

- hand der charakteristischen roten Fluoreszenz (bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 366 nm) des Dikations **4** leicht lokalisiert werden.
- [10] Die (vorläufig) geringe Ausbeute an **1** unterstreicht die Bedeutung des bei Tetraoxaquateren-Synthesen mit Ketonen als Carbonylkomponente wirksamen „gem-Dialkyl-Effekts“ [N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 701]. Die Ausbeute an **1** verbesserte sich nicht wesentlich, wenn **3** statt mit Formaldehyd mit dem Diol 5,5'-Methylenfurfurylalkohol kondensiert wurde.
- [11] H. Nozaki, T. Koyoma, T. Mori, *Tetrahedron* 25 (1969) 5357.
- [12]  $C_{20}H_{16}O_4$ , Kristalle aus Ethanol; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ ;  $a=9.971(1)$ ,  $b=16.625(4)$ ,  $c=11.214(2)$  Å,  $\beta=113.90(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.252$  g cm $^{-3}$ ; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur,  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}=0.71069$  Å,  $\theta_{\text{MoK}\alpha}(\text{max})=27^\circ$ ]; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1100 Reflexen mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ;  $R=0.044$ ,  $R_w=0.046$  [15].
- [13]  $C_{20}H_{16}O_4$ , Kristalle aus Ethanol; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=3$ ;  $a=10.009(2)$ ,  $b=10.477(2)$ ,  $c=12.399(3)$  Å,  $\alpha=84.27(2)$ ,  $\beta=88.19(2)$ ,  $\gamma=66.09(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.349$  g cm $^{-3}$ ; Meßbedingungen wie für die monokline Modifikation, aber mit  $\theta_{\text{MoK}\alpha}(\text{max})=30^\circ$ ; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Einbeziehung von 4564 Reflexen mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ;  $R=0.043$ ,  $R_w=0.049$  [15].
- [14] Die Röntgenstrukturanalyse des 5,10,15,20-Tetramethyltetraoxaporphyrin-Dikations als Perchlorat steht noch aus, doch geht bereits aus den NMR-Spektren (68proz.  $\text{DClO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  int.) eindeutig hervor, daß das Dikation vorliegt:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta=10.91$  (s, H2,  $^3J_{2,3}=5.71$  Hz), 4.97 (s, CH $_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz):  $\delta=157.55$  (C1), 136.23 (C2,  $^1J_{\text{CH}}=187.4$  Hz), 116.09 (C5), 21.23 (CH $_3$ ,  $^1J_{\text{CH}}=132.4$  Hz); unveröffentlichte Versuche mit P. Walgenbach.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52873, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

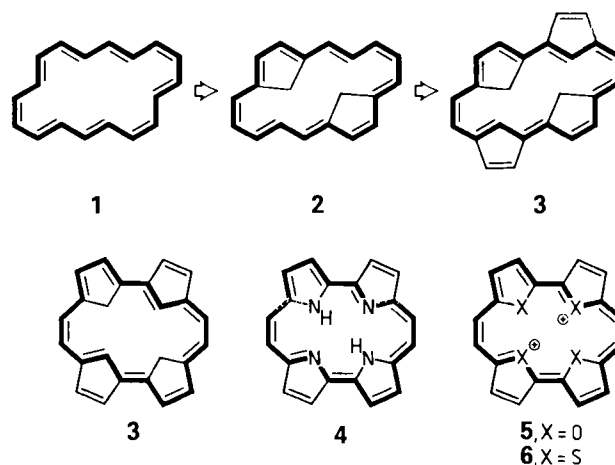
## Tetraoxaporphycen-Dikation

Von Emanuel Vogel\*, Martin Sicken, Peter Röhrig, Hans Schmickler, Johann Lex und Otto Ermer

