

1,4-Disila[6]radialene: Aktivierungsparameter der Sessel-Twist-Inversion und analytische Enantiomerentrennung der Twist-Konformeren

Adalbert Maercker^{**}, Walter Brieden^{*)a}, Fritz Kastner^b und Albrecht Mannschreck^{**b}

Institut für Organische Chemie der Universität Siegen^a,
Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg^b,
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg

Eingegangen am 11. Februar 1991

Key Words: 1,4-Disila[6]radialenes / [6]Radialenes / Chair-twist inversion, kinetic measurements of / Twist conformers, separation of enantiomers of

Polyolithiumorganische Verbindungen, XVI¹⁾. – 1,4-Disila[6]radialenes: Activation Parameters of the Chair-Twist Inversion and Analytical Separation of the Enantiomers of the Twist Conformers

Kinetic measurements of the chair-twist inversion of the 1,4-disila[6]radialenes **2–4** have been performed at four different temperatures, respectively. The entropies of activation are found to be negative. While the chair conformers of the radi-

alenes are achiral as expected, the enantiomers of the three twist conformers could be separated by HPLC on an optically active stationary phase.

Kürzlich berichteten wir über Synthese und Struktur der 1,4-Disila[6]radialene **2–4**²⁾, die aus Dichlorsilanen und 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien (**1**)^{3,4)} zugänglich sind.

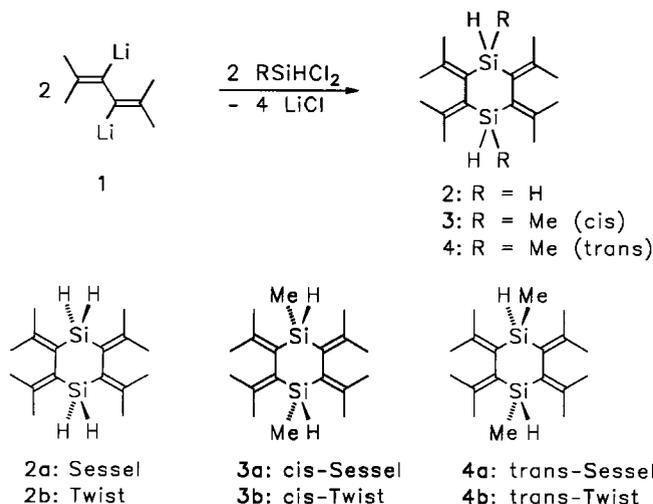
die ¹H-NMR-Spektroskopie; bei den 1,4-Disila[6]radialenen unterscheiden sich die Signale für Si–H oder Si–Me der beiden entsprechenden Sessel- und Twist-Konformere beträchtlich und lassen sich getrennt integrieren. Abb. 1 zeigt exemplarisch das ¹H-NMR-Spektrum von **2a** und **2b**.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist von **2** und **3** nur das jeweilige Twist-Konformere **2b** und **3b** NMR-spektroskopisch nachweisbar; hingegen besitzen die Konformere **4a** und **4b** interessanterweise die gleiche Stabilität.

Für die Bestimmung der Aktivierungsparameter wird das reine Sessel-Konformere bei vier Temperaturen und insgesamt mindestens acht verschiedenen Meßreihen isomerisiert. Die thermostatisierte Probe wird in Intervallen auf tiefere Temperaturen abgeschreckt und die Konzentration der Konformeren ¹H-NMR-spektroskopisch als Funktion der Zeit bestimmt. Die kinetischen Messungen im Temperaturbereich 25–55°C für **2** und 45–75°C für **3** zeigen irreversible Reaktionen erster Ordnung, während für **4** zwischen 90 und 140°C eine reversible Reaktion erster Ordnung ermittelt wird.

Die Eyring-Diagramme für die drei 1,4-Disila[6]radialene **2–4** der Sessel-Twist-Inversion zeigt Abb. 2. Die Zusammenstellung der nach der Eyring-Gleichung erhaltenen Aktivierungsparameter enthält Tab. 1.

