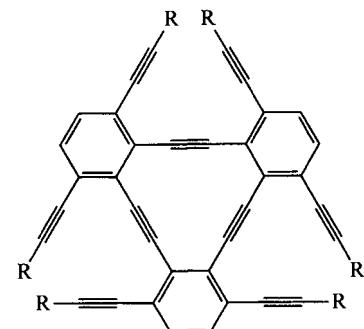


- [4] a) B. König, A. Arendt, J. H. McDowell, M. Kohlert, P. A. Hargrave, K. P. Hofmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 6878; b) L. Stryer, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 1071. c) P. A. Hargrave, J. H. McDowell, *FASEB J.* **1992**, *6*, 2323; d) H. G. Khorana, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 1; e) J. Nathans, *Biochemistry* **1992**, *31*, 4923.
- [5] a) K. Nakanishi, *Am. Zool.* **1991**, *31*, 479; b) *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 161; c) R. R. Rando, *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 255.
- [6] a) M. Ito, A. Kodama, K. Tsukida, Y. Fudaka, Y. Shichida, T. Yoshizawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1913; b) siehe auch G. G. Kochendoerfer, P. E. Verdegem, I. van der Hoef, J. Lugtenburg, R. A. Mathies, *Biochemistry* **1996**, *35*, 16230.
- [7] a) H. Zhang, K. A. Lerro, T. Yamamoto, T. H. Lien, L. Sastry, M. A. Gawinowicz, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10165; b) K. Nakanishi, H. Zhang, K. Lerro, S. Takekuma, T. Yamamoto, T. Lien, L. Sastry, D. Baek, C. Moquin-Pattey, F. Derguini, M. Gawinowicz, *Biophys. Chem.* **1995**, *56*, 13.
- [8] a) T. A. Nakayama, H. G. Khorana, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 15762; b) siehe auch D. L. Farrens, C. Altenbach, K. Yang, W. H. Hubbell, H. G. Khorana, *Science* **1996**, *274*, 768.
- [9] N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy—Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1983**, S. 73.
- [10] K. Nakanishi, N. Berova in *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, Weinheim, **1994**, S. 361.
- [11] M. A. Gawinowicz, Dissertation, Columbia University, **1978**.
- [12] a) M. Arnaboldi, M. G. Motto, K. Tsujimoto, V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7082; b) Y. Koutalos, T. G. Ebrey, M. Tsuda, K. Odashima, T. Lien, M. H. Park, N. Shimizu, F. Derguini, K. Nakanishi, H. R. Gilson, B. Honig, *Biochemistry* **1989**, *28*, 2732.
- [13] B. Honig, U. Dinur, K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. A. Gawinowicz, M. Arnaboldi, M. G. Motto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7084.
- [14] Die Verbindungen **5** und **6** wurden durch HPLC mit einer YMC-Pack-SIL-Säule (250 mm × 10 mm Innendurchmesser) getrennt (Ethylacetat/Hexan, 5/95, v/v; Fließgeschwindigkeit 2.0 mL min⁻¹). Die Retentionszeiten für **5** und **6** waren 22.6 bzw. 21.0 min. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): **5**: δ = 1.00 (s, 6 H, 1-CH₃), 1.46 (m, 2 H, 2-H), 1.61 (m, 2 H, 3-H), 2.00 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, 4-H), 1.68 (s, 3 H, 5-CH₃), 1.83 (s, 3 H, 9-CH₃), 6.06 (d, J = 15.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.38 (d, J = 15.8 Hz, 1 H, 8-H), 5.85 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 14-H), 9.95 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, 15-H), 2.52 (t, J = 5.8 Hz, 2 H, 11-H), 2.48 (t, J = 5.8 Hz, 2 H, 12-H), 2.45 (t, J = 6.5 Hz, 2 H, 20-H), 1.75 (m, 2 H, 21-H), 2.72 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, 22-H); **6**: δ = 1.00 (s, 6 H, 1-CH₃), 1.46 (m, 2 H, 2-H), 1.60 (m, 2 H, 3-H), 2.00 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, 4-H), 1.68 (s, 3 H, 5-CH₃), 1.82 (s, 3 H, 9-CH₃), 6.06 (d, J = 16.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.39 (d, J = 16.3 Hz, 1 H, 8-H), 5.85 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 14-H), 9.96 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 15-H), 2.57 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, 11-H), 2.91 (t, J = 6.6 Hz, 2 H, 12-H), 2.45 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, 20-H), 1.71 (m, 2 H, 21-H), 2.37 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, 22-H); Negativ-Ionen-Cl-MS (NH₃): m/z: 313 [M + H]⁻, 331 [M + NH₄]⁻.
- [15] H. Akita, S. P. Tanis, M. Adams, V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6370.
- [16] Die Außensegmente der Rinderstäbchenzellen (rod outer segments, ROS) wurden nach bekannten Methoden isoliert und gebleicht [20]. Die synthetischen Pigmente **4**, **14** und **15** wurden bei 25 °C im Dunkeln hergestellt. Dazu wurde je 1 OD Opsin in 67 mM Natriumphosphatpuffer (pH = 7.0, 500 µL) suspendiert, und eines der Retinalanaloga **2** (3.5 Mol-Äquiv.), **5** bzw. **6** (1.5 Mol-Äquiv.) in EtOH (5 µL) wurde zugesetzt. Die Vergleichsprüfung wurde durch Zugabe von EtOH (5 µL) zu 1 OD Opsin erhalten. Alle Proben wurden 5 h gerührt und anschließend 15 min bei 50 000 g zentrifugiert. Die Pellets wurden in 23 mM Octylglucosid in Phosphatpuffer (67 mM, pH = 7.0, 1 mL) gelöst und die Lösungen bei 50 000 g 10 min zentrifugiert. Mit den Überständen wurden die UV- und CD-Spektren aufgenommen. Alle UV- und CD-Spektren der Rhodopsinpigmente wurden durch Subtraktion des UV- bzw. CD-Spektrums der Vergleichsprüfung korrigiert.
- [17] F. Mohamadi, N. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *4*, 440.
- [18] H. Kakitani, T. Kakitani, S. Yomosa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1977**, *42*, 996.
- [19] M. Han, S. O. Smith, Yale University, persönliche Mitteilung.
- [20] D. S. Papermaster, *Methods Enzymol.* **1982**, *81*, 49.

