagiert^[7]. Eine der Synthese von **4** ähnliche [2 + 4]-Reaktion wird von Fink et al. für die Dimerisierung von 1-Mesyl-2,3,4-tri-*tert*-butyl-1-silacyclobutadien diskutiert^[8].

Die zunächst unerwartete [2 + 4]-Reaktion von **3** ist als Folge des räumlichen Anspruchs der Mesylgruppe und der schwachen C-C-Bindung in den 1,2-Disilacyclobutanen^[9], die durch Dimerisierung sterisch belasteter Silene gebildet werden, durchaus verständlich. Silene mit „Allyl“-Einheiten weichen der Vierringbildung aus und bevorzugen unter H-Transfer eine lineare Dimerisierung^[5, 10]. Für viele Silene, z.B. 2-*tert*-Butyl-1,1-bis(trimethylsilyl)silens^[11], besteht zur [2 + 2]-Cyclomerisierung offensichtlich keine Alternative. Für **3**, dessen Dimerisierung zu einem 1,2-Disilacyclobutan mit einer sterisch belasteten C-C-Bindung führen würde, ist die beobachtete [2 + 4]-Addition ein gangbarer Weg, sich dem sterischen Druck der Vierringbildung zu entziehen.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich für die Umwandlung von **2** in THF. Die Zugabe von MeLi zu einer Lösung von **2** in THF bei -70°C bewirkt eine rasche 1,3-Si,O-Trimethylsilylwandlung zum Lithiumsilanid **5**, das nach Protonierung Mesyltrimethylsiloxy-bis(trimethylsilyl)silylmethan **7** liefert (siehe Schema 1). Besonders glatt verläuft diese Umsetzung sowohl in THF als auch in Ether, wenn man Natriumhydrid als Base verwendet. Die Ausbeute an **7** ist dann quantitativ. **5** und auch dessen Natrium-Analogen können in THF offensichtlich kein Silen bilden; **4** ist im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar.

Deprotoniert man **2** in THF mit MeMgBr, so entsteht neben **7** 2,4-Dimesyl-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-disilacyclobutan **8** (siehe Schema 1). **8** ist ebenfalls durch Einwirkung von **1** auf Mesylaldehyd in THF in einer In-situ-Reaktion zugänglich. Die vorgeschlagene Struktur ist mit den erhaltenen NMR- und Massenspektrometrie-Daten in Einklang und wird darüber hinaus durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt, die für **8** einen geringfügig gefalteten Vierring ergab (Abb. 2)^[11]. Die Ebenen der beiden Si-Atome mit den jeweiligen C-Atomen schneiden sich unter einem Winkel von 3° . Durch die Vierringstruktur wird der Si1-Si2-Abstand mit 274.4 pm relativ kurz.

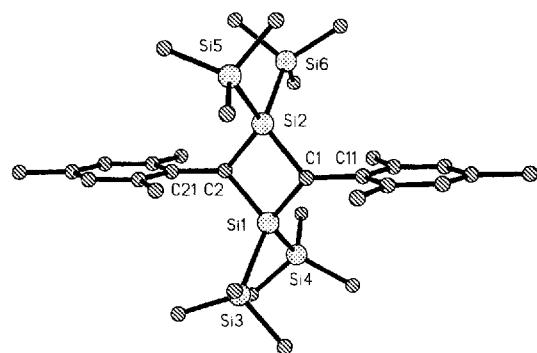


Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall (H-Atome zur besseren Übersicht weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Si1-C1 194.3(4), Si1-C2 194.3(4), Si1-Si3 239.2(2), Si1-Si4 237.7(2), Si2-C1 194.1(3), Si2-C2 194.5(4), Si2-Si5 238.3(2), Si2-Si6 238.1(2), C1-C11 151.6(5), C2-C21 151.1(5); C2-Si1-C1 90.11(15), C2-Si2-C1 90.10(15), Si1-C1-Si2 89.91(15), Si1-C2-Si2 89.79(15).

