

genschaften unterscheiden sich völlig von denen von **4a** und **16**^[15a]. Die Verbindung **18** ist blaßgelb und ihre Endabsorption im UV/VIS-Spektrum erfolgt bereits bei 450 nm (2.74 eV)^[18]. Zusammen mit den Ergebnissen vorheriger vergleichender Untersuchungen an [18]- und [24]Annulenen^[4, 14, 19] 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 CH₂Cl₂ (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 CH₂Cl₂ aus der festen Mischung herausgelöst und zu der erhaltenen Lösung MgSO₄ 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 (SiO₂, CH₂Cl₂) erhalten: IR (rein): $\tilde{\nu}$ [cm^{–1}] = 3440 (O–H), 2146, 2127 (C≡C). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, 42 H), 3.38 (s, 3 H), 4.24 (s, 2 H), 4.66 (s, 2 H); ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 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*⁺).

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^{–1}] = 2107 (C≡C). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s, 84 H); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃): δ = 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*⁺). UV/VIS (Pentan): λ_{\max} [nm] = 614 (ϵ 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^{–1}] = 2122 (C≡C). ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 126 H); ¹³C-NMR (90.6 MHz, CDCl₃): δ = 11.31, 18.69, 83.81, 85.09, 102.25, 107.38, 118.00. MS (DEI, 20 eV): *m/z* 1303.7 (*M*⁺). UV/VIS (Pentan): λ_{\max} [nm] = 453 (ϵ 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 ¹H- und ¹³C-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** (C₂₈H₄₄Br₄Si₂); *M_r* = 756.45, triklone Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *Z* = 1 (zentrosymmetrisches Molekül); *a* = 8.310 (2), *b* = 9.514 (2), *c* = 11.899 (3) Å, α = 112.204 (7), β = 97.872 (7), γ = 90.175 (7)°, *V* = 861 Å³, MoK α -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_w* = 0.072 für 1439 unabhängige Reflexe mit *I* > 3 σ (*I*). Röntgenstrukturanalyse-Daten für **4a** (C₅₆H₈₄Si₄); *M_r* = 867.64, triklone Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *Z* = 1 (zentrosymmetrisches Molekül); *a* = 11.739 (3), *b* = 12.445 (3), *c* = 12.438 (3) Å, α = 101.262 (8), β = 105.936 (7), γ = 117.635 (7)°, *V* = 1433 Å³, CuK α -Strahlung, $2\theta \leq 115^\circ$, 3929 unabhängige Reflexe; die Struktur wurde mit Hilfe statistischer Methoden (SHELXS90) gelöst bis zu *R* = 0.080, *R_w* = 0.101 für 2827 unabhängige Reflexe mit *I* > 3 σ (*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 ¹H-NMR-Spektrum sollte **17** in gewissem Maße paratrop sein, auch wenn wahrscheinlich die konformationale Beweglichkeit der Cyclohexenringe, welche aus der reduzierten Schwingungseinstruktur 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^I- und Cu^I-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].

