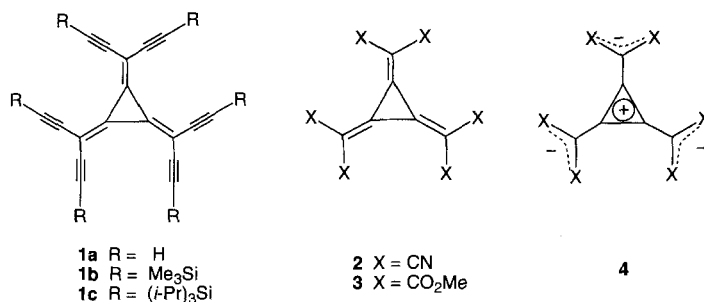


# Hexakis(trimethylsilylethynyl)[3]radialen: ein kohlenstoffreicher Chromophor mit ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften\*\*

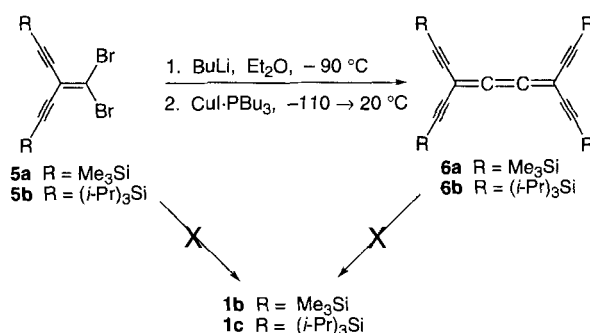
Tim Lange, Volker Gramlich, Walter Amrein, François Diederich\*, Maurice Gross, Corinne Boudon und Jean-Paul Gisselbrecht

Bei unseren Arbeiten zur Entwicklung neuer molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope<sup>[1]</sup> haben wir uns der Synthese des Hexaethynyl[3]radialens **1a** ( $C_{18}H_6$ ) zugewandt, das unabhängig sowohl von Hopf und Maas<sup>[2]</sup> als auch von einem von uns<sup>[1a]</sup> als Monomer für ein zweidimensionales Kohlenstoffnetzwerk vorgeschlagen wurde. Bei den bisher dargestellten [3]Radialen zeigt sich, daß deren optische Eigenschaften und Redoxverhalten stark von der Art der Substituenten an den Doppelbindungen abhängen<sup>[2]</sup>. Während Derivate mit Alkylsubstituenten in der Regel farblos und schwer reduzierbar sind, sind solche mit elektronenziehenden Substituenten, z.B. das Hexacyan[3]radialen **2** oder das Hexakis(methoxycarbonyl)[3]radialen **3**<sup>[3]</sup>, farbig und zum Radikalanion sowie zum Dianion reduzierbar. Das Radialen **2** ist gelb und sehr instabil. Es ist leicht in zwei aufeinanderfolgenden Einelektronen-Übertragungen zum stabilen Dianion  $2^{2-}$  reduzierbar (siehe Tabelle 1)<sup>[3]</sup>. Das Radikalanion  $2^{\cdot-}$  fand als Acceptorbaustein in einer Reihe von Donor-Acceptor-Komplexen mit organischen wie metallorganischen Donoren Anwendung, die als potentielle organische Ferromagnete von Interesse sind<sup>[4]</sup>. Im Gegensatz zu **2** ist das gelbe Radialen **3** als Neutralverbindung stabil und kann über das kurzlebige Radikalanion  $3^{\cdot-}$  ebenfalls leicht zum Dianion  $3^{2-}$  reduziert werden<sup>[3]</sup>. MO-Berechnungen,  $^{13}C$ -NMR-Spektren und Röntgenstrukturdaten<sup>[4b]</sup> legen nahe, daß die Resonanzstruktur **4**, mit einem aromatischen Cyclopropenyl-Kation und mit über die elektronenziehenden Gruppen stabilisierten negativen Ladungen, beträchtlich zu den Grundzuständen von  $2^{2-}$  und  $3^{2-}$  beiträgt. Da das Hexaethynyl[3]radialen **1a** isoelektronisch und isoster zum Hexacyan-Derivat **2** ist, war es von Interesse, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der beiden Verbindungen zu vergleichen. Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, daß das Fragment  $(R_3Si-C\equiv C)_2C=$  elektronenziehend wirkt<sup>[5]</sup>, und daß Dialkylmethylanionen  $(R_3Si-C\equiv C)_2CR^{\cdot-}$  beträchtlich stabilisiert sind<sup>[6]</sup>. Für **1** wurden daher die charakteristischen Eigenschaften eines Radialens mit elektronenziehenden Substituenten erwartet. Ein zusätzlicher Anreiz für die Synthese von **1** lag in den Strukturvoraussagen, die Schaefer et al.<sup>[7]</sup> aufgrund von Molekülberechnungen auf hoher Ebene der Theorie gemacht hatten. Wir berichten nunmehr über die Synthese, die Tieftemperatur-Kristallstrukturbestimmung sowie die ungewöhnlichen optischen Eigenschaften und das Redoxverhalten des Hexakis(trimethylsilylethynyl)[3]radialens **1b**.

