

(S)-Oxazaborolidin liefert hingegen ein Verhältnis von **9:9 a = 4:96**, (Gesamtausbeute 89%). Hydroborierung findet dabei weder an der konjugierten noch an der isolierten Doppelbindung statt. 7-OTr-geschütztes Keton **13** wird hingegen schon von L-Selectrid mit 91 % *ds* (Gesamtausbeute 88 %) zu 7-OTr-**9** reduziert, so daß man bei leicht variiertem Vorgehen^[13] mit einem käuflichen Reduktionsmittel auskommt.

Die Synthese von **1b** läßt sich also auf zwei Wegen durchführen. Nimmt man die beiden unselektiven Aldehyd-Additionen und damit zwei HPLC-Trennungen in Kauf, beträgt die Gesamtausbeute 1.3 % über 16 Stufen, entsprechend 2.3 Stufen pro stereogener Einheit (fünf Chiralitätszentren und zwei Doppelbindungen). Wählt man hingegen den Weg über die Ketone **12** und **13**, so sind 20 Stufen (Gesamtausbeute 2%) erforderlich. Dies entspricht 2.8 Stufen je stereogener Einheit, die jetzt aber sämtlich mit >90% Selektivität anfallen! Die Synthese läßt sich wieder auf 16 Stufen verkürzen, wenn man statt der Aldehyde **3** die entsprechenden Weinreb-Amide^[14] einsetzt und auf diese Weise bei der C-C-Knüpfung unmittelbar die Ketone **12** bzw. **13** erzeugt.

Nachdem das chirale Startmaterial **6** in (*R*)- und (*S*)-Form zur Verfügung steht, sind auch beide Enantiomere von **1b** gleich gut zugänglich – eine für pharmakologische Tests unabdingbare Forderung. Bemerkenswerterweise liefert die Synthese reineres Produkt als die Naturstoffisolierung, da in Lit.^[11] Verbindung **1b** als ölig beschrieben ist. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren stimmen mit denen unseres synthetischen Materials überein kongruent^[15]. Damit ist die absolute und relative Konfiguration des Naturstoffes im Sinne der ursprünglichen Zuordnung^[11] gesichert.

Eingegangen am 17. April 1993 [Z 6019]

- [1] a) Y. Kono, J. M. Gardner, K. Kobayashi, Y. Suzuki, S. Takeuchi, T. Skurai, *Phytochemistry* **1986**, *25*, 69; b) Y. Kono, J. M. Gardner, Y. Suzuki, S. Takeuchi, *ibid.* **1985**, *24*, 2869; c) K. Kohomoto, R. P. Scheffer, J. O. Whitside, *Phytopathology* **1979**, *69*, 667.
- [2] H. Danda, M. M. Hansen, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 173.
- [3] F. W. Lichtenhaller, J. Dinges, Y. Fukuda, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1339.
- [4] a) M. Braun, *Adv. Carbanion Chem.* **1992**, *1*, 177; b) [2]; c) M. T. Reetz, E. Rivadeneira, C. Niemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3863; d) E. J. Corey, S. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4976; e) R. O. Duthaler, P. Herold, S. Wyler-Helfer, M. Riediker, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 659; f) A. G. Myers, K. L. Widdowson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9672; g) M. Braun, H. Sascha, *Angew. Chem.* **1990**, *103*, 1369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *30*, 1318.
- [5] Ausgehend von käuflichem **6** wird zuerst die primäre Hydroxygruppe geschützt (97%), dann der Ester mit LiAlH₄ zum Alkohol reduziert (95%) und abschließend der Alkohol unter Swern-Bedingungen zum Aldehyd oxidiert (92%).
- [6] a) F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 53; b) F. Sato, Y. Kobayashi, *Org. Synth.* **1990**, *69*, 106.
- [7] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.
- [8] Sowohl das intermedial entstehende Dibromid, als auch das Alkin **8** lassen sich isolieren und charakterisieren. Man erhält **8** in 75 % Ausbeute über die beiden Stufen C₁-Verlängerung und Eliminierung.
- [9] W. Stahl, Dissertation, Universität Bonn, **1990**.
- [10] In Lit. [3] wird die Kristallstruktur des O-blockierten ACRL-Toxins I mit ähnlicher Konformation beschrieben.
- [11] a) E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1209; b) E. J. Corey, R. B. Baskhi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. S. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *100*, 7925.
- [12] a) E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6275; b) D. A. Evans, *Science* **1988**, *240*, 420; c) D. K. Jones, D. C. Liotta, I. Shinkai, D. J. Mahre, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 799.
- [13] Kupplung von **8** mit **3a** und Detriptylierung mit ZnBr₂ in Schritt k von Schema 2 (62 % Ausbeute).
- [14] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815.
- [15] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, MS- und IR-Spektren sowie Elementaranalysen charakterisiert: **7**: [α]_D²² = +33.6 (c = 3.2; CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.74 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.58 (s, 3H); 1.60 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); 1.96 (m, 1H); 3.14 (dd, *J* = 10, 9.5 Hz, 1H); 3.22 (dd, *J* = 10, 3.5 Hz, 1H); 3.46 (d, *J* = 2 Hz, 1H, OH); 3.80 (dd, *J* = 8, 2 Hz, 1H); 5.40 (qd, *J* = 6.5, 2 Hz, 1H); 7.28, 7.46 (m, 15H). **8**: [α]_D²² = -15.0 (c = 2.75; CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.48 (s, 3H), 1.59 (dd, *J* = 6.5, 1 Hz, 3H); 2.01

