

- [2] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.
- [3] A. Müller, *Nature (London)* **1991**, *352*, 115.
- [4] 1: Elementaranalyse: $C_{80}H_{146}N_{10}Na_2O_{60}P_8V_{14}$, gef. (ber.): C 28.5 (29.9); H 4.8 (4.6); N 4.3 (4.4) (Kjehldahl); V^{IV} 19.6 (19.0); V 22.7 (22.2); Na 1.5 (1.4); H_2O 5.1 (4.5). Kristallstrukturanalyse: $C2/c$, $a = 2697.9(5)$, $b = 2144.6(4)$, $c = 2292.4(5)$ pm, $\beta = 100.88(3)$ °, $V = 13025(4) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.639$ g cm⁻³; $2\theta_{max} = 54$ °; Lösung mit Direkten Methoden, $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\| = 0.081$ für 8809 unabhängige Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). Die Verbindung $(Me_2NH_2)_5NH_4[2NH_4^+, 2Cl^- \subset V_{14}O_{22}(OH)_4(H_2O)_2 \cdot (PhPO_3)_3 \cdot 5H_2O \cdot 4DMF$ [7] hat eine ähnliche Basisstruktur, aber einen Inhalt im Kegelstumpf (bzw. Ionenkanal), der nicht entsprechend austauschbar ist [7]. 2: Kristallstrukturanalyse: $P2_1/n$, $a = 1703.5(3)$, $b = 2105.0(4)$, $c = 2032.2(4)$ pm, $\beta = 92.42(3)$ °, $V = 7281(11) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 1.489$ g cm⁻³; $2\theta_{max} = 40$ °; Lösung mit Direkten Methoden, $R = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\| = 0.134$ für 2608 unabhängige Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). Das Kationengitter außerhalb des Wirt/Gast-Gefüges weist einen großen Fehlordnungsgrad auf. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Verwitterung wurden die Kristalle aus der Mutterlauge in Silicium eingebettet und die Messungen bei $-80^\circ C$ (1) und $-85^\circ C$ (2) durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von 1 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58689, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Charakterisierung von 1: IR (KBr, einige charakteristische Banden): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2043$ (m, ν_{as} , NNN), 1661 (m, δ , H_2O und ν , CO), 1474 (w, δ_{as} , CH_3), 1095 (vs, ν , PO_3), 998 (vs, ν , $V=O_{term}$). Charakteristische Bande im Raman-Spektrum (Festkörper, rotierender Probenpreßling/ $\lambda_e = 488.0$ nm): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 992$ (w, ν , $V=O_{term}$). UV/Vis/NIR (in DMF): $\lambda [10^{-3} \text{ cm}^{-1}] = 33.0, 25.9$ ($\pi(O) \rightarrow d(V) - CT$), 14.3 ($d(V) \rightarrow d(V)$). Magnetismus (Raumtemperatur): $\mu_{eff}/\text{Anion} = 5.19 \mu_B$ bzw. $\mu_{eff}/V^{IV} = 1.49 \mu_B$. Die Bindungswalenzsumme $\sum \exp(- (R - R_0)/B)$ ($R = V - O$ -Abstand [pm], $R_0 = 179$ pm, $B = 31.9$ pm) beträgt für die beiden V^V -Zentren 4.9 und für die zwölf V^{IV} -Zentren 4.1 (nach I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, 1981); vgl. hierzu Abb. 1a. Charakterisierung von 2: IR (KBr, einige charakteristische Banden): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2044$ (m, ν_{as} , NNN), 1661 (m, δ , H_2O und ν , CO), 1473 (w, δ_{as} , CH_3), 1094 (vs, ν , PO_3), 998 (vs, ν , $V=O_{term}$). Charakteristische Bande im Raman-Spektrum (Festkörper, rotierender Probenpreßling/ $\lambda_e = 488.0$ nm): $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 992$ (w, ν , $V=O_{term}$). UV/Vis/NIR (in DMF): $\lambda [10^{-3} \text{ cm}^{-1}] = 33.1, 25.9$ ($\pi(O) \rightarrow d(V)-CT$), 14.0 ($d(V) \rightarrow d(V)$). Die Bindungswalenzsumme beträgt für die beiden V^V -Zentren 4.9 und für die zwölf V^{IV} -Zentren 4.1.
- [6] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlffing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.
- [7] Die Verbindung $(Me_2NH_2)_5NH_4[2NH_4^+, 2Cl^- \subset V_{14}O_{22}(OH)_4(H_2O)_2 \cdot (PhPO_3)_3 \cdot 5H_2O \cdot 4DMF$ schließt im zentralen Hohlraum und Coronanden einen Ausschnitt aus dem Ionengitter von NH_4Cl ein, der Kegelstumpf darüber hinaus drei Neutralmoleküle ($2H_2O$, 1 DMF).
- [8] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che, *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 77.
- [9] M. I. Khan, J. Zubieto, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 760. Bei der hier beschriebenen Verbindung sind die $PhPO_3^{2-}$ -Liganden durch $PhAsO_3^{2-}$ -Einheiten und die $\{V_4O_9\}^{3+}$ -Einheit durch den $\{V_4O_9(PhAsO_3)\}^{4+}$ -Baustein ersetzt.
- [10] J. B. Howard, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 235; siehe auch A. Müller, E. Krahn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, Nr. 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 10; B. K. Burgess, *Nitrogenase Structure, Function and Genetics in Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems (ACS Symp. Ser.* **1993**, *535*, 144).