Frühere Versuche, **1b** oder das Triisopropylsilyl-geschützte Derivat **1c** ausgehend von **5a, b** durch Cyclooligomerisierung

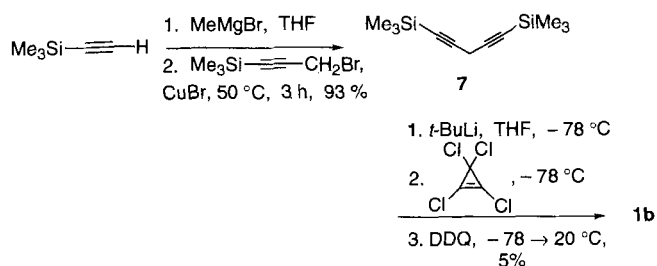


über Carbenoide nach Iyoda et al.<sup>[8]</sup> herzustellen, ergaben die vollständig silylethynylierten Butatriene **6a, b** aber kein Radialen (Schema 1)<sup>[5]</sup>. Ebenso scheiterten Versuche, Carbene oder



Schema 1. Erfolgreiche Versuche zur Synthese des [3]Radialens **1b**.

Carbenoide, einschließlich der aus **5a, b** gebildeten, an die mittlere Doppelbindung von **6a, b** zu addieren. Die schließlich erfolgreiche Synthese von **1b** ging vom 1,5-Bis(trimethylsilyl)penta-1,4-dien **7**<sup>[9]</sup> aus und folgte, mit Modifikationen, dem von Fukunaga zur Herstellung von **2** und **3** beschrittenen Weg<sup>[3a]</sup> (Schema 2). Das durch Deprotonierung von **7** mit *t*BuLi



Schema 2. Synthese des [3]Radialens **1b**.

erzeugte Carbanion wird bei -78 °C zuerst mit Tetrachlorcyclopropen und anschließend mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) umgesetzt, wobei das vermutlich intermediär gebildete Dianion  $1b^{2-}$  oxidiert wird. Dabei fällt das [3]Radialen **1b** als dunkelroter Feststoff an, der unter Zersetzung bei 183 °C schmilzt. DDQ wurde als Oxidationsmittel gewählt, weil es in THF auch bei den für die Oxidation von  $1b^{2-}$  zu **1b** benötigten tiefen Temperaturen gut löslich ist. Dieses neuartige Radialen ist unter Laborbedingungen stabil und löst sich in allen gängigen aprotischen Lösungsmitteln. Die geringe Ausbeute von 5% wird auf Nebenreaktionen, die zum Teil durch die Instabilität des Dianions  $1b^{2-}$  bedingt sind, und die Zersetzung

[\*] Prof. F. Diederich, Dr. W. Amrein, T. Lange  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zentrum  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/632-1109

Dr. V. Gramlich  
Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zentrum  
Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. M. Gross, Dr. C. Boudon, Dr. J.-P. Gisselbrecht  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide  
U.R.A. au C.N.R.S. n° 405 Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur  
1 et 4, rue Blaise Pascal, B.P. 296, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

von **1b** während der chromatographischen Aufarbeitung zurückgeführt. Das *i*Pr<sub>3</sub>Si-Derivat **1c** ließ sich nicht auf die gleiche Weise darstellen, vermutlich wegen der sterischen Überladung der sechs raumfüllenden *i*Pr<sub>3</sub>Si-Gruppen. Bei Versuchen zur Entschüttung unter sehr milden Bedingungen mit Borax in Lösungsmittelgemischen aus THF und MeOH wurde **1b** zu einem neuen Produkt umgesetzt, was dünnschichtchromatographisch verfolgt werden konnte. Ein spektroskopischer Nachweis dieses Produktes als **1a** gelang jedoch wegen der Instabilität dieser Lösungen bisher nicht.

