

zu den Produkten weiterreagieren<sup>[17]</sup>. Untersuchungen zur detaillierten mechanistischen Aufklärung und zur Anwendungsbreite dieser neuartigen Umpolungsreaktion von Ketonen, insbesondere im Vergleich mit literaturbekannten Methoden<sup>[18]</sup>, sind bereits in Gang.

Eingegangen am 11. Mai 1990 [Z 3950]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122-84-9; 2<sup>⊕</sup>, 24964-91-8; 3, 21165-40-2; 4, 28277-57-8; 5, 7074-12-6; 6, 104741-73-3; 7, 77525-91-8; 9<sup>⊕</sup>, 65644-87-3; 10<sup>⊕</sup>, 58047-17-9; 11, 37087-68-6; 12, 128973-49-9.

- [1] N. Heinrich, F. Louage, C. Lifshitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8183; N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *ibid.* **108** (1986) 593; W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *ibid.* **101** (1979) 5540.
- [2] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1591; *ibid.* **104** (1982) 2648.
- [3] J. Toullec, *Adv. Phys. Org. Chem.* **18** (1982) 1; F. Turecek, L. Rabec, J. Korvola, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7984.
- [4] M. Schmitt, U. Baumann, *Angew. Chem.* **102** (1990) 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 541.
- [5] J. R. Keeffe, A. J. Kresge, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8201.
- [6] Die angegebenen Oxidationspotentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE); sie wurden in Acetonitril (100 mV s<sup>-1</sup>) bestimmt: 2–3 mM 1 oder 5, 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat, Ferrocen als Referenz.
- [7] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **113** (1980) 577.
- [8] Die Oxidationspotentiale β,β-dimesitylsubstituierter Enole [4] liegen um ca. 1 V unter denen der tautomeren Ketone. Unter der Annahme gleicher Oxidationspotentialdifferenzen für 1 in Enol- und Ketoform sollte E<sub>p</sub>(Enol) weit unter 1 V (SCE) liegen.
- [9] Eine 30 mM Lösung des Ketons in Acetonitril/Methanol 9:1 wird bei Raumtemperatur mit 200 Mol-% 2<sup>⊕</sup> so lange gerührt, bis die blaue Farbe des Ammoniumylsalzes verschwindet. Die Produkte wurden spektroskopisch und durch Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.
- [10] C. L. Wong, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5593.
- [11] E. Baciocchi, A. Dalla Cort, L. Ebersson, L. Mandolini, C. Rol, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4544; C. J. Schlessner, J. K. Kochi, *ibid.* **49** (1984) 3142; L. Ebersson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3192; E. Baciocchi, C. Rol, G. V. Sebastiani, B. Serena, *Gazz. Chim. Ital.* **113** (1983) 853.
- [12] Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Reaktionszeit bis zum Farbumschlag von Blau (Farbe von 2<sup>⊕</sup>) nach Braun bestimmt.
- [13] Zugabe von 200 Mol-% Trifluormethansulfonsäure zum Reaktionsansatz liefert nach 10 min 3 in 78%.
- [14] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **142** (1987) 1.
- [15] Die geringe Umsetzung von 5 bei Oxidation mit 10<sup>⊕</sup> ist eine Folge der schnellen Reaktion von 10<sup>⊕</sup> mit dem Lösungsmittelgemisch. Zudem konnte durch ein Konkurrenzexperiment gezeigt werden, daß bei Verwendung von 10<sup>⊕</sup> als Oxidationsmittel 6 nicht schneller als 5 umgesetzt wird.
- [16] M. Gaudry, A. Marquet, *Tetrahedron* **26** (1970) 5617.
- [17] Auch hier können mehrere plausible Reaktionshypothesen formuliert werden (z. B. Angriff von Methanol am Enol-Radikalkation oder Deprotonierung des Enol-Radikalkations), die zum Teil schon bei der elektrochemischen Oxidation von Enolacetaten zu α-Acetoxyketonen oder von Enol-ethern zu α-Alkoxyacetalen beschrieben sind; siehe S. Torii: *Electroorganic Syntheses – Methods and Applications, Part 1: Oxidations*, Kodansha, Tokio 1985, S. 230, 234.
- [18] R. M. Moriarty, O. Prakash, M. P. Duncan, R. K. Vaid, H. A. Musallam, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 150; R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 244.

