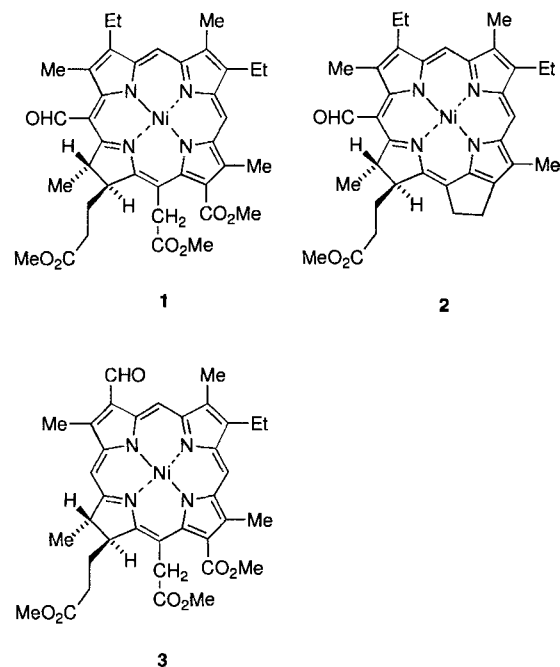


## Synthese und Charakterisierung von Bischlorinen – McMurry-Reaktion von Formylchlorinen\*\*

Laurent Jaquinod, Daniel J. Nurco, Craig J. Medforth, Ravindra K. Pandey, Timothy P. Forsyth, Marilyn M. Olmstead und Kevin M. Smith\*

Porphyrimere, die durch starre Bausteine miteinander verbunden sind, sind für das Verständnis der Elektronenübertragung zwischen Chromophoren im Verlauf der ersten Ladungstrennung bei der Photosynthese<sup>[1]</sup> sowie als potentielle molekulare elektronische Bauteile, wie leitende Polymere (molekulare Drähte)<sup>[2]</sup>, photovoltaische Einheiten<sup>[3]</sup> und molekulare logische Schaltungen<sup>[4]</sup>, von Bedeutung. Parallel gestapelte („face-to-face“) und gewinkelte („Giebel“) Dimere sind wirksame Katalysatoren für die Vier-Elektronen-Reduktion von Disauerstoff zu Wasser<sup>[5]</sup> und für die Oxidation von organischen Verbindungen<sup>[6]</sup>. In früheren Arbeiten befaßten wir uns mit der Synthese von Ethylen- und Stilben-verbrückten Dimeren durch Kupplung mit niedervalentem Titan (McMurry-Reaktion)<sup>[7, 8]</sup> sowie mit der reduktiven Kupplung von Benzochlorinen mit einer Acroleinseitenkette<sup>[8]</sup>. Zwar sind bereits diese und andere Porphyrine wertvolle Modellverbindungen, doch sollte die Synthese von Chlorindimeren ein nützlicher Schritt im Hinblick auf die Herstellung biologisch relevanterer Modellverbindungen sein. Hier beschreiben wir die reduktive Kupplung der 20-Formyl- und 3-Formylchlorine **1–3** sowie einige der ungewöhnlichen Strukturen und der spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Kupplungsprodukte.

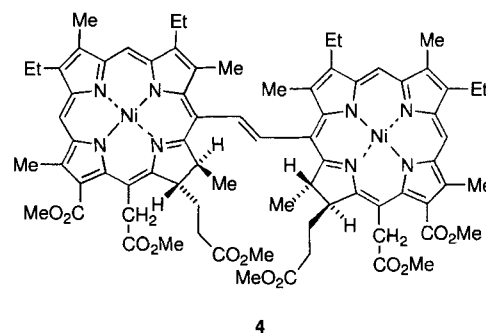


[\*] Prof. Dr. K. M. Smith, Dr. L. Jaquinod, D. J. Nurco, Dr. C. J. Medforth, Dr. R. K. Pandey<sup>[+]</sup>, T. P. Forsyth, Dr. M. M. Olmstead  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Telefax: Int. + 916/752-8995  
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

[+] Ständige Adresse: Department of Radiation Biology, Rosewell Park Cancer Institute, Buffalo, NY 14263 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant-Nr. CHE-93-05577) und von der Oncologic Foundation of Buffalo gefördert.