**1b** konnte durch matrixunterstützte Laserdesorption/ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie (MALDI-TOF) charakterisiert werden. Das bei positiver Ionendetektion mit 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) als Matrix aufgenommene Spektrum (Abb. 1) zeigte das Molekülion bei *m/z* 654.4 als Basispeak in

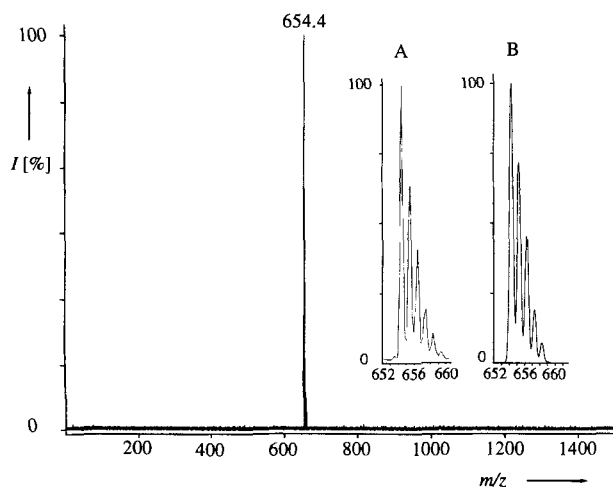


Abb. 1. MALDI-TOF-Massenspektrum von **1b**. Einschübe: Das beobachtete Isotopenmuster (A) des Molekülionenclusters stimmt ausgezeichnet mit dem berechneten (B) überein.

einem hochaufgelösten Molekülionencluster, dessen Isotopenmuster perfekt mit dem berechneten übereinstimmte. Neben der völligen Abwesenheit von Fragmentierungen zeigte das Reflexion-Spektrum eine ungewöhnliche, vollständige Unterdrückung jeglicher Matrixeffekte<sup>[10]</sup>. Das Elektronenstoßionisations(EI)-Massenspektrum (70 eV) hingegen ergab lediglich einen Molekülionenpeak mit einer Intensität geringer als 0.05% neben einer Vielzahl von Fragmenten aus Zerfallsprozessen der Me<sub>3</sub>Si-Gruppen. Dies unterstreicht einmal mehr die Bedeutung der MALDI-TOF-Massenspektrometrie zur Charakterisierung von kohlenstoffreichen Materialien<sup>[11]</sup>.

Im IR-Spektrum (KBr) von **1b** wurden die Absorptionen bei 2132 cm<sup>-1</sup> und 1512 cm<sup>-1</sup> den Valenzschwingungen der C-C-Dreifachbindungen bzw. -Doppelbindungen zugeordnet. Während das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) lediglich ein Singulett bei  $\delta$  = 0.23 zeigte, wurden im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>) die fünf erwarteten Signale bei  $\delta$  = -0.2, 92.5, 105.4, 106.0 und 126.7 beobachtet.

Eine prägnante und zunächst nicht erwartete Eigenschaft des Radialens **1b** ist seine tiefe Farbe. Lösungen von Hexan sind intensiv purpurrot, und Kristalle von **1b** sind tiefrot. Das Elektronenabsorptionsspektrum (Abb. 2) in Hexan zeigte eine Endabsorption bei  $\lambda$  = 620 nm mit dem langwelligsten Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}}$  = 567 nm ( $\epsilon$  = 41 000). Damit unterscheidet sich **1b** in seinen optischen Eigenschaften von den gelben Verbindungen **2** und **3** und ähnelt vielmehr den tief-farbigten Verbindungen Tris(fluoren-9-yliden)cyclopropan **8**<sup>[8b]</sup>

