

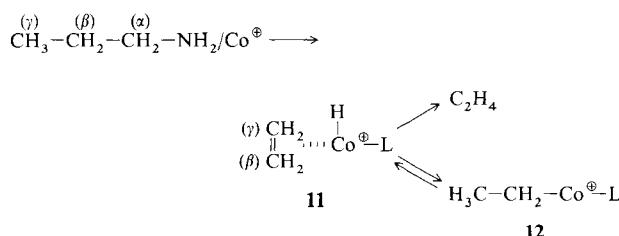
der des $C_3H_7NH_2/Fe^{+}$ -Komplexes. Im MSMS-Experiment entstehen unimolekular die in Gleichung (b) aufgeführten Produkte, deren Genese durch Untersuchung der markierten Amine aufgeklärt wurde.

Δm	Neutralmolekül	[%]	
nC ₃ H ₇ NH ₂ /Co ⁺	H ₂	12	
6/Co ⁺	C ₂ H ₄	81	(b)
	CoH	7	

Molekularer Wasserstoff stammt, wie auch bei nC₃H₇NH₂/Fe⁺, ausschließlich aus der β - und γ -Position (1,2-Eliminierung); H-Gleichverteilung (Scrambling) wird nicht beobachtet.

Neutrales CoH entsteht durch Co⁺-induzierte Hydrid-Abstraktion^[6, 11] aus der α -Methylengruppe des Amins (Abspaltung von CoD aus **6b**/Co⁺ und von CoH aus den Co⁺-Komplexen der übrigen Isotopomere von **6**). Die Spezifität der Reaktion hängt vermutlich mit der leichten Bildung eines Iminium-Ions CH₃CH₂CH=N⁺H₂ zusammen.

Im Gegensatz zu Fe⁺ erzeugt Co⁺ das Olefin aus der C(β)/C(γ)-Position des Propylamins (Abspaltung von C₂H₄ statt C₂H₂D₂ bei **6b**/Co⁺). Die Untersuchung der Co⁺-Komplexe von **6c** und **6d** enthüllt allerdings, daß der Ethylen-Abspaltung ein unvollständiger Wasserstoffaustausch innerhalb der β/γ -Positionen vorgelagert sein muß. So entstehen aus **6c**/Co⁺ C₂H₂D₂ und C₂H₃D im Verhältnis 2.8:1 und aus **6d**/Co⁺ C₂H₂D₂ und C₂HD₃ im Verhältnis 2.7:1. Läge ein kompletter Austausch eines A₃B₂-Systems vor (A, B = H, D), so sollten aus **6c**/Co⁺ und **6d**/Co⁺ die Isotopomere C₂A₂B₂ versus C₂A₃B im Verhältnis 1.5:1 abgespalten werden. Vermutlich konkurriert die direkte Olefin-Eliminierung mit einer vorgelagerten Austauschreaktion vom Typ **11** \rightleftharpoons **12** (Schema 4). Unter Stoßaktivierung ent-



Schema 4. L = CH₂NH₂.

steht ca. 20 % Ethylen aus der C(α)/C(β)-Position des Propylamins. Wahrscheinliche Zwischenstufe ist ein zu **8** (Schema 3) analoger Co⁺-Komplex.

Eingegangen am 15. Dezember 1988 [Z 3088]

[1] a) J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4998; b) siehe auch S. J. Babinec, J. Allison, *ibid.* **106** (1984) 7718.

[2] a) C. B. Lebrilla, C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 98; b) T. Drewello, K. Eckart, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **76** (1987) R1; c) C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *ibid.* **79** (1987) 287; d) *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5639; e) G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *ibid.*, im Druck; f) Übersicht: G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Prusse, C. Schulze, N. Steinrück, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, im Druck.

[3] a) R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 553; b) *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 170; c) R. Breslow, A. Adams, T. Guv, J. Hunger, *Lect. Heterocycl. Chem.* **9** (1987) 43.