Die Reaktivität der 1,3-Butadiin-Einheiten in den „explodierenden“ [n]Rotanen – eine Krone aus Thiophenen**

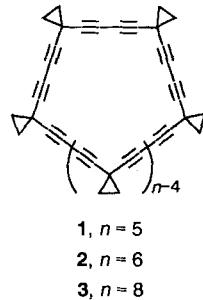
Sergei Kozhushkov, Thomas Haumann, Roland Boese, Burkhardt Knieriem, Stefan Scheib, Peter Bäuerle und Armin de Meijere*

Professor Martin Klessinger zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren ist eine Vielfalt von cyclischen, makrocyclischen und oligocyclischen Polyacetylenen hergestellt worden^[1–5]. Über die interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften hinaus sollten solche Verbindungen wegen der hohen Reaktivität ihrer Acetyleneinheiten gegenüber Elektrophilen, Nucleophilen und Metallkomplexen eine reichhaltige Chemie eröffnen^[4–6]. Insbesondere Moleküle mit 1,3-Diin-Einheiten^[7] sollten durch Reaktionen mit verschiedenen Reagentien zu solchen mit interessanten neuen Strukturen führen. Unter diesem Aspekt fallen die kürzlich erhaltenen makrocyclischen Dehydrooligomere von 1,1-Diethinylcyclopropan mit Spirocyclopropanringen zwischen je zwei 1,3-Diin-Einheiten wie 1–3^[8, 9] ins Auge, weil jede sauber verlaufende Umwandlung all ihrer Diin-Einheiten neuartige Makrocyclen mit alternierenden Spirocyclopropan-Einheiten und anderen Gruppen ergeben sollte. In Anbetracht der bekannten Heterocyclisierung von 1,3-Diinen zu Thiophenen^[10] haben wir die „explodierenden“ [n]Rotane 1–3 auf solche Reaktionen hin untersucht.

Um die besten Reaktionsbedingungen für Substrate mit Cyclopropanringen zu finden, wurde zunächst die Thiocyclisierung von Dicyclopropyldiacetylen 5^[3], das unschwer aus (Trimethylsilylthiinyl)cyclopropan 4^[11] durch oxidative Kupplung mit CuCl und Cu(OAc)₂^[12] (Schema 1) hergestellt wurde, als Modellsystem eingesetzt. Die besten Ergebnisse erzielte man mit $Na_2S \cdot 9H_2O$ unter stark basischen Bedingungen (KOH/DMSO)^[13], wobei man 2,5-Dicyclopethylthiophen 6 in 79 % Ausbeute erhielt^[14].