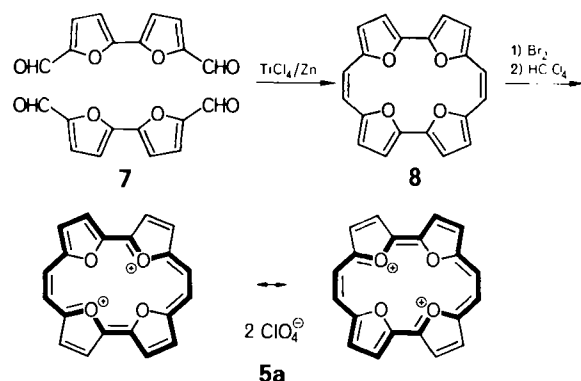
Konzeption und Synthese des Tetraoxaporphyrin-Dikations<sup>[1]</sup> dokumentieren eindrucksvoll die Bedeutung, die dem [18]Annulen mit  $D_{6h}$ -Symmetrie<sup>[2]</sup> als Grundstruktur wichtiger – aber überbrückte [18]Annulene aufzufassender – makrocyclischer Ringsysteme, insbesondere der Porphyrine, zukommt. Auch von dem hypothetischen [18]Annulen **1** mit  $C_{2h}$ -Symmetrie (wegen konformativer Spannung vermutlich nicht existenzfähig) leiten sich durch Überbrückung interessante Ringsysteme ab, doch blieben diese, obwohl mit den Porphyrinen strukturell eng verknüpft, eigenartigerweise bis in die jüngste Zeit völlig unbeachtet.

Baut man in **1** nach dem beim höher symmetrischen [18]Annulen angegebenen Muster<sup>[1]</sup> zwei innere  $\text{CH}_2$ - und zwei äußere  $\text{CH}=\text{CH}$ -Brücken ein, so resultiert (über das noch relativ bewegliche **2**) das starre [18]Annulen **3**, das eine rechteckige Molekülgestalt haben dürfte. **3** ist die Kohlenwasserstoff-Stammverbindung des kürzlich synthetisierten Porphycens **4**<sup>[3]</sup>, eines dem Porphyrin in vieler Hinsicht entsprechenden planaren und aromatischen, tetrapyrrolischen Makrocyclus. Die in **3** vorhandenen  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstoßungen im Molekülinneren müssen kein nicht-ebenes Ringgerüst zur Folge haben, so daß der Kohlenwasserstoff, wenngleich erheblich gespannt, möglicherweise ebenfalls durch Aromatizität ausgezeichnet ist. Für das Sauerstoff-Analogon von **4**, das Tetraoxaporphycen-Dikation **5**, kann mit einiger Sicherheit vorausgesagt werden, daß es als  $18\pi$ -Hückel-Aren mit  $D_{2h}$ -Symmetrie existiert. Zur Stabilisierung von **5** dürften nicht nur die hier formulierten Resonanzstrukturen mit Oxonium-Sauerstoff-

atomen, sondern auch solche mit einem dikationischen  $\text{C}_{20}$ -Perimeter beitragen. Beim Tetrathiaporphycen-Dikation **6** ist eine Prognose zur  $\pi$ -Elektronenstruktur problematisch, da zweifelhaft ist, ob der Raumbedarf der Schwefelatome eine planare Molekülkonformation noch zuläßt<sup>[4]</sup>.



Nach Porphycen **4** konnten wir jetzt auch das Tetraoxaporphycen-Dikation **5** als Perchlorat **5a** und Hydrogendinitrat **5b** darstellen und die porphyrinoide Natur der Verbindung bestätigen. Als Methode der Wahl zur Synthese des Dikations **5** empfahl sich eine Zweielektronen-Oxidation des mit **5** korrespondierenden sauerstoffüberbrückten [20]Annulens **8**. Eine hohe Oxidationsbereitschaft des [4n]Annulens **8** schien garantiert angesichts der Beobachtung, daß das Stickstoff-Analogon von **8**, das 22,24-Dihydroporphycen, bereits unter den Bildungsbedingungen zu **4** dehydriert wird<sup>[3a]</sup>.



Das benötigte [20]Annulen **8** entsteht als hauptsächlich niedermolekulares Produkt<sup>[5]</sup>, wenn 5,5'-Bi-2,2'-furaldehyd **7** nach der für 5,5'-Bi-2,2'-pyrrolcarbaldehyd angegebenen Vorschrift<sup>[3a]</sup> der reduktiven Kupplung mit niedervalentem Titan<sup>[7]</sup> unterworfen wird. Im Gegensatz zu 22,24-Dihydroporphycen ist **8** ein relativ stabiles [4n]Annulen, dessen Isolierung keiner besonderen Schutzvorkehrungen bedarf [violette Blättchen (aus Ether/Hexan),  $\text{Fp}=270\text{--}271^\circ\text{C}$ ; Ausb. 16%].