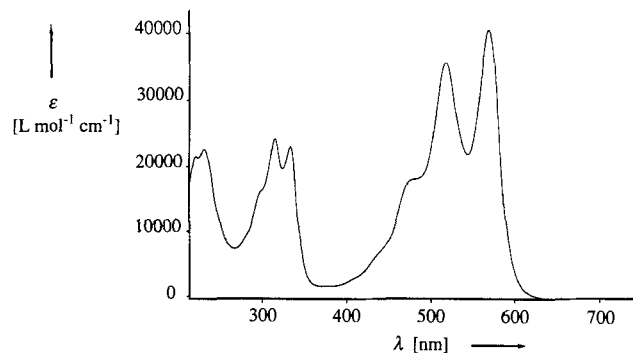
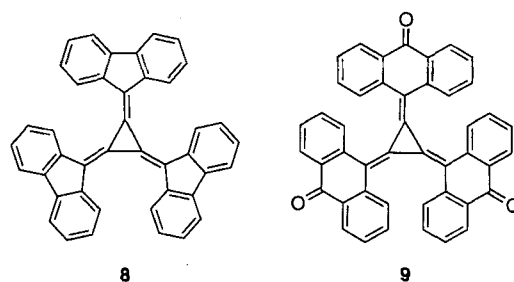


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektrum von **1b** in Hexan,  $T$  = 298 K,  $d$  = 1 cm,  $c$  =  $2.37 \times 10^{-5}$  M.

und Tris(9-anthron-10-yliden)cyclopropan **9**<sup>[12]</sup>, beides  $\pi$ -Acceptor-Radialene mit viel ausgedehnteren  $\pi$ -Elektronensystemen als **1b** (siehe auch Tabelle 1)<sup>[13]</sup>.



Der eindeutige Strukturnachweis für **1b** gelang durch eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse (143 K) von roten Plättchen, die durch langsames Verdampfen einer Lösung von **1b** in CH<sub>3</sub>CN und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten wurden (Abb. 3)<sup>[14]</sup>. Der

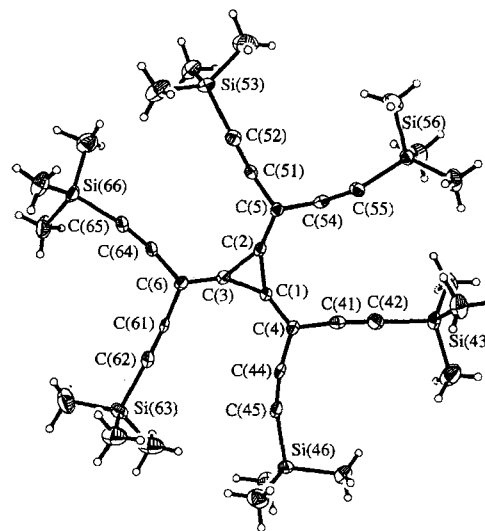


Abb. 3. Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C(1)-C(2) 1.429(4), C(1)-C(3) 1.420(5), C(1)-C(4) 1.355(4), C(2)-C(3) 1.431(3), C(2)-C(5) 1.358(3), C(3)-C(6) 1.350(4), C(4)-C(41) 1.429(4), C(4)-C(44) 1.436(3), C(5)-C(51) 1.431(4), C(5)-C(54) 1.430(4), C(6)-C(61) 1.439(4), C(6)-C(64) 1.428(4), alle C=C-Bindungen sind zwischen 1.204(4) und 1.211(5) lang; C(1)-C(2)-C(3) 59.5(2), C(1)-C(2)-C(5) 150.1(3), C(1)-C(3)-C(2) 60.2(2), C(1)-C(3)-C(6) 149.4(2), C(2)-C(1)-C(3) 60.3(2), C(2)-C(3)-C(6) 150.4(3), C(2)-C(1)-C(4) 148.2(3), C(3)-C(1)-C(4) 151.5(2), C(3)-C(2)-C(5) 150.4(3), C(41)-C(4)-C(44) 113.3(2), C(51)-C(5)-C(54) 114.4(2), C(61)-C(6)-C(64) 115.5(2), C(4)-C(44)-C(45) 169.6(3), C(44)-C(45)-Si(46) 165.9(2), C(5)-C(54)-C(55) 171.3(3), C(54)-C(55)-Si(56) 165.7(2), C(6)-C(64)-C(65) 172.0(3), C(64)-C(65)-Si(66) 169.8(2), alle anderen C=C und C=C-Si-Bindungswinkel liegen zwischen 171.3(3) und 177.8(2).

