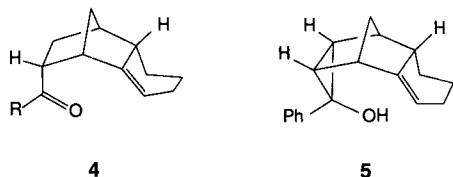


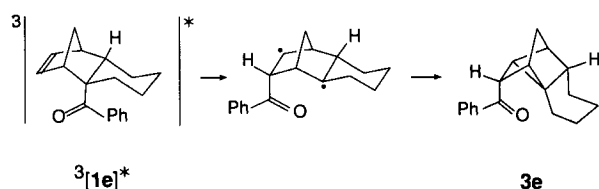
winnt die Bildung von Produkten des Typs **3** die Oberhand: **1d** ergibt triplettensensibilisiert ausschließlich **3d** und bei direkter Belichtung **2d** und **3d** in etwa gleichen Anteilen. **1e** schließlich, in scharfem Kontrast zu **1a**, bildet unter beiden Bedingungen ausschließlich **3e**. Tabelle 1 faßt die Befunde zusammen.

**3e** geht bei direkter Belichtung eine effiziente Sekundärphotoreaktion zu **4** (R = Ph) und **5** ein; diese Produkte werden im Verhältnis 1:1.2 gebildet. **3d** wird entsprechend in **4** (R = Me) umgewandelt<sup>[13]</sup>. Diese Sekundärphotoreaktionen werden durch Zusatz des Triplettlöschers 1,3-Pentadien (1 M) vollständig unterbunden, die Bildung von **3** (wie auch von **2**) wird dadurch nicht beeinträchtigt.



Die Entscheidung, ob **1** zu **2** oder zu **3** reagiert, wird durch mindestens drei Faktoren beeinflusst: Einmal durch die Art der elektronischen Anregung, wie die Beispiele **1b**, **d** zeigen. Des weiteren durch den Alkylierungsgrad jenes C-Atoms, von dem aus die Acylgruppe unter letztendlicher Bildung von **3** wandert, wie der Vergleich **1b/1c** ergibt. Schließlich begünstigt die räumliche Nähe von Carbonyl-C-Atom und C-C-Doppelbindung, wie sie besonders in **1d**, **e** erzwungen ist, die Bildung von **3**. Diese besondere räumliche Nähe in **1d**, **e** macht sich als bathochrome Verschiebung der längstwelligsten ( $n\pi^*$ ) UV-Absorptionen gegenüber denen der jeweiligen hydrierten Ketone um  $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar (bei **1a**, **b** und **1c** ist nur eine sehr viel kleinere Verschiebung zu beobachten) und führt offenbar zu einer starken Absenkung der Energie des niedrigsten Triplettzustandes, wie die effiziente Sensibilisierbarkeit der Bildung von **3d**, **e** durch Benzophenon ( $E_T = 68.6$ ) zeigt; zur Bildung von **3b** wird dagegen Benzonitril ( $E_T = 76.5$ ) benötigt.

Die Bezeichnung „Oxadi- $\pi$ -ethan“-Umlagerung im Titel für die Bildung von **3** ergibt sich in Analogie zur „Di- $\pi$ -ethan“-<sup>[14]</sup> und zur „Oxadi- $\pi$ -methan“(ODPM)-Umlagerung. Von letzterer, die seit langem bekannt ist<sup>[15]</sup>, unterscheidet sich die hier beschriebene Umlagerung formal nur durch das Vorhandensein eines zweiten gesättigten C-Atoms zwischen C=C- und C=O-Einheit, wodurch statt einer 1,2-eine 1,3-Wanderung des Acylrestes und statt eines Cyclopropanringschlusses ein Cyclobutanringschluß stattfindet. Eine nichtallylische 1,3-Wanderung eines Acylrestes ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Über die genannte Ähnlichkeit hinaus besteht eine deutliche Analogie zur ODPM-Umlagerung hinsichtlich der Abhängigkeit der Reaktivität vom elektronischen Anregungszustand<sup>[15]</sup>, die nahelegt, daß die beiden Umlagerungen auch in ihrem Mechanismus ähnlich sind. Demnach wäre der in Schema 2 am



Schema 2.

Beispiel **1e** formulierte zweistufige Mechanismus anzunehmen.