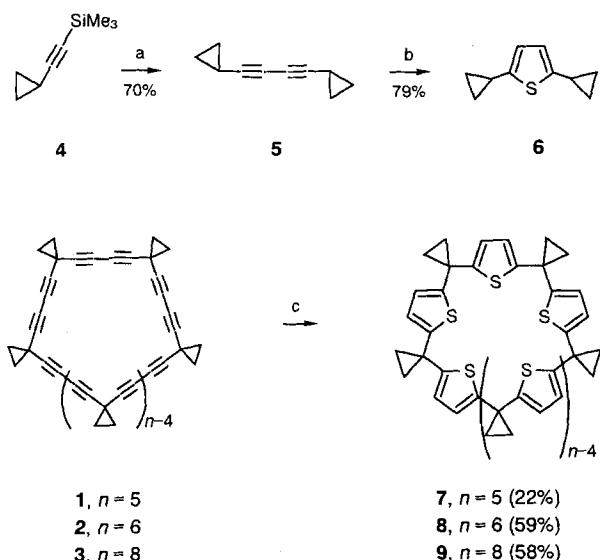
Unter den gleichen Bedingungen reagieren die „explodierenden“ [n]Rotane 1–3 innerhalb einer Stunde zu den entsprechenden Makrocyclen 7–9 mit alternierenden Thiophen- und Spirocyclopropan-Ringen in überraschend guten Ausbeuten (bis zu 59 % für $n = 6$, Schema 1). Die relativ niedrige Ausbeute an dem [5.5]-Makrocyclus 7^[15] geht auf dessen Instabilität zurück, denn bei der versuchten Reinigung durch Säulen-chromatographie und Umkristallisieren trat bereits teilweise Zersetzung ein. Der [6.6]-Makrocyclus 8 ist signifikant stabiler und kann durch Kristallisation aus Chloroform rein erhalten werden, doch der [8.8]-Makrocyclus 9 ist wiederum weniger stabil. Bei Raumtemperatur polymerisiert 7 sowohl im festen Zu-



[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Kozhushkov, Dr. B. Knieriem
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9475

Dipl.-Chem. T. Haumann, Prof. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen
Dipl.-Chem. S. Scheib, Prof. Dr. P. Bäuerle
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/15-3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen BASF, Bayer, Degussa, Hoechst und Hüls für großzügige Chemikalienspenden.



Schema 1. a: 12 Äquiv. CuCl, 16 Äquiv. Cu(OAc)₂, 20 °C, 12 h. b: 2.2 Äquiv. Na₂S · 9H₂O, 2 Äquiv. KOH, DMSO, 55 °C, 3 h. c: wie b, aber 1 h.

stand als auch in Lösung. Trotzdem wurden alle drei Makrocyclen **7–9** eindeutig identifiziert und anhand ihrer Massenspektren (EI-Ionisierung), in denen die Molekülionen jeweils als Basispeak (100% relative Intensität) auftreten, und ihrer diagnostisch einfachen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1) vollständig charakterisiert. Die Bruttoformeln für die Verbindungen **7–9** wurden mit 610.0951, 732.1141 bzw. 976.1522 g mol⁻¹ durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie^[16] als C₃₅H₃₀S₅ für das cyclische Dehydropentamer **7**, C₄₂H₃₆S₆ für das cyclische Dehydrohexamer **8** und C₅₀H₄₈S₈ für das cyclische Dehydrooctamer **9** von 2-Cyclopropylthiophen bestätigt. Die ¹H-NMR-Signale der Verbindungen **7–9** zeigen einen geringfügigen Shift zu tieferem Feld mit wachsender Ringgröße, wie es auch für **1–3**^[9] beobachtet wurde, doch sind in den ¹³C-NMR-Spektren nur die Signale der Methylen-, Methin- und quartären Cyclopropyl-Kohlenstoffatome zu tieferem Feld, diejenigen der quartären Thiophen-Kohlenstoffatome mit wachsender Ringgröße zu höherem Feld verschoben (Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **6–9**. NMR-Spektren: CDCl₃, 250 MHz (¹H, δ(CDCl₃) = 7.26), 62.9 MHz (¹³C, zusätzlich DEPT, δ(CDCl₃) = 77.0).

6: klares Öl. – ¹ H-NMR: δ = 0.65–0.85 (m, 4 H), 0.85–1.05 (m, 4 H), 2.0–2.12 (m, 2 H), 6.60 (s, 2 H). – ¹³ C-NMR: δ = 9.12 (CH ₂), 10.99, 122.10 (CH), 145.0 (C) [14]
7: Gelber instabiler Feststoff. – ¹ H-NMR: δ = 1.30 (s, CH ₂), 6.56 (s, CH). – ¹³ C-NMR: δ = 18.90 (CH ₂), 122.18 (CH), 21.58, 149.12 (C)
8: farbloser Feststoff, Schmp. 248–250 °C (Zers.). – ¹ H-NMR: δ = 1.33 (s, CH ₂), 6.57 (s, CH). – ¹³ C-NMR: δ = 19.88 (CH ₂), 123.84 (CH), 21.96, 148.22 (C)
9: farbloser Feststoff, Zers. > 100 °C. – ¹ H-NMR: δ = 1.34 (s, CH ₂), 6.59 (s, CH). – ¹³ C-NMR: δ = 20.10 (CH ₂), 123.94 (CH), 21.98, 148.15 (C)

Die UV-Spektren der Makrocyclen **7–9** zeigen im Vergleich zu demjenigen für den Grundchromophor 2,5-Dicyclopropylthiophen **6** eine signifikante bathochrome Verschiebung der intensiven Hauptbande im Bereich 220–280 nm ($\epsilon = 10.200$ –21.600) und eine klar erkennbare Aufspaltung in zwei Banden (Abb. 1)^[17].