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** (Tabelle 1 und Abb. 1 oben), das erwartungsgemäß aus einem AB-System und einem Singulett besteht, zeigt einen ausgeprägten paramagnetischen Ringstrom an, denn die  $^1\text{H}$ -Resonanzen (Schwerpunkt  $\delta_{\text{H}}=4.68$ ) treten bei vergleichbar hohem Feld auf wie die entsprechenden vinylicher Protonen in einfachen<sup>[8]</sup> und überbrückten<sup>[9]</sup> makrocyclischen [4n]An-

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex, Prof. Dr. O. Ermer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

nulenen, insbesondere wie die in 1,6:9,14-Dimethano[16]annulen ( $\delta_H = 4.96$ )<sup>[9c-e]</sup>. Die Annahme, daß **8** als das thermodynamisch stabilere Doppelbindungsisomer mit vier Furaneinheiten existiert, wird durch die Größe der vicinalen Kopplungskonstanten bekräftigt.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> (Abb. 2a) liegt **8** im Kristall als zentrosymmetrisches Molekül mit leicht gewelltem Ringgerüst vor [maximaler Abstand der C- und O-Atome von der mittleren Ebene:  $\pm 0.13$  Å ( $C_3$  der Furanringe); maximaler Torsionswinkel:  $8.2^\circ$  ( $C7-C8-C9-C10$ )]. Ob die Nichtplanarität des [4n]Annulens **8** durch abstoßende O...O-Wechselwirkungen hervorgerufen wird oder auf Packungseffekte zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben. Der olefinische Charakter von **8** kommt in der Alternanz der CC-Bindungen, die sich besonders im Ringsegment C8-C9-C10-C11 manifestiert, deutlich zum Ausdruck. Bemerkenswerte Strukturmerkmale von **8** sind außerdem die näherungsweise quadratische Anordnung der vier Sauerstoffatome (Abstand O1...O2: 2.778 Å; O1...O2': 2.729 Å) und die starke Aufweitung der CCC-Bindungswinkel im inneren 16gliedrigen Ring auf  $134.6^\circ$ .

Im Massenspektrum ergibt das doppelt positiv geladene Molekül-Ion den Basispeak. Dieser Befund bestärkte die Erwartung, daß das Dikation **5** als  $18\pi$ -Elektronen-Aren hinreichend stabilisiert ist, um bei der chemischen Zweielektronen-Oxidation des [20]Annulens **8** isoliert werden zu können. Tatsächlich gelingt die Umwandlung von **8** in **5** unter Bedingungen, die an die bei der Bildung des Tropylium-Ions aus Tropiliden<sup>[11]</sup> erinnern. Behandelt man **8** in Dichlormethan mit einem Äquivalent Brom, so scheidet sich spontan ein offenbar salzartiges amorphes Produkt ab, das sich in 70proz. Perchlorsäure mit rotvioletter Farbe (schwache rote Fluoreszenz) löst. Aus dieser Lösung wird durch langsame Zugabe von Wasser mikrokristallines Tetraoxaporphycen-Dikation **5** als Perchlorat **5a** erhalten (95% Rohprodukt); Umkristallisation aus 50proz. Perchlorsäure liefert **5a** in violetten Nadeln [Zers. oberhalb  $300^\circ\text{C}$  (Verpuffung); Ausb. 90%]<sup>[12]</sup>.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR- (300 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (75.5 MHz) von **8** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und **5a** (68proz.  $\text{DClO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  int.). Chemische Verschiebungen  $\delta_H$  und  $\delta_C$  und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz].

	H2	H3	H9	C1	C2	C3	C4	C9
	$J(^1\text{H}-^1\text{H})$			$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$				
<b>8</b>	4.90	4.94	4.19	155.58	116.36	109.33	149.42	113.98
	$J(2,3) = 3.45$			—	175	176	—	157
<b>5a</b>	10.93	11.46	11.30	159.25	140.52	135.91	148.12	118.84
	$J(2,3) = 4.87$			—	188	189	—	166