## Makrocyclisch fixierte Diarylhexatriene\*\*

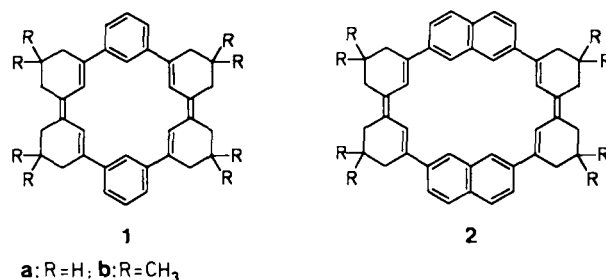
Von Fritz Vögtle\* und Carlo Thilgen

Offenkettige und cyclische Polyene gehören seit vielen Jahren zu den wichtigen Forschungsgebieten der Organi-

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. C. Thilgen  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

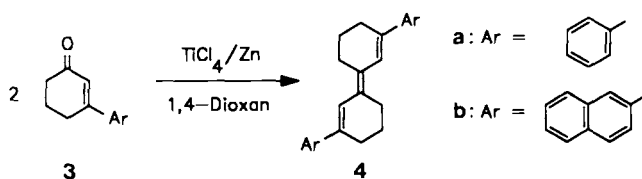
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Herrn Prof. Dr. E. Steckhan, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltammogramme sowie Herrn Dipl.-Chem. P.-M. Windscheif, Universität Bonn, für die Durchführung von Berechnungen.

schen Chemie<sup>[11]</sup>. 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (DPH) beispielsweise ist ein viel benutzter Fluoreszenzindikator, z. B. bei Untersuchungen der Molekülordnung in Vesikel- und Zellmembranen, flüssigkristallinen Phasen und Polymerfolien. Wir versuchen, durch Einbinden bewährter klassischer Bauteile in makrocyclische Systeme neuartige organische Materialien mit besonderen Eigenschaften zu erhalten, und berichten nun über die konfigurativen und konformativen verfestigten Cyclopolymere 1 und 2.

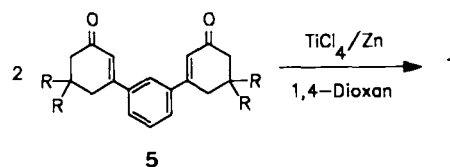


Obwohl die McMurry-Reaktion inzwischen viel angewendet wird<sup>[2]</sup>, diente sie bisher kaum dazu, Dicarbonylverbindungen in einem Schritt gezielt zu cyclodimerisieren<sup>[3]</sup>. Die in vergleichsweise guten Ausbeuten (1 a: 36% nach Optimierung der Kupplung von 5 a<sup>[4]</sup>) verlaufende Eintopfsynthese der Kohlenwasserstoffe 1 und 2 macht diese Methode für den Aufbau von Makrocyclen attraktiv.

Zum Ausarbeiten optimaler Reaktionsbedingungen<sup>[5]</sup> und zu Vergleichszwecken wurde zunächst das „offenkettige“ Trien 4 a aus 3 a hergestellt.



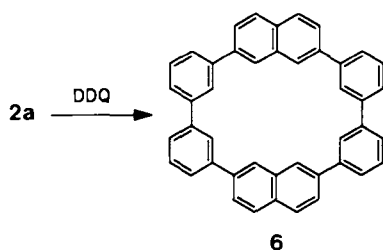
Die Cyclisierung zu 1 oder 2 verläuft unter mäßigen Verdünnungsbedingungen am günstigsten; wir nehmen an, daß dabei das Prinzip der starren Gruppen eine Rolle spielt. Das Synthesekonzept ist breit anwendbar. So wurden neben 1 a und 4 a auch die Makrocyclen 1 b (20%), 2 a (20%) und 2 b (4% Ausb.) sowie das Trien 4 b hergestellt.



Die beim Umkristallisieren aus Pyridin rein anfallenden gelblichen, schwerlöslichen Mikrokristalle des Cycloalkens 1 a schmelzen im evakuierten Röhrchen bei 385–388 °C (Zers.). Das Massenspektrum von 1 a zeigt neben den Peaks für M<sup>⊕</sup> [m/z 468.2817 (gef.); 468.2814 (ber.), Basis-Peak] und M<sup>2⊕</sup> [m/z 234] mit abgestufter Intensität auch die Peaks aller Dehydrierungsprodukte bis zum Ion der Masse m/z 456, das dem besonders stabilen Hexa-*m*-phenylen<sup>[6a]</sup> (gleiches Kohlenstoffgerüst) entspricht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spek-

trum (200 MHz,  $\text{CDBr}_3$ ) treten folgende Signale auf:  $\delta = 1.93$  (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.51 (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 7.20–7.38 (m, 6 H; Ar-CH), 7.57 (s, 4 H; Vinyl-CH), 8.08 (s, 2 H; Ar-CH). Bemerkenswert sind die Tieffeldverschiebungen der zum Zentrum des Moleküls gerichteten olefinischen und aromatischen Protonen, wie sie auch bei Hexam-phenylen<sup>[6a]</sup> und Kekulen<sup>[6b]</sup> beobachtet wurden.