Die HPLC der 1,4-Disila[6]radialene **3a** und **3b** an (+)-Poly(tritylmethacrylat)/SiO₂⁶⁾ ergab erwartungsgemäß unterschiedliche Ergebnisse (Abb. 3): **3a** zeigte in der photometrischen Detektion einen einzigen Peak, welcher polarimetrisch nicht angezeigt wurde; **3b** lieferte dagegen die einem Racemat entsprechenden Detektionen. Dasselbe gilt für



Bemerkenswerterweise sind **2**, **3** und **4** durch fraktionierte Kristallisation in den konformationsisomeren Formen „Sessel“ und „Twist“, die sich bei Raumtemperatur im kristallinen Zustand nicht ineinander umwandeln, rein darstellbar²⁾. Dies ermöglicht die Ermittlung der kinetischen Parameter der Sessel-Twist-Inversion, die oberhalb von Raumtemperatur stattfindet. Die Methode der Wahl ist hier

^{*)} Neue Adresse: Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94305 (USA).

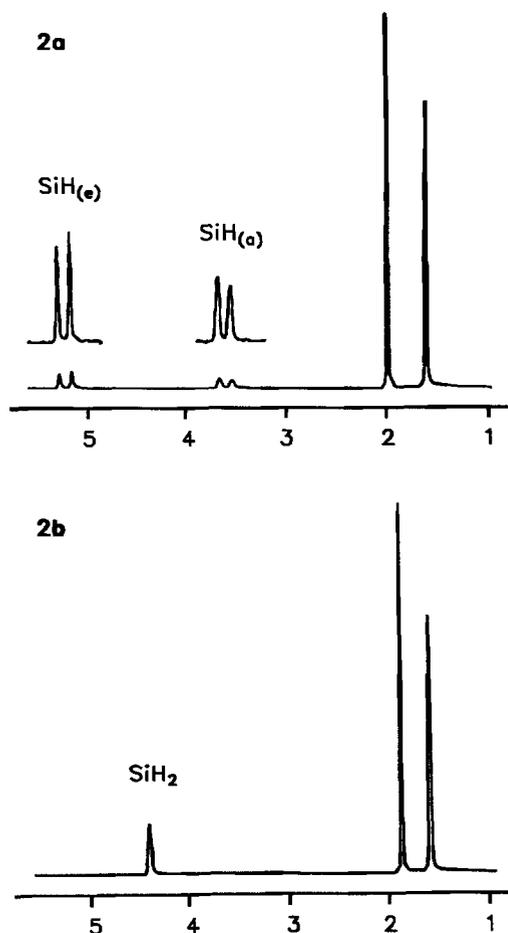


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (80.0 MHz, CDCl_3) von **2a** (Sessel) und **2b** (Twist)

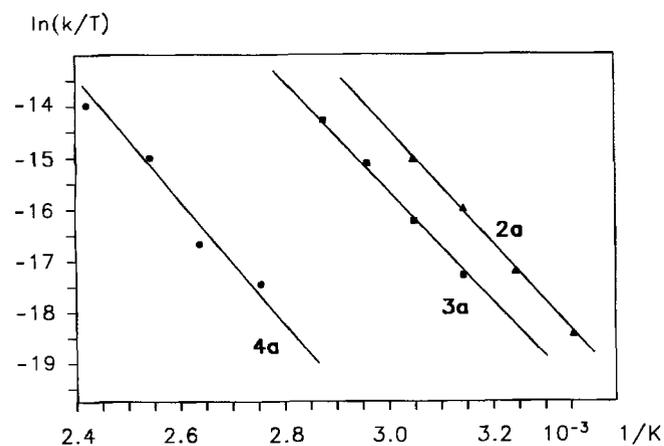


Abb. 2. Eyring-Diagramme der Sessel-Twist-Inversion von **2–4**

2a und (\pm) -**2b** (Tab. 2). Das ebenfalls racemische **4b** zeigte einen nicht-aufgespaltenen Peak bei $k' = 0.7$ in der photometrischen Detektion, der polarimetrisch deutlich positiv, dann negativ angezeigt wurde. Die offenbar achiralen Radialene **2a**, **3a** und **4a** müssen demnach den Sessel-Diastereomeren zugeordnet werden, während die Racemate **2b**, **3b** und **4b** die entsprechenden Twist-Diastereomeren darstellen.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der Sessel-Twist-Inversion der 1,4-Disila[6]radialene **2–4**^{a)}

	2	3	4
ΔH^\ddagger (kJmol^{-1})	93.6 ± 2.4	91.5 ± 2.4	101.9 ± 2.9
ΔS^\ddagger ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	-36.7 ± 7.0	-52.9 ± 6.7	-65.7 ± 6.6
ΔG_{298}^\ddagger (kJmol^{-1})	104.6 ± 0.2	107.3 ± 0.2	121.5 ± 0.3
$r^{\text{b)}}$	-0.999	-0.999	-0.991

^{a)} Fehleranalyse nach Lit.⁹⁾. – ^{b)} Korrelationskoeffizient der Eyring-Auswertung.