Die Gegenwart des aromatischen Tetraoxaporphycen-Dikations im Perchlorat **5a** wird durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 1 und Abb. 1 unten) sehr überzeugend dadurch belegt, daß die Oxidation von **8** zum Dikation den Schwerpunkt  $\delta_H$  der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebung (bei Vertauschung der relativen Position der Signale von H2 und H9) um nicht weniger als 6.6 ppm nach tieferem Feld rücken läßt. Die Lage der  $^1\text{H}$ -Resonanzen des Dikations entspricht der Erwartung, wenn man sich an Dioxaporphyrinen, die in diprotonierter Form existieren<sup>[13]</sup>, als Referenzverbindungen orientiert. Daß **5a** im Unterschied zu **8** delokalisiert ist, geht nicht nur aus den chemischen Verschiebungen, sondern auch aus einem partiellen Ausgleich der vicinalen Kopplungskonstanten hervor. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5a** beobachtet man ebenso wie in dem von **8** fünf Resonanzsignale. Bezeichnenderweise ver-

lagert sich bei der Umwandlung von **8** in **5a** der Schwerpunkt  $\delta_C$  der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung nur um 12 ppm ( $\Delta\delta_C$ ) nach tieferem Feld, während man für das Auftreten von zwei positiven Ladungen, die sich auf zwanzig C-Atome verteilen, nach der für zahlreiche  $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme geltenden Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und Ladungsdichte (160 ppm/ $\pi$ -Elektron) einen Wert von  $\Delta\delta_C = 16$  ppm<sup>[14]</sup> erwarten würde. Aus dieser Abweichung zwischen gemessenem und geschätztem  $\Delta\delta_C$ -Wert wird ersichtlich, daß auch die Sauerstoffatome Ladungsträger sind. Es erscheint somit gerechtfertigt, **5** in erster Linie durch Resonanzstrukturen zu beschreiben, in denen der  $18\pi$ -Konjugationsweg gemäß Formelbild über zwei Oxonium-Sauerstoffatome verläuft.

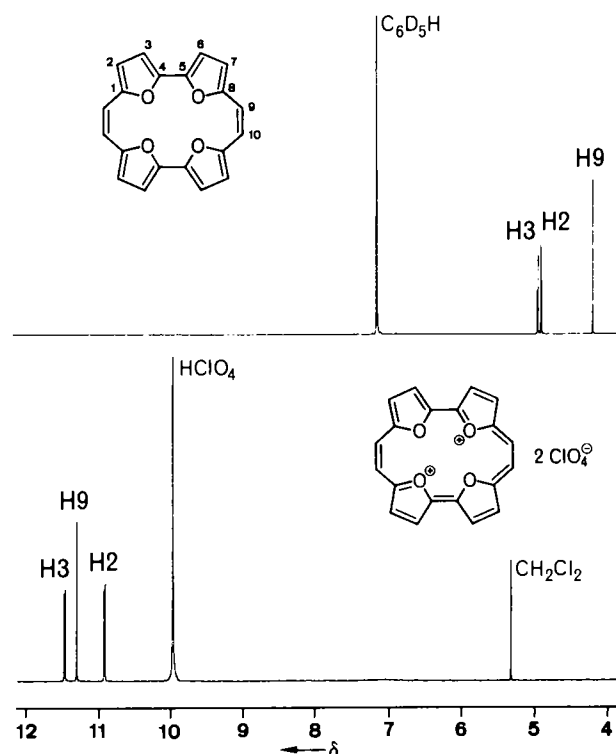


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) und **5a** (300 MHz, 68proz.  $\text{DClO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  int.).

Das UV/VIS-Spektrum von **5a** ist dem des Porphycens<sup>[3a,e]</sup> typenmäßig ähnlich, ungeachtet eines größeren Bandenreichtums im längerwelligen Bereich.

Die Röntgenstrukturanalyse von **5a** bewies zwar die aus den Spektren abgeleitete Molekülstruktur, gestattete es wegen partieller Fehlorderungen (zwei koplanar verdrehte Orientierungen von **5**) jedoch nicht, sie genau zu bestimmen. Geleitet durch die Vorstellung, daß ein planares Anion bessere zwischenmolekulare Kontakte ermöglicht als das kugelförmige Perchlorat-Ion und somit die Neigung zu Orientierungsfehlorderungen herabgesetzt sein sollte, wurde daraufhin versucht, das Nitrat von **5** zu präparieren. Während **8** mit Silbernitrat (diverse Medien) kein definiertes kristallines Produkt ergab, lieferte es bei der Einwirkung von 65proz. Salpetersäure (!) bei Raumtemperatur spontan ein Salz, das sich von dem erwarteten Nitrat überraschenderweise um den Mehrgehalt von zwei Äquivalenten  $\text{HNO}_3$  unterschied (Rohausbeute fast quantitativ) und bei langsamer Kristallisation aus konzentrierter Salpetersäure in violetten Rhomben anfiel (Zers. ab  $270^\circ\text{C}$ , bei raschem Erhitzen). Das einer Strukturanalyse ohne Fehl-