5,6,11,12,17,18-Hexadehydro-1,4,7,10,13,16-hexaethinyltribenzo[a,e,i]cyclododecen: Synthese und CpCo-katalysierte Cycloisomerisierung zu den ersten superdelokalisierten Oligophenylenen**

Christian Eickmeier, Heiko Junga, Adam J. Matzger, Frank Scherhag, Moonsub Shim und K. Peter C. Vollhardt*

Die Titelverbindung („Hexaethinyltribenzocyclin“) **1a** ist von großem Interesse als Untereinheit von Graphin **2**,^[1] einem partiell carbomeren,^[2] graphitartigen Kohlenstoffallotrop,^[3] als ausgedehntes, zur Bindung von Übergangsmetallen fähiges π-

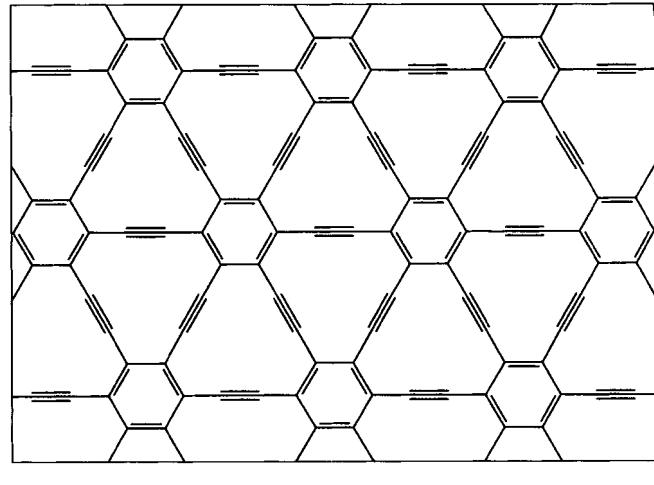


1a, R = H

1b, R = Si(CH₃)₂[C(CH₃)₂CH(CH₃)₂]

1c, R = Pr

1d, R = CH₂C₆H₁₁



2

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. C. Eickmeier, Dr. H. Junga, A. J. Matzger, Dr. F. Scherhag, M. Shim

Department of Chemistry, University of California at Berkeley und

The Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, CA 94720 (USA)

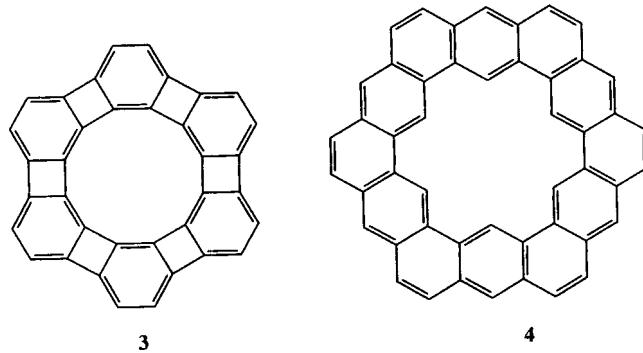
Telefax: Int. + 510/643-5208

E-mail: vollhard@ccchem.berkeley.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9202152) gefördert. C. E. und F. S. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Postdoktorandenstipendien. A. J. M. erhielt ein Syntex-Promotionsstipendium (1994–1995) und war ACS Division of Organic Chemistry Graduate Fellow (1995–1996), finanziert durch die Rohm and Haas Co. Wir danken den Professoren M. M. Haley (University of Oregon) und W. J. Youngs (University of Akron) für Vorabdrucke ihrer Arbeiten sowie Dr. K. Oertle (Ciba-Geigy AG) für eine Spende an Chlordimethyl(1,1,2-trimethylpropyl)silan.

Gerüst mit ungewöhnlichen Eigenschaften^[4] und als Vorstufe zu Anti-Kekulen **3** über eine dreifache CpCo-katalysierte Cycloisomerisierung.^[5] Anti-Kekulen **3** ist eine vielfach theoretisch untersuchte Verbindung aus der Gruppe der bisher unbekannten cyclischen Phenylene.^[7]

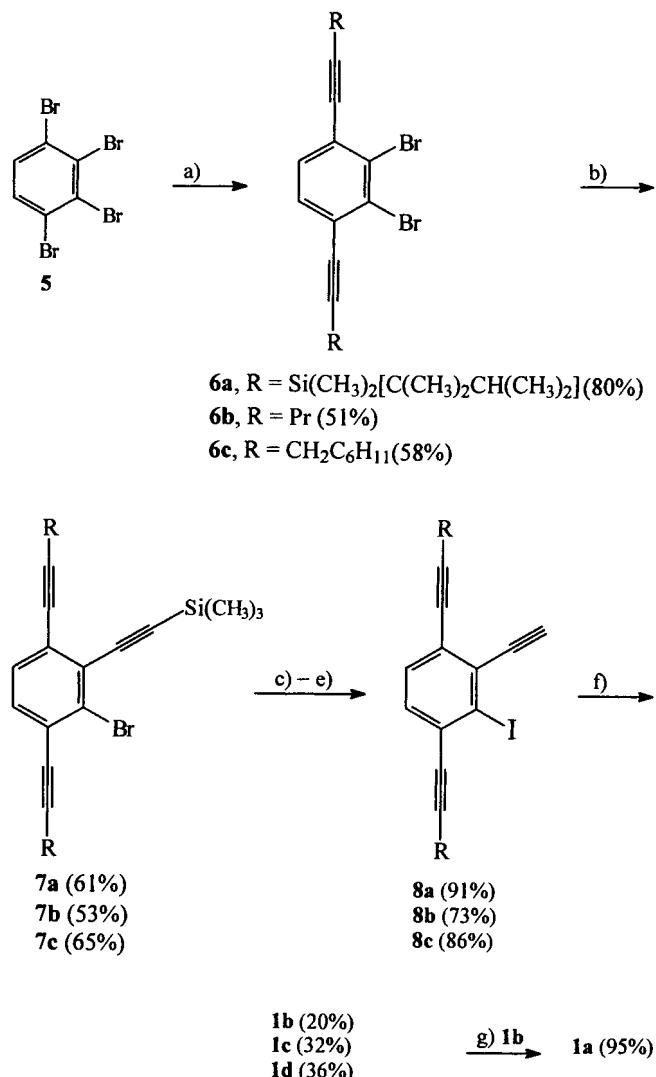
Besonders interessant ist **3** in der Gegenüberstellung mit Kekulen **4**,^[8] das die gleiche Zahl an Ringen aufweist, aber sowohl innere als auch äußere π -Perimeter mit $4n + 2$ Elektronen, während in **3** die entsprechenden Umkreise alle vom $4n$ -Elektronen-Typ sind. Allerdings sind die annulenartigen Resonanzteilstrukturen in **4** energetisch dadurch beeinträchtigt, daß die benzoide



Aromatizität aller Sechsringe unterbrochen ist. Theoretische^[6c, e, f, 9] und experimentelle^[8] Befunde deuten darauf hin, daß sie vernachlässigbar sind. Im Unterschied dazu erwartet man bei den nicht-annulenoiden Resonanzstrukturen von **3** eine beträchtliche Destabilisierung durch cyclobutadienartige Antiaromatizität, einem allen Phenylenen zugrundeliegenden Merkmal.^[7] Daher sollte **3** ein besserer Kandidat zur Untersuchung des Phänomens der Superdelokalisierung (Superaromatizität) sein, deren Existenz nach theoretischen Betrachtungen bezweifelt wird.^[6] Wir berichten hier über die Totalsynthese von **1a–d** und deren Reaktionsverhalten in Gegenwart von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$, was zu den ersten superdelokalisierten Oligophenylenen **9a, b** und **10a, b** geführt hat.