ganze Kohlenstoff-Chromophor ist nahezu planar mit einer maximalen Abweichung aus der mittleren Ebene von nur 0.046 Å. Die ideale  $D_{3h}$ -Symmetrie von **1b** ist im Kristall, vermutlich durch Packungseffekte, verringert. Wegen sterischer Überlappung benachbarter, an verschiedenen exocyclischen Doppelbindungen angebrachter  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen kommt es zu beträchtlichen Verdrillungen im Molekül. Die Winkel an den acetylenischen C-Atomen weichen beträchtlich vom Idealwert  $180^\circ$  ab, wobei die stärkste Abweichung mit  $165.9(2)^\circ$  für den Bindungswinkel C(44)-C(45)-Si(46) gefunden wurde. Zusätzlich werden die drei  $\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv$  Winkel im Durchschnitt auf  $114.3^\circ$  verkleinert. Die sechs Si-Atome sind zwischen 0.04 und 0.44 Å aus der mittleren Ebene des Kohlenstoffchromophors herausgedreht, was eher auf Kristallpackungseffekte als auf die sterische Kompression der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen zurückzuführen ist.

Die C-C-Bindungslängen im Dreiring liegen mit Werten zwischen 1.420(5) und 1.431(3) Å im typischen Bereich derjenigen, die für die [3]Radialen-Stammverbindung und das Hexamethylderivat gefunden wurden<sup>[15]</sup>. Die exocyclischen C-C-Bindungen entsprechen mit Längen zwischen 1.350(4) und 1.358(3) Å typischen Doppelbindungen: Schaefer et al. berechneten für diese Bindungen in **1a** mit DZP-SCF-ab-initio-Methoden eine Länge von 1.338 Å.

Die Redox Eigenschaften von **1b** wurden durch stationäre Voltammetrie an einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) aus Platin sowie durch Cyclovoltammetrie (CV) in THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz bestimmt. Das Radialen war leicht in zwei reversiblen Ein-Elektronen-Übertragungen reduzierbar, wobei die Reduktionen bei  $-0.40$  und  $-0.95$  V in THF (Abb. 4) und bei  $-0.52$  und  $-1.09$  V in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erfolgten (gegen Ag/AgCl, siehe auch Tabelle 1). Die Steigungen der an der

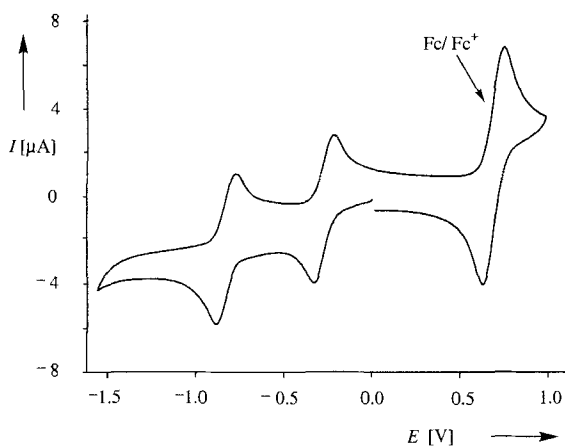


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von **1b** in THF (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), aufgenommen mit einer Pt-Elektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; Ag/AgCl-Referenzelektrode.

RDE gemessenen Kurven betrugen nahezu 58 mV, wie es für eine Nernstsche Einelektronen-Übertragung zu erwarten war. Bei den cyclovoltammetrischen Experimenten zeigten die zwei Reduktionen lediglich bei Vorschubgeschwindigkeiten  $\geq 0.1 \text{ V s}^{-1}$  die Merkmale einer reversiblen Einelektronen-Ladungsübertragung, während bei niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten die zweite Ladungsübertragung leicht irreversibel wurde, was charakteristisch für eine sich an die zweite Ladungsübertragung anschließende Folgereaktion ist<sup>[16]</sup>.

Mit einer optisch transparenten Dünnschichtelektrode wurden die Veränderungen bei der Reduktion von **1b** zu  $\mathbf{1b}^{\cdot-}$  in THF spektroelektrochemisch verfolgt (Abb. 5). Bei der Reduk-

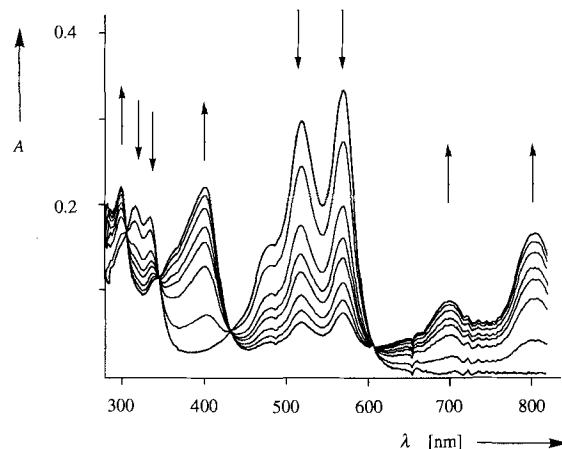


Abb. 5. Zeitaufgelöste UV/Vis-Spektren der Reduktion von **1b** in THF (0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), an einer optisch transparenten Dünnschichtelektrode gemessen. Der erste Reduktionsschritt erfolgte bei konstantem Potential von  $-1.2$  V gegen Ferrocen.