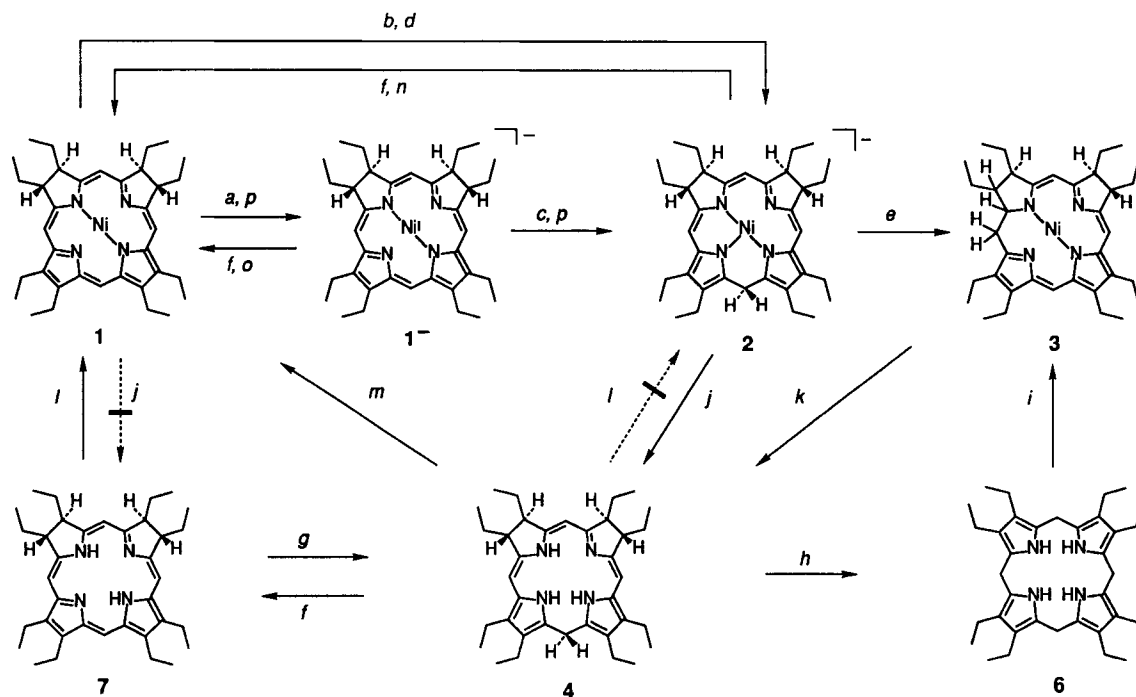
sind^[1,2]. Die Zugänglichkeit dieser Komplexe spiegelt zum Teil deren Stabilität gegenüber Reduktionen wider. Anionische Ni^I- und Cu^I-Komplexe mit Octaethylisobacteriochlorin (OEIBC) als Ligand weisen keine Reduktionswellen in Cyclovoltammogrammen in Acetonitril oder DMF auf und lassen sich nicht mit Natriumamalgam reduzieren.

Kürzlich haben wir Reduktionen von [Ni^{II}(OEIBC)] **1** mit Amalgam in Gegenwart von Protonendonoren in vielen Lösungsmitteln durchgeführt^[3]. Wider Erwarten war die Bildung und gegenseitige Umwandlung der zwei isomeren Hexahydorphyrinkomplexe **2** und **3** problemlos. **3** und **4**, die freie Base von **2**, wurden erstmals bei Eschenmosers chemischen Untersuchungen bezüglich des präbiotischen Ursprungs und der Biosynthese von Vitamin B₁₂ hergestellt^[4]. Präcorrin 2 (15,23-Dihydrosirohydrochlorin) und **3**, Zwischenstufen der Biosynthese von Vitamin B₁₂ und von Faktor F430, haben Chromophore, die denen von **2** entsprechen^[5]. Eine rotbraune Lösung von **2**, deren UV/VIS-Spektrum Abbildung 1 zeigt, wurde durch Reduktion von **1** mit einem Überschuß an Natriumamalgam (1 Gew.-% Na) in bestimmten Lösungsmitteln erhalten (Schema 1)^[6]. In einigen Lösungsmitteln wurde die Bildung von [Ni^I(OEIBC)]⁻ **1**⁻ während der Reduktion nicht beobachtet, in anderen entstand anfänglich **1**⁻, das jedoch zu **2** abreagierte. Die Umwandlung von **1**⁻ nach **2** erfolgt innerhalb von 12–48 h in THF und Acetonitril (Lösungsmittel der Originalarbeit)^[11]. **1**⁻ wird in Dimethoxyethan, *N*-Methylpyrrolidin, Dimethylformamid (DMF) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) nicht weiter reduziert, auch nicht in Gegenwart eines großen Überschusses an Amalgam. **2** konnte durch Elektrolyse weder in Lösung noch in einer elektrochemischen Zelle mit optisch transparenter Scheibenelektrode erhalten werden.

Die Reduktion von **1** in Gegenwart des Protonendonors [(*n*Bu)₃NH][ClO₄] ist sehr viel schneller. Wird Amalgam relativ zum Salz in einem großen molaren Überschuß eingesetzt, führt die Reduktion zum Endprodukt **2**. Wird dagegen das Salz im Überschuß zugesetzt, entsteht eine grüne Lösung des bekannten Octaethyl-1,2,3,7,8,20-hexahydorphyrinnickel(II)-Komplexes **3**^[7]. Komplex **3** entsteht auch innerhalb von Minuten bei Raumtemperatur durch Zugabe des Perchlorats zu einer Lösung von **2** in Abwesenheit von Amalgam.