[4] ZAB-HF-3F-Massenspektrometer der Firma Vacuum Generators, BEB-Konfiguration (B: magnetischer, E: elektrostatischer Sektor). Die in der

Ionenquelle erzeugten Ionen wurden auf 8 keV kinetische Energie beschleunigt, bei einem Auslösungsvermögen von ca. 3000 (10 % Tal-Definition) wurde C₃H₇NF⁺ mit BE selektiert; seine unimolekularen Zerfälle wurden durch „Scannen“ von B(2) registriert. 5–50 Spektren wurden on-line mit dem VG-Datensystem 250/11 akkumuliert. Gerätesbeschreibung siehe T. Weiske, *Dissertation (D83)*, Technische Universität Berlin 1985.

- [5] a) Wegen mangelnder Empfindlichkeit war es im vorliegenden Fall nicht möglich, die beim unimolekularen Zerfall der Komplexe entstehenden Neutralfragmente mit der ansonsten sehr nützlichen CIDI-Methode (Collisionally Induced Dissociative Ionization), einer Variante der Neutralisations-Reionisations-(NR-)Massenspektrometrie, zu charakterisieren; siehe b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 1; c) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; d) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem. 99* (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805; e) J. K. Terlouw, *Adv. Mass Spectrom.* **11** (1989) 984.
- [6] Die durch Co⁺ induzierte HD-Abspaltung aus CH₃CH₂ND₂ und die fehlende Wasserstoff-Abspaltung bei z. B. *tert*-Butylamin und Triethylamin veranlaßten Radecki und Allison zu der (unbegründeten) Verallgemeinerung, daß bei primären Aminen das Übergangsmetall-Ion vorwiegend die NH-Bindung aktiviert: B. D. Radecki, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 946 (siehe auch Ergebnisse zum System Propylamin/Co⁺).
- [7] Definition: M. T. Reetz, *Tetrahedron* **29** (1973) 2189.
- [8] Die M⁺-Olefin-Bindungsenergie beträgt für viele Systeme ca. 40–60 kcal mol⁻¹; siehe z. B. M. A. Hanratty, J. L. Beauchamp, A. J. Illies, P. van Koppen, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1, zit. Lit. Die Barriere der Ethylen-Rotation in Komplexen des Typs (CO)₄Fe-Olefin ist mit ca. 10–15 kcal mol⁻¹ deutlich kleiner; siehe z. B. L. Kruczynski, L. K. K. Li Sing, Man J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4006; S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapley, J. A. Osborn, *ibid.* **96** (1974) 4038; J. A. Segal, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 677, 1990.
- [9] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 337.
- [10] a) T. Prusse, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5986; b) K. Eller, T. Drewello, W. Zummack, T. Allspach, U. Annen, M. Regitz, H. Schwarz, *ibid.*, im Druck; c) für ein „Gegenbeispiel“ aus der Chemie von Alkanen mit M⁺ siehe R. Houriet, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **2** (1983) 1818.
- [11] S. W. Buckner, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4715.
- [12] Für bimolekulare Metathese-Reaktionen von Übergangsmetall-Ionen in der Gasphase siehe a) A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6449; b) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **2** (1983) 1829; c) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2605; d) H. Kang, J. L. Beauchamp, *ibid.* **108** (1986) 5663; e) S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *ibid.* **110** (1988) 6606; f) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **7** (1988) 1583.
- [13] a) J. L. Beauchamp, A. E. Stevens, R. R. Corderman, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 967; b) J. Allison, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 627.