Während alle Versuche zur Zucht guter Kristalle der Verbindungen **7** und **9** scheiterten, kristallisierte [24](2,5)-Cyclopropyl-

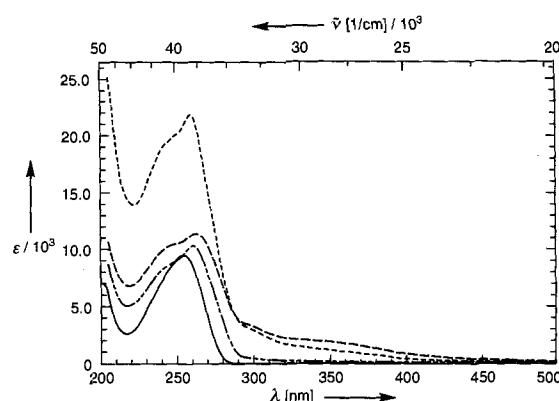


Abb. 1. UV-Spektren von 2,5-Dicyclopropylthiophen **6** (—) und der Thiophen-Kronen **7** (—), **8** (—·—) und **9** (···) in *tert*-Butylmethylether.

thiophen-Krone-6 **8** bei langsamer Verdampfung einer verdünnten Lösung in Ethanol/Dichlormethan in Form von Nadeln, an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Danach nimmt der Makrocyclus von **8** eine sesselartige Konformation (Abb. 2) mit einem Inversionszentrum (Gesamt-Symmetrie S_6) ein. Die zwei Cyclopropylgruppen an jeder Thio-

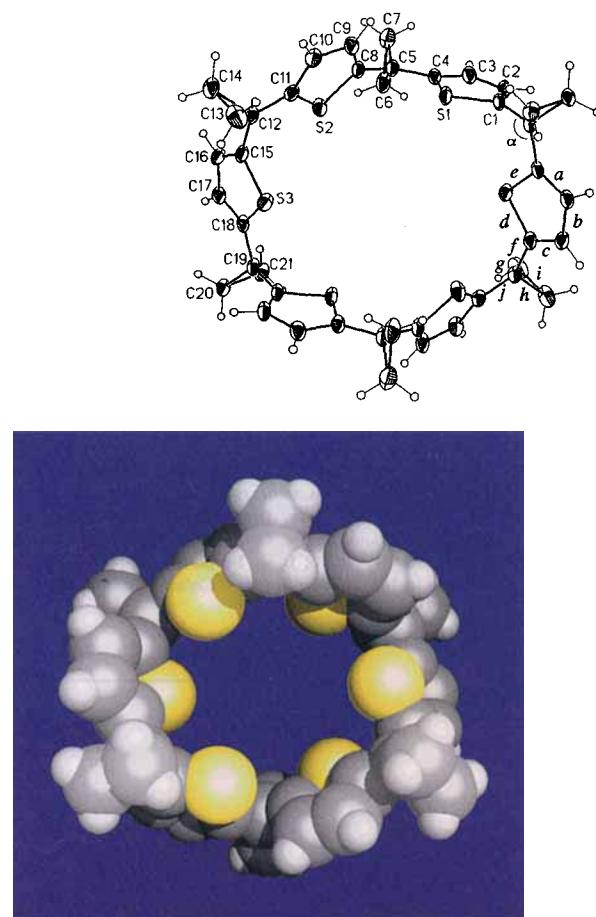


Abb. 2. Oben: Struktur von [24](2,5)-Cyclopropylthiophen-Krone-6 C₄₂H₃₆S₆ [8] im Kristall. Die Atomnumerierung in dieser Abbildung stimmt nicht mit der systematischen Numerierung nach der IUPAC-Nomenklatur überein. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (gemittelt über S_6 -Symmetrie): $a = 1.353(4)$, $b = 1.405(3)$, $c = 1.365(5)$, $d = 1.719(2)$, $e = 1.723(4)$, $f = 1.489(4)$, $g = 1.515(3)$, $h = 1.509(4)$, $i = 1.486(6)$, $j = 1.488(6)$, $\alpha = 116.2(6)$. Unten: Die farbige Abbildung veranschaulicht die jeweils drei Schwefelatome oberhalb und unterhalb der Äquatorebene des Makrocyclus **8**.

phen-Einheit stehen alternierend jeweils fast bisektiert und senkrecht^[18] zu den Ebenen der benachbarten Thiophengruppen (durchschnittliche Torsionswinkel S1-C4-C5-C8, S2-C11-C12-C15 sowie S3-C18-C19-C1' = 8.6° bzw. S1-C1-C19'-C18', S2-C8-C5-C4 sowie S3-C15-C12-C11 = 98.8°). Dementsprechend hat jeder Cyclopropanring eine beinahe optimale Orientierung für die Konjugation mit jeweils nur einer seiner beiden benachbarten Thiophen-Einheiten.