(d, *J* = 2.5 Hz, 1H); 2.49 (dq, *J* = 8, 7, 2.5 Hz, 1H); 3.46 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 3.72 (s, 3H, OMe); 4.16, 4.42 (d, *J* = 12 Hz); 5.38 (qd, *J* = 6.5, 2 Hz, 1H); 6.78, 7.22 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H). **9**: [α]_D²² = -6.8 (c = 5.85; CHCl₃); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.78 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 0.86 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.42–1.88 (m, 6H); 1.54 (s, 3H); 1.63 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.82 (m, 1H); 2.37 (m, 1H); 3.04 (br. s, 1H, OH); 3.27 (d, *J* = 9 Hz, 1H); 3.36 (dd, *J* = 10, 6 Hz, 1H); 3.45 (dd, *J* = 10, 4.5 Hz, 1H); 3.49 (m, 1H); 3.71 (m, 1H); 3.75 (s, 3H); 3.85 (m, 2 × 0.5 H, H-3); 3.96 (m, 0.5 H); 4.07, 4.34 (d, *J* = 12 Hz, 1H); 4.56 (m, 1H); 5.37 (q, *J* = 7 Hz, 1H); 5.44 (dd, *J* = 16, 7 Hz, 1H); 5.54 (dd, *J* = 16, 6 Hz, 1H); 6.80, 7.12 (d, *J* = 9 Hz, 2H). **11**: [α]_D²² = -32.3 (c = 4.6; CHCl₃); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.58 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 0.81 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.04 (s, 9H); 1.48 (s, 3H); 1.63 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.72 (qdd, *J* = 7, 4, 4 Hz, 1H); 2.15 (m, 1H); 2.33 (dd, *J* = 15, 10 Hz, 1H); 2.59 (dd, *J* = 15, 5 Hz, 1H); 2.98 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH); 3.17 (d, *J* = 9 Hz, 1H); 3.78 (s, 6H); 3.94 (ddd, *J* = 10, 5, 4 Hz, 1H); 4.12, 4.40 (d, *J* = 12 Hz, 1H); 4.27 (dd, *J* = 11, 4 Hz, 1H); 5.34 (q, *J* = 7 Hz, 1H); 5.39 (d, *J* = 2 Hz, 1H); 5.46 (dd, *J* = 16, 10 Hz, 1H); 5.58 (dd, *J* = 16, 12 Hz, 1H); 5.87 (d, *J* = 2 Hz, 1H); 6.81, 7.19 (d, *J* = 9 Hz, 2H); 7.42, 7.68 (m, 10H). **12**: [α]_D²² = +9.00 (c = 6.3; CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.80 (s, 3H); 1.88 (dd, *J* = 7.5, 1 Hz, 3H); 3.06 (dd, *J* = 9, 7 Hz, 1H); 3.40 (2d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-1); 6.78 (qd, *J* = 7.5, 1 Hz, 1H); 7.20, 7.36 (m, 15H). **13**: [α]_D²² = -12.2 (c = 4.5; CHCl₃); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.12 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.32–1.80 (m, 6H); 1.52 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.65 (s, 3H); 2.50 (m, 1H); 3.10 (m, 1H); 3.30 (d, *J* = 10 Hz, 1H); 3.42 (m, 2H); 3.58 (m, 2H, 2H); 3.75 (s, 3H); 4.06, 4.42 (d, *J* = 12 Hz); 4.52 (m, 1H); 5.38 (qd, *J* = 7, 2 Hz, 1H); 6.10 (dd, *J* = 17, 2 Hz, 1H); 6.88 (dd, *J* = 17, 10 Hz, 1H); 6.75, 7.10 (d, *J* = 9 Hz, 4H, Ar). **1b**: [α]_D²² = -49 (c = 0.5; CHCl₃); [α]_D²² = -32 (c = 0.5; MeOH); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 0.85 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.60 (s, 3H); 1.63 (d, *J* = 7 Hz, 3H); 1.70 (qdd, *J* = 7, 7, 6 Hz, 1H); 1.77 (br. s, 1H, OH); 2.33 (qdd, *J* = 11.7, 7, 4 Hz, 1H); 2.48 (dd, *J* = 14, 9 Hz, 1H); 2.56 (br. s., 1H, OH); 2.81 (dd, *J* = 14, 3 Hz, 1H); 3.65 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H); 3.79 (s, 3H, OMe); 4.06 (m, 2H); 4.41 (br. s., 1H, OH); 5.43 (d, *J* = 2 Hz, 1H); 5.47 (q, *J* = 7 Hz, 1H); 5.55 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 5.61 (d, *J* = 5 Hz, 1H); 5.97 (d, *J* = 2 Hz, 1H).