Photocycloadditionen des Benzvalens **

Von Manfred Christl* und Max Braun

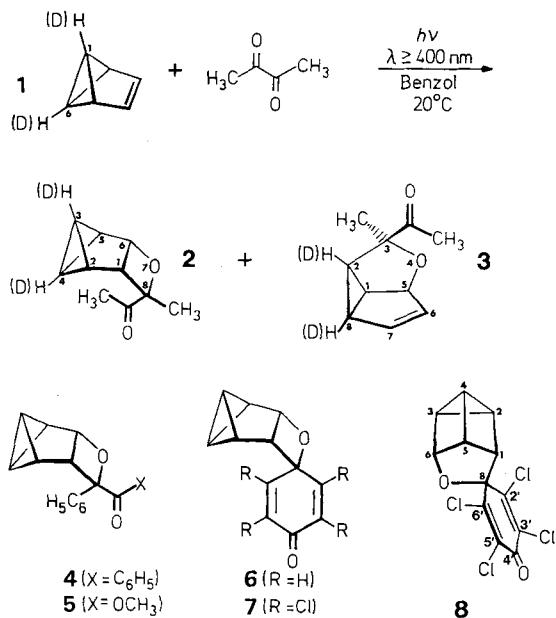
Schon 1975 berichteten Katz und Turro et al.^[11], daß bei der sensibilisierten Photolyse von Benzvalen **1** zwei Umlagerungen stattfinden können. Sensibilisatoren mit einer Tripletenergie $E_T > 65$ kcal mol⁻¹ bewirken die Umwandlung in Benzol, während solche mit $E_T < 63$ kcal mol⁻¹ die Automerisierung (1,3-C-Wanderung) auslösen. Als Sensibilisatoren waren hauptsächlich Ketone verwendet worden, die typische Substrate der Paterno-Büchi-Reaktion^[12] sind. Trotzdem erwähnten die Autoren keine Produkte mit Oxetan-Struktur. Angesichts der großen Aktivität des Benzvalens gegenüber Elektrophilen aller Art^[13] wollten wir wissen, ob nicht außer den genannten Isomerisierungen photochemische Cycloadditionen von **1** ablaufen.

Bei der Belichtung^[4] von **1**^[5] in Gegenwart von Aceton und Benzophenon ($E_T = 78$ bzw. 69 kcal mol⁻¹^[2a]) entstand Benzol, doch bildeten sich mit Biacetyl ($E_T = 56$ kcal mol⁻¹^[2a]), Benzil (54 kcal mol⁻¹^[2a]), Phenylgly-

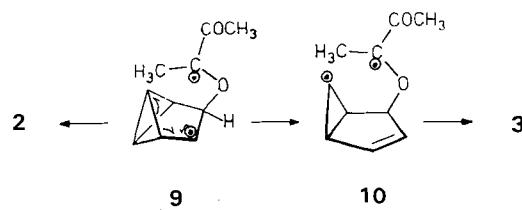
[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. M. Braun
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

oxylsäuremethylester (61.9 kcal mol⁻¹^[6a], Belichtung bei -30 °C), 1,4-Benzochinon (50 kcal mol⁻¹^[2a]) und Chloranil (56.4 kcal mol⁻¹^[6b], Belichtung bei -30 °C) die Oxetane **2** (19%), **4** (22%), **5** (38%), **6** (25%) bzw. **7** (51%)^[17]. Neben **2** beobachteten wir beim Versuch mit Biacetyl das Oxadihydrosemibullvalen **3** (**2:3** ≈ 30:1), das auch zusammen mit einem geringen Anteil seines Diastereomers in 48% Ausbeute aus **2** durch Behandlung mit AgBF₄ in CDCl₃ bei 20 °C erhältlich ist^[17]. Der Versuch mit Chloranil lieferte nur bei -30 °C reines **7**; bei 20 °C entstand neben **7** das Umlagerungsprodukt **8**^[17] (**7:8** = 4:1). Ausgewählte physikalische Daten von **2–8** siehe Tabelle 1.



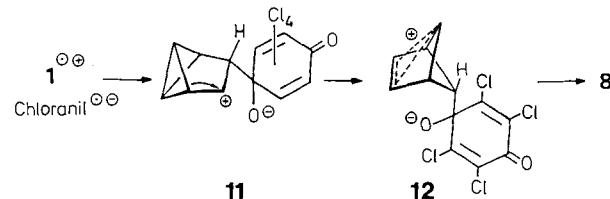
Die Bildung von **3** belegt den mehrstufigen Verlauf der Paterno-Büchi-Reaktion^[21]. Aus Biacetyl im Triplettzustand und **1** geht wohl das Diradikal **9** hervor, das entweder zu **2** cyclisiert oder eine Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung^[3a] eingeht, die **10** und daraus **3** liefert, wenn in **9** von den beiden in Frage kommenden C-C-Bindungen die zum Biacetylteil *cis*-ständige Bindung bricht. In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus resultierten beim Einsatz von [1,6-D₂]Benzvalen die dideuterierten Produkte [3,4-D₂]**2** und [2,8-D₂]**3**.