Die McMurry-Kupplung von Ni<sup>II</sup>-20-Formylmesochlorin-e<sub>6</sub>-trimethylester **1** bei Raumtemperatur oder in siedendem 1,2-Dimethoxyethan (DME) führte ausschließlich zum Bischlorin **4** in



52 % Ausbeute<sup>[9]</sup>, dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt wurde (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Zwei kristallographisch unabhängige Ni<sup>II</sup>-Chlorin-Einheiten sind in **4** kovalent über eine Ethylenbrücke (C=C 1.330(8) Å) verknüpft. Unseres Wissens

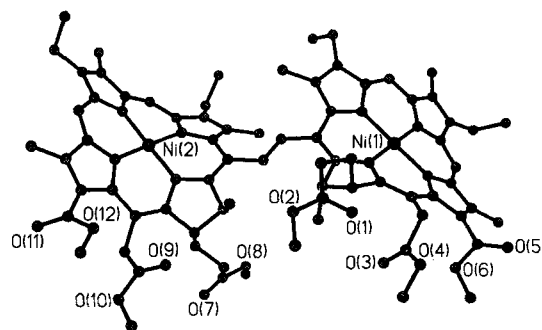
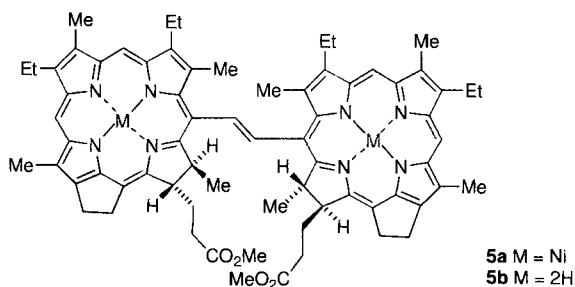


Abb. 1. Struktur des *trans*-Bischlorins **4** im Kristall.

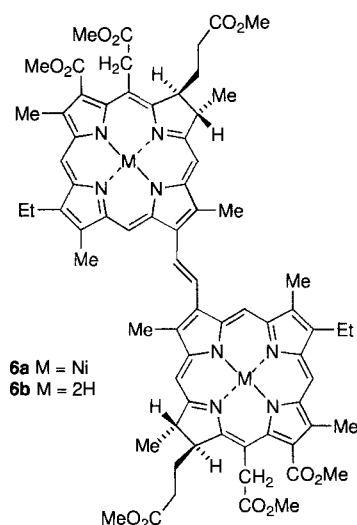
ist **4** das erste Ethylen-verbrückte Bischlorin, dessen Struktur aufgeklärt wurde. Ein Ethan-verbrücktes Bisoctaethylchlorin ist allerdings bekannt<sup>[12]</sup>. In **4** sind die Ni-Chlorin-Einheiten an der Ethylenbrücke *trans*-ständig. Die Atome der Porphyrinringe weichen im Mittel 0.35 Å von der mittleren Ebene (Kleinste-Quadrate-Verfahren) ab, der mittlere Ni-N-Abstand beträgt 1.915 Å. Dies entspricht der bekannten Tatsache, daß Ni-Porphyrine bevorzugt nichtplanare Strukturen mit kleinen Ni-N-Abständen aufweisen<sup>[13, 14]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** bei Raumtemperatur deutet auf eine Pseudo-C<sub>2</sub>-Symmetrie hin. Beim Abkühlen auf 174 K in CS<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3/1) verbreitern sich viele Signale zunächst und spalten dann in zwei Signale mit unterschiedlicher Intensität auf. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem tieffeldverschobenen (δ = 7.56) und dem hochfeldverschobenen Signal (δ = 6.28) der Vinylprotonen beträgt 2.1:1 (ΔG<sub>175 K</sub><sup>0</sup> = 1.1 kJ mol<sup>-1</sup>). Die Energiebarriere für diesen Prozeß wurde aus der Koaleszenztemperatur für die Vinylprotonen abgeschätzt: ΔG<sub>223 K</sub><sup>\*</sup> = 41.6 kJ mol<sup>-1</sup>. Wahrscheinlich beruht dieses dynamische Verhalten von **4** auf einer gehinderten Rotation um die C<sub>meso</sub>-C<sub>vinyl</sub>-Bindungen, wobei im Gleichgewicht eine Struktur, in der sich die reduzierten Ringe auf derselben Seite des Dimers befinden (Abb. 1), und eine Struktur, in der beide Chlorin-Einheiten um 180° um die C<sub>meso</sub>-C<sub>vinyl</sub>-Bindung gedreht sind, vorliegen. Mit anderen dynamischen Prozessen, z. B. mit einer Inversion der nichtplanaren Makrocyclen<sup>[15, 16]</sup>, kann das dynamische Verhalten von **4** nicht erklärt werden. Anders als bei Bisporphyrinen<sup>[17]</sup> findet beim Erhitzen von **4** in sauerstofffreier Essigsäure keine signifikante *cis-trans*-Isomeri-