- [16] **1b**: monoklin, Raumgruppe *P2₁*, *a* = 5.196(5), *b* = 10.000(10), *c* = 20.395(40) Å, *β* = 100.52(10)^o; *ρ_{ber.}* = 1.168 g cm⁻³; *Z* = 2; STOE-Vierkreisdiffraktometer, monochromatisierte Cu_{Kα}-Strahlung; *R* = 0.080, *wR* = 0.038; *S* = 2.77. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57341, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.

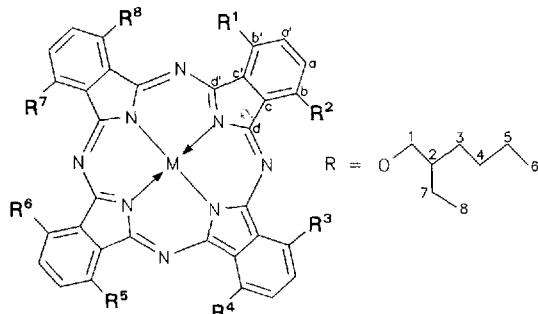
Chromatographische Trennung der vier möglichen Konstitutionsisomere eines tetrasubstituierten Phthalocyanins am Beispiel von Tetrakis(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatonickel(II)

Von Michael Hanack*, Gabriele Schmid und Michael Sommerauer

Phthalocyanine, besonders in ligandenverbrückten stapelförmigen Anordnungen [PcM(L)]_n (M = Si, L = O; M = Fe, Ru, L = Pyrazin, Tetrazin) finden wegen ihrer elektrischen Eigenschaften Anwendung; in verstärktem Maße sind sie auch in anderen Bereichen wie der nichtlinearen Optik (NLO) und der Langmuir-Blodgett-Technik von Interesse^[11]. Ein entscheidender Nachteil von Phthalocyaninen und Metallphthalocyaninen ist ihre geringe Löslichkeit in organischen Solventien. Durch Einführung von Alkyl- oder Alkoxysubstituenten in peripherie Positionen des Phthalocyaningerüsts läßt sich die Löslichkeit jedoch steigern. Tetrasubstituierte Phthalocyanine sind aufgrund ihres geringeren Ordnungszustands im Festkörper besser löslich als die entsprechend symmetrisch octasubstituierten^[21].