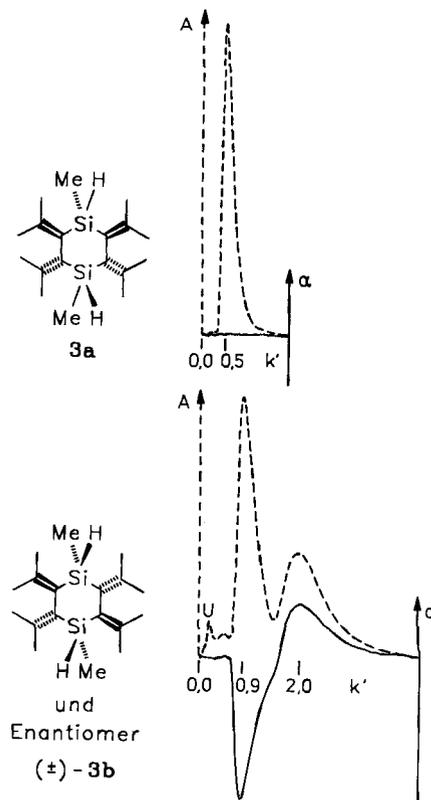


Abb. 3. HPLC von je 0.04 mg der 1,4-Disila[6]radialene **3a** und (\pm) -**3b** in CH_3OH an $(+)$ -Poly(tritylmethacrylat)/ SiO_2 bei 15°C . Fluß 0.5 ml/min, Druck 42 bar. A: Absorbanz bei 254 nm, für (\pm) -**3b** mit doppelter Verstärkung aufgezeichnet. α : Drehwinkel bei 365 nm, für beide Radialene mit derselben Verstärkung registriert. k' : Kapazitätsfaktor. U: Verunreinigung

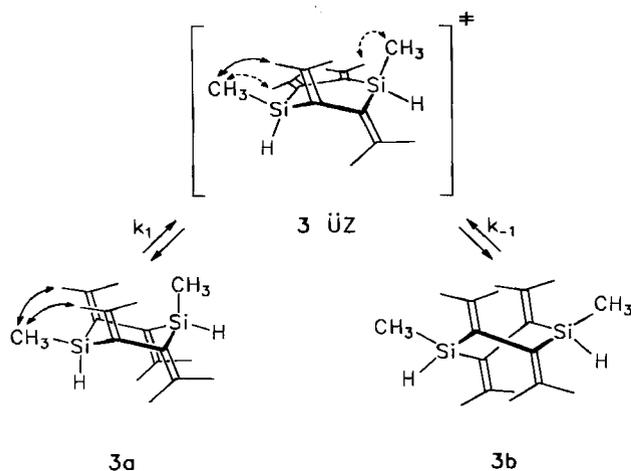
Tab. 2. Kapazitätsfaktoren k' an $(+)$ -Poly(tritylmethacrylat)/ SiO_2 in CH_3OH bei 15°C . Die Drehrichtungen des ersteluiterten Enantiomeren wurden bei 365 nm erhalten

	k'	Ersteluit
2a	0.5	
(\pm) - 2b	0.5, 0.8	(+)
3a	0.5	
(\pm) - 3b	0.9, 2.0	(-)
4a	0.4	
(\pm) - 4b	0.7 ^{a)}	(+)

^{a)} Ein nicht-aufgespaltenener Peak in der photometrischen Detektion, der polarimetrisch positiv, dann negativ angezeigt wird.