Das Cyclobutan **8** ist formal das Kopf-Schwanz-Cyclodimer von Silen **3**. Ganz offensichtlich ist bei der Deprotonierung von **2** mit dem Wechsel des Lösungsmittels von Ether zu THF auch eine grundsätzliche Veränderung des Reaktionsablaufs verbunden. Während die Bildung von **4** aus **2** und MeLi in Ether ein

Silen als Intermediat, das, wie an anderer Stelle mitgeteilt werden wird, auch mit 2,3-Dimethylbutadien und Nucleophilen die erwarteten Folgeprodukte liefert, wahrscheinlich macht, vermuten wir, daß **8** das Ergebnis einer intermolekularen Trimethylsilylanolateliminierung aus einem **5** vergleichbaren Magnesiumsilanid ist. Bimolekulare Abläufe dieser Art wurden in ähnlich gelagerten Fällen nachgewiesen^[12].

Experimentelles

2: Zu einer aus 7.3 g (0.016 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot 3\text{THF}$ und der äquimolaren Menge MgBr_2 in 80 mL Ether bereiteten Lösung von **1** werden bei -70°C innerhalb von 30 min 2.37 g (0.016 mol) 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd, gelöst in 30 mL Ether, getropft. Es wird 3 h bei -70°C gerührt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Aus dem nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Rohprodukt werden flüchtige Verunreinigungen durch Vakuumsublimation entfernt, und der Rückstand wird zweifach aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 4.06 g (66%); Schmp. 119–120 $^{\circ}\text{C}$; IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3507.2\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.12$ (s, SiCH_3 , 27 H), 2.17 (s, Ar-*p*-CH₃, 3 H), 2.35 (br. s, Ar-*o*-CH₃, 6 H), 3.72 (d, $^3J = 4.1\text{ Hz}$, OCH, 1 H), 5.64 (d, $^3J = 4.4\text{ Hz}$, COH, 1 H), 6.75 (br. s, ArH, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.13$ (SiCH_3), 20.76 (Ar-*p*-CH₃), 21.53, 23.44 (Ar-*o*-CH₃), 62.75 (CH_2), 129.34, 131.02, 133.45, 135.61, 137.89, 140.99 (aromat. C); $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.94$ (SiCH_3), -71.26 ($\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$); MS (Cl, Isobutan): m/z (%): 397 (1.5) [$\text{M}^+ + 1$], 379 (100) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 307 (7) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiOH}$].

4: 0.5 g (1.26×10^{-3} mol) **2** werden in 20 mL Ether bei -78°C mit der äquimolaren Menge MeLi (1.6 M) versetzt. Es wird 1 h bei -78°C gerührt und anschließend innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand, der zweimal aus Aceton umkristallisiert wird. Ausbeute 0.27 g (70%); Schmp. 152–154 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 0.07$ (s, SiCH_3 , 9 H), 0.52, 0.52, 0.55 (3s, SiCH_3 , 27 H), 1.49, 1.56, 2.06, 2.16, 2.34, 2.47 (6s, CH_3 , 6 \times 3 H), 3.87 (s, SiCHMes , 1 H), 5.14, 5.65, 6.37 (3s, olef. H, 3 \times 1 H), 6.76, 6.82 (2s, aromat. H, 2 \times 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, DEPT, C,H-COSY): $\delta = 1.93$, 2.33, 2.56, 3.04 (SiCH_3), 20.67, 21.09, 21.14, 23.14, 260.2, 37.94 (CCH_3), 37.53 (SiCHMes), 45.21 (8a-C), 119.61, 125.31, 136.15 (olefin. CH), 129.36, 130.92 (aromat. CH), 125.46, 133.14, 134.18, 135.51, 137.43, 141.63, 160.93 (quart. olef. und aromat. C); $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -94.70$, -87.10 (SiSiMe_3), -12.44 , -11.83 , -11.26 , -10.22 (SiMe_3); MS (70 eV): m/z (%): 612 (7) [$\text{M}^+ + \text{CH}_3$], 597 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 539 (14) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 348 (100) [$\{\text{Me}_3\text{Si}\}_2\text{Si}^+_2$].