sierung statt, was auf sterische Hinderung im *cis*-Dimer zurückgeführt werden kann.

Die McMurry-Kupplung von  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Methyl-20-formyl-13<sup>1</sup>-desoxomesopyrrophäophorbida **2** führte zum Bisphäophorbid **5a** in 72% Ausbeute. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen bei unter-



schiedlichen Temperaturen deuten hier ebenfalls auf einen dynamischen Prozeß hin ( $\Delta G_{223\text{ K}}^* = 41.9\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Das Intensitätsverhältnis zwischen dem hochfeldverschobenen Vinylprotonensignal ( $\delta = 6.57$ ) und dem tieffeldverschobenen ( $\delta = 7.61$ ) betrug 6:1 zugunsten der Struktur, in der sich die reduzierten Ringe auf unterschiedlichen Seiten des Dimers befinden ( $\Delta G_{174\text{ K}}^0 = 2.6\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Kupplung von  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -3-Formyl-3-devinylchlorin-*e*<sub>6</sub>-trimethylester<sup>[18]</sup> **3** lieferte das



Bischlorin **6a** in 67% Ausbeute, in dem die Makrocyclen über eine Ethylenbrücke zwischen Pyrrolpositionen statt zwischen *meso*-Positionen verknüpft sind. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen mit **6a** bei unterschiedlichen Temperaturen wurden hier ebenfalls Verbreiterung und Koaleszenz einiger Signale beim Abkühlen festgestellt, die Art des dynamischen Prozesses konnte für dieses Bischlorin allerdings nicht geklärt werden. Das Chlorin **3** verhält sich in der McMurry-Kupplung

deutlich anders als  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -2-Formyl-3,7,8,12,13,17,18-heptaethylporphyrin, aus dem statt eines Ethylen-verbrückten Dimers ein Bisporphyrincarbinol entsteht<sup>[8]</sup>.

Versuche, die Bischlorine **5a** und **6a** mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu demetallieren, führten zur Zersetzung. Die metallfreien Bischlorine **5b** und **6b** waren aber durch Kupplung der entsprechenden Zink(II)-Komplexe und anschließende Demetallierung des McMurry-Produkts mit Trifluoressigsäure (TFA) zugänglich. Frühere Versuche,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Porphyrine zu koppeln, hatten zur Zersetzung geführt<sup>[19]</sup>. Wir führten die Kupplung bei Raumtemperatur in THF in Gegenwart von 3.5 Äquivalenten Pyridin durch, um zu verhindern, daß die säurelabilen  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -Chlorine vor der Kupplung durch bei der Reduktion von  $\text{TiCl}_3$  entstehendes  $\text{HCl}$  demetalliert werden. Die Molekülstruktur der freien Base **5b** (Abb. 2)<sup>[10]</sup> zeigt die *trans*-Anordnung der Chlorinringe an der Ethylenbrücke ( $\text{C}=\text{C}\ 1.295(4)\text{ Å}$ ).