Eingegangen am 15. Oktober 1992 [Z 5628]

- [1] **1c** siehe Lit. [8] **1e** siehe Lit. [2]. **1d** siehe Lit. [3].
- [2] J. Leitch, I. Heise, S. Werner, C. Krüger, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *57*, 127–151.
- [3] P. E. Eaton, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 50–57.
- [4] A. Pascual, N. Bischofberger, B. Frei, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 374–388, zit. Lit.; J. Berger, M. Yoshioka, M. P. Zink, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1980**, *63*, 154–190, zit. Lit.
- [5] R. R. Sauters, A. A. Hagedorn, S. D. van Arnum, R. P. Gomez, R. V. Moquin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5501–5505, zit. Lit.; R. R. Sauters, A. D. Rousseau, B. Byrne, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4947–4953, zit. Lit.
- [6] K. J. Crandall, J. P. Arrington, R. J. Watkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1052.
- [7] H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 932.
- [8] R. R. Sauters, W. Schinski, M. M. Mason, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 79–82.
- [9] Die Molekülstrukturen sowie die Stereochemie aller Verbindungen folgen aus deren 400 MHz-<sup>1</sup>H- sowie 100 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Breitbandentkopplung, DEPT-Sequenz) einschließlich <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-COSY, <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-Spin-Spin-Entkopplungen und -NOE-Spektren, mit denen sich alle Resonanzsignale (außer den schlecht aufgelösten der Mittelstücke der Tetramethylenbrücken) eindeutig zuordnen ließen. Die Molekülstruktur von **3e** ist zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert (I. Ortmann, C. Krüger, unveröffentlicht).
- [10] Soweit nicht anders vermerkt sind alle  $E_T$ -Werte aus: S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Dekker, New York, **1973**.
- [11] T. Ni, R. A. Caldwell, L. A. Melton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457–464; R. A. Caldwell, University of Texas at Dallas, persönliche Mitteilung.
- [12] Acetophenon ( $E_T = 73.7$ ) war als Sensibilisator unwirksam; Aceton (als Lösungsmittel,  $E_T = 79\text{--}82$ ) führte zu einem komplexen Gemisch, welches kein **2b**, wenig **3b**, und stattdessen hauptsächlich Produkte enthielt, die aus einem H-Transfer von Aceton an die angeregte C=C-Bindung hervorgegangen zu sein scheinen.
- [13] Diese Reaktionen werden offenbar über eine  $\delta$ -H-Abstraktion durch das Sauerstoffatom der angeregten Carbonylgruppe eingeleitet. Das so gebildete 1,5-Diradikal stabilisiert sich durch Fragmentierung einer gespannten C-C-Bindung zu einem 1,3-Diradikal, welches zu **4** und **5** reagiert.
- [14] W. C. Schumann, D. B. Vashi, J. A. Ross, R. W. Binkley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 21–24.
- [15] Übersichtsartikel: D. I. Schuster in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3 (Hrsg.: P. DeMayo), Academic Press, New York, **1980**, S. 232–279; K. Schaffner, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 641–653; K. N. Houk, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 1–74; ergänzend: M. J. C. M. Koppes, H. Cerfontain, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 549–562; T. J. Eckersley, N. A. J. Rogers, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3759–3768, zit. Lit.; D. E. Sadler, J. Wendler, G. Olbrich, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2064–2071; Übersichtsartikel über synthetische Anwendungen: M. Demuth, *Org. Photochem.* **1991**, *11*, 37–109.

## Stabile, von Tetraethinylethen abgeleitete [12]- und [18]Annulene\*\*

Von John Anthony, Carolyn B. Knobler und François Diederich\*

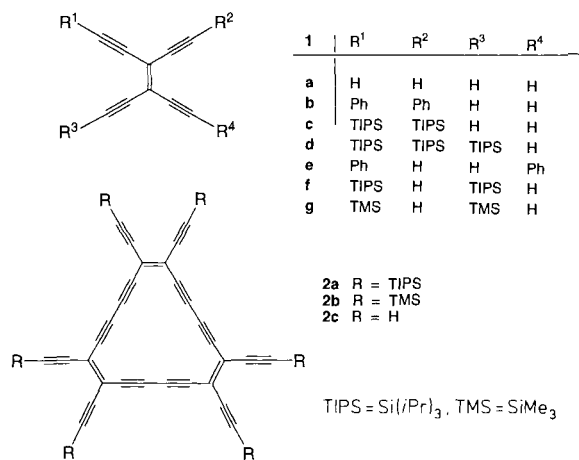
In memoriam Franz Sondheimer

Wir beschrieben kürzlich die Synthese von Tetraethinylethen **1a**<sup>[1]</sup> sowie der endständig geminal doppelt ungeschützten (**1b**, **c**)<sup>[1]</sup>, einfach ungeschützten (**1d**)<sup>[2]</sup> und *trans*