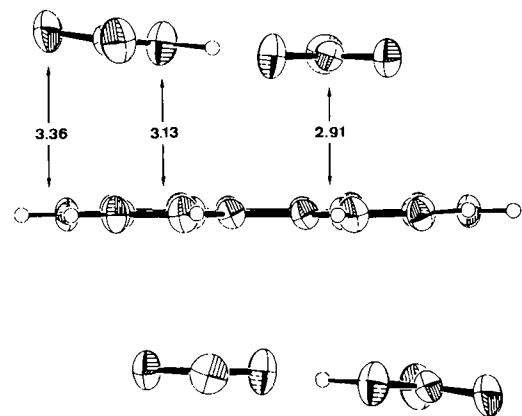
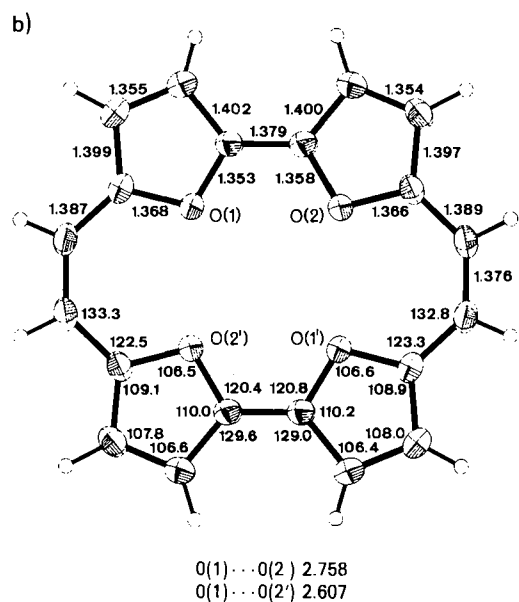
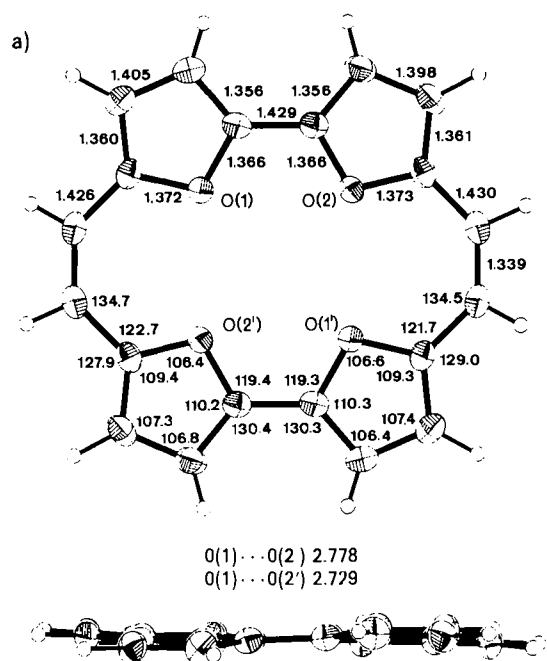


Abb. 2. a) Struktur von **8** im Kristall. Oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht. b) Struktur von **5b** im Kristall. Oben: Aufsicht (Dikation), unten: Seitenansicht eines „Sandwich“, bestehend aus einem Tetraoxaphosphycen-Dikation und zwei oberhalb und unterhalb des Dikations angeordneten Hydrogennitrat-Ionen. Ausgewählte Bindungslängen und Kontaktabstände [Å] sowie Bindungswinkel [°]; Standardabweichungen ca. 0.002 Å bzw. 0.1°. Die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

ordnungsprobleme zugängliche, nur begrenzt haltbare Salz ( $\text{HNO}_3$ -Verlust) erwies sich als Hydrogendinitrat **5b**  $[(\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4)^{2\ominus} \cdot 2(\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3)^{\ominus}]^{[15]}$  des Tetraoxaporphycen-Dikations **5**.

