

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

## 2,3,9,10-Tetrakis(trimethylsilyl)Sphenylen durch regiospezifische cobaltkatalysierte Cocyclisierung von 1,6-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatriin\*\*

Von Luis Blanco, Harold E. Helson, Michael Hirthammer, Helene Mestdagh, Spyros Spyroudis und K. Peter C. Vollhardt\*

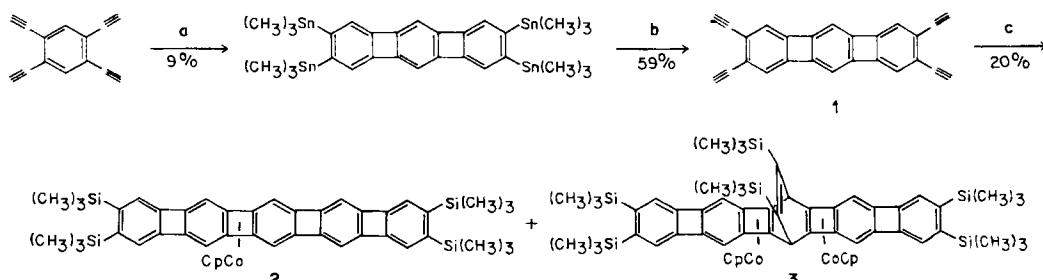
Fortschritte auf dem Gebiet der cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen<sup>[1]</sup> haben eine Klasse neuartiger benzoider Kohlenwasserstoffe, die [n]Phenylen<sup>[2]</sup>, zugänglich gemacht. Die UV/VIS-Spektren der linearen [n]Phenylen weisen asymptotisch wachsende bathochrome Verschiebungen der längstwelligen Absorption auf ( $\Delta\lambda_{\max}([2]\text{- zu }[3]\text{Phenylen}) \approx 75\text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda_{\max}([3]\text{- zu }[4]\text{Phenylen}) \approx 54\text{ nm}$ )<sup>[2a,c]</sup>. Diese Beobachtung ist mit Ergebnissen von MMP2- und MNDO-Rechnungen in Einklang<sup>[3]</sup>, die ähnlich verminderte HOMO-LUMO-Abstände und Ionisationspotentiale voraussagten. Bei den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ist bemerkenswert, daß – im Gegensatz zu den nach der zwischen 4n und 4n+2 alternierenden Zahl der  $\pi$ -Elektronen erwarteten Tendenzen – jeweils gleich große Hochfeldverschiebungen ( $\Delta\delta \approx 0.35\text{ ppm}$ ) der Signale der Wasserstoffatome an den inneren Ringen zu beobachten sind, während die Signallage der Wasserstoffatome der peri-

peripheren Ringe in der ganzen Reihe nahezu unverändert bleibt. Die Darstellung des nächsthöheren Benzocyclobutadienologen war erforderlich, um diese Tendenzen zu bestätigen und um zu untersuchen, ob die inneren Benzoleinheiten am Ende olefinisch werden oder mehr und mehr antiaromatisch, letzteres durch ihren zunehmenden Paratropismus meßbar. Wir berichten hier über zwei Synthesen der Titelverbindung **6**; die zweite beinhaltet eine beträchtliche Vereinfachung des Konzepts der iterativen Anellierung durch die Verwendung von 1,6-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatriin als Cocyclisierungspartner in cobaltkatalysierten Alkin-Cyclotrimerisierungen.

Schema 1 zeigt unseren ersten Weg zum Zielmolekül nach der Methodik, die zur Darstellung des [4]Phenylsystems<sup>[2c]</sup> angewendet wurde und bei der man von der Trimethylstannygruppe als „maskiertem Halogen“ ausgeht, um zum entscheidenden Cyclisierungsintermediat **1** zu gelangen. Anschließende Cocyclisierung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen ergab den Komplex **2** neben wenig **3** (<5%), dem Produkt einer Diels-Alder-artigen Addition<sup>[2c]</sup>. Die Strukturzuordnungen stützen sich auf spektroskopische Daten<sup>[4]</sup> und ihren Vergleich mit denen von Modellsystemen<sup>[2]</sup>.