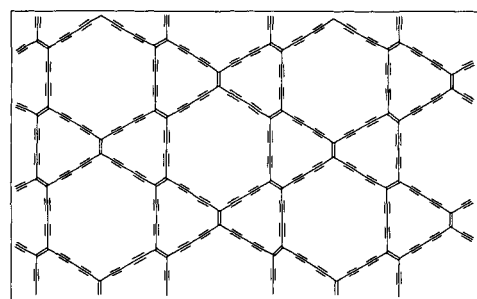
[\*] Prof. F. Diederich, J. Anthony  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich  
Dr. C. B. Knobler  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024–1569 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation, der American Chemical Society (ACS graduate student fellowship für J. A.) und der ETH (Einrichtungskredit) gefördert. Nach den IUPAC-Regeln wäre Tetraethinylethen als 3,4-Diethinyl-3-hexen-1,5-din zu bezeichnen. Der Trivialname Tetraethinylethen ist aber einprägsamer und gleichfalls eindeutig.

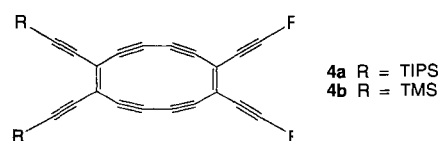
doppelt ungeschützten Derivate (**1e**)<sup>[12]</sup> und vervollständigen nunmehr diese Reihe mit der ersten Synthese eines *cis*-doppelt ungeschützten Tetraethinylethens (**1f**)<sup>[13]</sup>. Die Verbindung **1f** mit ihrer freien *cis*-Endiin-Einheit ist von speziellem Interesse, da sie, über die oxidative Cyclisierung zum Hexaethinylhexadehydro[18]annulen **2a** und anschließendes Entschützen zu **2c**, einem Vorläufer des planaren, ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Netzwerks **3** führen könnte<sup>[4]</sup>. Wir beschreiben hier, daß die Hay-Kupplung von



**1f** neben dem [18]Annulen **2a** auch das [12]Annulen **4a** liefert und diskutieren die stark unterschiedlichen Eigenschaften dieser Makrocyclen.

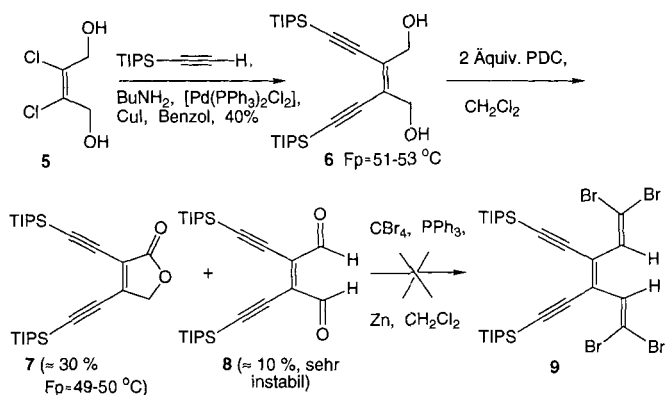


**3**



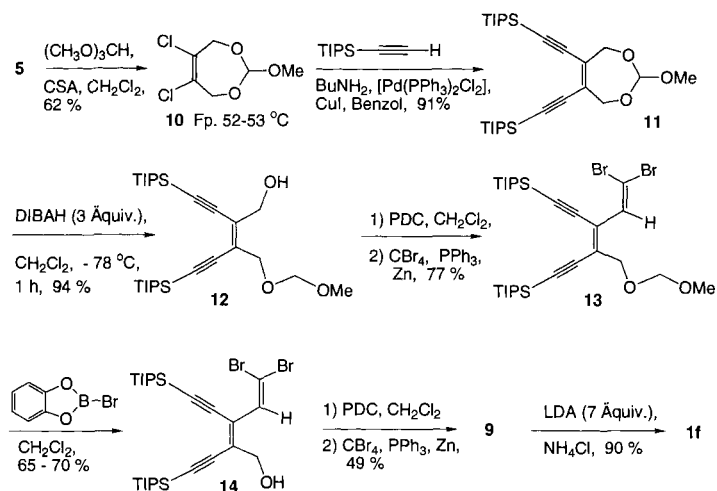
Die Synthese des *cis*-Endiins **1f** erwies sich als wesentlich schwieriger als die der Tetraethinylethen-Derivate **1b–e**. Der einfachste Weg zu **1f** begann mit *cis*-2,3-Dichlor-2-buten-1,4-diol **5**, welches durch erschöpfende Reduktion von Mucoclorsäure erhalten wurde<sup>[5]</sup>, und folgte der Strategie, die sich bei der Darstellung des *trans*-Derivates **1e** bewährt hatte (Schema 1)<sup>[12]</sup>. Dieser Weg war jedoch nicht gangbar, da die Oxidation des *cis*-Diols **6** bevorzugt das Dialkynyllacton **7**<sup>[6]</sup> lieferte und der Dialdehyd **8** nicht in das Tetrabromid **9** umgewandelt werden konnte.