6: 0.5 g (1.26×10^{-3} mol) **2** in 20 mL Ether werden bei Raumtemperatur zu einem fünffachen molaren Überschuß von PhLi in 10 mL Ether getropft. Nach 4 h Röhren wird hydrolytisch aufgearbeitet. Aus der organischen Phase wird **6** durch Destillation im Kugelrohr (10^{-1} Torr, 175°C) gewonnen. Ausbeute 0.45 g (92%); Schmp. 76 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.02$ (s, SiCH_3 , 18 H), 2.02 (s, Ar-*o*-CH₃, 6 H), 2.18 (s, Ar-*p*-CH₃, 3 H), 2.49 (s, SiCH_2 , 2 H), 6.70 (s, Mes-H, 2 H), 7.20–7.24, 7.37–7.41 (2m, Ph-H, 5 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , DEPT): $\delta = -0.18$ (SiCH_3), 13.75 (SiCH_2), 20.70 (Ar-*p*-Me), 21.56 (Ar-*o*-Me), 127.72, 127.80, 128.63, 135.04 (aromat. CH), 133.24, 134.78, 135.88, 138.58 (aromat. C); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -42.56$ (Ph-Si), -15.38 (SiMe_3); MS (70 eV): m/z (%): 383 (8) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 369 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 307 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$].

7: 0.5 g (1.26×10^{-3} mol) **2** werden in 25 mL THF mit 0.06 g (2.5×10^{-3} mol) NaH versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das durch Destillation im Kugelrohr (10^{-1} Torr, 140°C) gereinigt wird. Ausbeute 0.47 g (93%); IR (kap.): $\tilde{\nu}_{\text{SiH}} = 2043.4$, 2088.4 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 0.01$, 0.11, 0.26 (3s, SiCH_3 , 3 \times 9 H), 2.10 (s, Ar-*p*-CH₃, 3 H), 2.25 (s, Ar-*o*-CH₃, 3 H), 2.69 (s, o-CH_3 , 3 H), 3.97 (d, $^3J = 5.43\text{ Hz}$, SiH, 1 H), 5.55 (d, $^3J = 5.9\text{ Hz}$, CH, 1 H), 6.67, 6.78 (2s, aromat. H, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, DEPT): $\delta = 0.94$, 1.22, 1.33 (SiCH_3), 21.54, 21.76, 22.85 (Ar-CH₃), 63.83 (CHOSi), 129.80, 132.03 (aromat. CH), 132.75, 136.26, 138.90, 139.60 (aromat. C); $^{29}\text{Si-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -58.4$ (SiH, $J_{\text{SiH}} = 162.8\text{ Hz}$), -14.61 , -15.33 (SiSiMe_3), 17.09 (OSiMe_3); MS (Cl, Isobutan): m/z (%): 395 (0.2) [$\text{M}^+ - 1$], 381 (0.6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 307 (4) [$\text{M}^+ - \text{OSiMe}_3$], 221 (100) [$\{\text{Me}_3\text{SiOCHMe}\}_2$].

8: Zur Lösung von 0.5 g (1.26×10^{-3} mol) **2** in 10 mL THF wird bei 0°C die äquimolare Menge Methylmagnesiumbromid (aus MeLi und MgBr_2 bereitet) gegeben. Es wird ca. 5 h unter Eiskühlung gerührt und wässrig aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das in Aceton aufgenommen wird. Aus dieser Lösung kristallisiert **8** langsam aus und wird nochmals aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 0.053 g (14%); Schmp. 240–241 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.07$ (s, SiCH_3 , 36 H), 2.18 (s, Ar-*p*-CH₃, 6 H), 2.45 (s, Ar-*o*-CH₃, 12 H), 3.87 (s, Ring-CH, 2 H), 6.70 (s, Ar-H, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , DEPT): $\delta = 0.68$ (SiCH_3), 14.91 (Ar-*p*-CH₃), 20.59 (Ring-C), 24.25 (Ar-*o*-CH₃), 128.74 (Ar-*o*-C), 132.29, 134.46, 136.09 (Ar-*ipso-C*, Ar-*m-C*, Ar-*p-C*); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.25$ (SiSiMe_3), -6.10 (SiMe_3); MS (Cl, Isobutan): m/z (%): 613 (60) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 612 (28) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 597 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 539 (72) [$\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$], 493 (100) [$\text{M}^+ - \text{Mes}$].