Da sich die Dekomplexierung von **2** infolge des elektronisch aktivierten Liganden als schwierig erwies (Behandlung mit CO<sup>[2c]</sup> war erfolglos), wurde ein günstigerer Weg zu **6** gesucht, der auch die Synthese höherer linearer Phenylene erleichtern sollte. Die neue Strategie verwendet **5** als zentralen Baustein, um **1** und damit auch **2** viel schneller aufzubauen (Schema 2)<sup>[4]</sup>. Hierbei wird die geringere Abschirmung der zentralen Dreifachbindung in der Cocyclisierung mit einem *o*-Diethinylaren genutzt; dabei wird direkt ein neues *o*-Diethinylaren gebildet, das für weitere Cocyclisierungen zur Verfügung steht.

Die Demetallierung von **2** erfordert sehr milde oxidative Bedingungen, die durch Cyclovoltammetrie ermittelt wurden; um die Oxidationskraft der Cu<sup>II</sup>-Ionen (vier Äquivalente) abzuschwächen, waren acht Äquivalente Triethyl-



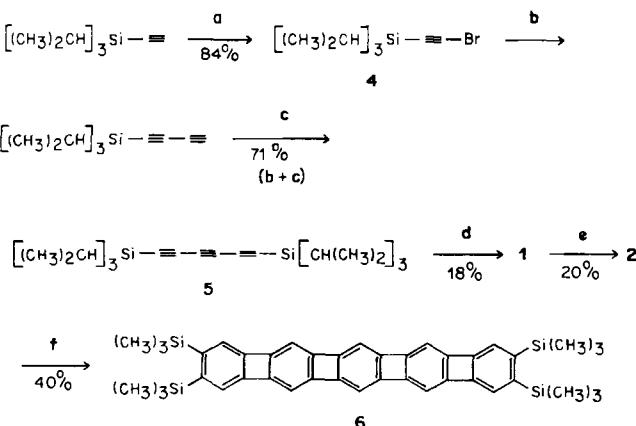
Schema 1. a) Bis(trimethylstanny)acetylen,  $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ , 1,3-Dimethylbenzol, THF, 2 h, Rückfluß,  $h\nu$ ; b) 1.  $I_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $25^\circ C$ , 1 h; 2. Trimethylsilylacetylen,  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ,  $CuI$ ,  $PPh_3$ ,  $Et_3N$ , Piperidin,  $25^\circ C$ , 24 h; 3.  $CH_3OH$ ,  $KOH$ , 3 h; c) Bis(trimethylsilyl)acetylen,  $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ , THF, 16 h, Rückfluß,  $h\nu$ .

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. L. Blanco, H. E. Helson, Dr. M. Hirthammer, Dr. H. Mestdagh, Dr. S. Spyroudis Department of Chemistry, University of California, Berkeley und Materials and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, CA 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (CA 20173). K. P. C. V. war Miller Research Professor in Residence (1985–1986). L. B. war NATO(OTAN)-Postdoc (1985–1986) und H. M. C.N.R.S.(Frankreich)-Postdoc (1983–1984). M. H. wurde als Postdoc von der Minna-James-Heinemann-Stiftung, Bundesrepublik Deutschland, gefördert (1984–1985). S. S. war von der Universität von Thessaloniki, Griechenland, beurlaubt (1986–1987).

amin erforderlich. Das [5]Phenylenderivat **6** fällt als tiefroter, extrem lufempfindlicher, kristalliner Feststoff an, der sich beim Schmelzversuch zerstellt. Die wichtigsten spektroskopischen Informationen erhält man aus seinen UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Das UV-Spektrum zeigt ein Muster, das mit dem von UV-Spektren der kleineren linearen Phenylene weitgehend übereinstimmt, weist jedoch eine noch weiter abgeschwächte bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption auf ( $\Delta\lambda_{\max}([4]\text{- zu }[5]\text{Phenylen}) = 38\text{ nm}$ ). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Signale der Wasserstoffatome des inneren Rings ( $\delta = 5.56$ ) um fast

denselben Betrag ( $\Delta\delta = 0.33$  ppm) hochfeldverschoben wie jeweils bei den Übergängen vom [2]- zum [3]- und vom [3]- zum [4]Phenylen; die Lage der restlichen Wasserstoffsignale ist praktisch unverändert.