Der Befund, daß die Markierungen in **2** auf die Positionen 3 und 4 beschränkt sind^[18], schließt die Automerisierung von **1** durch den angeregten Sensibilisator Biacetyl aus. Zum gleichen Ergebnis kamen wir, indem wir unverbrauchtes [D₂]**1** zurückgewannen und mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid umsetzten. Auch im resultierenden Dihydroisoxazol^[19] fanden sich die Deuteriumatome nur in den Bicyclobutan-Brückenkopf-Positionen^[18]. Interessanterweise hatten Katz und Turro et al.^[11] Biacetyl mit in ihre Tabelle der verwendeten Sensibilisatoren aufgenommen, jedoch für die Automerisierung von **1** keine Quantenausbeute eingetragen. Letztere

war bei Benzil mit ca. 0.2 angegeben worden. Wir bestätigten jetzt, daß angeregtes Benzil die Automerisierung von **1** bewirkt. Aus [1,6-D₂]**1** ging [D₂]**4** hervor; das Markierungsverhältnis der Positionen 1(6), 2(5) und 3(4) betrug 1:3:4^[18]. Laut Analyse des 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid-Addukts waren im unverbrauchten [D₂]**1** die Markierungen stärker verteilt, nämlich im Verhältnis 1:2:4 in den entsprechenden Positionen wie in **4**^[18]. Die Belichtung von [1,6-D₂]**1** in Gegenwart von 1,4-Benzochinon und 2-Benzoylthiophen (siehe unten) führte zu keiner 1,3-C-Wanderung in [1,6-D₂]**1**. Ob also Benzvalen **1** durch Ketone im Triplettzustand ($E_T < 63 \text{ kcal mol}^{-1}$) automerisiert wird, ist eine Frage relativer Reaktionsgeschwindigkeiten. Mit Biacetyl, 1,4-Benzochinon und 2-Benzoylthiophen läuft die Cycloaddition erheblich schneller ab als die für die Automerisierung von **1** notwendige Energieübertragung; bei Benzil sind die beiden Geschwindigkeiten ähnlich groß.

Die Struktur des Produkts **8** spricht für einen anderen Bildungsweg als den über ein Diradikal des Typs **9**. Bekanntlich entsteht bei Belichtung von Chloranil in Gegenwart eines Donors ein Radikalionenpaar^[10a], das im Falle von **1** als Donor durch CIDNP-Signale von **1** und Benzol nachgewiesen wurde^[10b]. Somit liegt nahe, daß **8** ein Folgeprodukt des Radikalionenpaares ist, das zum Zwitterion **11** weiterreagieren sollte. Nun müßte im kationischen Teil von **11** die Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Wanderung des zum anionischen Teil *trans*-ständigen Bicyclobutan-Brückenkopf-Kohlenstoffatoms^[13] ablaufen, woraus **12** und daraus **8** resultierte.



Anders als mit 1,4-Benzochinon ergab **1**^[5] mit 1,4-Naphthochinon ($E_T = 57 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[6c]) beim Belichten^[4] bei -30 °C das Cyclobutan **13**^[17] (17%). Angeregt durch die Arbeiten von Cantrell^[11], setzten wir auch 2-Benzoylthiophen (62.6 kcal mol⁻¹^[11]) bei Raumtemperatur sowie 2-Acetylthiophen (64.5 kcal mol⁻¹^[11]) und 2-Acetylfuran (64.9 kcal mol⁻¹^[11]) bei -30 °C ein und erhielten die [2 + 2]-Cycloaddukte **14** (21%), **15** (27%) bzw. das [4 + 2]-Cycloaddukt **16** (19%) und dessen Diastereomer (6%)^[17]. Aus angeregtem 1-Acetylnaphthalin (56.4 kcal mol⁻¹^[6a]) und **1**^[5] entstand bei -30 °C zunächst das [4 + 2]-Cycloaddukt **17** (25%), das jedoch mit ähnlicher Geschwindigkeit durch weiteres Belichten in **18** (41%) und **19** (9%)^[17] umge-