Um die Probleme mit der Herstellung und der Reaktivität des Dialdehyds **8** zu vermeiden, wurde ein Syntheseweg eingeschlagen, auf welchem die gewünschte Zwischenstufe **9** durch stufenweise Einführung der beiden Dibrommethylene-



Schema 1. Versuchte Direktsynthese der Vorstufe **9** zum *cis*-Endiin **1f**. PDC = Pyridiniumdichromat.

Reste erhalten wird (Schema 2). Die entscheidenden Schritte dieses Ansatzes sind die Darstellung des Orthoesters **11** und dessen selektive Reduktion zum einfach ungeschützten Diol **12**<sup>[7]</sup>. Da die Verbindung **13** sowie alle weiteren Zwischenstufen mit Dibrommethylene-Resten auf dem Weg zu **1f** sehr leicht in Gegenwart von Säurespuren *cis-trans*-Isomerisierung eingehen, mußten saure Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen strikt vermieden werden. So lieferte zum Beispiel die Entfernung der Methoxymethylen-Schutzgruppe in **13** mit Bromtrimethylsilan<sup>[8]</sup> neben der gewünschten Verbindung **14** ebenfalls größere Mengen des entsprechenden *trans*-Endiins; bei der Schutzgruppenabspaltung mit *B*-Brom-1,3,2-benzodioxaborol („*B*-Bromcatecholboran“) konnte dagegen die Isomerisierung von **14** vollständig vermieden werden<sup>[9]</sup>.



Schema 2. Synthese des *cis*-Endiins **1f**. Mit Ausnahme von **10** liegen alle Verbindungen bei 25 °C als Öle vor. CSA = Camphersulfonsäure. DIBALH = Diisobutylaluminiumhydrid, LDA = Lithiumdiisopropylamid.

Das Tetrabromid **9** wurde als gelbes Öl erhalten, welches beim Stehenlassen zu schwach gelben Kristallen erstarrte. Überraschenderweise zeigte die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle jedoch, daß es sich hierbei um das *trans*-Tetrabromid **15** (Fp = 78 °C, Abb. 1) handelte!<sup>[10]</sup> Bei striktem Ausschluß von Säurespuren läßt sich das *cis*-Tetrabromid **9** bei –20 °C in der Dunkelheit mehrere Tage unverändert aufbewahren.

Behandelt man **9** mit LDA im Überschuß bei –78 °C, so erhält man eine tiefviolette Lösung des *cis*-Di(lithiumacetylids). Diese wurde bei 0 °C mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung

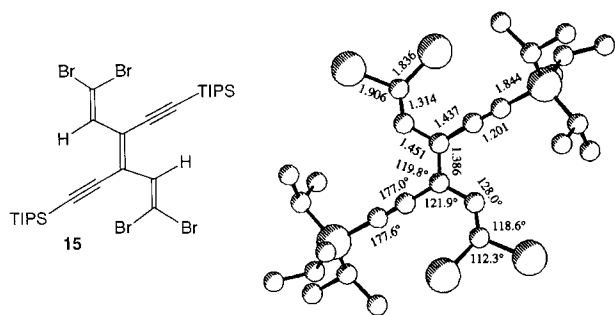


Abb. 1. Molekülstruktur von **15** im Kristall.

versetzt, und das freie *cis*-Endiin **1f** als gelbes Öl erhalten, das in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur recht stabil ist. Wird eine Lösung von **1f** in Benzol jedoch 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt, so wird nur 80% der ursprünglichen Substanzmenge unverändert zurückgewonnen; erhitzt man das reine Öl auf 60 °C, so zersetzt es sich augenblicklich. Ob dabei intramolekulare Bergman-Cyclisierungen<sup>[11]</sup> oder intermolekulare Prozesse eine Rolle spielen, wird derzeit untersucht<sup>[12]</sup>.