tion werden genau definierte isosbestische Punkte bei  $\lambda = 306, 345, 432$  und  $608 \text{ nm}$  durchlaufen. Das Radikalanion  $\mathbf{1b}^{\cdot-}$  war für Elektrolysezeiten kleiner als 120 s quantitativ zur Neutralverbindung rückoxidierbar; nach längeren Reduktionszeiten wurde **1b** nur noch zu 90 % zurückerhalten.

Tabelle 1. Redoxpotentiale von [3]Radialenen mit elektronenziehenden Substituenten.

Radialen	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (I)	$E_{\text{red}}^{1/2}$ (II)	Lösungsmittel	Referenzelektrode	Lit.
<b>1b</b>	$-0.40$ $-0.52$	$-0.95$ $-1.09$	THF $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Ag/AgCl [a] Ag/AgCl [a]	— —
<b>2</b>	$+1.13$	$+0.34$	$\text{CH}_3\text{CN}$	SCE	[3a]
<b>3</b>	$+0.16$	$-0.07$	$\text{CH}_3\text{CN}$	SCE	[3a]
<b>8</b>	$-0.27$	$-0.75$	DMF	Ag/AgCl	[8b]
<b>9</b>	$+0.02$	$-0.28$	$\text{CH}_3\text{CN}$	SCE	[12b]

[a] Die Redoxpotentiale von **1b** wurden gegen Ferrocen als internen Standard zu  $-0.96$  und  $-1.51$  V in THF und  $-0.94$  und  $-1.51$  V in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bestimmt. Ferrocen selbst wurde dabei in THF bei  $+0.56$  V und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $+0.42$  V gegen Ag/AgCl oxidiert.

Die weitere Reduktion von  $\mathbf{1b}^{\cdot-}$  bewirkte eine Abnahme der Absorptionsbanden um  $700\text{--}800 \text{ nm}$ , und eine Rückoxidation zu  $\mathbf{1b}^{\cdot-}$  oder zur Neutralverbindung **1b** war nicht mehr möglich, was für eine Folgereaktion des vermutlich gebildeten, stark basischen Dianions  $\mathbf{1b}^{2-}$  spricht. Elektrolytische Umsetzungen größerer Substanzmengen in einer klassischen Drei-Elektroden-Zelle mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel ließen beim ersten Reduktionsschritt einen Farbwechsel von purpurrot nach violett und beim zweiten von violett nach hellgrün erkennen.

Mit seinen sechs elektronenziehenden Alkylsubstituenten an den Doppelbindungen zeigt das [3]Radialen **1b** somit ein ähnliches Redoxverhalten wie andere Derivate mit elektronenziehenden Substituenten und ist sukzessive – und unter CV-Bedingungen reversibel – zum Radikalanion  $\mathbf{1b}^{\cdot-}$  sowie zum Dianion  $\mathbf{1b}^{2-}$  reduzierbar. Die Cyclopropenylum-Resonanzstruktur **4** wird aber bei  $\mathbf{1b}^{2-}$  weniger zur Stabilisierung des Grundzustandes beitragen als bei  $\mathbf{2}^{2-}$  und  $\mathbf{3}^{2-}$ , da  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen negative Ladungen in  $\alpha$ -Stellung bekanntermaßen weniger stabilisierten als Cyan- oder Methoxycarbonylgruppen. Die unterschiedliche Stabilisierung der negativen Ladungen im Radikalanion und Dianion durch die sechs Substituenten erklärt, warum die Re-

duktionspotentiale von **1b** bedeutend negativer sind als die von **2** und **3** (Tabelle 1). Die unerwartet starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums des purpurroten **1b** gegenüber den Spektren der gelben Radialene **2** und **3** entzieht sich gegenwärtig einer Erklärung. Für ein vertieftes Verständnis der elektronischen Eigenschaften von **1b** und seiner reduzierten Formen werden zur Zeit Berechnungen auf hoher Ebene der Theorie durchgeführt.