Nach Behandeln des Cyclopolyens **2a** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) konnte der vollständig aromatisierte Kohlenwasserstoff **6** mit zwei Naphthalineinheiten erstmals nachgewiesen werden [MS:  $m/z$  556.2185 ( $M^{\oplus}$  gef.), 556.2191 ( $M^{\oplus}$  ber.); 278 ( $M^{2\oplus}$ )].



**1a** enthält zwei Diphenylhexatrien-Einheiten mit fixierter Geometrie, in der die Doppelbindungen (1*E*,3*Z*,5*E*)-konfiguriert sind und die freie Drehbarkeit der Benzolringe aufgehoben ist. Im „offenkettigen“ Trien **4a** hingegen besteht noch die Möglichkeit der (*E*)/(*Z*)-Isomerie bezüglich der exocyclischen Doppelbindung.

Die Diarylhexatriene **1**, **2** und **4** ermöglichen die Untersuchung der Auswirkungen von konfigurativer und konformativer Fixierung des jeweiligen Chromophors auf die elektronische Anregung durch UV/VIS-Spektroskopie. Die Maxima der im Gegensatz zu den Absorptionsbanden von DPH und DNH (1,6-Di(2-naphthyl)-1,3,5-hexatrien) unstrukturierten Banden der Triene **4a**, **b** sind gegenüber den DPH- bzw. DNH-Maxima hypochrom und um 14–16 nm bathochrom verschoben<sup>[7a,b]</sup>.

Die Rotverschiebung wegen des erweiterten Chromophors im Dinaphthylhexatrien **4b** äußert sich schon darin, daß sein Gelbton tiefer und kräftiger als der des Diphenylhexatriens **4a** ist, dessen hellgelbe plättchenförmige Kristalle im auffallenden Licht durch die blaue Fluoreszenz einen Grünstich erhalten (Abb. 1).

Hatten Zechmeister et al.<sup>[8]</sup> für das längstwellige Absorptionsmaximum von (3*Z*)-DPH eine hypsochrome Verschiebung von nur 1–2 nm gegenüber dessen all-(*E*)-Isomer gefunden, so beträgt der entsprechende Unterschied zwischen dem „offenkettigen“ all-(*E*)-Trien **4a** und seinem cyclischen Gegenstück **1a** mit fixierter doppelter (3*Z*)-Konfiguration immerhin 23 nm<sup>[7a]</sup>. Bei (*E*)- und (*Z*)-Stilben wird die Differenz von 15.5 nm einer Behinderung der Konjugation im nicht mehr ebenen (*Z*)-Isomer zugeschrieben<sup>[10]</sup>. In **1a** dürfte eine Drehung der Benzolringe aus der Konjugationsebene für den beobachteten Unterschied mit ursächlich sein.

Das Fehlen einer noch längerwelligen Bande in den UV/VIS-Spektren von **1a** und **2a** bestätigt die Annahme, daß man es mit zwei isolierten Diphenylhexatrien-Systemen und nicht mit einem einzigen, über den ganzen Cyclus ausgedehnten Chromophor zu tun hat<sup>[11]</sup>.

Der auffälligste Unterschied zu den Spektren der „offenkettigen“ Analoga **4a**, **b** ist eine zusätzliche Bande ( $\lambda = 273$  bzw. 286 nm) in den Spektren von **1a** und **2a**. Diese ist nach theoretischen Betrachtungen durch das Fehlen eines Symmetrie-zentrums bedingt<sup>[12]</sup> und hat sich als charakteristisch für das Vorliegen einer (*Z*)-Doppelbindung innerhalb einer Po-