Diskussion

4b ist gegenüber **4a** minimal begünstigt ($\Delta G^\circ = 0.3 \pm 0.6$ kJmol⁻¹). Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze kann die Hin- und Rückreaktion aber als gleich schnell betrachtet werden. Das Sessel-Twist-Konformationsgleichgewicht von **2–4** zeigt die strukturelle Abhängigkeit der Aktivierungsparameter (Tab. 1), welche auch im Rahmen eines Modells interpretierbar sind. Ein Sessel-Twist-Konformationswechsel erfolgt durch das Aneinander-Vorbeischieben zweier benachbarter Isopropylidengruppen einer Butadieneinheit, wobei im Übergangszustand (ÜZ) diese Butadieneinheit in einer planaren *s-cis*-Anordnung vorliegen sollte.



Die Gegenüberstellung von **2** und **3** zeigt, daß die Aktivierungsenthalpie der *cis*-Verbindung **3** ($\Delta H^\ddagger = 91.5$ kJmol⁻¹) geringfügig kleiner ist als die von **2** ($\Delta H^\ddagger = 93.6$ kJmol⁻¹). Im Vergleich zu **2** wird nämlich der Grundzustand der *cis*-Verbindung **3** durch zwei starke ekliptische Wechselwirkungen (Allylspannung) der äquatorialen Methylgruppe am Silicium mit zwei benachbarten allylständigen Methylgruppen energetisch angehoben. Auch der ÜZ von **3** erfährt im Vergleich zu **2** eine Destabilisierung, jedoch nur durch eine ekliptische Wechselwirkung und zwei schwächere *gauche*-Wechselwirkungen zwischen den Substituenten am Silicium und den äußeren Methylgruppen der durchschwingenden Butadieneinheit. Das relative Gewicht dieser nichtbindenden Wechselwirkungen macht die gefundenen Aktivierungsenthalpien plausibel. Vergleicht man die *trans*-Verbindung **4** mit **2**, so sind die Grundzustände energetisch ähnlich, da die beiden Methylgruppen axial stehen²⁾ und daher keine Allylspannung aufweisen. Bei **4** tragen jedoch im Gegensatz zu **2** zwei zusätzliche *gauche*-Wechselwirkungen wie bei **3** zur Destabilisierung des ÜZ bei. Dieser Effekt führt zu der hohen Aktivierungsenthalpie von **4** ($\Delta H^\ddagger = 101.9$ kJmol⁻¹).

Die Aktivierungsentropien der Sessel-Twist-Inversion von **2–4** sind deutlich negativ (Tab. 1). Für Cyclohexan⁷⁾, ebenso für Cyclohexane mit nicht zu vielen Substituenten⁸⁾, wird bei der Sessel-Inversion eine positive Aktivierungsentropie gefunden. Die negativen Aktivierungsentropien unserer 1,4-Disila[6]radialene bedeuten, daß der Grundzu-

stand von **2**, **3** und **4** mehr Freiheitsgrade als der zugehörige ÜZ besitzt.

Die negativen Aktivierungsentropien tragen beträchtlich zur freien Aktivierungsenthalpie der 1,4-Disila[6]radialene bei; der Unterschied der Aktivierungsenthalpien von **3a** und **2a** wird durch den Entropie-Beitrag sogar überkompensiert. Die Konformation-Stabilität in Lösung bei 25°C steigt somit von **2a** ($\Delta G^\ddagger = 104.6 \pm 0.2$ kJmol⁻¹) über **3a** ($\Delta G^\ddagger = 107.3 \pm 0.2$ kJmol⁻¹) nach **4a** ($\Delta G^\ddagger = 121.5 \pm 0.3$ kJmol⁻¹) an.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WP 80.

Proben: Die 1,4-Disila[6]radialene wurden in einem Konzentrationsbereich von 0.01 bis 0.1 mol l⁻¹ in verschiedenen Solventien gelöst [**2a** in [D₆]Brombenzol; **3a** in [D₅]Brombenzol; **4a** in [D₅]Brombenzol (363 und 393 K) und Perchlorbutadien (379 und 413 K)] und die Proben bei den angegebenen Temperaturen thermostatisiert.