Die Hay-Kupplung von **1f** (0.002 M in Aceton) lieferte das [12]Annulen **4a** (28%) und das [18]Annulen **2a** (12%) als leicht trenn- und isolierbare Produkte<sup>[13]</sup>. Der 18gliedrige Makrocyclus **2a** ist ein stabiler gelber Feststoff (Fp = 215 °C, Zers.), und die <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stützen die angenommene Struktur eines cyclischen Trimerisierungsproduktes. Einen zusätzlichen Strukturbeweis liefert das charakteristische Elektronen-Absorptionsspektrum von **2a** (Abb. 2), welches sehr den Spektren anderer Hexadehydro[18]annulene mit planaren aromatischen Perimetern ähnelt<sup>[14]</sup>. Auf dieser Basis ordnen wir dem cyclischen (4n + 2)π-Elektronensystem im neuen Annulen **2a** ebenfalls aromatischen Charakter zu.

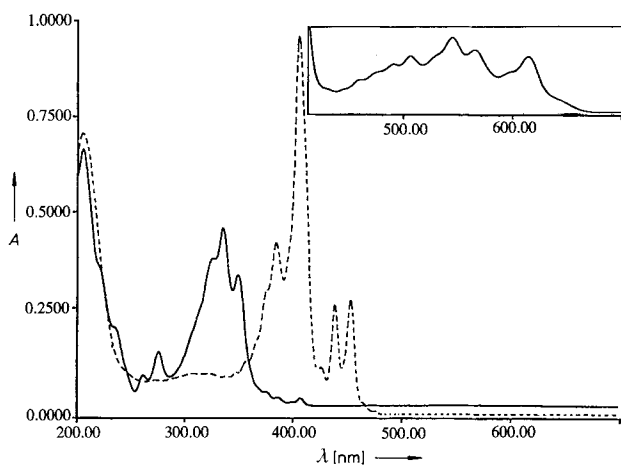


Abb. 2. Elektronen-Absorptionsspektren von **2a** (----) und **4a** (—) in Pentan.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $c = 4.23 \times 10^{-6} \text{ M}$  für **2a** sowie  $c = 1.024 \times 10^{-5} \text{ M}$  für den kurzwelligen und  $2.56 \times 10^{-4} \text{ M}$  für den langwelligen Absorptionsbereich (Spektrum oben rechts. Signale 25fach verstärkt) von **4a**.  $A$  = Absorptionsmaß.

Das [12]Annulen **4a** (Fp = 200 °C, Zers.) kristallisiert leicht aus Pentan, wobei für die Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelrote Nadeln erhalten wurden (Abb. 3)<sup>[10]</sup>. Mit Ausnahme der Isopropylgruppen ist **4a** planar, die mittlere Abweichung aus der Ebene durch das konjugierte Gerüst aus 20 C-Atomen beträgt 0.089(6) Å. Die beträchtliche Spannung im zentralen 12gliedrigen Ring ist aus der starken

Verbiegung der beiden Butadiin-Einheiten<sup>[4, 15b]</sup> sowie der Verkleinerung der „inneren“ C–C=C-Bindungswinkel auf 117.6 und 118.5° ersichtlich. Trotz dieser Ringspannung ist das Molekül recht stabil. Bei Raumtemperatur können verdünnte Pentanlösungen von **4a** über Wochen hinweg unzerstört aufbewahrt werden, und Kristalle zeigen auch nach mehreren Tagen an Luft keinerlei Zersetzungserscheinungen. Wird jedoch eine Lösung von **4a** konzentriert, ohne daß es dabei zur Kristallisation kommt, so zersetzt sich **4a** beträchtlich.

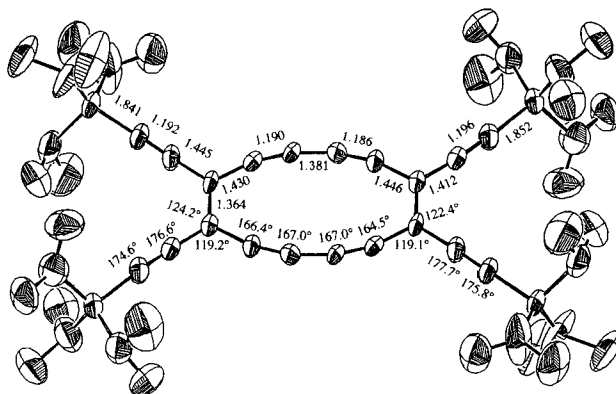
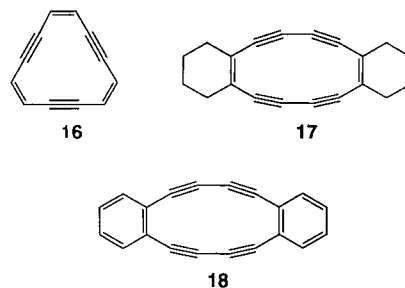


Abb. 3. Molekülstruktur von **4a** im Kristall.