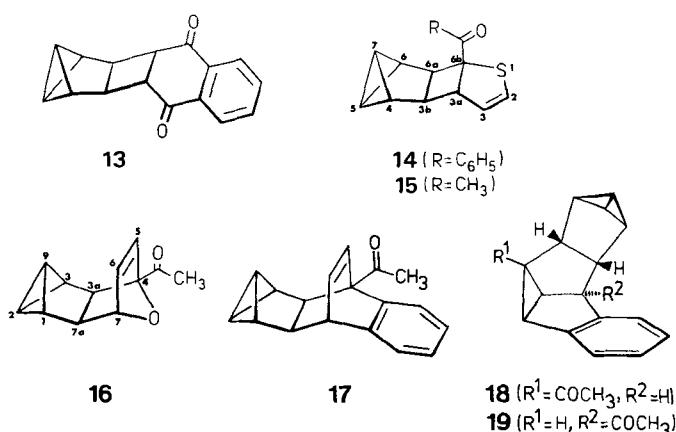


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2–8** und **13–19**; als Siedepunkt ist jeweils die Temperatur des Kugelrohrdestillationsapparats angegeben; die Zuordnung der Banden in den NMR-Spektren stützt sich auf NOE-Effekte und ^1H - ^{13}C -Korrelationen.