[*] Prof. Dr. M. Hanack, G. Schmid, M. Sommerauer
Institut für Organische Chemie
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/29-5244

Eine Trennung und Charakterisierung aller vier möglichen Konstitutionsisomere eines tetrasubstituierten Metallphthalocyanins ist bisher trotz vieler Versuche noch nicht gelungen^[3]. Erst vor kurzem konnten wir von Tetra(*tert*-butyl)phthalocyaninatnickel(II) $[(t\text{Bu})_4\text{PcNi}]$ zwei Isomere abtrennen^[4]. Wir berichten hier erstmals über die erfolgreiche, vollständige Trennung aller vier Konstitutionsisomere von Tetrakis-(2-ethylhexyloxy)phthalocyaninatnickel $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$ (Schema 1) und deren Charakterisierung durch ^1H -NMR-Spektroskopie.



Isomer	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
C_{4h}	H	R	H	R	H	R	H	R
C_{2v}	H	R	R	H	R	H	H	R
C_s	H	R	H	R	H	R	R	H
D_{2h}	H	R	R	H	H	R	R	H

Schema 1. Vier Konstitutionsisomere von $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$ mit Punktgruppen. EHO = 2-Ethylhexyloxy.

Die Trennung der Isomere von $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$ erfolgte analytisch mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC), durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) konnten die Isomere in präparativem Maßstab isoliert werden. Die ^1H -NMR-Spektren der MPLC-Fraktionen ermöglichen eine eindeutige Charakterisierung der D_{2h} -, C_s -, C_{2v} - und C_{4h} -Isomere (Schema 1). Strenggenommen gelten die Punktgruppen nur für nichtchirale Reste und bei völliger Planarität des Phthalocyaningerüsts, jedoch sollen die oben verwendeten Bezeichnungen der Isomere beibehalten werden. Abbildung 1 zeigt das HPLC-Chromatogramm von $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$. Danach besteht das Gemisch aus 4.2% D_{2h} -, 49.2% C_s -, 31.3% C_{2v} - und 15.3% C_{4h} -Isomer (Reihenfolge der Elution).

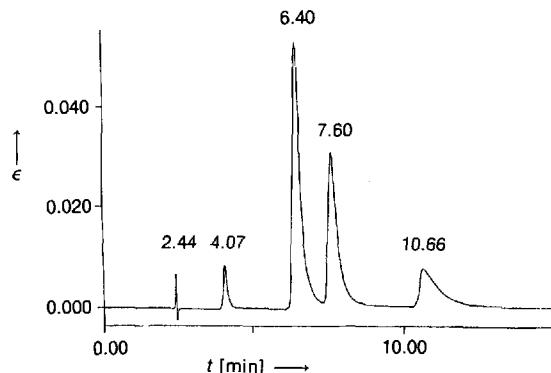


Abb. 1. HPLC-Chromatogramm von $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$. Säule: ET 250/8/4 Nucleosil 5 NO₂; 5 μm; Laufmittel: Toluol/n-Hexan (1:1); Flussrate: 1 mL min⁻¹; Druck: 74.5 bar.