Komplex **2** ist in Lösung extrem luftempfindlich und schwieriger zu handhaben als **1**. Komplex **2** wird immer beim Umfüllen, Verdünnen oder Stehenlassen in Abwesenheit von Amalgam zu **1** oxidiert. **2** kann nicht analysiert oder durch Chromatographie oder durch Ausfällen als Feststoff gereinigt werden. Im Gegensatz zu **2** ist **3** in Lösung relativ stabil und kann chromatographisch gereinigt werden. **3** ist kurzzeitig an Luft handhabbar; dabei ist keine signifikante Rückoxidation zu **1** beobachtbar.

Die NMR-Spektroskopiedaten und die Ähnlichkeit der UV/VIS-Absorptionsbanden von vielen unterschiedlichen Proben von **2** – Komplex **2** wurde dafür in einer Vielzahl von Lösungsmitteln synthetisiert – sprechen gegen das Vorliegen eines Substanzgemischs von Verbindungen mit unterschiedlichen Sättigungsgraden und gesättigten Positionen. Die ¹H-NMR-Spektren von **2** in [D₈]THF zeigen Signale für die *meso*-Protonen bei δ = 5.55 (C5) und 6.05 (C10 und C20) mit Integrationsverhältnis von 1:2. Jedes Signal ist in zwei zum Teil aufgelöste Singulets ungleicher Höhe aufgespalten, was darauf hinweist, daß **2**, wie **1**, aus einem Diastereomengemisch besteht^[7,8]. Das Spektrum weist keine weiteren Peaks bei niedrigerem Feld auf, mit Ausnahme der Signale der *meso*-Protonen der [Ni(OEIBC)]-Verunreinigung^[9].



Schema 1. Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur durchgeführt. a: **1** in Lösung (unterschiedliche Lösungsmittel, ausgenommen solche, die in b aufgeführt sind), Überschuß an Natriumamalgam (1 Gew.-% Na). b: **1** in 2,5-Dimethyl-THF, TMEDA oder *N*-Methylformamid, Überschuß an Natriumamalgam (1 Gew.-% Na), Reaktionszeit *t* zwischen 30 min und 2 h. c: Acetonitril, Tetrahydrofuran, THF oder 2-Methyl-THF als Lösungsmittel, Überschuß an Natriumamalgam (1 Gew.-% Na), *t* zwischen 2 und 48 h. d: Überschuß an Natriumamalgam (1 Gew.-% Na) und [(*n*Bu)₃NH][ClO₄], *t* ca. 10 min. e: [(*n*Bu)₃NH][ClO₄], *t* ca. 2 min. f: O₂ oder andere Oxidationsmittel. g: H₂, Pt/C (5%), in Ethylacetat [10]. h: in Pyridin/Essigsäure (1:1), 60 °C, evakuiertes Rohr, *t* = 40 h [10]. i: 7.3 Äquiv. [Ni(OAc)₂] · 4 H₂O in *p*-Xylol + 2 Vol.-% AcOH/Et₃N (4:1), 140 °C, evakuiertes Rohr, *t* zwischen 15 und 21 h [7]. j: AcOH, CF₃CO₂H oder HBF₄. k: Überschuß an HBF₄ und [(*n*Bu)₃NH][ClO₄]. l: 3 Äquiv. [Ni(acac)₃] in Benzol oder THF, unter Rückfluß [13]. m: 3 Äquiv. [Ni(acac)₃] → und weniger als 3 Äquiv. Et₃N in Benzol oder THF. n: [Ni(acac)₃] oder NiClO₄. o: Überschuß an H₂O AcOH, CH₃OH oder C₆H₅SH [3]. p: Natriumnaphthalin.

Die zweizählige Symmetrie von **2**, die Umlagerung von **2** zum Hexahydroporphyrin **3** in Abwesenheit von Reduktionsmittel sowie die einfache und anscheinend quantitative Oxidation von **2** zu **1** beweisen, daß **2** ein anionischer Komplex ist, der sich durch Sättigung der C15-Position von **1** bildet.