Schema 1 zeigt die Synthese von **1**, deren Eckpfeiler die Entdeckung ist, daß 1,2,3,4-Tetrabrombenzol **5**^[10] Pd-katalysiert regioselektiv zunächst an C1 und C4 zu **6** und anschließend an C3 zu **7** alkiniert werden kann.^[11] Die Regiochemie von **6** wurde durch Debromierung zum *p*-Dialkylbenzol (1. *t*BuLi, 2. H_2O) und weitere Umsetzungen (siehe unten) bewiesen. Der Brom-Substituent in **7** ist zur Konstruktion des Tribenzocyclingerüstes von **1**^[12] nicht geeignet und wurde daher durch Iod ersetzt, gefolgt von der selektiven Entschützung der C2-Ethinyllgruppe und der Cyclisierung von **8a–c** zu **1b–d**.

Die Stammverbindung Nonain **1a** konnte leicht durch Desilylierung von **1b** erhalten werden. Sie ist im festen Zustand recht stabil und kann in Lösung bequem gehandhabt werden – eine gute Voraussetzung für den Ausbau zu größeren Netzen. Anhand von Modellen wurde deutlich, daß die R-Gruppen in **1** sterisch stark gehindert sind, und tatsächlich zeigt die Kristallstrukturanalyse von **1d** (Abb. 1)^[13] ein stark verzerrtes Cyclingerüst mit lokaler C_2 -Symmetrie, Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen der drei Benzolringe von 25.4, 30.8 und 31.4° sowie Abweichungen von der Linearität der Dreifachbindungen innerhalb (im Mittel 174.3°, Bereich von 169.6 bis 178.1°) und außerhalb des Cyclinringes (im Mittel 175.5°, Bereich von 171.7 bis 179.9°). Alle Cyclohexylgruppen liegen in der Sesselkonformation vor. Abgesehen von diesen Merkmalen ähnelt die Struktur der des unsubstituierten Grundgerüstes.^[14b] Der bemerkenswerteste Aspekt der spektroskopischen Daten von **1** (Tabelle 1)



Schema 1. a) $\text{RC}\equiv\text{CH}$, 1–2% CuI , 1–2% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Et_3N , 23–60 °C, 3 d; b) $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}$, 1–2% CuI , 1–2% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Et_3N , 100 °C, 4 h–2.5 d; c) BuLi , $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, –78 °C, 30 min; d) I_2 , $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, –78 → 23 °C; e) K_2CO_3 , CH_3OH oder NaOH , CH_3OH oder $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{F}^-$, THF , 1 h; f) CuCl , NH_4OH , EtOH (DMSO für **8c**), Pyridin, Δ , 6 h; g) $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{F}^-$, THF , CH_3CN , 5 h.

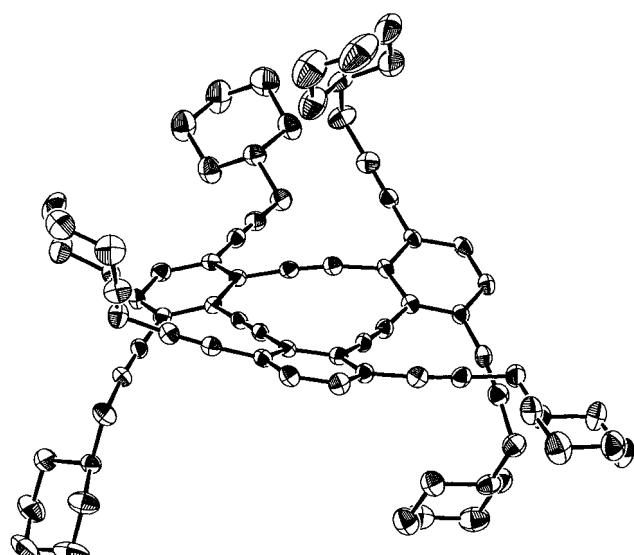
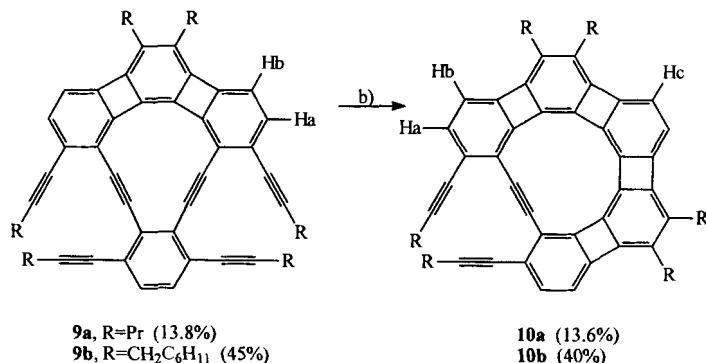


Abb. 1. Molekülstruktur von **1d** im Kristall.

ist die viel niedrigere Intensität der längstwelligen UV-Absorption ($\pi-\pi^*$ -Übergang), die für die Stammverbindung Tribenzocyclin bei 290 nm ($\lg \epsilon = 5.57$) beobachtet wurde. Dies wurde mit der rigid planaren Struktur der Verbindung erklärt,^[14] eine Eigenschaft, die für **1** nicht zutrifft.

Mit **1a** in Händen untersuchten wir zunächst die mögliche Isomerisierung zu **3** in Gegenwart von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$. Rechnungen ermutigten uns, da jede der drei $[2+2+2]$ -Cycloadditionen exotherm sein sollte (-14.5 , -13.4 und $-10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (PM3);^[15a] für den letzten Schritt: $-31.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (HF/6-31G*),^[15b] $-45.50 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31G*);^[15b] diese Werte ähneln denen, die für [3]Phenylen berechnet wurden). Leider gab **1a** in der Praxis nur unlösliche, dunkelbraune Pulver. Da wir eine ungenügende Löslichkeit der Zielverbindung (oder von Zwischenstufen) als Problem vermuteten, wurden die substituierten Nonaine **1b-d** mit besserem, wenn auch nicht vollständigem Erfolg untersucht. Während **1b** nur untrennbare Gemische gab, lieferten **1c** und **1d** die Verbindungen **9a,b** und **10a,b** sowohl direkt als Gemische, als auch durch eine schrittweise Reaktionsschene (Schema 2, Tabelle 1).^[11] Die Isolierung von **9a** und **b** war möglich, weil die Geschwindigkeiten ihrer fortschreitenden Cyclisierung deutlich geringer als die von **1c** und **d** waren.

1c oder **1d** $\xrightarrow{\text{a)}}$



Schema 2. a) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (0.3–1 Äquiv.), *m*-Xylool, Δ , $h\nu$, 20 min; b) wie a), aber mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel, 160°C , 3 h.

Dieser Trend setzt sich für **10a** und **b** fort, bei denen trotz ausgiebiger Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Zutropfgeschwindigkeit, Lichtquelle) keine Cyclisierung zum Anti-Kekulen erreicht werden konnte. Statt dessen wurden entweder die Ausgangsverbindung oder Zersetzungsprodukte isoliert ($>170^\circ\text{C}$, Sulfolan oder 1-Methylnaphthalin).