Schema 2. a) 1. Butylmagnesiumchlorid, THF, 40°C, 1 h; 2.  $\text{Br}_2$ , 1 h; b) 1. 2-Methyl-3-butin-2-ol,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , 25°C, 20 h; 2. KOH, Toluol, 75°C, 2 h; c) 4,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , Toluol,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , 0°C, 3 h; d) 1. 2,4,5-Tetraethinylbenzol,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ ,  $N,N$ -Dimethylformamid, Toluol, 16 h, Rückfluß,  $h\nu$ ; 2. Tetraphenylammoniumfluorid, THF, EtOH, 1 h, 25°C; e) Bis(trimethylsilyl)acetylen,  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$ , THF, 16 h, Rückfluß,  $h\nu$ ; f)  $\text{CuCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (4 Äquiv.), 1,2-Dimethoxyethan,  $\text{Et}_3\text{N}$  (8 Äquiv.),  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 h, 0°C.

Die im Vergleich zur Reaktivität der niederen Phenylene erhöhte Reaktivität des [5]Phenylens offenbart sich in seiner Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsmitteln, in der Stärke seiner Bindung an  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ , in der Leichtigkeit, mit der Cycloadditionen – wie die zu 3 – stattfinden, bei der die Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems unterbrochen wird, und in dem günstigen „aromatisierenden“ Effekt der Metallkomplexierung<sup>[2c]</sup>, der zu drastischen Tiefeldverschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale aller Wasserstoffatome (einschließlich der vom Metall weit entfernten) führt.

Ausgehend von 2,3,6,7-Tetraethinylbiphenylen<sup>[2c]</sup> erhält man analog dem in Schema 2 gezeigten Reaktionsweg 2,3,8,9-Tetraethinyl[4]phenylen (35%). Bisher ist es jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, aus diesem ein [6]Phenylenderivat zu synthetisieren – möglicherweise ein Hinweis auf die Grenzen der Stabilität dieser Verbindungsklasse.

Eingegangen am 14. Mai,  
veränderte Fassung am 23. September 1987 [Z 2240]

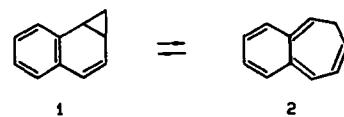
- [1] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [2] a) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5670; b) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 266; c) M. Hirthammer, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2481; d) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 108 (1986) 3150.
- [3] G. R. Nakayama, D. J. Pernich, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht.
- [4] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende analytische und/oder spektroskopische Daten. 2: Hochauflöstes Massenspektrum:  $m/z$  ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Si}_4$ ): 786.2400;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz):  $\delta = 0.29$  (s, 18 H), 0.32 (s, 18 H), 4.58 (s, 5 H), 6.30 (s, 2 H), 6.31 (s, 2 H), 6.75 (s, 2 H), 6.99 (s, 2 H), 7.46 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta = 1.837$ , 72.62, 74.03, 79.59, 100.34, 110.52, 111.71, 114.65, 124.83, 141.20, 142.88, 147.57, 148.17, 148.60, 149.46, 150.03, 153.64; UV (THF):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 278$  (3.54), 315 (3.41), 352 (3.49), 412 (3.42) nm. – 3: MS:  $m/z$  910 [ $\text{M}^\pm - (\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ];  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz):  $\delta = 0.28$  (s, 36 H), 0.37 (s, 18 H), 4.13 (s, 2 H), 4.69 (s, 5 H), 6.32 (s, 4 H), 7.05 (s, 4 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta = 1.38$ , 2.25, 51.18, 55.59, 79.98, 80.15, 81.42,