Die Molekülstruktur von **5b**<sup>[16]</sup> (Abb. 2b) bestätigt, daß man es bei dem Dikation, anders als es bei der Annulenvorstufe **8** der Fall ist, nunmehr mit einem „porphyrinoiden Ringsystem“ zu tun hat. Beim Übergang von **8** zu **5b** treten insbesondere die folgenden strukturellen Veränderungen klar zutage (Abb. 2): 1) *Planarität*: Während **8** leicht gewellt ist, ist das Dikation **5** praktisch eben (maximaler Abstand der C- und O-Atome von der mittleren Ebene:  $\pm 0.02$  Å; maximaler Torsionswinkel:  $1.4^\circ$ ). 2) *Bindungslängen*: Im Ringsegment C8-C9-C10-C11 wird die Bindungsalternanz aufgehoben, während sich in den Heterofünfringen – unter Angleichung an die Verhältnisse in Porphyrinen und Porphycenen – die Längenrelation  $C_\beta-C_\beta > C_\alpha-C_\beta$  umkehrt. 3) *Anordnung der vier Heteroatome*: Der bei **8** fast quadratische  $O_4$ -Kern nimmt im Dikation, sehr wahrscheinlich mitbedingt durch attraktive  $O^\oplus \cdots O$ -Wechselwirkungen zwischen den 1,6-ständigen Sauerstoffatomen (Pendant zu den  $N-H \cdots N$ -Wasserstoffbrücken im Porphycen), eine mehr rechteckige Form an ( $O1 \cdots O2$ : 2.758 Å;  $O1 \cdots O2'$ : 2.607 Å), was mit einer Reduzierung der CCC-Bindungswinkel im inneren 16gliedrigen Ring um ca.  $2^\circ$  einhergeht.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von 8 und 5a, b.

1,4:5,8:11,14:15,18-Tetraoxido[20]annulen **8**: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tabelle 1; MS (70 eV): *m/z* 316 (*M*<sup>+</sup>, 30%), 158 (*M*<sup>2+</sup>, 100); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3132, 2977, 1899, 1673, 1632, 1619, 1530, 1439, 1403, 1393, 1348, 1206, 1030, 971, 958, 953, 848, 781, 773, 756, 751, 627 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (Benzol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 303 nm ( $\epsilon$  = 107 000), 307 (106 000), 317 (159 000), 354 (5600) sh. 380 (3900) sh, 400 (1550) sh, 517 (640)

**5a:** <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten siehe Tabelle 1; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3103, 3054, 3040, 3010, 1582, 1523, 1511, 1438, 1404, 1259, 1194, 1090 (C=O), 1050 (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 959, 934, 913, 861, 818, 654, 624 (C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (70proz. HClO<sub>4</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 307 nm ( $\epsilon$  = 6500), 372 (340000) sh, 376 (383000), 457 (550) sh, 482 (2900), 512 (5300), 523 (3400) sh, 552 (27900), 567 (6100), 575 (2050), 587 (6550), 599 (45300), 610 (2200) sh, 622 (280) sh

**5b:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, 68proz. DNO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> int.): δ = 11.65 (d, H<sub>3</sub>), 11.47 (s, H<sub>9</sub>), 11.08 (d, H<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, 68proz. DNO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> int.): δ = 158.58, 147.44, 139.49, 134.92, 117.85; IR (Nujol): ν̄ = 3111, 3108, 3062, 3049, 1579, 1518, 1437, 1357 (NO<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>), 1303, 1294, 1201, 934, 910, 884 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (65proz. HNO<sub>3</sub>): Die λ<sub>max</sub>-Werte stimmen mit denen von **5a** überein, während die ε-Werte, vermutlich infolge HNO<sub>3</sub>-Abspaltung aus **5b**, eine leichte Streuung zeigen.