Wegen der Neuheit der „cyclisch“ konjugierten Phenylene **9** und **10** wurden von **9b** und **10b** Kristallstrukturanalysen angefertigt (Abb. 2 bzw. 3).^[13] Wie in **1d** (Abb. 1) ist der zwölfgliedrige Ring in **9b** nicht mehr planar, allerdings ist er weniger gekrümmt als der in **1d**. Die Ebene des nichtphenylenischen Benzolrings bildet einen Winkel von 18.4° mit der mittleren Ebene des Dehydro[12]annulenringes. Anders als im gewinkelten [3]Phenylen^[5] ist die Phenyl-Teilstruktur in **9b** leicht gekrümmt (die Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen von benachbarten Benzol- und Cyclobutadienringen reichen von 0.44 bis 3.14°), ein Phänomen, das allgemein gültig zu sein scheint.^[16] Besonders bezüglich der ausgeprägten Bindungslängenalternanz im zentralen Benzolring ähnelt die Struktur dieser

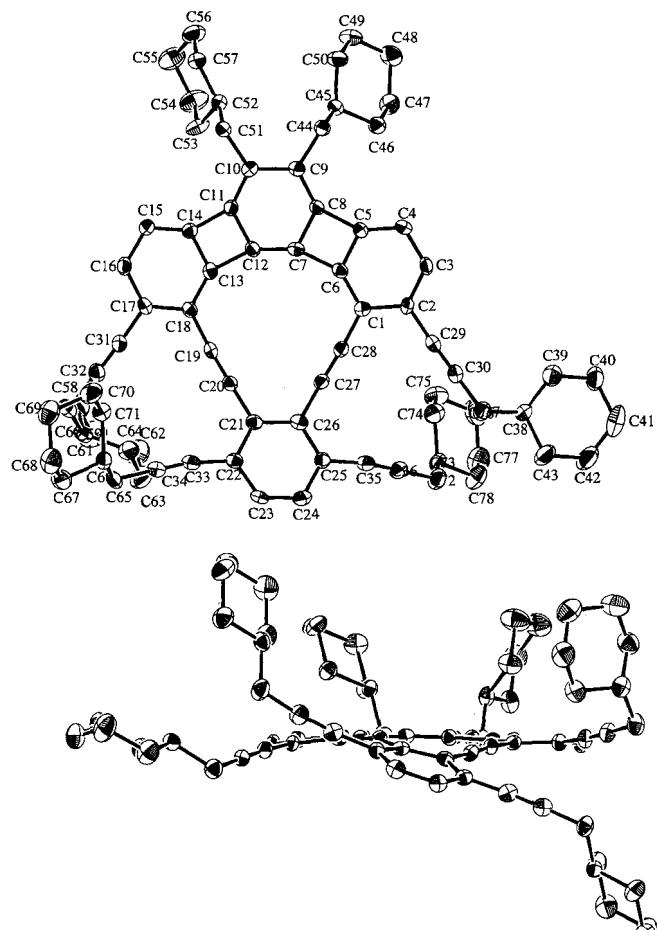


Abb. 2. Struktur von **9b** im Kristall: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Ausgewählte mittlere Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (idealisierte Symmetrie): C1-C2 1.430(4), C2-C3 1.400(4), C3-C4 1.400(4), C4-C5 1.371(4), C5-C6 1.418(4), C6-C1 1.381(4), C6-C7 1.499(4), C7-C8 1.459(4), C8-C5 1.505(4), C8-C9 1.357(4), C9-C10 1.465(4), C7-C12 1.353(4), C1-C28 1.429(4), C21-C22 1.410(4), C22-C23 1.399(4), C23-C24 1.375(4), C24-C25 1.399(4), C25-C26 1.410(4), C26-C27 1.432(4), C27-C28 1.204(4); C1-C2-C3 121.0(3), C2-C3-C4 122.9(3), C3-C4-C5 116.2(3), C4-C5-C6 121.1(3), C5-C6-C1 123.5(3), C5-C6-C7 90.5(3), C6-C7-C8 89.8(2), C7-C8-C5 88.7(2), C8-C5-C6 91.1(2), C7-C8-C9 126.7(3), C8-C9-C10 116.5(3), C12-C7-C8 116.9(3).

Einheit bemerkenswert der der Stammverbindung; kleinere Abweichungen ergeben sich lediglich durch die Anwesenheit zusätzlicher Substituenten, insbesondere der Alkinylgruppen, die generell zu geringfügigen Verlängerungen der unmittelbar benachbarten Benzolring-Bindungen führen.^[1c, 3e, 14b] Während die Gesamt-Starrheit des Kohlenstoffgerüstes beim Übergang von **1d** zu **9b** merklich zunimmt, verstärkt sich dieser Effekt von **9b** zu **10b** noch (Abb. 3). **10b** liegt auf einer C_2 -Achse und weist ein leicht helicales gewinkeltes [5]Phenylengerüst auf (die Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen benachbarter Ringe reichen von 0.53 bis 2.31°). Die Entferungen zwischen den Zentren der drei Dreifachbindungen, die für die Cyclotrimerisierung vorgesehen waren, steigt in der Reihe **1**, **9**, **10** an, was mit der zunehmenden Starrheit eine Erklärung für die abnehmende Reaktivität in Gegenwart von $[\text{CpCo}]$ liefert.

Da das unsubstituierte gewinkelte [5]Phenylen^[17] nicht in Form von Kristallen gewonnen werden konnte, die für eine Strukturanalyse und daher einen Vergleich mit **10b** geeignet waren, wurde das kristalline Dipropyllderivat **11** (Tabelle 1)^[11] auf einem neuen, viel kürzeren Weg in einer Variation von Schema 1 aus **6a** hergestellt (Schema 3). Die Kristallstruktur von **11** ist in Abbildung 4 gezeigt. Das Molekül ist ausgeprägter helical

