

2,4,8,10-tetraen (9) um. Die Umlagerung verläuft in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei  $26^\circ\text{C}$  nach der 1. Reaktionsordnung;  $k = (1.31 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ .

Den Beweis für das Vorliegen von (9) erbrachte die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) seines Cycloadduktes (11) mit ETAD, das in Aceton-Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  neben dem Stereoisomer mit *endo*-ständigem siebengliedrigem Ring ( $\text{Fp} = 112^\circ\text{C}$ ) im Verhältnis 3:4 entsteht. Bei der Niederdruckchromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigester 4:1 wird (11) als zweite Komponente eluiert und anschließend aus Ether umkristallisiert (20%).

Das Addukt (11) entsteht durch Angriff des Dienophils auf den sechsgliedrigen Ring in (9) von der konkaven Seite her. Im Addukt bilden die Ebenen der Doppelbindungen des siebengliedrigen Ringes einen Winkel von  $38.5^\circ$ .

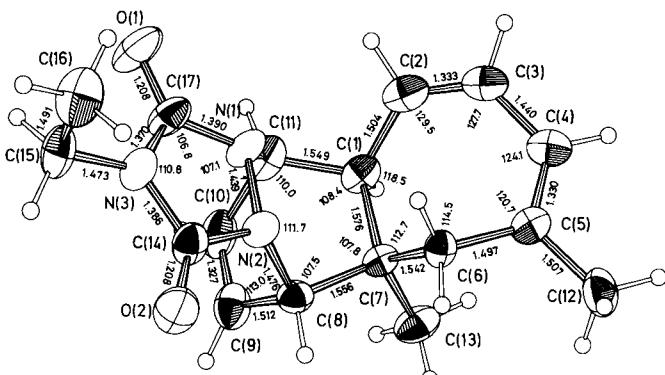
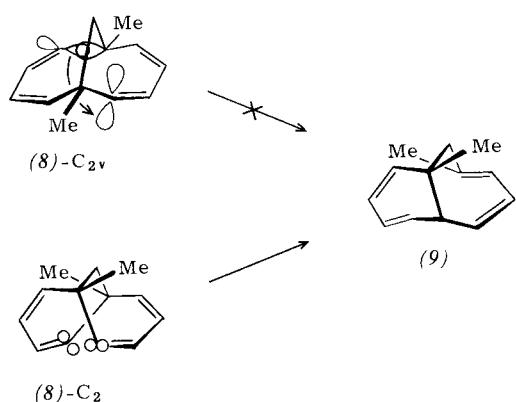


Abb. 1. Molekülstruktur des Cycloadduktes (11) von 4-Ethyl-1,2,4-triazolidion (ETAD) an 5,7-Dimethyl-cis-bicyclo[5.4.0]undeca-2,4,8,10-tetraen (9) (Bindungsängste in Å, Bindungswinkel in °). Verbindung (11) kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a = 13.684(3)$ ,  $b = 7.607(2)$ ,  $c = 16.142(4)$  Å;  $\beta = 109.84(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.258$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.263$  g/cm<sup>3</sup>. Die Intensitätsmessungen wurden mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (CAD-4 der Fa. Enraf Nonius) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt ( $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ). Über direkte Methoden konnten die schwereren Atome lokalisiert werden, eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der Wasserstoffatome. Die Verfeinerung der Atomparameter (C, N, O anisotrop, H isotrop) mit den Strukturfaktoren von 1441 beobachteten Reflexen ( $I > 2\sigma_I$ ) konvergierte bei  $R = 0.045$ .

Die Umlagerung (8) → (9) lässt sich formal als sigmatrope 1,5-Verschiebung<sup>[7]</sup> einer Butadieno-Brücke beschreiben; dieser Reaktionstyp tritt bei den niederen Vinylogen (2) und (1) erst bei wesentlich höheren Temperaturen auf und beschränkt sich auf Verschiebungen der Methanobrücke<sup>[1c, 8]</sup>. Ein anderer Reaktionsablauf erscheint daher einleuchtender: An einem Molekülmodell wird deutlich, daß für (8) neben der winkelgespannten  $C_{2v}$ -Konformation eine Twistkonformation mit  $C_2$ -Symmetrie möglich ist, in der die Winkelspannung verschwindet, aber die Butadien- $\pi$ -Orbitale mit je einem Ende  $\sigma$ -artig gegeneinander gepreßt werden.