Thermostatisierung: Bei einer Meßreihe (d. h. einer Temperatur) wurden zwei verschiedene Proben eines Konformeren untersucht; dies erleichtert das Erkennen und Abschätzen von Meßfehlern. Die Konformationsumwandlung wurde bis zu drei Halbwertszeiten verfolgt; bei Reaktionszeiten über mehrere Halbwertszeiten zersetzen sich die 1,4-Disila[6]radialene, vermutlich durch Spuren von Feuchtigkeit, unter Bildung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien. Für die NMR-Messungen werden die Röhrchen aus dem thermostatisierten Wasser- oder Ölbad (Temperaturkonstanz ± 0.5 K) genommen, auf 0°C abgeschreckt und gemessen. Für eine Temperatur wurden meistens 12–16 Meßwerte bestimmt.

Auswertung: Die Konzentrationsänderungen wurden durch rechnerische Integration der SiH- (bei **2**) und SiMc-Resonanzlinien (bei **3** und **4**) bestimmt. Mittels linearer Regression wurde aus den Verhältnissen des logarithmischen Ausdrucks zur Zeit *t* die Geschwindigkeitskonstante *k* der Sessel-Twist-Inversion berechnet. Die Korrelationskoeffizienten *r* sind dabei bis auf eine Ausnahme (**3**, 413 K, *r* = 0.983) größer als 0.993, meistens aber größer als 0.998.

Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden ermittelt:

2a:	298 K	$2.84 \pm 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	318 K	$3.66 \pm 0.05 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
	308 K	$1.03 \pm 0.02 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	328 K	$9.59 \pm 0.11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
3a:	318 K	$1.04 \pm 0.02 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	338 K	$9.26 \pm 0.18 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
	328 K	$3.04 \pm 0.03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	348 K	$2.18 \pm 0.03 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
4a:	363 K	$5.92 \pm 0.10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	393 K	$1.21 \pm 0.05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
	379 K	$2.21 \pm 0.11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	413 K	$3.49 \pm 0.23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

HPLC: (+)-Poly(tritylmethacrylat) wurde auf vorbehandeltes Kieselgel (10 µm) gemäß Lit.⁹⁾ aufgebracht und in eine Knauer-Stahlsäule (4.6 × 250 mm) gepackt. Mit Hilfe des Injektorblocks Rheodyne 7125 wurden Radialen-Mengen von 0.04–0.09 mg injiziert. Eine Pumpe der Fa. ERC (Irica Σ 871) erzeugte Drucke von 40–80 bar bei Flußgeschwindigkeiten von 0.5–1.0 ml/min. Ein UV-Gerät ERC-7210 (Erma, Optical Works, Ltd.) und ein Polarimeter PE 241 (Perkin-Elmer) wurden als Detektoren in Reihe geschaltet. Die Kapazitätsfaktoren $k' = (V - V_0)/V_0$ wurden aus den Brutto-Retentionsvolumina und dem Nullvolumen *V*₀ gemessen mittels H₂O in CH₃OH⁹⁾ ermittelt.

CAS-Registry-Nummern

2a: 127410-27-9 / (\pm)-**2b**: 133695-19-9 / (+)-**2b**: 133695-22-4 / **3a**:
127471-01-6 / (\pm)-**3b**: 133695-20-2 / (-)-**3b**: 133695-23-5 / **4a**:
133695-18-8 / (\pm)-**4b**: 133695-21-3 / (+)-**4b**: 133695-24-6

¹⁾ XV. Mitteilung: A. Maercker, K.-D. Klein, *J. Organomet. Chem.* **401** (1991) C1.

²⁾ A. Maercker, F. Brauers, W. Brieden, B. Engelen, *J. Organomet. Chem.* **377** (1989) C45.

³⁾ A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* **97** (1985) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 571.

⁴⁾ A. Maercker, R. Dujardin, F. Brauers, *Organomet. Synth.* **4** (1988) 362.

⁵⁾ J. Heinzer, J. F. M. Oth, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 258.

⁶⁾ Y. Okamoto, K. Hatada in *Chromatographic Chiral Separation*, (M. Zief, L. J. Crane, Hrsg.), S. 199, M. Dekker, Inc., New York 1988.

⁷⁾ F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 760.

⁸⁾ D. Höfner, S. A. Lesko, G. Binsch, *Org. Magn. Reson.* **11** (1978) 179.

⁹⁾ Y. Okamoto, E. Yashima, M. Ishikura, K. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 255.

[79/91]