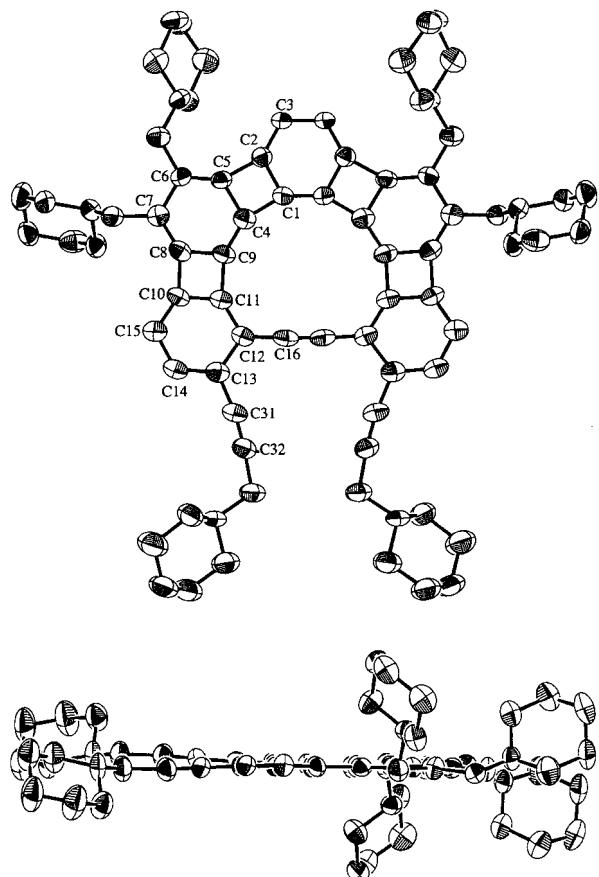


Abb. 3. Struktur von **10b** im Kristall: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: C1-C1' 1.34(1), C1-C2 1.449(8), C2-C3 1.367(8), C3-C3' 1.41(1), C1-C4 1.479(8), C4-C5 1.473(8), C2-C5 1.527(8), C5-C6 1.351(8), C6-C7 1.472(8), C7-C8 1.352(9), C8-C9 1.461(9), C9-C4 1.351(8), C8-C10 1.507(8), C10-C11 1.433(9), C9-C11 1.496(8), C11-C12 1.387(8), C12-C13 1.440(8), C13-C14 1.398(9), C14-C15 1.399(9), C10-C15 1.357(8), C12-C16 1.423(8), C16-C16' 1.21(1), C13-C31 1.446(9), C31-C32 1.190(8); C1'-C1-C2 118.9(4), C1-C2-C3 122.1(6), C2-C3-C3' 119.0(4), C1-C2-C5 89.8(5), C2-C5-C4 88.3(5), C1-C4-C5 90.9(5), C2-C1-C4 91.0(5), C4-C5-C6 125.2(6), C5-C6-C7 116.9(6), C6-C7-C8 117.1(7), C7-C8-C9 125.9(6), C4-C8-C9 117.1(6), C5-C4-C9 117.8(6), C8-C9-C11 90.9(6), C9-C11-C10 89.5(5), C8-C10-C11 91.5(5), C9-C8-C10 88.1(6), C10-C11-C12 124.8(6), C11-C12-C13 112.8(7), C12-C13-C14 121.9(7), C13-C14-C15 123.0(7), C10-C15-C14 116.5(7), C11-C12-C16 123.3(6), C12-C16-C16' 117.5(5).

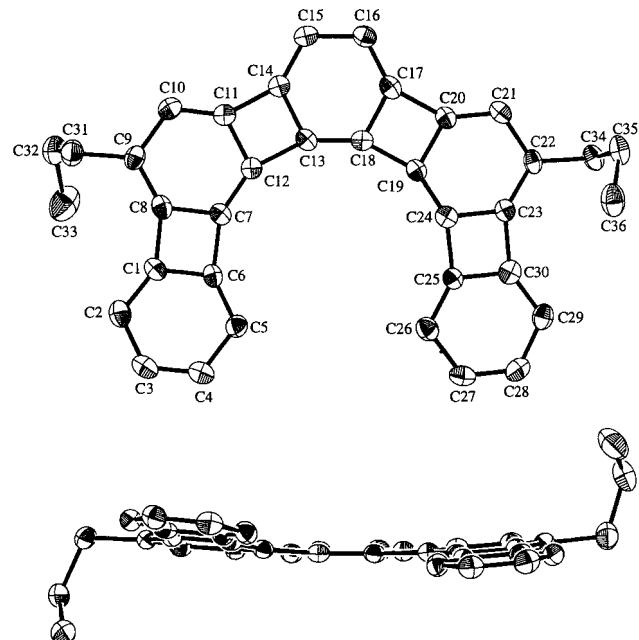
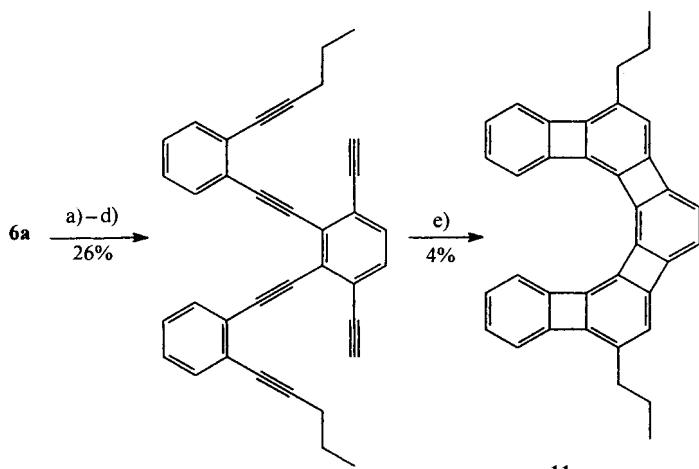


Abb. 4. Struktur von **11** im Kristall: Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Ausgewählte mittlere Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (idealisierte Symmetrie): C1-C2 1.371(3), C2-C3 1.405(3), C3-C4 1.378(3), C4-C5 1.407(3), C5-C6 1.362(3), C1-C6 1.415(2), C6-C7 1.504(2), C7-C8 1.448(2), C1-C8 1.508(2), C8-C9 1.364(3), C9-C10 1.443(3), C10-C11 1.354(3), C11-C12 1.449(2), C7-C12(2), C12-C11-C14 89.5(2), C13-C14-C15 124.0(3), C14-C15-C16 118.0(3), C18-C13-C14 118.0(3).



Schema 3. a) $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_2\text{H}$ (Überschuß), 15% CuI , 15% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Piperidin , 110°C , 7 d; b) K_2CO_3 , CH_3OH , THF , 1 h; c) 1-Iod-2-(1-pentenyl)benzol (4 Äquiv.), 10% CuI , 10% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, Et_3N , 100°C , 7 d; d) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$, THF , 1 h; e) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (2 Äquiv.), Xylool, Δ , $\text{h}\nu$, 1 h.

als **10b** (die Diederwinkel zwischen den mittleren Ebenen benachbarter Ringe reichen von 0.94 bis 4.91°), und es besteht keine signifikante Wechselwirkung zwischen 5-H und 26-H (Abstand 2.59 \AA , unter der Annahme einer C-H-Bindungslänge von 1.08 \AA). Im übrigen sind die beiden Strukturen sehr ähnlich, kleinere Abweichungen lassen sich den angrenzenden Cyclohexylmethyl-Substituenten und den zusätzlichen Alkin-Funktionalitäten (siehe oben) in **10b** zuschreiben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 1)^[17] deuten auf den signifikanten Cyclohexatrien-Charakter der inneren Benzolringe. Die überbrückende Dreifachbindung (C16-C16') flacht **10b** im Vergleich zu **11** ab und verkleinert die Entfernung zwischen den endständigen Benzolringen etwas (z. B. C5-C26 in **11**: 4.69 \AA ; berechnet für die planare Konformation: 4.55 \AA ; C12-C12' in **10b**: 4.06 \AA). Diese Änderung scheint Bindungswinkel und -längen nicht wesentlich zu beeinflussen.^[18] Folglich lassen die Kristallstrukturdaten von **9b** und **10b** – wie vielleicht zu erwarten war – keinen Strukturbeweis für eine durch die verbrückenden Alkineinheiten verursachte Superdelokalisierung erkennen.