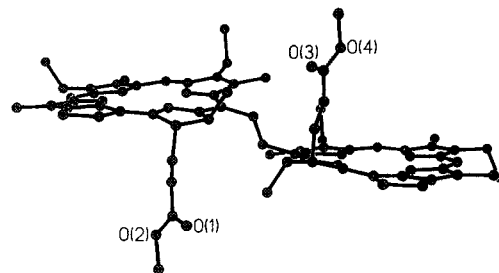
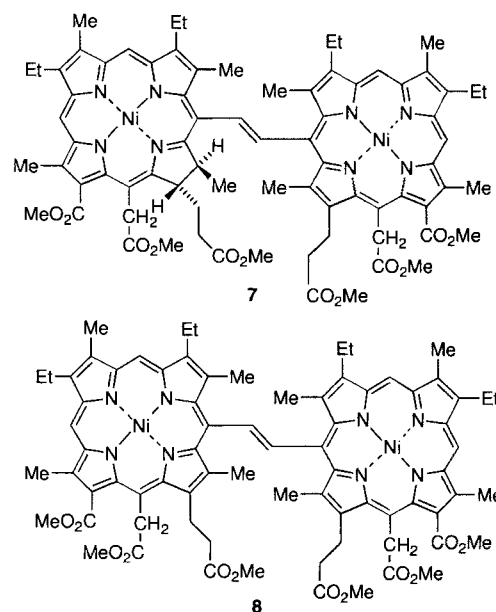


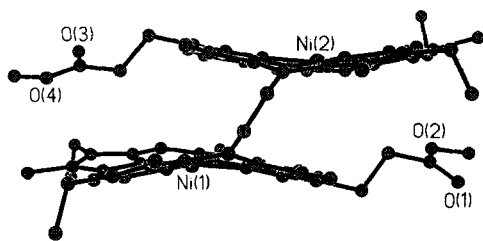
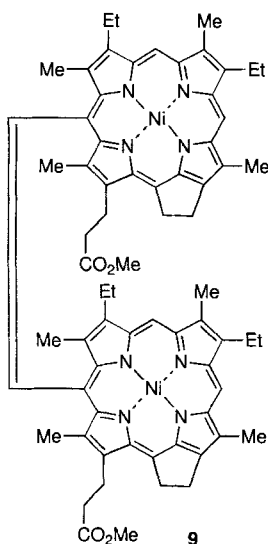
Abb. 2. Struktur des metallfreien *trans*-Bischlorins **5b** im Kristall.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der Struktur von **5b** und der des  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes **4** besteht in der vergleichsweise geringeren Abweichung der Atome des Makrocyclen von der mittleren Ringebene bei **5b** von nur  $0.13\text{ Å}$ . <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen mit **5b** bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben auch hier, daß sich einige Signale beim Abkühlen verbreitern, die Art des dynamischen Prozesses ist für diese Verbindung allerdings ebenfalls nicht klar. Die Umsetzung von **5b** und **6b** mit  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  ( $\text{acac}$  = Acetylacetonat) in Chloroform unter Rückfluß führte zu den Nickelkomplexen **5a** und **6a**.

Die an Pyrrol-Positionen verbrückten Bischlorine **6** und die an *meso*-Positionen verbrückten Dimere **4** und **5**, verhalten sich bei der Oxidation mit Sauerstoff in Toluol/Essigsäure (3/1) unter Rückfluß sehr unterschiedlich: So konnte **6a** unter diesen Bedingungen nicht spezifisch oxidiert werden, während sich das *meso*-verknüpfte Dimer **4** zum Porphyrin-Chlorin **7** (50% Ausbeute) und zum *trans*-Bisporphyrin **8** in (30% Ausbeute) um-



setzte. Der Komplex **5a** reagierte unter den gleichen Bedingungen interessanterweise zum *cis*-Bisporphyrin **9** (80% Ausbeute). Die Molekülstruktur von **9** (Abb. 3)<sup>[10]</sup> zeigt zwei nichtplanare  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Porphyrine (mittlere Abweichung der Porphyrinkernatome aus der mittleren Ebene  $0.21\text{ Å}$ , mittlerer Ni-N-Abstand  $1.925\text{ Å}$ ), die durch eine Ethylenbrücke ( $\text{C}=\text{C}\ 1.327(16)\text{ Å}$ ) verbunden sind. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen von **9** bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben keinen Hinweis auf einen dynamischen Prozeß, wahrscheinlich weil die Rotation um die  $\text{C}_{\text{meso}}-\text{C}_{\text{vinyl}}$ -Bindung bei diesem *cis*-Isomer nicht möglich ist.