Sowohl das [18]Annulen **2a** als auch das [12]Annulen **4a** haben starre, planare Chromophore, und ihre Elektronen-Absorptionsspektren zeigen dementsprechend beträchtliche Schwingungsfeinstruktur. Ansonsten jedoch unterscheiden sich die Spektren der beiden Verbindungen drastisch (Abb. 2). Die Endabsorption von **2a** erfolgt bei  $\lambda = 480 \text{ nm}$  (2.57 eV), während **4a** eine charakteristische schwache langwellige Absorptionsbande zeigt, die sich bis zu  $\lambda = 660 \text{ nm}$  (1.87 eV) ausdehnt (Abb. 2). Lösungen von **2a** sind intensiv gelb, während **4a** violette Lösungen ergibt, die verdünnt in ihrer Farbe sehr Lösungen von Buckminsterfulleren  $\text{C}_{60}$  ähneln.

Wen auch die Abwesenheit von Protonen in der Nähe des [12]Annulenperimeters von **4a** einen direkten experimentellen Nachweis des paratropen Charakters mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verhindert, liefert eine vergleichende Analyse der optischen Eigenschaften dennoch starke Hinweise darauf, daß **4a** antiaromatisch ist. Die starke Rotverschiebung der Endabsorption im UV/VIS-Spektrum von **4a**, im Vergleich zu **2a**, läßt sich mit der kleineren HOMO-LUMO-Lücke im antiaromatischen System erklären. Das Spektrum von **4a** ähnelt in der Tat sehr in Form und Struktur dem Spektrum des [12]Annulens **16**, dessen langwelligste Absorptionsbande bei etwa 620 nm (1.99 eV) liegt und, laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, paratrop ist<sup>[16, 17]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt das [12]Annulen **18** als Folge der Benzoannellierung keinen paramagnetischen Ringstrom und seine optischen Ei-



enschaften unterscheiden sich völlig von denen von **4a** und **16**<sup>[15a]</sup>. Die Verbindung **18** ist blaßgelb und ihre Endabsorption im UV/VIS-Spektrum erfolgt bereits bei 450 nm (2.74 eV)<sup>[18]</sup>. Zusammen mit den Ergebnissen vorheriger vergleichender Untersuchungen an [18]- und [24]Annulenen<sup>[4, 14, 19]</sup> zeigen die vorliegenden Ergebnisse, daß in Reihen planarer, strukturell verwandter Annulene die sorgfältige Korrelation der Elektronen-Absorptionsspektren herangezogen werden kann, um den aromatischen oder antiaromatischen Charakter der Systeme zu bestimmen.

Die Abspaltung der Schutzgruppen in **2a** unter Freisetzung von **2c** und die Herstellung planarer Kohlenstoffnetzwerke durch oxidative Polymerisation werden von uns weiter untersucht.

### Arbeitsvorschriften

**12**: Zu einer Lösung von **11** (7.35 g, 15.0 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) wurden bei –78 °C langsam 45 mL einer 1.0 M DIBAH-Lösung in Hexan (45 mmol) zugeetzt. Nach 15 min wurde die Lösung schnell auf 0 °C erwärmt und bei dieser Temperatur noch weitere 15 min gerührt. Die Lösung wurde anschließend durch sorgfältige Zugabe von Wasser bis zur Verfestigung der gesamten Mischung gequenchet. Das Produkt wurde mit 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus der festen Mischung herausgelöst und zu der erhaltenen Lösung MgSO<sub>4</sub> gegeben. Der körnige Feststoff wurde abfiltriert und die Mutterlauge mit dem Produkt eingeeengt, wobei 7.0 g (94 % Ausbeute) **12** als schwachgelbes Öl von 96 % Reinheit anfiel, welches ohne weitere Reinigung in den folgenden Umsetzungen verwendet wurde. Analytisch reines **12** wurde als farbloses Öl mittels Flash-Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erhalten: IR (rein):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 3440 (O–H), 2146, 2127 (C≡C). <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.07 (s, 42 H), 3.38 (s, 3 H), 4.24 (s, 2 H), 4.66 (s, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (50.32 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.40, 18.86, 55.70, 62.04, 66.15, 95.86, 99.48, 101.02, 105.63, 106.55, 126.80, 132.49. MS (EI, 20 eV): *m/z* 492.3 (*M*<sup>+</sup>).