Zur Struktur des in **5b** als Gegenion fungierenden Hydrogendinitrat-Ions ist anzumerken, daß es aus zwei annähernd coplanaren Nitratgruppen besteht, die über eine kurze asymmetrische Wasserstoffbrücke ( $\text{O} \cdots \text{O}$ : 2.490 Å) verbunden sind<sup>[15]</sup>. Die beiden Hydrogendinitrat-Ionen sind schichtförmig oberhalb und unterhalb des Dikations angeordnet, wobei der Schichtabstand von  $\text{NO}_3^\ominus$  und  $\text{HNO}_3$  leicht differiert (Abb. 2b unten). Diese „sandwichartigen“ Dreiverbände sind im Kristall seitlich verzett gestapelt.

Eingegangen am 18. August 1987 [Z 2416]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 3.
- [2] F. Sondheimer, *Pure Appl. Chem.* 7 (1963) 363; H. Baumann, J. F. M. Oth, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1885; J. Bregman, F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 227; F. L. Hirshfeld, D. Rabinovich, *ibid.* 19 (1965) 235.
- [3] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; b) E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *ibid.* 99 (1987) 909 bzw. 26 (1987) 928; c) E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, I. Teichler, J. Lex, H. Schmickler,

- O. Ermer, *ibid.* 99 (1987) 912 bzw. 26 (1987) 931; d) B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *ibid.* 99 (1987) 914 bzw. 26 (1987) 934; e) P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 555; f) H. Ofir, A. Regev, H. Levanon, E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2686.
- [4] Vgl. hierzu den Verlust der peripheren cyclischen Delokalisation beim Übergang vom 1,4:7,10:13,16-Trioxido[18]annulen zur entsprechenden Trithiaverbindung: G. M. Badger, J. A. Flix, G. E. Lewis, *Aust. J. Chem.* 18 (1965) 70; *ibid.* 19 (1966) 1221.
- [5] Außer Tetraoxido[20]annulen **8** isolierte man geringe Mengen höherer makrocyclischer Produkte, von denen bisher das Hexaoxido[30]annulen identifiziert werden konnte.
- [6] R. Grigg, J. A. Knight, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. C* 1966, 976.
- [7] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; J. E. McMurphy, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708; J. E. McMurphy, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405; D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [8] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4083; B. W. Metcalf, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6675; I. C. Calder, F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1966, 904.
- [9] a) H. Ogawa, M. Kubo, I. Tabushi, *Tetrahedron Lett.* 1973, 361; b) J. A. Flix, *Aust. J. Chem.* 22 (1969) 1951; c) D. Tanner, O. Wennerström, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1221; d) E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmickler, J. Lex, O. Wennerström, D. Tanner, U. Norinder, C. Krüger, *ibid.* 26 (1985) 3087; e) siehe auch E. Vogel, B. Neumann, W. Klug, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1046.
- [10]  $C_{20}H_{12}O_4$ ,  $F_p = 270\ 271^\circ\text{C}$ , Kristalle aus Ether/Hexan; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 9.926(2)$ ,  $b = 4.855(1)$ ,  $c = 15.507(3)$  Å,  $\beta = 106.17(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.464\ \text{g cm}^{-3}$ ; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur,  $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 27^\circ$ ]; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1369 Reflexen mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ;  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.048$  [17].
- [11] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3203.
- [12] **5** ist in nichtsaurem wäßrigem Medium unbeständig, da es als Oxonium-Ion relativ rasch vom Solvens nucleophil angegriffen wird, wobei bis-
- lang nicht aufgeklärte Produkte entstehen. Die Möglichkeit, **5** durch Alkylsubstitution gegenüber Wasser beständig machen zu können, wird untersucht. Vgl. hierzu die Stabilisierung des Pyrylium-Ions durch 2,4,6-Trialkylsubstitution: G. P. Ellis in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 652.
- [13] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3681; A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 729. Über Dioxaporphycene (als Salze), die aus den entsprechenden überbrückten [20]Annulen durch Zweielektronen-Oxidation erhältlich sind, wird demnächst berichtet.
- [14] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 88; siehe hierzu auch B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 937.
- [15] Das Hydrogendinitrat-Ion vermag im Kristall in zwei deutlich verschiedenen Konfigurationen aufzutreten. Die bei **5b** beobachtete Konfiguration mit coplanaren, über eine kurze Wasserstoffbrücke miteinander verbundenen Nitratgruppen, für die im Tetraphenylarsoniumhydrogendinitrat ein Präzedenzfall existiert (B. D. Faithful, S. C. Wallwork, *Chem. Commun.* 1967, 1211), scheint die Ausnahme zu sein. In den meisten Fällen liegt eine Konfiguration vor, in der vier Sauerstoffatome von zwei Nitratgruppen ein verzerrtes Tetraeder um das verbrückende Wasserstoffatom bilden: J. Roziere, M.-T. Roziere-Bories, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2490; weitere Beispiele siehe dort.
- [16]  $C_{20}H_{14}N_4O_{16}$ , Zers. oberhalb  $270^\circ\text{C}$ , Kristalle aus 65proz.  $\text{HNO}_3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ;  $a = 8.097(2)$ ,  $b = 8.707(2)$ ,  $c = 9.365(2)$  Å,  $\alpha = 73.18(2)$ ,  $\beta = 89.81(2)$ ,  $\gamma = 66.32(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.638\ \text{g cm}^{-3}$ ; Meßbedingungen wie für **8**, Verfeinerung (C, N, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1889 Reflexen mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ;  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.044$  [17].
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52871, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## NEUE BÜCHER