Auffallend ist der geringe Anteil an D_{2h} - im Vergleich zu den drei anderen Isomeren. Ein Grund hierfür ist die sterische Hinderung der jeweils benachbarten Alkoxygruppen (siehe Schema 1). Die Zuordnung der einzelnen Isomere erfolgte durch die ^1H -NMR-Signale der H^1 -Alkoxyprotonen sowie durch die der aromatischen Protonen H^a , $\text{H}^{a'}$ und $\text{H}^{b'}$ des Pc -Ringsystems (siehe Schema 1). Die ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$ wurden in sehr verdünnten Lösungen (0.7 mg mL^{-1} ; 400 MHz) aufgenommen, da Nickelphthalocyanine zur Aggregation neigen. Im Resonanzbereich der H^1 -Protonen beobachtet man zwei Gruppen von Signalen, eine im Bereich $5.09 \leq \delta \leq 4.91$, die andere bei $4.52 \leq \delta \leq 4.32$, d. h. einige Signale der H^1 -Protonen sind tieffeldverschoben. Zerlegt man die Isomere D_{2h} , C_s , C_{2v} und C_{4h} gedanklich in Paare von Isoindolenineinheiten, so können die Alkoxygruppen benachbart sein oder nicht. Die Nachbarschaft der Alkoxygruppen führt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Ort der H^1 -Protonen und erklärt somit die Tieffeldverschiebung der Signale. Entsprechend wird dem Isomer, das nur eine tieffeldverschobene Signalgruppe zwischen $\delta = 4.99$ und 4.85 zeigt, die D_{2h} -Symmetrie zugeordnet. Das Spektrum mit nur einer Signalgruppe zwischen $\delta = 4.51$ und 4.41 gehört zum C_{4h} -Isomer. Die Spektren, die beide Signalgruppen im Verhältnis 1:1 zeigen, werden dem C_s - und C_{2v} -Isomer zugeordnet. Die H^1 -Protonen sind magnetisch nichtäquivalente Protonen, die sich in Nachbarschaft zu den Chiralitätszentren der Ethylhexyloxygruppen (C^2) befinden. Jedes der vier Isomere liegt als Gemisch von Diastereomeren vor, so daß eine eindeutige Multiplizität nicht zu erkennen ist (Tabelle 1).

Im Bereich der aromatischen Protonen wird für H^a , $\text{H}^{a'}$ oder $\text{H}^{b'}$ (Abb. 2) durch vicinale Kopplung je ein Dublett, für

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der vier Isomere von $[(\text{EHO})_4\text{PcNi}]$; (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $c = 0.7 \text{ mg mL}^{-1}$) [a].

Isomer	D_{2h}	C_{2v}	C_s	C_{4h}
$\delta(\text{H}^b/\text{H}^{b'})$	9.46 (d, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H)	9.62 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H) 9.24 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H)	9.67 (d, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H) 9.45 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H) 9.29 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H)	9.49 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H)
$\delta(\text{H}^a)$	7.96 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H)	8.17 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H) 7.91 (t, $^3J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H)	8.16 (t, $^3J = 6.3 \text{ Hz}$, 1H) 8.12 (t, $^3J = 6.4 \text{ Hz}$, 1H) 7.98 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H) 7.89 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H)	8.13 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H)
$\delta(\text{H}^a)$	7.65 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$; 4H)	7.75 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H)	7.72 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H) 7.68 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H) 7.44 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H)	7.44 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H)
$\delta(\text{H}^1)$	4.99–4.85 (m; 8H)	5.12–4.97 (m, 4H) 4.44–4.35 (m, 4H)	5.08–4.91 (m, 4H) 4.50–4.33 (m, 4H)	4.51–4.41 (m, 4H)

[a] Die Daten der Protonen H^2 – H^8 wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, da eine Zuordnung, insbesondere bei den Isomeren mit niedriger Symmetrie (C_s , C_{2v}), aufgrund der Vielzahl an Signalen nicht möglich ist. Die Signale der H^1 -Protonen liegen teilweise unter dem Signal von Benzol.

H^a , ein Dublett eines Doublets beobachtet, das im Spektrum als Triplet erscheint. Für das C_{4h} - und das D_{2h} -Isomer beobachtet man jeweils drei Signale (zwei Doublets, ein Dublett eines Doublets) für die drei aromatischen Protonen H^a , H^a und H^b oder H^b . Man erkennt, daß die H^a -Protonen des D_{2h} -Isomers gegenüber denen des C_{4h} -Isomers zu tieferem Feld verschoben sind. Beim C_s -Isomer findet man nur einen Teil der Doublets verschoben. Die H^a -Protonen des C_{4h} -Iso-