Erheblich empfindlichere Sonden für ein derartiges Phänomen sind UV- und besonders $^1\text{H-NMR}$ -Messungen. Tatsächlich sind die längstwelligen Absorptionsmaxima in den elektronischen Spektren von **9a,b** ($\lambda_{\text{max}} = 514$ und 516 nm) und **10a,b** (554 nm) im Vergleich zu gewinkeltem [3]- (394 nm)^[19] und [5]Phenylen (470 nm)^[17] deutlich bathochrom verschoben, und zwar erheblich stärker, als man aufgrund von einfachen Substituenteneffekten erwarten könnte,^[17, 20] und im Einklang mit durch Superdelokalisierung verursachter Antiaromatizität.^[21] Diese sollte eine Verstärkung des cyclobutadienartigen Charakters der viergliedrigen Ringe und somit eine verstärkte Abschirmung der naheliegenden Wasserstoffatome der benzoïden Ringe hervorrufen. Tatsächlich ist H_b in **9a,b** im Vergleich zum entsprechenden Proton im gewinkelten [3]Phenylen^[17] abgeschirmt ($\Delta\delta = 0.28$; alle Messungen in CD_2Cl_2). Überzeugender ist, daß in **10a,b** nicht nur H_b im Vergleich zum

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **1a, b, d, 9b, 10a, b** und **11**[11].

1a: gelber Feststoff (CHCl_3), Schmp. $> 100^\circ\text{C}$ (Zersetzung); MS (70 eV): m/z (%): 444 (M^+ , 10), 149 (100); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33$ (s, 6H), 3.32 (s, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{1,2-Dimethoxyethan}$): $\delta = 133.4$, 128.9, 126.0, 106.5, 99.2, 94.9; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3292$, 2957, 2924, 2854, 2108, 1461, 830, 660, 621 cm^{-1} ; UV/Vis (Isooctan): λ_{max} (lg ϵ) = 222 (3.20), 243 (3.31), 261 (3.34), 288 (3.30), 306 (3.37), 316 (3.29), 329 (3.66) nm

1b: gelbe Kristalle ($i\text{PrOH}$), Schmp. 197–198 $^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z (%): 1298 (M^+ , 20), 1213 (22), 1129 (100), 1044 (50); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31$ (s, 6H), 1.73 (sept., $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.93 (s, 36H), 0.90 (d, $J = 6.9$ Hz, 36H), 0.28 (s, 36H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.2$, 129.4, 126.2, 104.0, 102.3, 96.8, 34.5, 23.8, 20.8, 18.7, –2.40; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958$, 2866, 2153, 1462, 1250, 838, 822, 776, 674 cm^{-1} ; UV/Vis (Isooctan): λ_{max} (lg ϵ) = 253 (4.71), 285 (4.93), 308 (4.97), 340 (4.81), 385 sh (3.8) nm; HR-FAB-MS: ber. für $\text{C}_{84}\text{H}_{121}\text{Si}_6$: 1297.8084; gef.: 1297.8075

1d: gelbe Kristalle ($i\text{PrOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), Schmp. 144–145 $^\circ\text{C}$; FAB-MS: m/z (%): 1021 (M^+ , 100); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (s, 6H), 2.31 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H), 1.91–1.79 (m, 12H), 1.72–1.52 (m, 24H), 1.28–0.93 (m, 30H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3 ; DEPT 135): $\delta = 132.0$ (CH), 129.0, 126.2, 96.0, 95.8, 80.1, 37.6 (CH), 32.9 (CH₂), 28.0 (CH₂), 26.3 (CH₂), 26.1 (CH₂); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923$, 2851, 2226, 1465, 1448, 1118, 827 cm^{-1} ; UV/Vis (Isooctan): λ_{max} (lg ϵ) = 232 (4.73), 243 sh (4.77), 248 (4.83), 275 (4.97), 301 (4.90), 313 (4.89), 319 sh (4.82), 336 (5.02), 382 (3.87), 402 (3.84) nm; HR-MS: ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{84}$: 1020.6573; gef.: 1020.6564

9b: orangefarbene Kristalle ($i\text{PrOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), Schmp. 210–211 $^\circ\text{C}$; FAB-MS: m/z (%): 1021 (M^+ , 100); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.16$ (s, 2H), 7.00 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.61 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.34 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.30 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.15 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.91–1.82 (m, 8H), 1.81–1.48 (m, 24H), 1.48–1.38 (m, 2H), 1.33–0.86 (m, 32H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 ; DEPT 135): $\delta = 151.5$, 150.2, 146.6, 134.5 (CH), 133.6, 132.8 (CH), 131.6, 128.8, 126.6, 125.1, 118.0 (CH), 116.4, 96.7, 94.3, 90.4, 81.2, 80.4, 39.4 (CH), 38.2 (CH), 38.1 (CH), 37.2 (CH₂), 34.0 (CH₂), 33.3 (CH₂, 2C), 28.3 (CH₂), 26.9 (CH₂), 26.8 (CH₂), 26.73 (CH₂), 26.71 (CH₂), 26.59 (CH₂, 2C); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2923$, 2850, 2224, 1448, 1068, 824 cm^{-1} ; UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ϵ) = 250 (4.94), 261 (4.81), 269 (4.81), 306 (5.05), 327 (4.67), 335 sh (4.59), 372 (4.18), 389 (4.34), 399 sh (4.23), 415 (4.08), 444 (3.94), 484 (3.78), 516 (3.11) nm; HR-MS: ber. für $\text{C}_{78}\text{H}_{84}$: 1020.6573; gef.: 1020.6584

10a: roter Feststoff (CH_2Cl_2), Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (Zersetzung); MS (70 eV): m/z (%): 696 (M^+ , 100), 207 (6), 97 (6), 83 (8), 69 (13), 57 (22); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.93$ (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 2.39 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 2.33–2.25 (m, 8H), 1.68–1.46 (m, 12H), 1.02 (t, $J = 7.8$ Hz, 6H), 0.97 (br, t, $J = 7.8$ Hz, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CS_2): $\delta = 151.6$, 150.4, 149.3, 148.5, 146.0, 135.0, 134.4, 134.3, 133.0, 132.8, 132.0, 125.4, 117.8, 116.8, 116.7, 94.8, 91.9, 81.1, 31.7, 31.6, 30.4, 23.52, 23.49, 23.2, 22.7, 14.8, 14.3; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959$, 2928, 2226, 1457, 1384, 818 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 263, 294, 326, 343, 379, 480, 554 nm; HR-MS: ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{48}$: 696.3756; gef.: 696.3760