Abb. 3. Struktur des *cis*-Bischlorins **9** im Kristall.

Allerdings waren, in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von **9**, die Signale der exocyclischen Ringprotonen stark hochfeldverschoben. Die Bildung von **9** verläuft stereoselektiv im Unterschied zu der von *cis*-1,2-Bis(coporphyrinyl)ethenoctaethyl ester, der als Gemisch aus zwei Atropisomeren isoliert wurde<sup>[20]</sup>.

### Experimentelles

In einer typischen McMurry-Kupplungsreaktion wurden unter Inertgas [TiCl<sub>3</sub>(dme)<sub>1.5</sub>] (365 mg, 1.26 mmol) und Zink-Kupfer-Paar (335 mg, 4.65 mmol) in einen wasserfreien Kolben gegeben. Anschließend wurde wasserfreies 1,2-Dimethoxyethan (15 mL) hinzugegeben und das Gemisch 2 h in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das

Ni<sup>II</sup>-Formylchlorin (0.10 mmol) zugegeben und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan/Methanol (10/1) durch Brockmann-Grade-III-Aluminiumoxid filtriert. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Aceton, 95/5). Die grüne Hauptfraktion wurde zur Trockene eingeeignet und der Rückstand aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. McMurry-Kupplungen von Zn<sup>II</sup>-Chlorinen wurden analog durchgeführt, wobei allerdings vor der Zugabe des Zn<sup>II</sup>-Formylchlorins 3.5 Äquiv. Pyridin zugegeben wurden.

UV/Vis-Daten ausgewählter Verbindungen: **4**:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 416 ( $\epsilon$  = 170 000), 458 sh (53 600), 648 (51 000), 732 nm sh (14 000). – **5a**:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 408 ( $\epsilon$  = 119 000), 454 sh (57 000), 622 (40 800), 710 nm sh (11 000). – **5b**:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 416 ( $\epsilon$  = 192 000), 504 (31 400), 550 (15 800), 594 (16 400), 648 nm (57 100). – **6a**:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 409 ( $\epsilon$  = 135 600), 500 (10 000), 556 (7 700), 672 nm (63 000). – **7**:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 420 ( $\epsilon$  = 54 000), 485 (64 300), 588 (19 900), 681 nm (30 500). – **9**:  $\lambda_{\max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 397 ( $\epsilon$  = 185 000), 548 (16 000), 588 nm (13 700).

Eingegangen am 27. November 1995 [Z8597]