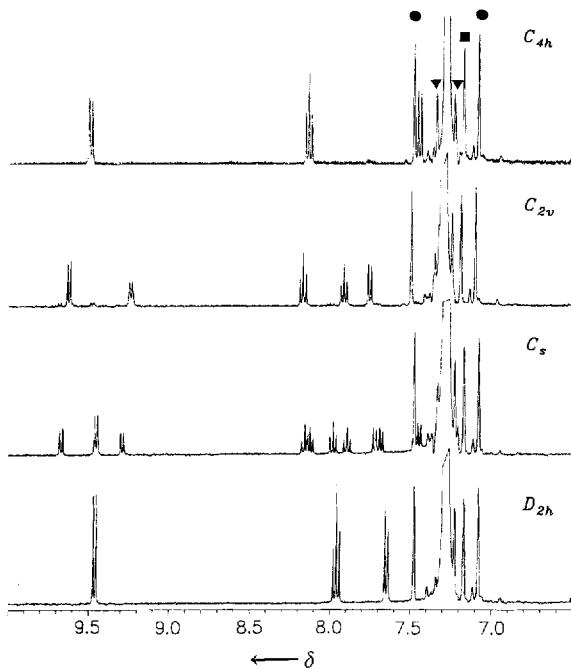


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der vier Isomere (Resonanzbereich der aromatischen Protonen, 400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}, 0.7 \text{ mg mL}^{-1}$). $^1\text{J}_{\text{C},\text{H}}$ -Kopplung in $[\text{D}_5]\text{Benzol}$ (●), Signal von $[\text{D}_4]\text{Benzol}$ (■); Rotationsseitenbanden (▼).

mers weisen eine Tieffeldverschiebung auf. Das C_{2v} -Isomer zeigt eine nicht verschobene und eine tieffeldverschobene Signalgruppe, das C_s -Isomer eine nicht verschobene und zwei tieffeldverschobene Signalgruppen, wenn das Triplet des D_{2h} -Isomers als Referenz dient. Eine Signalgruppe des C_s -Isomers ist gegenüber der Referenz hochfeldverschoben. Für das C_{2v} -Isomer werden im aromatischen Bereich sechs Signale (vier Doublets, zwei Doublets eines Doublets) erwartet. Das Spektrum zeigt jedoch zwei Doublets für H^b oder $H^{b'}$, zwei Doublets eines Doublets für H^a und ein Doublet für H^a . Das zweite für H^a zu erwartende Doublet wird durch das Benzolsignal überdeckt. Dies konnte durch Variation der Lösungskonzentration nachgewiesen werden. Für das C_s -Isomer werden zwölf Signale erwartet (acht Doublets, vier Doublet eines Doublets). Jedoch findet man für H^b oder $H^{b'}$ drei Doublets, deren Integration vier Protonen entspricht. Durch Variation der Lösungskonzentration konnte wiederum gezeigt werden, daß zwei Doublets zusammenfallen. Darüber hinaus zeigt das Spektrum des C_s -Isomers vier Doublets eines Doublets für H^a und drei Doublets für H^a . Das vierte Doublet für H^a befindet sich ebenfalls unter dem Benzol-signal.

Die UV-Spektren der vier Konstitutionsisomere von $[(EHO)_4PcNi]$ unterscheiden sich nicht signifikant^[51]. Die IR-Spektren des Isomerengemischs von $[(EHO)_4PcNi]$ und der isolierten Isomere sind identisch. Das C_{4h} -Isomer ist am schlechtesten löslich (z.B. in Benzol) und bildet auf der Säule die letzte Fraktion, wogegen das D_{2h} -Isomer gut löslich ist. Ein Grund für den Löslichkeitsunterschied zwischen den

Isomeren könnte die räumliche Anordnung der Substituenten benachbarter Isoindolenineinheiten sein.

Experimentelles

HPLC: Beckmann System Gold 5.1; Säule: Machry-Nagel; ET 250/8/4 Nucleosil 5 NO₂; 5 µm; Laufmittel: Toluol/*n*-Hexan (1:1); 74.5 bar; 1 mL min⁻¹.

MPLC: Pumpe: ProMinent CPG Duramat; Säule: 93 x 2.54 cm gepackt mit Merck 15–40 µm Kieselgel 60 H.; Laufmittel: Toluol/n-Hexan (3:2); 6 bar; 1.6 mL min⁻¹; Durchflussdetektor: Büchi UV/VIS-Filterphotometer mit präparativer Durchflusszelle (Meßwellenlänge 365 nm). Zur Trennung wurden 50 mg [(EHO)_nCuNi]_n gelöst in 10 mL Toluol/n-Hexan (3:2), an der MPLC-Säule chromatographiert.