10b: dunkelrote Kristalle (CCl_4), Schmp. 290–295 $^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z (%): 1021 (M^+ , 7), 285 (7), 263 (24), 207 (47), 169 (56), 146 (62), 103 (72), 69 (100); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.93$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 2.40–0.70 (m, 78H); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.03$ (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.27 (s, 2H), 6.25 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.44 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 2.20 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.94 (dm, $J = 11.6$ Hz, 4H), 1.87 (dm, $J = 11.3$ Hz, 4H), 1.80 (dm, $J = 12.5$ Hz, 4H), 1.75–0.85 (m, 54H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922$, 2850, 2222, 1449, 1262, 1176, 1096, 1032, 818 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 255sh (4.96), 264 (5.03), 295 (4.93), 326 (4.61), 342 (4.54), 380 (4.46), 399 sh (4.12), 432 (3.82), 456 (3.74), 484 (3.68), 520 (3.00), 554 (3.13) nm

11: rote Kristalle (CH_2Cl_2), Schmp. 230–232 $^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z (%): 458 (M^+ , 100), 398 (13), 229 (10), 200 (9); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.97$ (m, 4H), 6.90 (m, 2H), 6.83 (m, 2H), 6.47 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 2.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.62 (sext., $J = 7.4$ Hz, 4H), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.8$, 149.9, 149.5, 148.9, 143.4, 137.8, 136.4, 132.9, 131.5, 129.5, 128.2, 119.1, 118.6, 117.7, 116.2, 34.9, 23.0, 14.0; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959$, 2925, 2854, 1262, 1098, 1023, 802, 737 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 262 (4.82), 273 (4.86), 330 (4.69), 352 (4.71), 4.02 (3.81), 4.30 (3.93), 454 (3.93) nm

unsubstituierten, gewinkelten [5]Phenylen (und **11**) abgeschirmt ist ($\Delta\delta = 0.33$), sondern auch das räumlich entfernte H_c ($\Delta\delta = 0.21$). Obwohl die Signallagen der Wasserstoffatome H_a in **9** und **10** bei diesem Vergleich unverändert sind, nehmen wir an, daß diese Protonen dieselbe Abschirrmung erfahren wie H_b und H_c , da die zusätzlichen *ortho*-Alkinylsubstituenten eine Entschirrmung von $\Delta\delta \approx 0.2$ (und vernachlässigbare *meta*- und *para*-Effekte) bewirken.^[17, 22] Der Einfluß von aromatischen π -Stapeleffekten^[23] auf die chemischen Verschiebungen wurde

durch Messung bei unterschiedlichen Konzentrationen ausgeschlossen (5–170 mM). Der leichte, durch die Alkinbrücken verursachte Anstieg der σ -Spannung scheidet als Grund für diese Abschirrmungen aus, da die $\delta(\text{H})$ -Werte hochgespannter Biphenylene nicht ungewöhnlich sind.^[24]

Wir schließen, daß Superdelokalisierungseffekte in anellierten Oligophenylenen^[25] des Typs **9** und **10** wirksam sind, und erwarten, daß sie in **3** verstärkt auftreten. Die erfolgreiche Durchführung des letzten Cyclisierungsschrittes von **10** könnte mit Derivaten gelingen, in denen das [5]Phenylgerüst durch chemische Abänderung flexibler gestaltet wird.

Experimentelles

Cycloisomerisierung von **1d:** Zu entgastem, siedendem *m*-Xylo (100 mL) wurde in 10 s eine entgaste Lösung von **1d** (110 mg, 1.08 mmol) und $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (41 μL , 0.324 mmol) in *m*-Xylo (20 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer 300-W-Projektorlampe (60 V) bestrahlt. Nach 20 min wurde das Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in CH_2Cl_2 aufgenommen und an Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographie an Kieselgel (35 \times 3 cm, 18–32 μm ; Hexan/ CH_2Cl_2 (20/1–10/1)) lieferte **9b** als orangefarbene (49 mg, 45%) und **10b** als roten Feststoff (5 mg, 5%).

Cycloisomerisierung von **9b:** $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ (7 μL , 0.055 mmol) in 1,2,4-Trichlorbenzol (12 mL) wurde mit einer Spritzenpumpe in 3 h zu einer mit einer 300-W-Projektorlampe (60 V) bestrahlten Lösung von **9b** (20 mg, 0.02 mmol) in entgastem, siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol (100 mL) gegeben. Entfernen des Lösungsmittels und präparative Dünnschichtchromatographie (1 mm; Hexan/ CH_2Cl_2 , 4/1) lieferten **10b** (8.1 mg, 40%).

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10348]

Stichworte: Aromatizität • Cyclotrimerisierungen • Kohlenstoffallotrope • Phenylene • Superdelokalisierung

- [1] a) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687; b) R. H. Baughman, D. S. Galvão, C. Cui, Y. Wang, D. Tománek, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 8; Graphdiin; c) M. M. Haley, S. C. Brand, J. J. Pak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 836.
- [2] R. Chauvin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 397.
- [3] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199; c) F. Diederich in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 443; d) U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1073; e) R. Boese, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2052.
- [4] Siehe z. B.: a) D. Zhang, D. B. McConville, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **1997**, *16*, 824; b) J. D. Bradshaw, L. Guo, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *ibid.* **1996**, *15*, 2582; c) L. Guo, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *ibid.* **1995**, *14*, 586; d) D. Solooki, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *ibid.* **1994**, *13*, 451, zit. Lit.
- [5] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 266.
- [6] a) J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8470; b) I. Gutman, *Rev. Roum. Chim.* **1994**, *39*, 943; c) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 57; d) I. Gutman, S. J. Cyvin, *J. Mol. Struct.* **1993**, *288*, 85; e) D. Plavšić, S. Nikolić, N. Trinajstić, *ibid.* **1992**, *277*, 213; f) N. Trinajstić, T. G. Schmalz, T. P. Živković, S. Nikolić, G. E. Hite, D. J. Klein, W. A. Seitz, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 27.
- [7] a) D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. Halton), JAI, London, **1996**, S. 121; b) K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 153.
- [8] a) H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487; b) H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* **1983**, *116*, 3504.
- [9] Siehe: H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2383, zit. Lit.
- [10] I. Collins, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2337.
- [11] Alle neuen Verbindungen geben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten (Tabelle 1).
- [12] J. D. Kinder, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Synlett* **1993**, 149.
- [13] **Kristallstrukturanalysen:** **1d**: Kristallgröße $0.30 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$. Raumgruppe **P1** (Nr. 2), Scan-Bereich $3 \leq 2\theta \leq 52^\circ$, $a = 13.8004(8)$, $b = 15.0002(8)$, $c = 15.9651(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.522(1)$, $\beta = 75.560(1)$, $\gamma = 89.755(1)^\circ$, $V = 3077.56(50) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.102 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.62 \text{ cm}^{-1}$, 10140 unabhängige Reflexe ($T = -90^\circ\text{C}$), von denen 6060 als beobachtet angenommen wurden [$F_0 \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.060$, $R_w = 0.074$. **–9b:** Kristallgröße $0.22 \times 0.13 \times 0.11 \text{ mm}^3$, Raumgruppe **P1** (Nr. 2), Scan-Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $a = 13.8868(3)$, $b = 14.1342(3)$, $c = 17.3725(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.678(1)$, $\beta = 67.149(1)$, $\gamma = 75.552(1)^\circ$.