2: $K_p = 30\text{--}50^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1713 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s; 8- CH_3), 2.12 (dtt, $J(3,4) = 8.8$, $J(2,4) = J(4,5) = 1.8$, $J(1,4) = J(4,6) = 1.0 \text{ Hz}$; 4-H), 2.17 (br.dt, $J(2,3) = J(3,5) = 1.7 \text{ Hz}$; 3-H), 2.25 (s; CO- CH_3), 2.31 (br.dq, $J(2,5) = 4.5$, $J(1,2) = 1.7 \text{ Hz}$; 2-H), 2.54 (dq, $J(5,6) = 1.8 \text{ Hz}$; 5-H), 2.69 (ddd, $J(1,6) = 6.0 \text{ Hz}$; 1-H), 4.71 (br.dd; 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2$ (C-4), 8.8 (C-3), 24.8 und 25.2 (2 CH_3), 35.8 (C-2), 40.5 (C-5), 49.8 (C-1), 80.1 (C-6), 87.2 (C-8), 213.6 (C=O)
3: $K_p = 30\text{--}50^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s; 3- CH_3), 2.05 (dddd, $J(2,8) = 6.6$, $J(1,8) = 6.0$, $J(7,8) = 2.4$, $J(6,8) = 0.6 \text{ Hz}$; 8-H), 2.17 (s; CO- CH_3), 2.27 (ddd, $J(1,2) = 7.7$, $J(2,6) = 0.6 \text{ Hz}$; 2-H), 2.96 (dddd, $J(1,5) = 4.9$, $J(1,6) = 0.5 \text{ Hz}$; 1-H), 5.19 (ddd, $J(5,6) = 2.0$, $J(5,7) = 0.6 \text{ Hz}$; 5-H), 5.46 (ddq, $J(6,7) = 5.4 \text{ Hz}$; 6-H), 5.84 (ddd; 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.8$ und 26.5 (2 CH_3), 31.7, 36.6 und 46.0 (C-1, C-2, C-8), 87.0 (C-5), 90.2 (C-3), 130.0 und 135.9 (C-6, C-7), 215.1 (C=O)
4: $F_p = 85\text{--}86^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$)
5: $F_p = 62\text{--}63^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$)
6: $F_p = 72\text{--}73^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1667$, 1661 (C=O), 1627, 1602 cm^{-1} (C=C)
7: $F_p = 140\text{--}142^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1678$ (C=O), 1600, 1568 cm^{-1} (C=C)
8: $F_p = 163\text{--}165^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1680$ (C=O), 1607, 1574 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.19$ (dddd, $J(2,5) = 4.7$, $J(2,3) = 4.5$, $J(2,4) = 3.2$, $J(1,2) = 2.6 \text{ Hz}$; 2-H), 1.70 (td, $J(3,5) = 4.5$, $J(3,4) = 3.2$, $J(3,6) = 2.2 \text{ Hz}$; 3-H), 1.98 (td, $J(4,5) = 1.0 \text{ Hz}$; 4-H), 2.14 (dd, $J(1,5) = 4.5 \text{ Hz}$; 1-H), 2.60 (quint. d, $J(5,6) = 4.7 \text{ Hz}$; 5-H), 4.58 (dd; 6-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.5$ und 17.3 (C-2, C-3), 22.3 (C-4), 48.6 (C-5), 59.7 (C-1), 82.4 (C-6), 87.3 (C-8), 128.8 und 131.1 (C-3', C-5'), 153.4 und 153.7 (C-2', C-6'), 169.9 (C-4')
13: $F_p = 155\text{--}156^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1665$ (C=O), 1592, 1585 cm^{-1} (C=C)
14: $F_p = 108\text{--}110^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1679$ (C=O), 1594, 1578 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.86$ (br.s, 5-H, 7-H), 1.94 (dq, $J(4,6) = 4.3$, $J(6,6a) = J(5,6) = J(6,7) = 1.7 \text{ Hz}$; 6-H), 2.29 (dq, $J(4,5) = J(3b,4) = J(4,7) = 1.7 \text{ Hz}$; 4-H), 2.38 (ddd, $J(3b,6a) = 7.3$, $J(3a,3b) = 3.8 \text{ Hz}$; 3b-H), 3.11 (br.d; 6a-H), 3.86 (\approx tt, $J(3,3a) = 3.5$, $J(2,3a) \approx J(3a,6a) \approx 1.1 \text{ Hz}$; 3a-H), 5.63 (dd, $J(2,3) = 5.9 \text{ Hz}$; 3-H), 6.09 (dd; 2-H), 7.47 (m-H), 7.54 (p-H), 7.91 (o-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.9$ (C-7), 6.6 (C-5), 37.3 (C-6), 38.3 (C-4), 45.9 (C-3b), 52.7 (C-3a), 55.8 (C-6a), 63.0 (C-6b), 123.7 (C-3), 124.9 (C-2), 128.6 (m-C), 128.9 (o-C), 133.0 (p-C), 135.1 (<i>ipso</i> -C), 195.3 (C=O)
15: $K_p = 50\text{--}80^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (C=O)
16: $K_p = 80^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1711 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.35$ (ddt, $J(1,3) = 4.5$, $J(1,2) = J(1,9) = 1.8$, $J(1,7a) = 1.0 \text{ Hz}$; 1-H), 1.63 (dt, $J(2,9) = 8.3$, $J(3,9) = 1.8$, $J(3a,9) = J(7a,9) = 1.2 \text{ Hz}$; 9-H), 1.68 (dt, $J(2,3) = 1.8 \text{ Hz}$; 2-H), 1.84 (\approx dq, $J(3,3a) = 1.1 \text{ Hz}$; 3-H), 2.07 (s; CH_3), 2.53 (dt, $J(3a,7a) = 8.1 \text{ Hz}$; 3a-H), 2.58 (ddt, $J(7,7a) = 4.6 \text{ Hz}$; 7a-H), 4.39 (dd, $J(6,7) = 1.7 \text{ Hz}$; 7-H), 5.81 (dd, $J(5,6) = 5.7 \text{ Hz}$; 6-H), 6.20 (d; 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.6$ und 9.3 (C-2, C-9), 25.9 (CH ₃), 33.3 und 33.6 (C-1, C-3), 49.8 (C-7a), 51.9 (C-3a), 80.4 (C-7), 94.4 (C-4), 132.6 und 134.2 (C-5, C-6), 207.6 (C=O)
17: $K_p = 140^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1711 \text{ cm}^{-1}$ (C=O)
18: $F_p = 128\text{--}130^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1676 \text{ cm}^{-1}$ (C=O)
19: Öl. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1708 \text{ cm}^{-1}$ (C=O)

wandelt wurde (Di- π -Methan-Umlagerung). Ausgewählte physikalische Daten von **13–19** siehe Tabelle 1.