2 ist der erste Metallkomplex eines 2,3,7,8,15,23-Hexahydroporphyrins. Zu den freien Basen dieses Chromophorentyps gehören Präcorrin **2** und **3**^[5], **4**^[10] und 5-Cyan-3,3,7,7,15,23-hexahydro-2,2,8,8,12,13,17,18-octamethylporphyrin **5**^[11]. Die chemischen Verschiebungen der Signale der *meso*-Protonen an C5, C10 und C20 dieser freien Basen liegen ausschließlich im Bereich $5.0 \leq \delta \leq 6.1$. Dies unterscheidet 2,3,7,8,15,23-Hexahydroporphyrine von allen anderen Hexahydro- und ebenso von allen Tetrahydro- und Dihydroporphyrinen. Die Übereinstimmung der ¹H-NMR-Spektren von **2** und **4** und das Fehlen eines NH-Protonenpeaks im Spektrum von **2** bei $\delta \approx 7.9$ weist nach, daß **2** ein Nickelkomplex von **4** ist.

Eschenmoser et al. zeigten, daß C15-gesättigte Hexahydroporphyrine vom Typ **4** im Gleichgewicht gegenüber Hexahydroporphyrinen mit tetrapyrrolischer Struktur nicht begünstigt sind; so tautomerisiert **4** zu Octaethylporphyrinogen **6**^[10]. **5** kann in eine freie Base oder in einen Hexahydroporphyrinnickelkomplex des Typs **3** überführt werden^[11]; unter ähnlichen Bedingungen kann die Umwandlung von **6** in **3** beeinflußt werden^[7]. Alle diese Umwandlungen erfordern extreme Bedingungen: mehrere Tage bei Temperaturen um 60–140 °C. Deshalb ist die einfache Umwandlung von **2** nach **3** bei Raumtemperatur außergewöhnlich.

Das UV/VIS-Spektrum von **4** (hergestellt nach Lit.^[10]) ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Reaktion von **2** mit einem geringen Überschuß an Säure führt zur sofortigen Bildung einer gelben Verbindung, deren UV/VIS-Spektrum dem von **4** entspricht. Im Gegensatz zur schnellen Entmetallierung von **2**

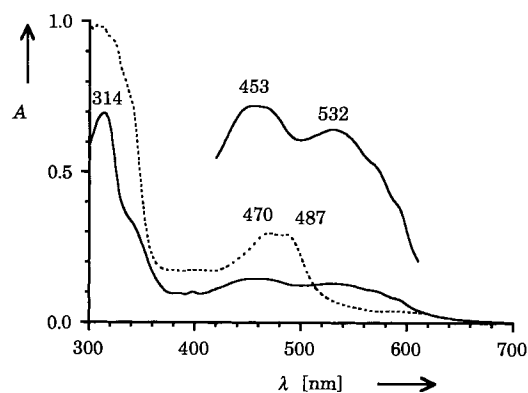


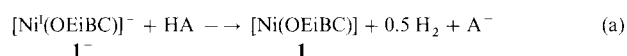
Abb. 1. UV/VIS-Spektren des Nickelkomplexes **2** (—) und der freien Base **4** (---) in THF. A = Absorbanz, Skalierung der y-Achse ist für die beiden Spektren nicht identisch. Einschub: Vergrößerung des Spektrums von **2**.

reagiert der gereinigte Komplex **3** in Lösung nicht mit Säure. Setzt man jedoch sowohl HBF₄ als auch [(nBu)₄N][ClO₄] in großem Überschuß zu, wird **3** schnell entmetalliert und ergibt **4**. Daher sind C15-gesättigte Hexahydroporphyrine im Gleichgewicht mit anderen Hexahydroporphyrin-tautomeren nicht immer benachteiligt.