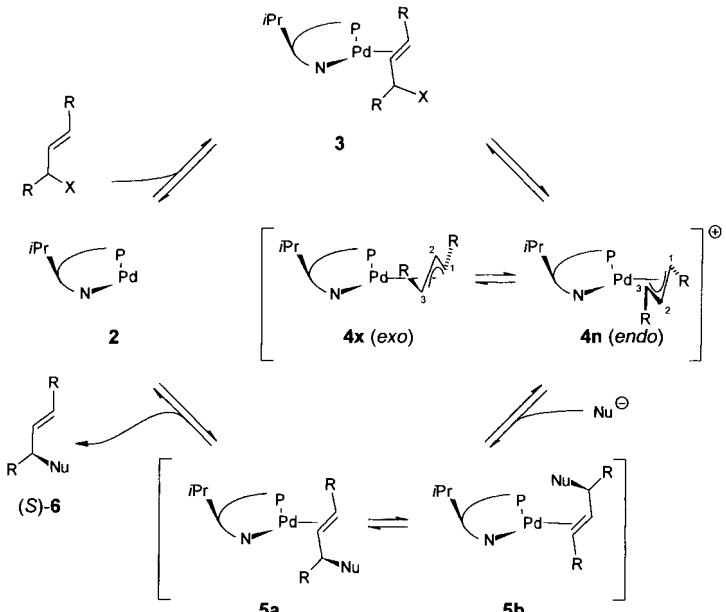
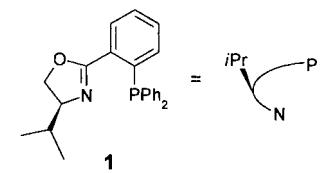
- $V = 3008.59(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.128 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.63 \text{ cm}^{-1}$, 8326 unabhängige Reflexe ($T = -90^\circ\text{C}$), von denen 5570 als beobachtet angenommen wurden [$F_c \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.058$, $R_w = 0.064$. – **10b**: Kristallgröße $0.20 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), Scan-Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $a = 20.393(1)$, $b = 27.399(1)$, $c = 10.7872(5) \text{ \AA}$, $\beta = 109.760(1)^\circ$, $V = 5672.38(77) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.196 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.67 \text{ cm}^{-1}$, 4160 unabhängige Reflexe ($T = -151^\circ\text{C}$), von denen 1905 als beobachtet angenommen wurden [$F_c \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.080$, $R_w = 0.076$. – **11**: Kristallgröße $0.44 \times 0.18 \times 0.04 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Scan-Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $a = 17.8936(4)$, $b = 5.0829(1)$, $c = 27.4744(8) \text{ \AA}$, $\beta = 104.106(1)^\circ$, $V = 2423.49(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.257 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.71 \text{ cm}^{-1}$, 3889 unabhängige Reflexe ($T = -102^\circ\text{C}$), von denen 1980 als beobachtet angenommen wurden [$F_c \geq 3\sigma(F)$], $R = 0.040$, $R_w = 0.044$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 238“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [14] a) H. A. Staab, F. Graf, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1107; b) H. Irngartinger, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, *ibid.* **1970**, *103*, 1119; c) I. D. Campbell, G. Eglington, W. Henderson, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 87.
- [15] a) Unter Verwendung des Programms MOPAC, Version 6.11; b) die Rechnungen wurden mit Gaussian 94, Revision B.1, durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1478.
- [17] R. H. Schmidt-Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9713. In dieser Veröffentlichung wurden die Zuordnungen für H1 und H4 in Tabelle II versehentlich vertauscht (siehe Lit. [7]).
- [18] Die Topologien aller in unserem Labor synthetisierten Phenylene wurden theoretisch auf dem HF/6-31G*- und dem B3-LYP/6-31G*-Niveau analysiert: A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt vorgetragen auf dem 6th Annual Symposium on Frontiers in Chemistry, Scripps Research Institute, La Jolla, CA, **1995**. Siehe auch: Z. B. Maksic, D. Kovacek, M. Eckert-Maksic, M. Böckmann, M. Klesinger, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6410; Lit. [6a].
- [19] J. W. Barton, R. B. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1005.
- [20] Siehe z. B.: a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268; b) C. F. Wilcox, Jr., K. A. Weber, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1088.
- [21] Siehe z. B.: J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406.
- [22] H. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7464.
- [23] Siehe z. B.: a) A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019; b) C. Nuckols, T. J. Katz, L. Castellanos, *ibid.* **1996**, *118*, 3767.
- [24] a) F. Vögtle, J. E. Schulz, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *120*; b) K. Saitmacher, J. E. Schulz, M. Nieger, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *175*; c) C. F. Wilcox, Jr., K. R. Lassila, G. Van Duyne, H. Lu, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2190.
- [25] Zum Einfluß konjugierter 1,8-Anellierung auf Biphenylen: a) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross II, J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7272; b) C. F. Wilcox, Jr., K. A. Weber, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1088; c) C. F. Wilcox, Jr., D. A. Blain, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6389; d) C. F. Wilcox, Jr., D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7693; e) C. F. Wilcox, Jr., E. N. Farley, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 351, zit. Lit.

Pd-Komplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Phosphanylaryldihydrooxazol-Liganden: erster Nachweis und NMR-spektroskopische Strukturbestimmung eines primären Olefin-Pd⁰-Komplexes**

Henning Steinhagen, Michael Reggelin* und Günter Helmchen*

Die Palladiumkomplex-katalysierte allylische Substitution ist eine etablierte Reaktion in der organischen Synthese.^[1] Wie von uns und anderen gezeigt wurde, kann diese Reaktion durch Liganden mit elektronisch unterschiedlichen Donorzentren^[2] enantioselektiv durchgeführt werden, wobei chirale Phosphanylaryldihydrooxazole (Phosphinooxazoline) sich als besonders geeignet erwiesen.^[3] Mit dem Prototyp **1** dieser Ligandenklasse gelang es, aus acyclischen Substraten Substitutionsprodukte mit Enantioselektivitäten von $\geq 98\%$ zu erhalten.

Der postulierte Katalysezyklus ist in Schema 1 für den hier untersuchten Fall dargestellt. Er enthält als essentielle Intermediate die Verbindungen **2–5**, von denen bisher nur die leicht herstellbaren Allylkomplexe **4** charakterisiert wurden. Bei einem unsymmetrischen Liganden wie **1** existieren prinzipiell ein



Schema 1. Katalysezyklus der Pd-Komplex-katalysierten allylischen Substitution; $R = \text{Ph}$, $X = \text{OAc}$, $\text{Nu} = \text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Reggelin

Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. +69/7982-9128
E-mail: re@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de

Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. H. Steinhagen
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Telefax: Int. +6221/54-4205
E-mail: en4@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. C. Griesinger danken wir für die großzügige Unterstützung.