Die Umlagerung von (8)-C<sub>2</sub>, die mit dem Knüpfen der transanularen Bindung beginnt, verläuft entweder unter gleich-

zeitigem Lösen einer Brückenkopfbindung (vgl. photochemische Di- $\pi$ -methan-Umlagerung<sup>[9]</sup>) oder unter Passieren eines zweifach allylstabilisierten Diradikals. Die Wechselwirkung der Butadieno-Brücke in (8) äußert sich somit eher als transanulare  $\sigma$ -Überlappung denn als cyclische Homokonjugation.

Eingegangen am 4. Oktober 1978 [Z 102]

CAS-Registry-Nummern:

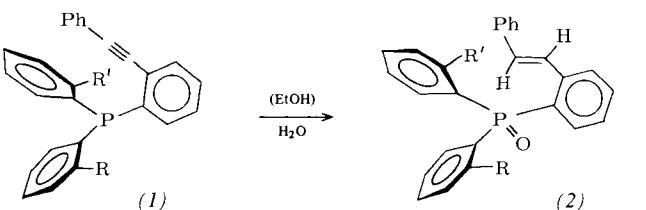
(4): 33237-03-5 / (5): 68388-80-7 / (6): 68388-81-8 / (7a): 68388-82-9 / (7b): 68388-83-0 / (8): 68388-84-1 / (9): 68388-85-2 / (10): 68388-86-3 / (11): 68388-87-4 / 4-Ethyl-1,2,4-triazolidion: 40609-72-1.

- [1] a) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970), zit. Lit.; b) E. F. Ullman, Chem. Ind. (London) 1958, 1173; A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc. 81, 667 (1959); R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, J. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1962, 615; c) J. A. Berson, R. R. Boettcher, J. J. Vollmer, J. Am. Chem. Soc. 93, 1540 (1971).
- [2] E. Vogel, H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 228 (1964).
- [3] a) W. A. Böll, Tetrahedron Lett. 1968, 5531; b) W. Klug, Dissertation, Universität Köln 1972.
- [4] R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. v. E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).
- [5] a) E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 398 (1971); b) E. Lohmar, Dissertation, Universität Köln 1967.
- [6] Das bei  $0^\circ\text{C}$  in Aceton-Lösung erhalten Cycloaddukt von ETAD an (2) schmilzt bei  $102\text{--}104^\circ\text{C}$ .
- [7] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [8] W. M. Halper, G. W. Gaertner, E. W. Swift, G. E. Pollard, Ind. Eng. Chem. 50, 1131 (1958).
- [9] S. S. Hixson, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).

## Addition von Wasser an *o*-Phenylethinal-substituierte Triphenylphosphane

Von Werner Winter<sup>[\*]</sup>

Beim Umkristallisieren des *o*-Phenylethinal-substituierten Triphenylphosphans (1a) aus handelsüblichem Ethanol konnte überraschenderweise das Triphenylphosphinoxid (2a) mit einem (stereospezifisch entstandenen) *trans*-Stilben-Strukturelement isoliert werden. Die analoge Reaktion mit den Phosphanen (1b) und (1c)<sup>[1b]</sup> führte ebenfalls stereospezifisch zu den Phosphanoxiden (2b) bzw. (2c). Die Charakterisierung der durch eine formale Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  entstandenen Produkte (2a)–(2c) gelang anhand ihrer spektroskopischen Daten<sup>[2]</sup>.



(a), R, R' = H; (b), R = -≡-Ph, R' = H; (c), R, R' = -≡-Ph

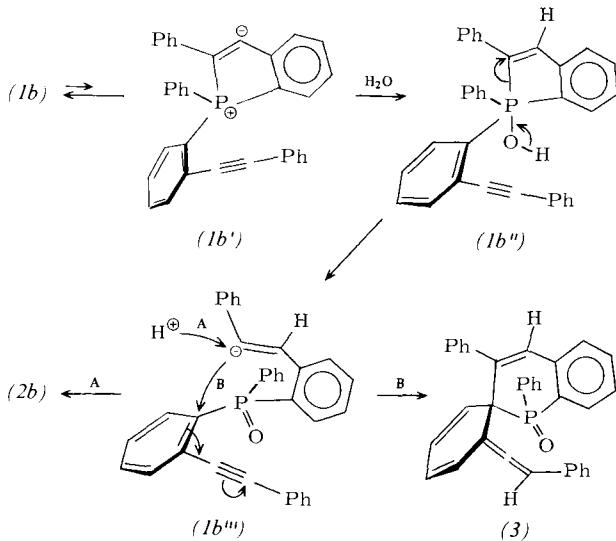
In heißem wasserfreiem Ethanol blieben die Verbindungen (1a)–(1c) völlig stabil und konnten „normal“ umkristallisiert werden. Somit mußte die  $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerung auf den Wassergehalt des handelsüblichen Ethanols zurückgeführt werden. Die Reaktion gelang auch in anderen wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ . Bei Verwendung von aprotischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton) und  $\text{D}_2\text{O}$  entstanden die deuterierten *trans*-Olefine.