### Organische Chemie – farbig und gut

**Organic Chemistry.** Von K. P. C. Vollhardt. W. H. Freeman, Oxford 1987. XXII, 1275 S. + Index, Paperback £ 18.95/geb. £ 49.95. – ISBN 0-7167-1915-0/0-7167-1786-1

Das von einem kompetenten Autor verfaßte Lehrbuch dokumentiert den unermesslichen Vorteil einer Erstauflage, bei der im Gegensatz zu Überarbeitungen etablierter Lehrbücher keine veralteten Konzepte in die Jahre gekommener Vorgänger mitgeschleppt werden müssen. So werden moderne organisch-chemische Terminologie und Methodik (wie beispielsweise stereoselektive Synthese, Retrosynthese) sowie instrumentelle Analytik ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) adäquat präsentiert und nicht in Vorhandenes eingezwängt. Die Stoffauswahl ist zudem zwangsläufig auf dem aktuellen Stand, denn schließlich mußte nicht abgespeckt und entrümpelt werden. Der hier gewählte Aufbau nach funktionellen Gruppen und ihren Reaktionen hat sich wohl letztlich als besonders sinnvoll erwiesen und ist zu begrüßen. In den einzelnen Kapiteln wird zunächst die Nomenklatur der Stoffklassen behandelt, es folgen Struktur- und physikalische Eigenschaften; anschließend werden Reaktionen und Mechanismen nebeneinander diskutiert. Jedes Kapitel enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse. Art und Auswahl der Übungsaufgaben entsprechen modernstem Standard.

Der aufwendige Vierfarbendruck, auf dessen hohen di-

daktischen Wert der Autor mit Stolz verweist („learning simplified by the use of color“), erscheint in der Tat gerechtfertigt. So werden z. B. Nucleophile rot, Elektrophile blau und Radikale sowie Abgangsgruppen grün wiedergegeben, wodurch die Herkunft einzelner Fragmente eines neuen Moleküls auf einen Blick erkennbar wird. In der Stereochemie kennzeichnet Farbe die Reihenfolge der Substituenten nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln, und in der Spektroskopie wird die Zuordnung einzelner in einer bestimmten Farbe wiedergegebener Signale zu den zugehörigen Molekülfragmenten gleicher Farbe offenkundig. Daß durch die konsequente Nutzung von Farbe nicht immer der Gefahr begegnet werden konnte, zu „bunt“ zu werden (vgl. S. 272 oder 1041), sollte angesichts der unbestreitbaren Vorteile des Verfahrens hingenommen werden. Das Schriftbild ist klar und die Formelbilder sind großzügig angelegt, was ebenfalls von vorbildlichem didaktischem Wert ist. Die sorgfältige (computerunterstützte?) Bearbeitung macht es schwer, Druckfehler nachzuweisen, was bei der Qualität des Werkes ohnehin kleinlich wäre.

Hervorragend ist die Präsentation der Spektroskopie, was sowohl die Einführung in die physikalischen Grundlagen als auch die Anwendung in der Organischen Chemie mit der reichhaltigen Wiedergabe erstklassiger Spektren einschließt. Inwieweit die Abbildung eines kommerziellen (NMR-)Spektrometers, das immer nur eine „black box“ sein kann – selbstverständlich mit einer bildschönen Assi-