**2a/4a**: Zu einer Lösung von **1f** (0.89 g, 0.002 mol) in 500 mL Aceton wurde 1 mL Hay-Katalysator (hergestellt durch 30 min Rühren von CuCl (2.5 g) und TMEDA (1.25 mL) in 45 mL Aceton) gegeben. Nach einer Stunde wurde die schwarzgefärbte Lösung in Pentan gegossen und mit 0.1 N HCl, dann mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Anschließend wurde die Lösung mit Pentan über eine kurze Kieselgelsäure filtriert, wobei bei rascher Elution zuerst die tiefviolette Fraktion von **4a** (0.24 g, 28 %) und anschließend die intensiv gelbe Fraktion von **2a** (0.104 g, 12 %) erhalten wurden. **4a**: dunkelrote Nadeln (Pentan), Fp  $\approx$  200 °C (Zers.). IR (KBr)  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 2107 (C≡C). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00 (s, 84 H); <sup>13</sup>C-NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.06, 18.51, 87.80, 94.05, 99.67, 106.79, 124.37. MS (DEI (Desorption Electron Impact), 20 eV): *m/z* 868 (*M*<sup>+</sup>). UV/VIS (Pentan):  $\lambda_{\max}$  [nm] = 614 ( $\epsilon$  270), 598 (sh) (190), 564 (300), 546 (370), 531 (sh) (290), 506 (290), 491 (254), 477 (225), 461 (195), 407 (1540), 402 (sh) (565), 385 (1690), 374 (sh) (3110), 349 (32650), 335 (144700), 326 (36900), 276 (13200), 262 (7210), 233 (sh) (19600), 220 (sh) (35200). **2a**: Fp = 215 °C (Zers.). IR (rein):  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>–1</sup>] = 2122 (C≡C). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.17 (s, 126 H); <sup>13</sup>C-NMR (90.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.31, 18.69, 83.81, 85.09, 102.25, 107.38, 118.00. MS (DEI, 20 eV): *m/z* 1303.7 (*M*<sup>+</sup>). UV/VIS (Pentan):  $\lambda_{\max}$  [nm] = 453 ( $\epsilon$  56000), 438 (53700), 425 (sh) (22500), 405 (189700), 383 (84300), 375 (59400), 367 (35400), 356 (sh) (24100), 323 (17600).

Eingegangen am 13. November 1992 [Z 5686]

- [1] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 698–700.
- [2] A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1240–1242.
- [3] a) Y. Hori, N. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3563–3566; b) H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 498–499; c) H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1931–1934; d) H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 425–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 393–395; e) H. Hopf, M. Kreutzer, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1471–1475.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [5] B. A. Arbuzov, E. N. Klimovskii, M. B. Timirbaev, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, *13*, 150–155.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie vollständig charakterisiert. Korrekte Elementaranalysen wurden für alle stabilen Derivate erhalten; von instabilen Verbindungen wurden hochaufgelöste Massenspektren angefertigt.
- [7] M. Takasu, Y. Naruse, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1947–1950.
- [8] S. Hanessian, D. Delorme, Y. Dufresne, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 251–254.