[\*] Dr. W. Winter

Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Der Reaktionsablauf sei am Bis(phenylethynyl)phosphoran (1b) näher diskutiert, da in diesem Fall noch das Produkt (3) isoliert werden konnte, das zusätzliche Hinweise liefert.

Durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Phosphors an ein sterisch günstiges Acetylen-C-Atom<sup>[3]</sup> von (1b) entsteht die Zwischenstufe (1b'), die sich in Anwesenheit von H<sub>2</sub>O zum Hydroxyphosphoran (1b'') stabilisieren kann.



( $1b''$ ) zerfällt unter Spaltung der apicalen P—C<sub>Olefin</sub>-Bindung zur Zwischenstufe ( $1b'''$ ), die durch Protonierung des carbanionischen Olefin-C-Atoms das stabile Endprodukt ( $2b$ ) liefert (Weg A). Das carbanionische Olefin-C-Atom kann aber auch einen Benzolring nucleophil angreifen und zu Verbindung ( $3$ ) mit einem Spiro-Cyclohexadien-Allen-Strukturelement führen (Weg B).

In Anwesenheit von HCl entsteht *nur* (2b); offensichtlich verläuft die Protonierung des Carbanion-C-Atoms schneller als dessen nucleophile Addition an den Benzolring. Die ungewöhnliche Struktur von (3) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> gesichert.

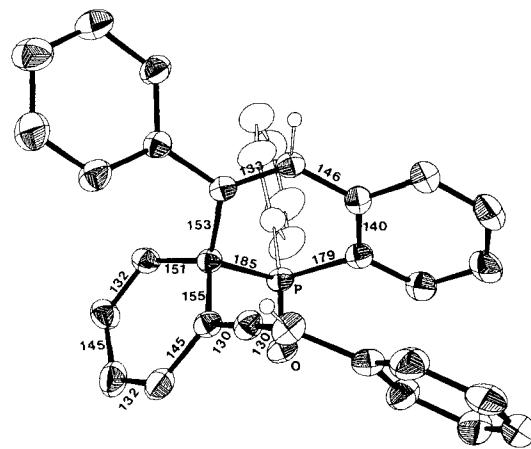


Abb. 1. Molekülstruktur von (3). Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die „addierten“ H-Atome gezeichnet. Die Standardabweichungen der Bindungslängen (in pm) betragen im Mittel 0.5 pm [4].

Die Reaktion (1)→(2) erscheint in zweifacher Hinsicht bemerkenswert: Durch einfaches „Umkristallisieren“ können die *o*-Phenylethinal-substituierten Triphenylphosphane (1a)–(1c) stereospezifisch in Triphenylphosphanoxide mit *trans*-Stilben- und Tolan-Strukturelementen umgewandelt werden. Durch Reduktion dieser Phosphanoxide (2) mit  $\text{SiHCl}_3^{(5)}$  entstehen neue Übergangsmetall-Liganden mit Phosphan-, Acetylen- und Olefin-Donorstellen innerhalb *eines* Moleküls. Weiterhin repräsentiert der Reaktionsweg B eines der wenigen Beispiele<sup>[6]</sup>, in denen nach apicaler Ringöffnung eines cycli-

schen Hydroxyphosphorans ein Phenylsubstituent von der Abgangsgruppe nucleophil angegriffen wird.

Der ausschließliche Angriff des Phenylethinyl-substituierter Phenylrings in (1b") dürfte dadurch zu erklären sein, daß sich ein konjugationsfähiges Cyclohexadien-Allen-System bilden kann.

Eingegangen am 19. September 1978 [Z 103]

- [1] a) W. Winter, Angew. Chem. 88, 260 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 241 (1976); b) Synthese von (1b): W. Winter, Chem. Ber. 109, 2405 (1976); Synthese von (1c): analog (1b).