Diese ungewöhnliche Konformation mit drei Schwefelatomen oberhalb und drei unterhalb der Äquatorebene resultiert wahrscheinlich als energetischer Kompromiß zwischen der gegenseitigen Abstoßung der Schwefelatome und der maximalen Konjugation zwischen den Cyclopropanringen und den benachbarten Thiophen-Einheiten. Die diagonalen Abstände zwischen den Schwefelatomen sind keineswegs gleich (S1-S3 = 6.523(2), S1-S1' = 7.399(3), S1-S2' = 6.090(2), S2-S3' = 6.611(2), S2-S2' = 7.406(3), S3-S3' = 7.704(3) Å), die gesamte Anordnung von sechs Schwefelatomen in einem Molekül entspricht einem großen Sessel mit einem mittleren Torsionswinkel von 56.0° und interatomaren Abständen von S1-S2 = 4.208(2), S2-S3 = 3.659(2), S3-S1' = 3.792(2) Å, von denen zwei etwas kleiner sind als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.90 Å^[20]) von zwei Schwefelatomen. In den Cyclopanringen sind die proximalen Bindungen länger als die distalen (Abb. 2), ein Ausdruck für die elektronenziehende Wirkung der Thiophen-Einheiten entsprechend etablierter theoretischer Vorstellungen^[21]. Die Differenzen in den Bindungslängen (Δ = 0.029 und 0.023 Å) sind jedoch kleiner als die im „explodierenden“ [6]Rotan **2** (Δ = 0.055 Å^[8, 9]), aber größer als die im Vinylcyclopropan (Δ = 0.015 Å^[22]). Möglicherweise ist durch die sterische Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Schwefelatomen der exocyclische Winkel zwischen je zwei Substituenten an den Spirocyclopropanringen (α = 116.2°) etwas größer als der in Verbindung **2** (α = 115.5°^[8, 9]). Die sechs Thiophen-Einheiten sind unverzerrt mit annähernd lokaler C_{2v} -Symmetrie und Bindungslängen ähnlich denen in Thiophen^[23a] und 2,5-disubstituierten Thiophenen^[23b].

Um die Konformation des Makrocyclus **8** besser zu verstehen, wurde seine Geometrie mit Hilfe von Molekül-Mechanik (MM2 + π -SCF^[24]) und semiempirischen Rechnungen (AM1 und PM3^[25]) optimiert. Danach hätte **8** eine Konformation, die einer Dornenkrone mit drei nach oben und drei nach unten stehenden Schwefelatomen ähnelt; in dieser Konformation sind alle Cyclopropanringe relativ zu ihren benachbarten Thiophen-Einheiten senkrecht^[18] angeordnet. Die Struktur im Kristall entspricht nach diesen Rechnungen nicht einem Minimum auf der Energiepotentialfläche, doch wird ein zweites Minimum mit nur geringfügig höherer Energie als diejenige der Krone auch für eine Sesselkonformation ähnlich der im Kristall beobachteten gefunden. Offenbar ist die Potentialhyperfläche der Konformationsänderungen dieses Makrocyclus relativ flach, so daß Kristallgitterkräfte die angenommene Struktur im festen Zustand leicht beeinflussen können. Diese Makrocyclen **7–9** leiden sämtlich an transannularer Spannung, was auch der Hauptgrund für die beobachtete Instabilität der Verbindung **7** sein könnte.