- [9] R. K. Boeckman, Jr., J. C. Potenza, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1411–1414.
- [10] Röntgenstrukturanalyse-Daten für **15** (C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>); *M*<sub>r</sub> = 756.45, triklone Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *Z* = 1 (zentrosymmetrisches Molekül); *a* = 8.310 (2), *b* = 9.514 (2), *c* = 11.899 (3) Å,  $\alpha$  = 112.204 (7),  $\beta$  = 97.872 (7),  $\gamma$  = 90.175 (7)°, *V* = 861 Å<sup>3</sup>, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $2\theta \leq 50^\circ$ , 3029 unabhängige Reflexe; die Struktur wurde mit Hilfe von Schweratom-Methoden gelöst bis zum Gütefaktor *R* = 0.054, *R*<sub>w</sub> = 0.072 für 1439 unabhängige Reflexe mit *I* > 3 $\sigma$ (*I*). Röntgenstrukturanalyse-Daten für **4a** (C<sub>56</sub>H<sub>84</sub>Si<sub>4</sub>); *M*<sub>r</sub> = 867.64, triklone Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *Z* = 1 (zentrosymmetrisches Molekül); *a* = 11.739 (3), *b* = 12.445 (3), *c* = 12.438 (3) Å,  $\alpha$  = 101.262 (8),  $\beta$  = 105.936 (7),  $\gamma$  = 117.635 (7)°, *V* = 1433 Å<sup>3</sup>, CuK $\alpha$ -Strahlung,  $2\theta \leq 115^\circ$ , 3929 unabhängige Reflexe; die Struktur wurde mit Hilfe statistischer Methoden (SHELXS90) gelöst bis zu *R* = 0.080, *R*<sub>w</sub> = 0.101 für 2827 unabhängige Reflexe mit *I* > 3 $\sigma$ (*I*). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4081–4090.
- [12] Das TMS-geschützte *cis*-Endiin **1g** wurde ebenfalls über den in Schema 2 gezeigten Weg als farbloses Öl erhalten. Das TMS-geschützte [12]Annulen **4b** (rasche Zersetzung) und das [18]Annulen **2b** mit gleichen Schutzgruppen (Fp = 170 °C, Zers.) wurden ebenfalls dargestellt; ihre spektralen Eigenschaften ähneln sehr denjenigen der beiden TIPS-Derivate **4a** bzw. **2a**: J. Anthony, F. Diederich, unveröffentlicht.
- [13] Die Ausbeute der oxidativen Cyclisierung ist sehr stark konzentrationsabhängig, wie systematische Untersuchungen mit dem TMS-geschützten *cis*-Endiin **1g** zeigten. Während eine 0.006 M Lösung von **1g** in Aceton eine Produktverteilung von 12:5:1 (**4b**:**2b**:größere Ringe) lieferte, führte die Reaktion einer 0.045 M Lösung zu einer höheren Ausbeute an den größeren Makrocyclen [Produktverteilung: 1:4:2 (**4b**:**2b**:größere Ringe)]. Im allgemeinen nimmt die Gesamtausbeute der isolierbaren cyclischen Produkte mit zunehmender Konzentration an **1g** zu. Bei der oxidativen Kuppelung des TIPS-Derivates **1f** werden keine größeren Ringe als **2a** gebildet, da wahrscheinlich mit zunehmender Ringgröße die sterische Abstoßung zwischen den TIPS-Gruppen zu groß wird.
- [14] a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science (Washington, D.C.)* **1989**, *245*, 1088–1090; b) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617.
- [15] a) O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraight, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614–3623; b) W. K. Grant, J. C. Speakman, *Proc. Chem. Soc. London* **1959**, 231.
- [16] a) K. G. Untch, D. C. Wysocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2608–2610; b) F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt, I. C. Calder, *ibid.* **1966**, *88*, 2610.
- [17] Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sollte **17** in gewissem Maße paratrop sein, auch wenn wahrscheinlich die konformationale Beweglichkeit der Cyclohexenringe, welche aus der reduzierten Schwingungsfineinstruktur im sich bis etwa 500 nm (2.24 eV) ausdehnenden Elektronen-Absorptionsspektrum ersichtlich ist, die Starrheit des 12gliedrigen Ringes herabsetzt; G. M. Pilling, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1970–1977.
- [18] Zur Aufhebung des paramagnetischen Ringstromes in anderen benzoannulierten [12]Annulenen siehe: H. A. Staab, R. Bader, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1157–1167, zit. Lit.
- [19] Y. Li, Y. Rubin, F. Diederich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1618–1623.

## Einfache Herstellung von Hexahydorphyrin-komplexen durch Reduktion von Octaethylisobacteriochlorinnickel(II) \*\*

Von Goutam K. Lahiri und Alan M. Stolzenberg\*

Professor Richard H. Holm zum 60. Geburtstag gewidmet

Isobacteriochlorin bildet isolierbare Ni<sup>I</sup>- und Cu<sup>I</sup>-Komplexe, in denen die Metallatome Oxidationsstufen haben, die gewöhnlich nicht in einer Tetrapyrrolumgebung zu erhalten

[\*] Prof. A. M. Stolzenberg, Dr. G. K. Lahiri  
Department of Chemistry, West Virginia University  
PO Box 6045, Morgantown, WV 26506-6045 (USA)

[\*\*] The Reductive Chemistry of Nickel Hydorphorphyrins, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant GM 33882) gefördert. – 2. Mitteilung: [1].