111.30, 121.95, 149.75, 150.81, 151.95. – 5:  $\text{Fp} = 156^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/z$  386 ( $\text{M}^\pm$ , 3), 343 (100); IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 2155\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta = 1.01$  (m);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 50 MHz):  $\delta = 11.54$ , 18.65, 62.22, 85.00, 90.62. – 6: MS:  $m/z$  662 ( $\text{M}^\pm$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz):  $\delta = 0.31$  (s, 36 H), 5.56 (s, 2 H), 5.90 (s, 4 H), 6.81 (s, 4 H); UV (THF):  $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 304$  (sh, 1.00), 315 (1.41), 329 (1.35), 495 (0.50), 530 (0.88).

## Elektrocyclische Öffnung von 2,3-Benzo- und 2,3;7,8-Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien; benzoanellierte Übergangszustände\*\*

Von Wolfram Grimme\*, Johann Lex und Thomas Schmidt  
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

In pericyclischen Reaktionen werden die beteiligten Elektronen im Übergangszustand aromatisch stabilisiert, ehe sie im Produkt neue Bindungen bilden. Beteiligt sich ein Elektronenpaar eines Benzolrings an einer pericyclischen Reaktion, so ist der Übergangszustand benzoanneliert und mit Naphthalin „isokonjugat“; das Produkt ist schließlich nicht mehr aromatisch. Daher lassen sich durch pericyclische Reaktionen mit benzoiden Doppelbindungen relativ leicht energiereiche Verbindungen erzeugen, die schnell weiterreagieren. Häufig ist jedoch die Umkehr ihrer Bildung die bevorzugte Reaktion, und es bedarf besonderer Analysenmethoden, um das Auftreten dieser Prozesse nachzuweisen. Ein Beispiel für eine verdeckte pericyclische Reaktion unter Beteiligung eines Benzolrings ist die elektrocyclische Ringöffnung von Benzonorcaradien 1 zu Bicyclo[5.4.0]undeca-1,3,6,8,10-pentaen 2<sup>[1]</sup>. Die Reaktion tritt bereits bei Raumtemperatur ein, das Produkt mit der o-Chinodimethan-Teilstruktur geht jedoch so schnell die Rückreaktion ein, daß der Nachweis nur über die Racemisierung des Benzonorcaradiens gelang, die bei 180°C auf der NMR-Zeitskala sehr schnell ist.



Wir berichten hier über die entsprechenden Ringöffnungen von Benzo- und Dibenzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien. Die Synthese des 2,3-Benzobicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-2'-carbonitrils 4 gelang ausgehend vom Photoprodukt 3<sup>[2]</sup> aus  $\beta$ -Naphthonitril und Ethylvinylether, welches als 5:1-Gemisch des *anti*- und *syn*-Isomers in 63% Ausbeute erhalten wurde. Da 3 über mehrere Stufen entsteht und für das Produkt der entsprechenden Reaktion mit Methylvinylether ein anderes Gerüst vorgeschlagen wurde<sup>[3]</sup>, haben wir die Struktur von 3 durch Röntgenbeugungsanalyse des Diels-Alder-Addukts 5 bestätigt<sup>[4]</sup>. 5 entsteht durch Erhitzen von 3 in Hexachlorcyclopentadien auf 100°C (14 h) und wird durch Chromatographie ( $\text{CHCl}_3$ , Kieselgel) und Umkristallisieren aus Hexan gereinigt. Der Ether 3 eliminiert Ethanol beim Erwärmen auf 105°C (3 h) in einem Gemisch aus Eisessig, 85proz. Phosphorsäure und Wasser (5:2.75:1 Volumenteile) und liefert das Benzobicyclo[4.2.0]octatrien-Derivat 4 (72%). Physikalische Daten von 4 und anderen neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[\*] Prof. Dr. W. Grimme, Dr. J. Lex, Dr. T. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

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