

- [8] B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1072–1080.
 [9] a) C.-C. Chang, B. Srinivas, M.-L. Wu, W.-H. Chiang, C.-S. Hsiung, *Organometallics* **1995**, *14*, 5150–5159; b) E. Ruiz, P. Alemany, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3114–3119.
 [10] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, **1989**, S. 174.
 [11] C. Brasse, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1996**, *15*, 639–644.
 [12] V. M.-W. Yam, W. K.-M. Fung, K.-K. Cheung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1213–1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1100–1103.
 [13] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1092–1094.
 [14] a) V. G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni, D. Strumolo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 459–463; b) A. Arrigoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 290–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 322–323; c) A. Ceriotti, G. Longoni, G. Piro, L. Resconi, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1402–1403; d) M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. Tiekkink, M. L. Williams, *ibid.* **1986**, 701–702; e) M. Akita, Y. Morooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 420–432.
 [15] R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536/537*, 7–15.
 [16] J.-F. Halet, D. M. P. Mingos, *Organometallics* **1988**, *7*, 51–58.
 [17] a) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 6: A Window on Modern Crystallography* (Hrsg: H. D. Flack, L. Párákányi, K. Simon), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 111–122; b) SHELXTL/PC Version 5 Reference Manual, Siemens Energy & Automation, Inc., Madison, WI, **1996**.

Ein borverbrücktes Tetraathiaporphyrinogen**

Francis H. Carré, Robert J.-P. Corriu,* Thomas Deforth, William E. Douglas,* Walter S. Siebert* und Wolfgang Weinmann

Nur wenige porphyrinoide Makrocyclen auf Thiophen-Basis sind bekannt;^[1] unseres Wissens wurde bisher noch kein entsprechender borhaltiger Makrocyclus beschrieben, obwohl eine Reihe von Mono- und Diborylthiophenen vor einigen Jahren isoliert wurden.^[2] Die ersten thiophenhaltigen Porphyrinoide waren ein farbloses, kohlenstoffverbrücktes Tetraathiaporphyrinogen und das violette, durch Oxidation erzeugte Tetraathiaporphyrin-Dikation.^[3] Deren löslichere

[*] Prof. R. J.-P. Corriu, Dr. W. E. Douglas, Dr. F. H. Carré, Dr. T. Deforth, Dr. W. Weinmann
CNRS UMR 5637
Université Montpellier II
Place E. Bataillon
F-34095 Montpellier cedex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. + 4 67 14 38 88
E-mail: corriu@univ-montp2.fr

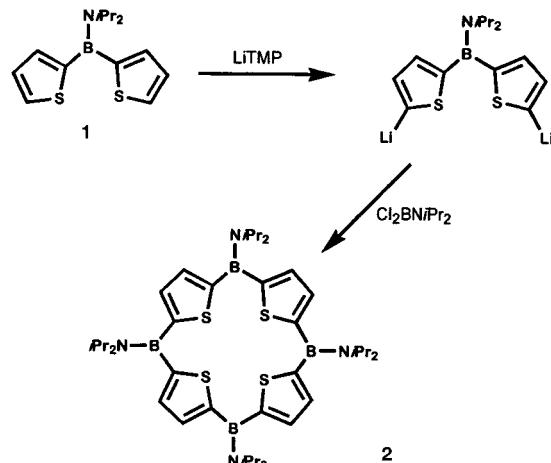
Prof. Dr. W. S. Siebert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/54-5609
E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] T. D. und W. W. danken der europäischen Kommission für ein Stipendium (Vertrag Nr. ERBCHBGCT940539 des Human-Capital-and-Mobility-(Institutional Fellowships)Programms). Für weitere finanzielle Unterstützung für W. W. von Seiten der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) sei ebenso gedankt wie Professor Lappaset (GDPC, Université Montpellier II) für hilfreiche Diskussionen bei der Ermittlung der Kristallstruktur.