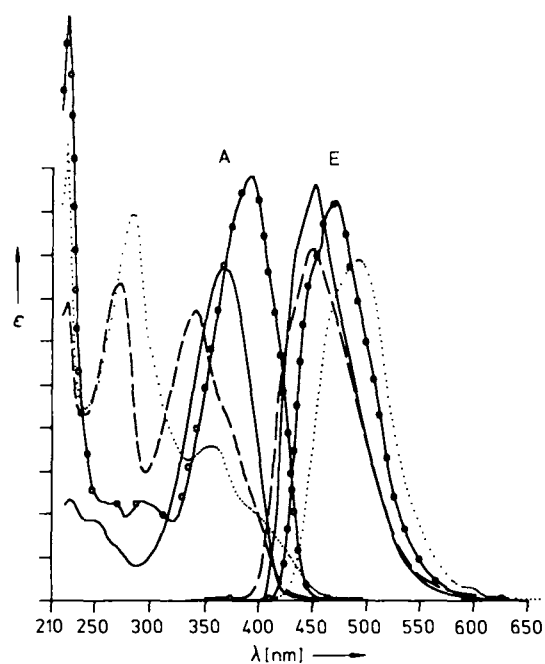


Abb. 1. Absorptions- (A) und Emissionsspektren (E) (in 1,4-Dioxan,  $T = 292$  K, Anregung bei 380–400 nm) der Diarylhexatriene **4a** (—) und **4b** (---) sowie der Cyclopolyene **1a** (····) und **2a** (— · —).  $\epsilon$  in relativen Einheiten.

lyenkette erwiesen. Bemerkenswert ist deswegen nicht nur der hohe Extinktionskoeffizient, sondern daß dieser „cis-Peak“ überhaupt auftritt, da **1a** in der (laut Rechnungen<sup>[13]</sup> energetisch günstigsten) Konformation ein Inversionszentrum aufweist. Auch diese Beobachtung legt eine Aufteilung der Cyclen in zwei separate Chromophore nahe.

Während die Emissionsmaxima<sup>[7c]</sup> der Diphenylhexatriene DPH, **4a** und **1a** bei annähernd gleichem  $\lambda$  liegen (blauer Spektralbereich), ergibt sich beim Übergang zum Dinaphthylhexatrien **4b** (blaugrün) und weiter zum cyclischen Dinaphthylpolyen **2a** (grün) eine deutliche bathochrome Verschiebung. Die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsmaxima ist bei den cyclischen Verbindungen **1a** und **2a** deutlich größer als bei den „offenkettigen“ Analoga **4a**, **b**<sup>[7a,c]</sup> (Abb. 1).

Diphenylpolylene bilden in Schwefelsäure hinreichender Konzentration Kationen<sup>[15,16]</sup>. Diejenigen von **4a**, **b**, **1a** und **2a** (in 96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sind tiefblau, und ihre Absorptionsspektren enthalten jeweils zwei intensive Banden<sup>[7d]</sup>. Aus der Tatsache, daß die Spektren der Lösungen der cyclischen Ionen keine Banden der Kohlenwasserstoffe **1a** oder **2a** mehr zeigen, kann angenommen werden, daß beide Chromophorteile der Moleküle protoniert sind.

Mit Natriumsand in THF wurden aus den Diphenylpolyenen **1a** und **4a** tief blau-violette Lösungen von Anionen erhalten. Die bei Anionen von 1,*n*-Diphenylpolyenen mögliche Strukturvielfalt<sup>[17]</sup> dürfte bei den hier beschriebenen Spezies durch die zusätzlichen Verklammerungen stark eingeschränkt sein. Cyclovoltammetrische Messungen in Pyridin lieferten die ersten im Anstieg des Grundelektrolyten liegenden Reduktionspotentiale der Polyene **1a** und **4a**: sie haben für „offenkettiges“ (**4a**) und cyclisches Trien (**1a**) annähernd den gleichen Wert<sup>[18]</sup>. Anders als **1a** zeigt **4a** quasi-reversibles Verhalten: bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten von  $\geq 100 \text{ mV s}^{-1}$  kann die Reoxidation seines Radikal-anions beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß die chemische Stabilität von **4a**<sup>•−</sup> deutlich höher als die von **1a**<sup>•−</sup> ist.

Kohlenwasserstoff-Ringe des hier beschriebenen Typs bieten sich – besonders bei der Substitution mit acht langketti-

Eingegangen am 30. Mai 1990 [Z 3991]

$$\begin{array}{cc}[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3](\text{ClO}_4)_3 & [(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3 \\ \mathbf{1} & \mathbf{2}\end{array}$$

*Angew. Chem.* 102 (1990) Nr. 10