Komplex **2** konnte weder durch Metallierung von **4**, noch durch katalytische Hydrierung von **1** synthetisiert werden. Smith et al. gelang dagegen die Raney-Nickel-katalysierte Hydrierung von Anhydromesorhodochlorin- und Pyrophäophorbidnickel(II)-Komplexen, die zur Bildung von Hexahydroporphyrinnickelkomplexen des Typs **3** führte^[12]. Da **4** in Lösung leicht wieder zu Octaethylisobacteriochlorin **7** (al-

lerdings schlechter als **2**) oxidiert wird, wurde die Metallierung unter milderen Bedingungen mithilfe von [M(acac)₂]-Komplexen versucht^[13]. Dabei findet keine Reaktion statt, wenn M = Ni, Cu, Zn ist, nicht einmal nach Stunden unter Rückfluß in THF oder Benzol. Wird eine Base zur Erleichterung der Deprotonierung von **4** zugegeben, bildet sich sofort der entsprechende [M(OEiBC)]-Komplex. Da Komplex **2** durch [Ni(acac)₂] oder durch NiClO₄ zu **1** oxidiert wird, ist die Verbindung unter Metallierungsbedingungen instabil. Komplex **1** wird bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart des Pt/C-Katalysators partiell zu Nickeloctaethylchlorin [Ni(OEC)] dehydriert. Raney-Nickel (Aldrich, pH > 9, Suspension) entfärbt die Lösungen von **1** oder von [Ni(OEC)] vollständig, und weder **6** noch eine andere identifizierbare Verbindung kann dabei isoliert werden.

Es ist seltsam, daß Protonendonoren und potentiell acide Lösungsmittel die Reduktion von **1** zu **2** begünstigen, da Protonendonoren **1**[−] oxidieren [Gl. (a)]^[13]. In der Tat entste-



hen mehr als 7 mol H₂ pro Mol **2** in *N*-Methylformamid (NMF). Dies könnte auf eine Hydrido-[Ni(OEiBC)]-Zwischenstufe hinweisen, die **1** zu **2** reduziert. Daß jedoch LiAlH₄ mit **1** nicht reagiert, und die Reduktion von **1** nach **2** mit Li(Et₃BH) drei Tage dauert, ist damit nicht in Einklang.

Um die Reaktionsfolge, die zur Bildung von **2** führt, zu verstehen, untersuchten wir **1** cyclovoltammetrisch in THF, einem Lösungsmittel, das eine Zersetzungsspannung von nahezu −3 V gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode (SCE) mit [(nBu)₄N][ClO₄] als Elektrolyt hat. Die vollständig irreversible zweite Reduktionsstufe bei −2.56 V (Reduktionswelle) scheint außerhalb des Bereichs des Reduktionspotentials von Natriumamalgam (bei ca. −2.05 V gegenüber SCE in Acetonitril und THF)^[14] zu liegen. Dieser Wert ist jedoch ein Standardreduktionspotential und nicht ein Potential, das in Abwesenheit eines Elektrolyten (z.B. [Na⁺] = 0) gemessen wurde. Wir bestimmten, daß das Potential von Natriumamalgam (1 Gew.-% Na) in organischen Solventien (0.1 M an [(nBu)₄N][ClO₄], aber 0 M an Na⁺) typischerweise −2.25 V gegenüber SCE ist. Weiterhin schließt das Reduktionspotential die Überspannung mit ein. Der Peak verschiebt sich anodisch um 200 mV, wenn eine hängende Hg-Tropfenelektrode anstelle einer Pt-Elektrode verwendet wurde. Die Ionenpaarung mit den kleinen Na⁺-Ionen, die als einzige Gegenionen während der Amalgamreduktion vorhanden sind, könnte schließlich eine signifikante anodische Verschiebung des Reduktionspotentials bewirken, wie dies auch für aromatische Dianionen beobachtet wurde^[15]. Daher könnte das thermodynamische Potential des zweiten Reduktionsprozesses von **1** und das Potential von Natriumamalgam unter den gegebenen Bedingungen nahe genug beieinander liegen, um eine partielle Bildung von [Ni^I(OEiBC^{•−})]^{2−} zu ermöglichen [Gl. (b)]. Isobacteriochlorin-Radikalanionen haben eine beispiellos große Spindichte an C15^[16]. Die Protonierung an C15 der stark basischen Radikaldianionen in Kombination mit einem internen Elektronentransfer vom Ni^I-Ion zum π-System [Gl. (c)], sollte irreversibel sein und die Bildung von **2** vorantreiben. Übereinstimmend mit die-



ser Abfolge ist, daß die Titration von **1** mit Natriumnaphthalin nacheinander **1**[−] und **2** ergibt.