Ein eingegangen am 19. Februar 1994 [Z 6698]

- [1] C. Krempner, H. Oehme, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, C7.
 [2] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 1.
 [3] Kristallstruktur von **4**: Raumgruppe $P1$, $a = 1027.5(2)$, $b = 1093.4(2)$, $c = 2007.2(4)$ pm, $\alpha = 97.84(3)$, $\beta = 98.66(3)$, $\gamma = 114.36(3)$, $V = 1.9809$ nm 3 , $Z = 2$, $\mu = 0.23$ mm $^{-1}$ (Mo $K\alpha$). 7683 gemessene Intensitäten, 2 $\theta_{\max} = 52^\circ$, Direkte Methoden [13], 7650 symmetrieeinabhängige Reflexe zur Verfeinerung gegen F^2 [14] verwendet. Si- und C-Atome anisotrop, H-Atome aus Elektronendichtheitendifferenzen berechnet und nach dem „riding“-Modell verfeinert, 361 Parameter, $R1$ für 6670 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0444, 0.0509 für alle Daten, $wR2$ für alle Daten 0.1325, GoF = 1.061; siehe [11b].
 [4] A. G. Brook, J. W. Harris, J. Lennon, M. ElSheikh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 83; A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 26.
 [5] J. Ohshita, Y. Masaoka, M. Ishikawa, *Organometallics* **1991**, *10*, 3775.
 [6] G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1100.
 [7] A. G. Brook, H.-J. Wessely, *Organometallics* **1985**, *4*, 1487.
 [8] D. B. Puranik, M. P. Johnson, M. J. Fink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 706.
 [9] A. G. Brook, S. C. Nyburg, W. F. Reynolds, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, J.-S. Lee, J. P. Picard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6750; D. Bravo-Zhivotovskii, V. Braude, A. Stanger, M. Kapon, Y. Apelio, *Organometallics* **1992**, *11*, 2326.
 [10] K. M. Baines, A. G. Brook, *Organometallics* **1987**, *6*, 692.
 [11] a) Kristallstruktur von **8**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1026.6(2)$, $b = 2055.7(4)$, $c = 1836.7(4)$, $\beta = 97.14(3)$, $V = 3.8461$ nm 3 , $Z = 4$, $\mu = 0.24$ mm $^{-1}$ (Mo $K\alpha$). 7558 gemessene Intensitäten, 2 $\theta_{\max} = 52^\circ$, Direkte Methoden [13], 7450 Reflexe zur Verfeinerung gegen F^2 [14] verwendet. Si- und C-Atome anisotrop, H-Atome aus Elektronendichtheitendifferenzen berechnet und nach dem „riding“-Modell verfeinert. 343 Parameter, $R1$ für 4246 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 0.0672, 0.1347 für alle Daten, $wR2$ für alle Daten 0.1903, GoF = 1.040. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58237 angefordert werden.
 [12] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 141.
 [13] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Universität Göttingen, **1986**.
 [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

Bandpolymere und -oligomere auf Hemiporphyrinbasis**

Michael Rack und Michael Hanack*

Konjugierte Polymere mit Bandstruktur haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse sowohl in organisch-präparativer als auch in theoretischer Hinsicht erlangt^[1]. Diese Strukturen lassen interessante elektronische, optische und magnetische Eigenschaften erwarten. Für den Aufbau derartiger Polymere sowie ihrer Vorstufen hat sich besonders die repetitive Diels-Alder-Reaktion als geeignet erwiesen^[2]. Bisher eingesetzte dienophile und enophile Monomere enthalten keine Metallomakrocyclen als Strukturfragmente^[3].

Bandpolymere, die zur Erhöhung ihrer Stabilität Phthalocyanineinheiten enthalten, sind nur schwer zugänglich, da zu ihrer Synthese lösliche, unsymmetrisch substituierte Phthalocyanine benötigt werden^[4]. Leichter herzustellen sind Hemiporphyrinatometall(II)-Verbindungen^[5], die D_{2h} -Symmetrie

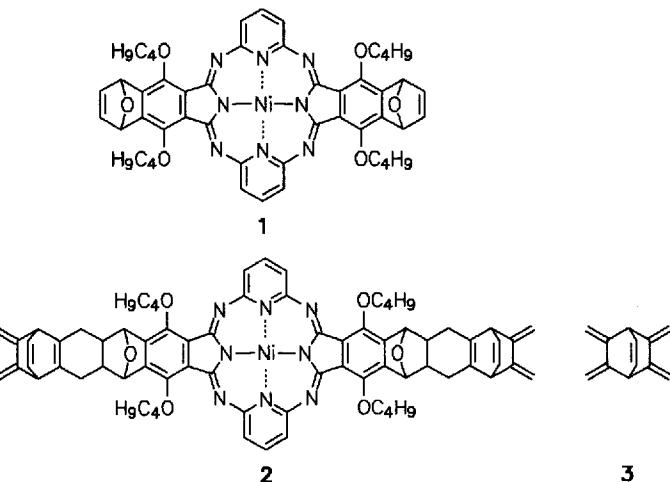
[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. M. Rack