[2] (2a): Ausb. 76 %, farblose Kristalle,  $F_p = 169-170^\circ\text{C}$  (Cyclohexan/Benzol); IR: 1195 ( $\text{P}=\text{O}$ ) und  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$  out-of-plane für *trans*-Olefin);  $^1\text{H-NMR}$  (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): Olefin-AB-System:  $\delta_A = 7.83$ ,  $\delta_B = 6.87$ ;  $J_{AB} = 16 \text{ Hz}$ ; (2b): Ausb. 54 %, farblose Kristalle,  $F_p = 160-161^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOH}$ ); IR: 2225 ( $=\text{C}=\text{C}-$ ), 1190 ( $\text{P}=\text{O}$ ) und  $965 \text{ cm}^{-1}$  (*trans*-Olefin);  $^1\text{H-NMR}$  (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): Olefin-AB-System:  $\delta_A = 7.80$ ,  $\delta_B = 6.83$ ;  $J_{AB} = 16 \text{ Hz}$ ; (2c): Ausb. 88 %, farblose Kristalle,  $F_p = 205-207^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOH}$ ); IR: 2210 ( $=\text{C}=\text{C}-$ ), 1190 ( $\text{P}=\text{O}$ ) und  $950 \text{ cm}^{-1}$  (*trans*-Olefin);  $^1\text{H-NMR}$  (TMS,  $\text{CDCl}_3$ ): Olefin-AB-System:  $\delta_A = 7.62$ ,  $\delta_B = 6.38$ ;  $J_{AB} = 16 \text{ Hz}$ .

[3] D. W. Allen, J. C. Tebby, Tetrahedron 23, 2795 (1967).

[4] Monoklin, Raumgruppe  $P_2_1/c$ ;  $a = 873.7(2)$ ,  $b = 1817.4(10)$ ,  $c = 1639.8(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 104.16(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ ; 2413 symmetrieunabhängige Reflexe [ $1 \geq 2\sigma(I)$ ], Nonius CAD-4,  $\text{MoK}_\alpha$ -Graphitmonochromator; Bestimmung der Phasen mit direkten Methoden (SHELX); Verfeinerung  $R = 0.042$  ( $\text{P}, \text{O}, \text{C}$  anisotrop,  $\text{H}$  isotrop).

[5] W. Winter, noch unveröffentlicht.

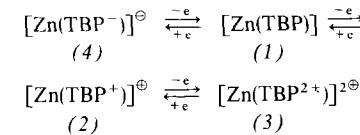
[6] S. E. Fishwick, J. Flint, W. Hawes, S. Tripett, Chem. Commun. 1967, 1113; S. E. Cremer, ibid. 1968, 1132; D. Hellwinkel, H.-J. Wilfinger, Chem. Ber. 105, 3878 (1972).

## Redoxeigenschaften von Zink-tetrabenzporphyrin<sup>[\*\*]</sup>

Von Arnd Vogler, Birgit Rethwisch, Horst Kunkely, Jürgen Hüttermann und Jürgen Otto Besenhard<sup>[\*]</sup>

Elektronenübertragungen unter Beteiligung von Metallporphyrinen spielen eine wichtige Rolle bei der Photosynthese und anderen biologischen Redoxreaktionen. Die Redoxpotentiale von Porphyrinen können bisher im wesentlichen nur durch Variation des Zentralmetalls und zusätzlicher axialer Liganden verändert werden<sup>[1]</sup>. Als dritte Möglichkeit bietet sich die Modifizierung des Porphyrinringes an. Während einfache Substituenten die Redoxeigenschaften nur geringfügig beeinflussen, könnte eine Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems von Porphyrinen zu einer beträchtlichen Senkung der Redoxpotentiale führen<sup>[1]</sup>. Am Beispiel von Tetrabenzporphyrin (TBP) haben wir gefunden, daß diese Erwartung zutrifft. Wir berichten über das Redoxverhalten von Zink-tetrabenzporphyrin, ZnTBP (1)<sup>[2]</sup>, das ein redoxinertes Metallzentrum enthält.

Die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie sollen anhand des Reaktionsschemas



erläutert werden. (1) lässt sich in zwei reversiblen Einelektro-

[\*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely, B. Rethwisch  
Institut für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. J. Hütermann  
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität Regensburg

Dr. J. O. Besenhard  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.