Ethyl-substituierte Analoga wurde ebenfalls beschrieben,^[4] genauso wie ein kohlenstoffverbrücktes, aromatisches Porphyrinoid auf Thiophen-Basis.^[5] Vor einiger Zeit wurde über siliciumverbrückte Silatetrathiaporphyrinogene sowie über entsprechende phosphorverbrückte Phosphatetrathiaporphyrinogene berichtet.^[6] Auch wurden mehrere siliciumverbrückte Makrocyclen auf Thiophen-Basis dargestellt.^[7]

Das neue borverbrückte Tetraathiaporphyrinogen **2** (siehe Schema 1), das sowohl Lewis-basische Zentren (Schwefel) als auch Lewis-saure Zentren (Bor) enthält, wurde beim Versuch isoliert, Polymere darzustellen, die Bor und Thiophen im Gerüst enthalten.

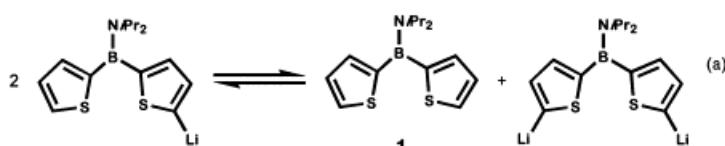
Erste Hinweise für die Bildung von **2** fanden sich im Massenspektrum eines Produkts aus der Reaktion zwischen $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ und 2,5-Dilithiothiophen. Die Ausbeute wird gesteigert, wenn man vom *N,N*-Diisopropyl-Derivat **1** des bekannten *N,N*-Dimethyl-1,1-di-2-thienylboramin^[2b] ausgeht, in dem schon teilweise die Ringstruktur des Porphyrinoids vorliegt. Die zweifache Metallierung von **1** und anschließende stöchiometrische Umsetzung mit $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ ergibt **2** in 62% Ausbeute (Schema 1). Ein Polymer bildete



Schema 1.

sich dabei nicht. Um einen Angriff der Base am Bor zu verhindern, wurde das stark basische und sterisch anspruchsvolle Lithium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidid (LiTMP) eingesetzt.

Bemerkenswerterweise führt selbst die Monolithierung von **1** unter anschließender Umsetzung mit dem Aminodichloroboran zu **2**. Dies kann wie bei der analogen Siliciumverbindung^[8] mit einem Gleichgewicht zwischen **1** und seiner monolithierten Spezies auf der einen und seiner dilithiierten Spezies auf der anderen Seite erklärt werden [Gl. (a)].



Für eine Röntgenstrukturanalyse^[9] geeignete Kristalle von **2** wurden aus einer Lösung des Rohprodukts in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2:1) erhalten. Die vier Boratome des Makrocyclus liegen nicht in einer Ebene (Abb. 1), wie dies bei den