[(EHO)₄PcNi]: Eine Lösung von 2 g 1,2-Dicyan-3-(2-ethyl-hexyloxy)benzol (Racemat) [6] (7.8 mmol) in *N,N*-Dimethylaminoethanol (DMAE) werden mit 260 mg NiCl₂ 24 h auf 140 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt mehrmals säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; Toluol/n-Hexan (7:3)). Dunkelblauer Feststoff. Ausbeute: 220 mg (10%). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2956 (s), 2923 (s), 2869 (s), 2856 (s), 1597 (m), 1549 (w), 1528 (m), 1493 (m), 1462 (m), 1333 (m), 1271 (s), 1238 (m), 1175 (m), 1142 (m), 1128 (m), 1086 (s), 1065 (s), 947 (w), 901 (w), 808 (w), 795 (w), 758 (w), 741 (m). ¹³C-NMR (63.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = 11.48–12.05 (C^B), 14.85–14.95 (C^B), 24.22 (C^T), 24.80 (C^T), 29.53–30.54 (C^A), 31.01–31.48 (C^A), 39.85–40.88 (C^T), 71.77–76.29 (C^A), 111.23–111.59 (C^A), 113.81–117.04 (C^{B/C'}), 123.62–127.20 (C^{B/C'}), 129.41–130.06 (C^A), 139.45–141.75 (C^A), 145.29–146.32 (C^C), 155.48–157.43 (C^{B/C'}).

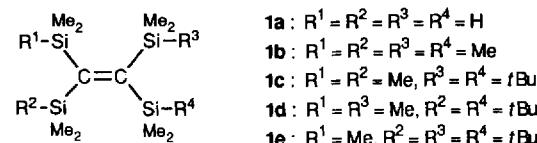
Eingegangen am 26. Mai 1993 [Z 6108]

- [1] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *74*, 41.
 - [2] A. Beck, K.-M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2315.
 - [3] S. Gaspard, P. Maillard, *Tetrahedron* **1991**, *56*, 3501; S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1059; S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. B. P. Levcr, C. C. Leznoff, K. B. Tomer, *ibid.* **1985**, *63*, 3057.
 - [4] M. Hanack, D. Meng, A. Beck, M. Sommerauer, L. R. Subramanian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 58.
 - [5] UV/VIS (λ_{max} : Q-Bande; CHCl_3): 699 nm (C_{4h}), 700 nm (C_{2v}), 700 nm (C_s), 702.5 nm (D_{2h}).
 - [6] G. Schmid, Dissertation, Universität Tübingen, in Vorbereitung.

Ein nicht verdrilltes Tetrakis(organosilyl)ethen **

Von *Masahiro Murakami, Michinori Sugimoto, Kenzo Fujimoto und Yoshihiko Ito**

Die Veränderung der Lage der Elektronenübergänge von organischen Chromophoren, bedingt durch Strukturabweichungen und/oder Heteroatom-Substitution, ist Gegenstand anhaltenden Interesses. Mono- oder Bis(organosilyl)ketone gehören aufgrund der ausgeprägten bathochromen Verschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu den am umfassendsten untersuchten Verbindungen^[1]. Die von Sakurai et al. synthetisierten Tetrakis(organosilyl)ethene **1** haben ungewöhnliche Eigenschaften^[2, 3]. Diese Verbindungen weisen schwache Absorptionen im Bereich von 341–434 nm sowie starke



[*] Prof. Dr. Y. Ito, Dr. M. Murakami, Dr. M. Sugino, K. Fujimoto
Department of Synthetic Chemistry
Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)

[**] Wir danken Prof. E. Nakamura und Dr. S. Yamago (Tokyo Institute of Technology) für die Ausführung der Versuche unter hohem Druck sowie Dr. C. Katayama und Herrn H. Inoue (MAC Science) für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen bei tiefen Temperaturen.