### Experimentelles

Zu einer Lösung des 1,4-Pentadiins **7** (0.8 g, 3.84 mmol) in wasserfreiem THF (25 mL) wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argon 1.7 mL tBuLi (2.2 mL, 3.84 mmol) in Pentan zutropft. Nach 1 h Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde Tetrachlorcyclopropen (114 mg, 0.64 mmol) in THF (1 mL) zutropft und die dann rote Lösung noch 10 min gerührt. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde DDQ (0.22 g, 0.96 mmol) in THF (2 mL) zugegeben und die Lösung auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach Zugabe von Pentan wurde die organische Phase mit 0.5 N HCl (1  $\times$ ) und gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (2  $\times$ ) gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das Reaktionsgemisch wurde trocken auf eine Kieselgel-Filtriersäule geladen und mit Hexan eluiert. Erneute Chromatographie (80 g  $\text{SiO}_2$ , Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 8:1) lieferte **1b** (21 mg, 5% Ausbeute) als roten Feststoff; Schmp.  $183^{\circ}\text{C}$  (Zers.). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2958\text{ s}, 2896\text{ m}, 2132\text{ m}, 1512\text{ s}, 1405\text{ w}, 1248\text{ s}, 1089\text{ w}, 851\text{ s}, 757\text{ s}, 699\text{ m}, 661\text{ w}, 628\text{ m}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 0.23\text{ (s)}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 126.7, 106.0, 105.4, 92.5, -0.2$ ; UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 567\text{ (41 000)}, 516\text{ (36 100)}, 479\text{ (sh, 18 400)}, 333\text{ (23 200)}, 314\text{ (24 400)}, 298\text{ (sh, 16 400)}, 230\text{ (22 600)}, 221\text{ (21 500)}$ ; MALDI-TOF-MS:  $m/z\ 654\text{ (M}^+)$ .

Eingegangen am 9. November 1994 [Z 7464]

**Stichworte:** Kohlenstoffallotrope · Radialene · Spektroelektrochemie

- [1] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207.
- [2] H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954.
- [3] a) T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 610–611; b) T. Fukunaga, M. D. Gordon, P. J. Krusic, *ibid.* **1976**, *98*, 611–613.
- [4] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415; b) M. D. Ward, *Organometallics* **1987**, *6*, 754–762; c) J. S. Miller, D. T. Glatzhofer, D. M. O'Hare, W. M. Reiff, A. Chakraborty, A. J. Epstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2930–2939; d) T. Sugimoto, Y. Misaki, Z.-I. Yoshida, J. Yamauchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 259–270; e) R. Breslow, *ibid.* **1985**, *125*, 261–267; f) T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6412–6421.
- [5] J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235–1238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1187–1190.
- [6] a) H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3593–3596; b) J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794–798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763–766.
- [7] B. Ma, H. M. Sulzbach, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3529–3538.
- [8] a) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5371–5372; b) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1131–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1080–1081; c) M. Iyoda, H. Kurata, M. Oda, C. Okubo, K. Nishimoto, *ibid.* **1993**, *105*, 97–98 bzw. **1993**, *32*, 89–90.
- [9] Die Verbindung **7** wurde nach einer allgemeinen Vorschrift für 1,4-Pentadiene synthetisiert: L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [10] Die vollständige Unterdrückung von Matrixsignalen läßt vermuten, daß die Ionisation von **1b** in der DHB-Matrix über einen reinen Charge-Transfer (CT)-Prozeß bei einer Laserleistung erfolgt, die weit unterhalb des üblichen MALDI-Schwellenwertes für Protonentransfer liegt. Dies steht in Übereinstimmung mit kürzlich erschienenen Ergebnissen von Ledingham et al. (C. T. J. Scott, C. Kosmidis, W. J. Jia, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 829–832), die von einer beträchtlichen Photoaktivität von DHB unterhalb des Schwellenwertes berichten. Alternativ kann die CT-Ionisation von **1b** als matrixunterstützte, resonante Zweiphotonen-Absorption betrachtet werden, da das Radialen bei der Laserwellenlänge von 337 nm (3.67 eV) stark absorbiert.
- [11] A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 482–485.
- [12] a) J. L. Benham, R. West, J. A. T. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5047–5053; b) J. L. Benham, R. West, *ibid.* **1980**, *102*, 5054–5058.