Das elektrochemische Verhalten der cyclopropylsubstituierten Thiophen-Modellverbindung **6** und des [6.6]-Makrocyclus **8** wurden durch Cyclovoltammetrie in Methylchlorid mit zugesetztem Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat bestimmt. Wie für monomere Thiophene erwartet, sind beide Oxidationspotentiale irreversibel, was eine rasche Folgereaktion der gebildeten Radikalkationen andeutet. Das für **6** ermittelte Peakpotential (E_{pa} = 0.95 V vs. Fc/Fc⁺) ist deutlich niedriger als das der cyclischen Verbindung **8** mit E_{pa} = 1.39 V vs. Fc/Fc⁺^[26]. Dieser

Unterschied paßt zu der sesselartigen Konformation von **8**, in der nur je einer von zwei Cyclopropylsubstituenten an jedem Thiophenring die für eine konjugative Wechselwirkung passende Orientierung hat. Die gegenüber **6** herabgesetzte Konjugation führt zu einem erhöhten Oxidationspotential für **8**. Die elektrochemischen Messungen wurden durch das ungewöhnliche Verhalten kompliziert, daß unmittelbar nach Beginn der Messung ein isolierender Film auf der Arbeitselektrode abgeschieden wurde. Offensichtlich lagern sich die zunächst gebildeten heterocyclischen Radikalkationen sogleich (z.B. unter Ringöffnung der Cyclopropylgruppen) zu hochreaktiven Intermediaten um^[27].

Die leicht und mit hoher Ausbeute verlaufende Reaktion der „explodierenden“ [n]Rotane mit Natriumsulfid zu den strukturell beeindruckenden Verbindungen legt es nahe, auch andere makrocyclische Oligodiacylene auf analoge Reaktionen hin zu untersuchen. Entsprechende Arbeiten hierzu sind im Gange.

Eingegangen am 21. Oktober 1994 [Z 7418]

Stichworte: Alkine · Kronenverbindungen · Makrocyclen · Rotane · Thiophene

- [1] R. M. McQuilkin, P. J. Garratt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6682–6683.
- [2] a) A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 468–471; b) L. Guo, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 243–244, zit. Lit.; c) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [3] A. de Meijere, F. Jaekel, A. Simon, H. Borrman, J. Köhler, D. Johnels, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3935–3941.
- [4] a) L. T. Scott, M. J. Cooney, D. Johnels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4054–4055; b) L. T. Scott, G. J. DeCicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt, *ibid.* **1985**, *107*, 6546–6555.
- [5] a) J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437–440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406–409; b) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *ibid.* **1994**, *106*, 1427–1429 bzw. **1994**, *33*, 1366–1368.
- [6] F. Diederich, D. Philip, P. Seiler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 205–208.
- [7] Q. Zhou, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294–1301.
- [8] A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 869–871.
- [9] Das „explodierende“ [5]-1 und [8]-Rotan **3** wurden nach einer Synthesestrategie hergestellt, die aus der für die Verbindung **2** [8] verwendeten Methode entwickelt wurde: A. de Meijere, S. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, C. Puls, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, im Druck.
- [10] Übersichten: a) M. F. Shostakovskii, A. V. Bogdanova, *The Chemistry of Diacetylenes*, Wiley, New York, **1974**, S. 96ff; b) J. Nakayama, T. Konishi, M. Hoshino, *Heterocycles* **1988**, *27*, 1731–1754; c) S. Gronowitz in *Heterocyclic Compounds*, Vol. 44, Part 1 (Hrsg.: S. Gronowitz), Wiley, New York, **1985**, S. 11ff.
- [11] H.-C. Militzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998–1012.
- [12] D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544–5545. Verbesserte Bedingungen für derartige oxidative Acetylenkupplungen wurden kürzlich entwickelt: L. T. Scott, M. J. Cooney, C. Otte, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, P. J. Carroll, A. B. Smith, III, A. de Meijere, *ibid.* **1994**, *116*, 10275–10283.
- [13] M. G. Voronkov, V. A. Trofimov, V. V. Krjuchkov, S. V. Amosova, Yu. M. Skvortsov, A. N. Volkov, A. G. Mal'kina, R. Ya. Mushii, *Khim. Geterocycl. Soed.* **1981**, 1694; *Chem. Heterocycl. Comp.* **1981**, *17*, 1249.
- [14] 2,5-Dicyclopropylthiophen **6** wurde früher in dreizehn Stufen aus Thiophen-2-carbaldehyd hergestellt: R. M. Kellogg, J. Buter, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2236–2244.
- [15] Aus Gründen der Kürze können solche Verbindungen als [20](2,5)-Cyclopropylthiophen-Krone-5 (**7**), [24](2,5)-Cyclopropylthiophen-Krone-6 (**8**) und [32](2,5)-Cyclopropylthiophen-Krone-8 (**9**) benannt werden. Nach der für Phane gültigen Nomenklatur (vgl. F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5873) wäre Verbindung **7**: 1,8,15,22,29-Pentaethano-[1,5](2,5)-thiophenophan.
- [16] Die exakten relativen Molekülmassen wurden durch Hochauflösungs-Massenpektrometrie mit vorgewählter Ionenpeakanzahl (preselected ion peak matching) bei $R \approx 10\,000$ als innerhalb von ± 2 ppm der exakten Massen bestätigt.