Reduktionen von Zink- (**8**), Kupfer- (**9**) und Palladiumkomplexen (**10**) mit Octaethylisobacteriochlorin als Ligand wurden unter dem Blickwinkel unserer neuen Ergebnisse bezüglich **1** neu untersucht. **8** weist eine reversible zweite Reduktionswelle bei -2.13 V, **9** und **10** irreversible zweite Reduktionswelle bei -2.57 bzw. -2.68 V auf. Alle drei Komplexe werden durch Natriumamalgam zu Verbindungen reduziert, die UV/VIS-Spektren ähnlich dem von **2** in Lösungsmitteln, die die Bildung von **2** begünstigen, aufweisen. Diese Verbindungen lassen sich einfacher reoxidieren als **2**, und Protonendonoren scheinen deren Bildung zu unterstützen. Die Reduktion von **8** und **9** stoppt in wasserfreiem DMF bei $[\text{Zn}(\text{OEiBC})]^{+}$ bzw. $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{OEiBC})]^{+}$. In nicht getrocknetem DMF^[17] wird **9** partiell und **8** vollständig zu den zu **2** analogen Verbindungen reduziert.

Eingegangen am 8. Oktober 1992 [Z 5616]

- [1] A. M. Stolzenberg, M. T. Stershic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6391.
 [2] A. M. Stolzenberg, L. J. Schussel, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3205.
 [3] G. K. Lahiri, L. J. Schussel, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4991.
 [4] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 5.
 [5] a) A. R. Battersby, K. Frobel, F. Hammerschmidt, C. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 455; b) A. R. Battersby, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 147; c) F. J. Leeper, *Nat. Prod. Rep.* **1989**, *6*, 171.
 [6] Lösungsmittel und Reagentien wurden gründlich gereinigt, getrocknet und entgast. Die ganze Handhabung der Substanzen und die Reaktionen wurden unter Stickstoff in einem Handschuhkasten der Firma Vakuum Atmos. Co. durchgeführt.
 [7] J. E. Johansen, C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 141.
 [8] A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 364.
 [9] Die *meso*-Protonen an C15 und andere Protonen können aufgrund des Überlappens der Signale in den NMR-Spektren von **1** und **2** sowie des Überlappens mit den Signalen des Lösungsmittels zwischen $\delta = 0-4$ nicht zugeordnet werden.
 [10] C. Angst, K. Masahiro, E. Zass, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 140.
 [11] P. Naab, R. Lattmann, C. Angst, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 143.
 [12] a) K. M. Smith, D. A. Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4954; b) K. M. Smith, D. J. Simpson, *ibid.* **1987**, *109*, 6326.
 [13] G. K. Lahiri, J. S. Summers, A. M. Stolzenberg, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5049.
 [14] L. Horner, R.-E. Schmitt, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 1163.
 [15] A. J. Fry, C. S. Hutchins, L. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 591.
 [16] a) K. M. Barkigia, C. K. Chang, J. Fajer, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1701; b) M. W. Renner, E. Fujita, I. Fujita, A. D. Procyk, D. F. Bocian, J. Fajer *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 9597.
 [17] Nicht getrocknetes DMF bedeutet Burdick-und-Jackson-DMF (0.013% H₂O), das nicht weiter getrocknet wurde.

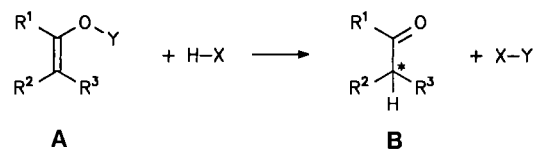
Stereoselektive Protonierungen von Borenolaten**

Von Thomas Haubenreich, Siegfried Hünig* und Hans-Joachim Schulz

Bei den meisten enantioselektiven Protonierungen formaler Carbanionen greift eine chirale Protonensäure HX* ein prochirales C-Atom an^[1]. Dabei üben nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen dem in unbekannten, stark variablen Ionenaggregaten vorliegenden Substrat und HX* einen entscheidenden Einfluß auf den (diastereomeren) Übergangszustand und somit auf den stereochemischen Verlauf