- [13] Langwelligstes Absorptionsmaximum von **3** [3b]:  $\lambda_{\text{max}} = 400\text{ nm}$  ( $\epsilon\ 16\ 300$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), von **8** [8b]:  $\lambda_{\text{max}} = 675\text{ nm}$  ( $\epsilon\ 52\ 500$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und von **9** [12a]:  $\lambda_{\text{max}} = 850\text{ nm}$  ( $\epsilon\ 15\ 100$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).
- [14] Bei Raumtemperatur gezüchtete Kristalle von **1b** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Beim Abkühlen auf 143 K fand ein Phasenübergang zur monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , unter Verdoppelung des Zellvolumens und ohne Zerstörung des Kristalles statt. Röntgenstrukturdaten von **1b** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Si}_6$ ,  $M_r = 655.3$ ): Monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.020\text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 15.909(5)$ ,  $b = 9.440(3)$ ,  $c = 28.410(11)\text{ Å}$ ,  $\beta = 90.39(3)^{\circ}$ ,  $V = 4267(3)\text{ Å}^3$ ,  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung,  $2\theta \leq 50^{\circ}$ , 5322 unabhängige Reflexe,  $T = 143\text{ K}$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop mit auf stereochemischen Kriterien beruhenden Atompositionen, C-H =  $0.96\text{ Å}$ , H-C-H =  $109.5^{\circ}$ ). Endgültiges  $R(F) = 0.0368$ ,  $wR(F) = 0.058$  für 596 Variablen und 4864 beobachteten Reflexen mit  $F > 5\sigma(F)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Großbritannien) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] a) J. D. Dunitz, A. Magnoli, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 1680–1681; b) E. A. Dorko, J. L. Hencher, S. H. Bauer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2425–2434; c) H. Dietrich, H. Dierks, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 487–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 465.
- [16] Obwohl alle Lösungsmittel getrocknet wurden, können Spuren von Feuchtigkeit in den elektrochemischen Zellen nicht ausgeschlossen werden. Die erwähnte chemische Reaktion könnte deshalb die Protonierung des Dianions **1b**<sup>2-</sup> sein.

## Ein neuer allylischer Anker für die Festphasensynthese – Synthese von geschützten und ungeschützten O-Glycopeptiden des Mucintyps\*\*

Oliver Seitz und Horst Kunz\*

Professor Hans Jeschkeit zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Festphasensynthese ermöglicht einen raschen Zugang zu biologisch relevanten Peptiden<sup>[1]</sup>. Entscheidende Bedeutung kommt dabei der Ankergruppe zwischen dem aufzubauenden Peptid und dem polymeren Träger zu. Glycopeptide, aber auch Phosphopeptide oder säure- und basenlabil geschützte Peptide, die in Fragmentkondensationen eingesetzt werden sollen, stellen besondere Anforderungen an die Ankergruppe. Gleiches gilt für das Feld der kombinatorischen Chemie zur Gewinnung von Peptid-<sup>[2]</sup> und Strukturbibliotheken<sup>[3]</sup>.

Die Verankerung über Allylester<sup>[4]</sup> ermöglicht es nicht nur, die Peptidderivate unter Erhaltung aller säure- und basenlabilen Strukturelemente freizusetzen, sondern bietet darüber hinaus eine orthogonale Stabilität gegenüber den in der Festphasensynthese üblichen temporären Schutzgruppen<sup>[5]</sup>. So lassen sich z.B. die *tert*-Butyloxycarbonyl(Boc)- und die Fluorenylmethoxycarbonyl(Fmoc)-Gruppe als *N*-terminale Schutzgruppen einsetzen. Die Spaltung des Allylestere erfolgt durch Palladium(0)-katalysierten Transfer der Allylgruppe auf ein Abfangnucleophil wie Morpholin oder *N*-Methylanilin, das den Allylrest irreversibel bindet<sup>[6]</sup>. Es treten dabei keine stabilisierten, langlebigen Kationen auf, wie bei den häufig verwendeten

[\*] Prof. Dr. H. Kunz, Dipl.-Chem. O. Seitz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/39-4786

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Boehringer-Ingelheim-Stiftung (Stipendium für O. S.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. C. Griesinger und Herrn Dr. R. Wechselberger, Universität Frankfurt/Main, für die Hilfe mit ein- und mehrdimensionalen Hochfeld-NMR-Experimenten.