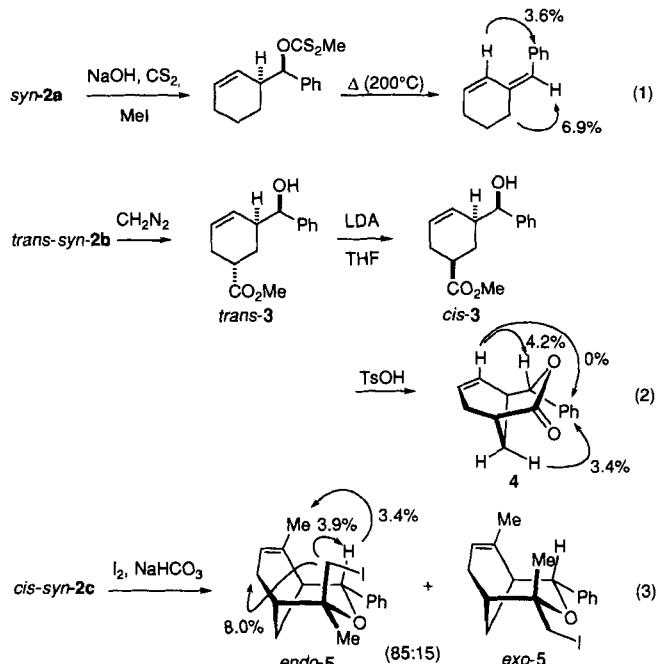
- [17] Die Verbindungen 7 und 9 waren möglicherweise durch Polymere verunreinigt, daher können ihre UV-Daten geringfügig verfälscht sein.
- [18] Vgl. auch: A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–825, zit. Lit.
- [19] Stukturbestimmung von 8: Diffraktometer Siemens P4V, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Direkte Methoden [SHELXTL PLUS (UNIJX)]. Kristalldimensionen $0.6 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 4$, $T = 155 \text{ K}$; Elementarzelle: $a = 6.689(2)$, $b = 19.814(5)$, $c = 25.978(6) \text{ \AA}$, orthorhombisch, $\rho_{\text{ber.}} = 1.420 \text{ g cm}^{-3}$. 3015 unabhängige Reflexe, von denen 2338 beobachtet wurden ($F_0 \geq 4\sigma(F)$), 229 Parameter wurden zur Strukturverfeinerung genutzt, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, $R = 0.0573$, $R_w = 0.0585$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401333, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] D. Brodalla, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1983**.
- [21] a) R. Hoffman, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907–2909; b) H. Günther, *ibid.* **1970**, 5173–5177.
- [22] D. Nijveld, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 281, 289, 296.
- [23] a) A. Henriksson-Enflo in *Heterocyclic Compounds*, Vol. 44, Part 1 (Hrsg.: S. Gronowitz), Wiley, New York, **1985**, S. 245; b) Cambridge Crystallographic Data Base, Version 1994 (update 4.8.1994), 120481 Einträge.
- [24] P. Aped, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1–16, zit. Lit. Das Programm PCM 89 von Serena Software wurde für die Berechnungen verwendet.
- [25] Das Program MOPAC von F. J. Seiler, Res. Lab., US Air Force Academy, Colorado Springs, CO 80840, USA, wurde für die Berechnungen genutzt.
- [26] Experimentelle Bedingungen: Pt-Draht, in Weichglas eingeschmolzen, Durchmesser 1 mm. Referenzelektrode: Ag-Draht, überzogen mit AgCl, kalibriert gegen Ferrocen/Ferricenium. – Gegenelektrode: Pt-Draht. – 6: $c = 6.7 \text{ mmol L}^{-1}$, CH_2Cl_2 , TBAHFP 0.1 M, 100 mVs $^{-1}$. – 8: $c = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, CH_2Cl_2 , TBAHFP 0.1 M, 100 mVs $^{-1}$.
- [27] Im Gegensatz dazu bildet 2,5-Diisopropylthiophen, hergestellt aus Diisopropyl-1,3-butadiin analog 6, mit $E_{\text{pa}} = 1.23 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ keinen isolierenden Film auf der Arbeitselektrode.