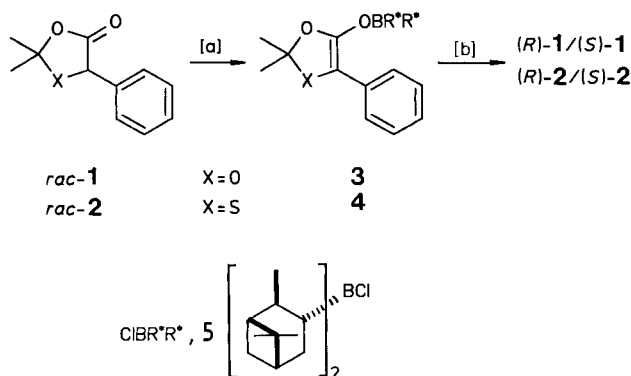
der Protonierung aus. Einerseits bestehen daher vielfältige Möglichkeiten zur Einflußnahme auf das Protonierungsergebnis (Temperatur, Wahl des Lösungsmittels, Zusätze und Hilfsstoffe usw.), andererseits erfordert die Unkenntnis über das eigentlich reagierende Aggregat sehr viel Erfahrung bei der Versuchsdurchführung.

Wir haben uns daher entschlossen, nach dem in Schema 1 formulierten Prinzip die stereoselektive Protonierung auf Enolderivate vom Typ **A** auszudehnen. Als erstes Beispiel



Schema 1. Stereoselektive Protonierung der Enolderivate **A**. X und/oder Y sind chiral.

beschreiben wir die Protonierung von **A** unter Abspaltung einer chiralen Hilfsgruppe Y* durch achirale Protonenquellen. Zu diesem Zweck haben wir aus *rac*-**1** und *rac*-**2** in situ die Borenolate **3** und **4** erzeugt (Schema 2).



Schema 2. [a] 1. Lithiumhexamethyldisilazan (0.2 mmol), THF, 30 min, -40 bis -50 °C; 2. ClBR*R* **5** (0.3 mmol), 2–3 min, -70 °C. [b] 1. Zusatz, 30 min, -70 °C; 2. HX (0.4 mmol), 30 min, -70 °C; 3. AcOH oder TFA (0.2 mL), -70 °C.

Ein borhaltiges Auxiliar sollte in der Lage sein, (achirale) OH- und NH-Säuren koordinativ zu binden und damit eine definierte, wenngleich transiente Verbindung zwischen Substrat und Protonenquelle zu erzeugen. Unter ähnlichen Gesichtspunkten haben sich stereoselektive C-C-Verknüpfungen zwischen Enolboraten^[2] sowie -borinaten^[3] und Carbonylverbindungen gut etabliert. Als Vorbild für die geplanten Protonierungen wählten wir daher die aus käuflichem (–)-*B*-Chlordiisopinocampheylboran **5** und Ketonen erzeugbaren chiralen Borenolate, die stereoselektive Aldolreaktionen eingehen^[3a].

Im Falle von **1** und **2** gelang es jedoch nicht, durch direkte Umsetzung mit **5** unter Zuhilfenahme eines tertiärenamins die Borenolate **3** und **4** zu erzeugen. Diese am meisten genutzte Methode versagt, wenn die Protonenabstraktion an einem tertiären Kohlenstoffatom erfolgen soll^[4]. Erfolgreich verlief dagegen der Umweg über die Lithium- oder Kaliumenolate von **1** und **2**. Ihre Reaktion mit **5** bei ca. -50 °C ergab die erwünschten chiralen Borenolate, die in situ mit den in Tabelle 1 aufgeführten Säuren protoniert wurden.

Der Nachweis des in situ erzeugten Borenolats gelang ¹¹B-NMR-spektroskopisch^[5]. Da die Messungen bei $+5$ °C erfolgen sollten, wurde das etwas thermostabilere Borenolat **3**

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. T. Haubenreich, Dr. H.-J. Schulz
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, W-8700 Würzburg

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