Kein Cycloaddukt erhielten wir aus **1** und Cyclopent-2-en-1-on ($E_T = 74 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[2a]). Als Schlußfolgerung ergibt sich somit, daß auch **1** photochemische Cycloadditionen eingehen kann, vorausgesetzt, der Reaktionspartner hat eine Triplettenenergie $E_T < 65 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Eingegangen am 7. Dezember 1988 [Z 3078]

- [1] C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro, W. H. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2568.
- [2] a) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978; b) W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York 1984.
- [3] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529, zit. Lit.; b) M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendorfer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 373.

[4] Lichtquellen: Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia, 450 W) im Pyrex-Tauchschatz, wobei im Falle der farbigen Substrate die Strahlung mit $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ herausgefiltert wurde. Im Rayonet®-Reaktor RPR 100 wurden 1,4-Naphthochinon und 1-Acetyl naphthalin durch Bestrahlung mit 350-nm- bzw. 300-nm-Licht umgesetzt.

[5] Wir verwenden **1** als Lösung in Hexan, die mit der ein- bis fünffachen Menge Benzol (Versuche bei Raumtemperatur) oder Toluol (Versuche bei -30°C) verdünnt wurde. Die Lösungen, die vor der Photolyse mit Stickstoff gesättigt wurden, waren ca. 0.10 M an **1** und 0.05 M an Carbonylverbindungen.

[6] a) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4537; b) P. Longin, A.-M. Lambert, M. A. Rousset, *C.R. Acad. Sci. Ser. B* 273 (1971) 599; c) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3197.

[7] Die Isolierung gelang durch Blitzchromatographie mit Petrolether/Essigester an SiO_2 (4–15 bzw. basischem Al_2O_3 , Aktivitätsstufe III (17–19), präparative Gaschromatographie an Carbowax 20M auf Volapshex A 2 (**2**, **3**) oder an Silicon SE 30 auf Chromosorb® W (**16** und Diastereomer). Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Außer bei **13** wurden die Konfigurationen aus den charakteristischen Größen der Kopplungskonstanten oder aus NOE-Effekten bestimmt.

[8] Analyse durch $^2\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

[9] M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 950.

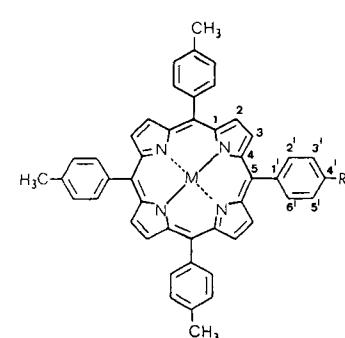
[10] a) J. Mattay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 825; b) C. J. Abelt, H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4148.

[11] T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2242.

Hoch reduzierte Porphyrine **

Von Robert Cosmo, Christian Kautz, Klaus Meerholz, Jürgen Heinze* und Klaus Müllen*

Kann ein organisches π -System durch sukzessive Aufnahme von Elektronen als Ladungsspeicher dienen, und wird die Speicherkapazität beim Übergang zu höhermolekularen Analoga mit mehreren Redoxzentren größer? Wir überprüfen dies erstmal für Porphyrin-Zink-Komplex **1** und weisen nach, daß der Zinkkomplex **1** des *meso*-Tetralolytporphyrins **2** reversibel sechs Elektronen aufnimmt. Die NMR-Spektren der intermediär auftretenden Di- und Tetraanionen belegen deren annulenähnliches Bindungsverhalten. Wir „verdoppeln“ den Porphyrin-Zink-Komplex **1** zum stilbenverbrückten Di-porphyrinylsystem **3** und untersuchen dessen Redoxverhalten in Analogie zu dem von **1**. Der Komplex **3** bildet ein Dodecaanion!



- 1**: M=Zn, R=CH₃
- 2**: M=Zn, R=CH₃
- 5**: M=Zn, R=Br
- 6**: M=Zn, R=CHO
- 7**: M=Zn, R=CHO

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. R. Cosmo, Dipl.-Chem. C. Kautz
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albert-Straße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.