Gleichgewicht zwischen einer π -Allylpalladium-Zwischenstufe sowie Diethylzink einerseits und Diethylpalladium sowie einer Allylzinkverbindung andererseits unter Umpolung des π -Allylliganden beinhaltet.

Um weitere Informationen über die mechanistischen Details zu erhalten und darüber hinaus die präparativen Anwendungsmöglichkeiten dieser Umpolungsmethode auszuloten, haben wir die Allylierung von Benzaldehyd mit den 2-Cyclohexenyl-estern **1a–c** untersucht (Tabelle 1, Nr. 1–4). Unter den bereits beschriebenen Bedingungen^[11] [**1** (1.2 mmol), Benzaldehyd (1 mmol), Diethylzink (2.4 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.05 mmol) in THF (5 mL) bei Raumtemperatur unter Stickstoff] verliefen die Reaktionen glatt, und es entstanden die Homoallylalkohole **2a–c** in guten Ausbeuten.

Anders als die Allylierung mit 1- oder 3-monosubstituierten Allylverbindungen^[11], die eine mäßige Stereoselektivität (*syn:anti* $\approx 2:3$) aufweist, lieferten alle Reaktionen mit 2-Cyclohexenylen ausschließlich die *syn*-Produkte. Darüber hinaus waren die Reaktionen stereoselektiv im Hinblick auf die Konfiguration der allylischen stereogenen Zentren. Aus **1b**^[21] entsteht so das Inversionsprodukt *trans-syn-2b* als einziges Stereoisomer in quantitativer Ausbeute (Nr. 2). Das Stereoisomerenpaar *cis*- und *trans-1c*^[3] wies eine gleichgerichtete Selektivität auf: Aus *cis-1c* entstehen das Inversions- (*trans-syn-2c*) und das Retentionsprodukt (*cis-syn-2c*) im Verhältnis 87:13 (Nr. 3) und aus *trans-1c* die entsprechenden Produkte im Verhältnis 82:18 (Nr. 4).

Die Strukturen der Produkte **2a–c** wurden durch NOE-Messungen^[14] an Derivaten, die durch Umwandlungen mit bekanntem stereochemischen Verlauf erhalten wurden, zweifelsfrei bestimmt [Gl. (1)–(3)]. Die Veresterung von *trans-syn-2b* und die



anschließende Isomerisierung mit LDA (4 Äquiv., 1 h bei -78°C in THF) gab ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-3 (43:57), von denen nur aus dem *cis*-Isomer säurekatalysiert das bicyclische Lacton **4** entsteht [71%; Toluolsulfonsäure, 1,2-Dimethoxyethan, Rückfluß, 8 h; Gl. (2)]. Die Iodethersynthese^[5] ausgehend von dem Gemisch aus *cis-syn*- und *trans-syn-2c* (72:16; Nr. 4) lieferte die bicyclischen Ether *endo*- und *exo*-**5** im Verhältnis

Hochstereoselektive Allylierung von Benzaldehyd: Bildung einer Allylzink-Spezies mit definierter Konfiguration aus einer π -Allylpalladium-Zwischenstufe und Diethylzink**

Yoshinao Tamaru*, Akihiro Tanaka, Kengo Yasui, Sachio Goto und Shuji Tanaka

Die Bildung metallorganischer Reagentien mit definierter Konfiguration ist von großer Bedeutung für die Effizienz stereoselektiver Synthesen. Wir beschreiben hier die stereoselektive Addition von 2-Cyclohexenylzinkverbindungen, die Pd^0 -katalysiert aus 2-Cyclohexenylestern und Diethylzink gebildet werden, sowie die regio- und stereoselektive Addition von ähnlich gebildeten acyclischen, 1,3-disubstituierten Allylzinkverbindungen, die als Isomerengemische im dynamischen Gleichgewicht vorliegen, an Benzaldehyd.

Wir haben berichtet, daß Diethylzink mit einem Pd^0 -Komplex als Katalysator die Allylierung von Carbonylverbindungen, wie Aldehyden, Ketonen, Estern, Lactonen und Säureanhydriden, mit Allylverbindungen, wie Allylbenzoaten, -acetaten und -phenylethern, bewirkt^[11]. Damals haben wir einen Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der das bisher nicht geklärte

[*] Prof. Y. Tamaru, A. Tanaka, K. Yasui, S. Goto, S. Tanaka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Nagasaki University
1-14 Bunkyo Machi, Nagasaki 852 (Japan)
Telefax: Int. + 958/47-9008

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert. Wir danken Herrn Y. Ohhama für seine Unterstützung bei den NMR-Messungen.