**Stichworte:** McMurry-Reaktionen · Niedervalente Verbindungen · Porphyrinoide · Titanverbindungen

- [10] Kristallstrukturdaten von **4**, **5b** und **9**: Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ , 130(2) K,  $\theta/2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\max} = 114^\circ$  (**4**, **9**). Siemens-P4-Diffraktometer mit rotierender Anode,  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$ , 130(2) K,  $\theta/2\theta$ -Scan,  $2\theta_{\max} = 112^\circ$  (**5b**). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (Siemens SHELXTL V5.02) verfeinert (basierend auf  $F^2$  unter Verwendung aller unabhängigen Daten); Zahl der Parameter: 904 (**4**), 800 (**5b**), 813 (**9**). Die NH-Protonen von **5b** wurden auf einer Differenzelektronendichtekarte lokalisiert; sie befanden sich an den Ringen A und C; alle Wasserstoffatome wurden als leitend einbezogen. Die absolute Konfiguration von **4** und **5b** wurde mit der absoluten Konfiguration von Chlorophylla korreliert, von dem sich diese Verbindungen ableiten. Die Konfiguration von **9** konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Als  $R$ -Werte wurden  $R1$  (basierend auf  $F$  und beobachteten Daten) und  $wR2$  (basierend auf  $F^2$  und allen Daten) ermittelt. Absorptionskorrekturen wurden mit XABS2 [11] durchgeführt;  $T_{\min}/T_{\max}$ -Werte: 0.71/0.85 (**4**), 0.84/0.94 (**5b**), 0.87/0.92 (**9**);  $m$ -Werte: 1.72 (**4**), 0.62 (**5b**), 1.19 mm<sup>-1</sup> (**9**). – Einkristalle von **4** wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung von **4** in Chloroform erhalten. Ausgewählt wurde ein blockförmiger, grüner Kristall von **4** · 0.35 H<sub>2</sub>O, Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.24 \times 0.10 \text{ mm}^3$  ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$ ), triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 12.190(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.219(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.181(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.96(2)^\circ$ ,  $\beta = 70.300(14)^\circ$ ,  $\gamma = 60.780(15)^\circ$ ,  $V = 1700.7(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ . Von 4612 gemessenen Reflexen ( $+h, \pm k, \pm l$ ) waren 4607 unabhängig und bei 4550 war  $I > 2\sigma$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0145$ . Die endgültigen  $R$ -Faktoren betrugen  $R1 = 0.0425$  und  $wR2 = 0.1127$ , max. Restelektronendichte  $0.63 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Einkristalle von **5b** wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung von **5b** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Ausgewählt wurde ein nadelförmiger Kristall von **5b** · 1.24 H<sub>2</sub>O, Kristallabmessungen  $0.56 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$  ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.199 \text{ g cm}^{-3}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 25.596(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.663(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.190(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 6011.5(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Von 8590 gemessenen Reflexen ( $+h, +k, +l$  und  $-h, -k, -l$ ) waren 4389 unabhängig und bei 4214 war  $I > 2\sigma$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0294$ . Die endgültigen  $R$ -Faktoren betrugen  $R1 = 0.0439$  und  $wR2 = 0.1161$ , max. Restelektronendichte  $0.38 \text{ e \AA}^{-3}$ . In den Methoxycarbonylthylgruppen wurde Fehlordnung festgestellt. – Einkristalle von **9** wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung von **9** in DMSO erhalten. Ausgewählt wurde ein prismatischer Kristall von **9** · 2 CH<sub>3</sub>OH, Kristallabmessungen  $0.42 \times 0.14 \times 0.06 \text{ mm}^3$  ( $\rho_{\text{ber.}} = 1.303 \text{ g cm}^{-3}$ ), monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 8.789(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.406(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.295(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.530(10)^\circ$ ,  $V = 3232.7(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ . Von 4841 gemessenen Reflexen ( $+h, +k, \pm l$ ) waren 4509 unabhängig und bei 3027 war  $I > 2\sigma$ ,  $R_{\text{int}} = 0.032$ . Die endgültigen  $R$ -Faktoren betrugen  $R1 = 0.0743$  und  $wR2 = 0.2097$ , max. Restelektronendichte  $0.64 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-19“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] S. R. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53–56.
- [12] M. O. Senge, H. Hope, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 11–16.
- [13] C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1312–1337.
- [14] L. D. Sparks, C. J. Medforth, M.-S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581–592.
- [15] K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851–8857.
- [16] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [17] G. V. Ponomarev, V. V. Borokov, K. Sugiura, Y. Sakata, A. M. Shul'ga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2153–2156.
- [18] R. K. Pandey, F.-Y. Shiau, H. Isaac, S. Ramaprasad, T. J. Dougherty, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7815–7818.
- [19] M. O. Senge, M. G. H. Vicente, K. R. Gerzevske, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5625–5638.
- [20] G. V. Ponomarev, V. V. Borokov, A. M. Shul'ga, Y. Sakata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1927–1928.

- [1] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.
- [2] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569–1571.
- [3] A. Lamrabte, M. Momenteau, P. Malliard, P. Seta, *J. Mol. Elec.* **1990**, *6*, 145–153.
- [4] E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1445–1446.
- [5] J. P. Collman, F. C. Anson, C. E. Barnes, C. S. Bencosme, T. Geiger, E. R. Evitt, R. P. Kreh, K. Meier, R. B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2694–2699.
- [6] Y. Naruta, M. Sasayama, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1992**, 1267–1270.
- [7] M. O. Senge, K. R. Gerzevske, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 745–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 750–754.
- [8] M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4407–4418.
- [9] Alle Verbindungen wurden UV/Vis- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert und gaben zufriedenstellende Elementaranalysen.