Institut für Organische Chemie
 Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
 Telefax: Int. + 7071/29-5244

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt Nr. 03M4045-8) und von der BASF AG gefördert. Wir danken Frau Dr. C. Maichle-Mössmer und Herrn Dr. R. Schlichenmaier, Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse, Herrn Dipl.-Chem. K. Schmeer, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, für die Anfertigung der Ionsenspray-Massenspektren und Herrn Dr. D. Waidelich, GSG Meß- und Analysengeräte Vertriebsgesellschaft mbH, Karlsruhe, für die Aufnahme der Laserdesorptions-Massenspektren.

aufweisen. Durch geeignete periphere Substitution können Monomerbausteine guter Löslichkeit erhalten werden, aus denen Bandpolymere zugänglich sind.

Wir berichten über die Synthese der Oligomere **5–9** durch repetitive Diels-Alder-Reaktion unter Normaldruck, basierend auf den Hemiporphyrinatometall(II)-Verbindungen **1** und **2**^[6] sowie dem Pentaen **3**^[7] (C_4H_9 , n -Butyl).



Zunächst setzten wir das dienophile Hemiporphyrin **1** (*syn, anti*) mit dem enophilen Hemiporphyrin **2** (*syn, anti*)^[6] im Molverhältnis 1:1 in siedendem Toluol über sieben Tage um. (Mit *syn* und *anti* bezeichnen wir die Stellung der Sauerstoffbrücken in **1** und **2**.) Dabei erhielten wir einen Festkörper, der in gängigen organischen Solventien praktisch unlöslich war. Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt charakteristische Signale, die dem Polymer **4** zugeordnet wurden.

Da eine Bestimmung der Molmassenverteilung in **4** aufgrund der Unlöslichkeit nicht möglich ist und spektroskopische Vergleichsdaten fehlen, wurden durch systematischen Aufbau von Oligomeren Modellverbindungen hergestellt, anhand derer eine spektroskopische Charakterisierung von **4** möglich wird. Weiterhin sollte schrittweise die Löslichkeitsgrenze der Oligomere erreicht werden, um Informationen über die Anzahl der Repeptiereinheiten in **4** zu erhalten. Mit dieser Zielstellung synthetisierten wir in zwei Reaktionsschritten ausgehend von **1**, **2** und **3** die Trimere **5** und **6**, die Pentamere **7** und **8** sowie das Heptamer **9** (Schema 1). Alle Oligomere wurden durch spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert^[8].

Das Trimer **5** wurde durch Umsetzung von **1** (*syn, anti*) und **2** (*syn, anti*) im Molverhältnis 2.5:1 in siedendem Toluol über sieben Tage erhalten. Die Aufarbeitung gelang durch Umsäubern und anschließende chromatographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid/5% H_2O ($CH_2Cl_2/MeOH$ 20:1), Ausbeute 73% (siehe auch Schema 1)^[9]. Das Trimer **6** erhält man durch Reaktion von **5** mit dem Pentaen **3** (Molverhältnis 1:2.5) in siedendem Toluol über 48 h. Wie bei **5** wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet. Der Aufbau der höheren Oligomere **7**, **8** und **9** wurde analog zu dem von **5** und **6** durchgeführt (siehe Schema 1)^[10]. Alle Oligomere sind gut in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ löslich und zeigen praktisch übereinstimmende 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **5**, **7** und **9** sind in Abbildung 1 dargestellt (Numerierung der C-Atome siehe Formeln): Für die Endgruppen werden Signale bei $\delta = 80.7$ (C-23) und 142.5 (C-24), weitere für den Makrocyclus erwartete Signale bei $\delta = 158.5$ (C-4, 20), 155.7 (C-3, 19), 120.1 (C-2, 16, 18)