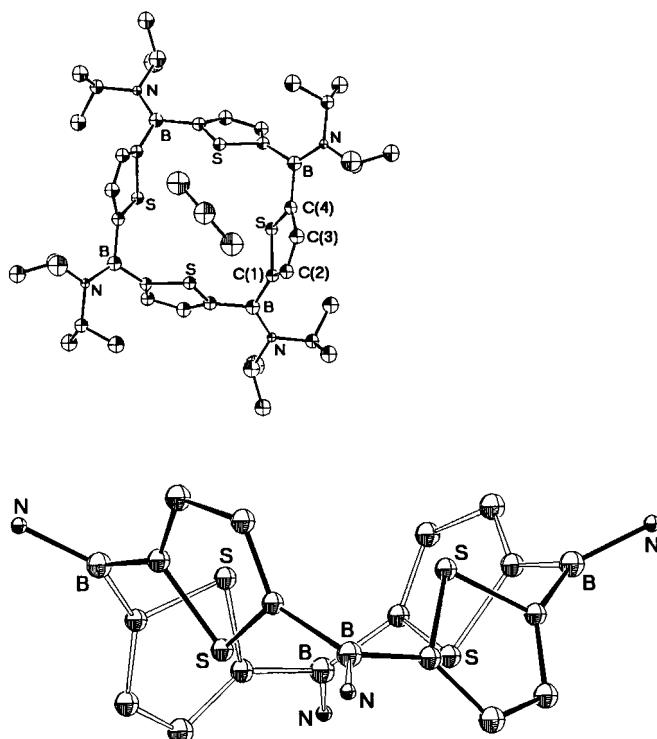


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Oben: Ansicht von **2** entlang der 4-Achse (nur das CH_2Cl_2 -Molekül unterhalb des Ringes ist gezeigt; die Stellung des anderen CH_2Cl_2 -Moleküls kann durch eine 4-Symmetrieroberfläche ermittelt werden); unten: perspektivische Ansicht des zentralen Ringes von **2** (die iPr-Gruppen wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen); Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] mit Standardabweichungen in Klammern: C(4)-B 1.569(6), B-N 1.408(6), C(1)-C(2) 1.343(6), C(2)-C(3) 1.408(6), S-C(1) 1.726(4), S-C(4) 1.728(4), C(3)-C(4) 1.368(6), B-C(1) 1.579(6).

entsprechenden Kohlenstoff-[^{3a}] und siliciumverbrückten Te-trathiaporphyrinogenen-[^{6a}] der Fall ist. Der Makrocyclus **2** hat eine 4-Symmetriechse; die beiden letztgenannten Verbindungen dagegen sind zentrosymmetrisch. Der Abstand zwischen benachbarten Schwefelatomen (3.74 \AA) ist größer als der zweifache van-der-Waals-Radius von Schwefel (3.60 \AA).[¹⁰] Der Abstand zwischen gegenüberliegenden Schwefelatomen beträgt 5.01 \AA . Die zwei CH_2Cl_2 -Moleküle, die sich in der Elementarzelle einmal oberhalb und einmal unterhalb der Ringebene befinden, sind zu weit entfernt, um mit dem Porphyrinogen in Wechselwirkung zu stehen.

2 ist farblos und nicht planar, was nahelegt, daß die Elektronen im Makrocyclus nicht delokalisiert sind. Der beobachtete B-C-Abstand (1.57 \AA) liegt im erwarteten Bereich einer Einfachbindung (1.56 \AA),[¹¹] und die chemische Verschiebung der Signale für die Boratome in **2** mit $\delta = 40$ ist nahe beim Wert für **1** ($\delta = 37$), im Bereich von Thienylboramin-Derivaten.[^{2b, 12}] Die Thiopheneinheiten zeigen ein Bindungslängenverhältnis von C(1)-C(2) < C(2)-C(3) (Abb. 1). Bei Makrocyclen mit delokalisiertem π -Elektronensystem, z.B. bei den Porphyrinen, ist dieses Verhältnis in der Regel umgekehrt.^[3a] Somit kann ein Ringstrom oder eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Thiopheneinheiten über die Boratome ausgeschlossen werden.

Bei weiteren Studien stehen das Oxidations- und das komplexchemische Verhalten des Makrocyclus im Vorder-

grund. Diese Eigenschaften könnten hinsichtlich der Elektronendonator/Elektronenacceptor-Natur von **2** von Interesse sein.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $n\text{BuLi}$ (125 mmol) und N,N,N',N' -Tetramethyl-ethylenediamin (tmdea) (20 mL, 133 mmol) in 100 mL *n*-Hexan wird Thiophen (10.5 g, 125 mmol) bei 0°C zugetropft. Danach läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 1 h. Anschließend wird auf -60°C abgekühlt und tropfenweise mit $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2^{[13]}$ (11.5 g, 63 mmol) in 50 mL *n*-Hexan versetzt. Diese Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene LiCl wird durch Filtration über eine Glasfritte (G3) abgetrennt und das Lösungsmittel sowie tmdea werden im Vakuum entfernt. Die anschließende Destillation ($92^\circ\text{C}, 10^{-2} \text{ mbar}$) des Rückstands ergibt 13.93 g (80.5%) **1**. Schmp. 37°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.52 - 7.49$ (m, 2H; H_{Ar}), $7.14 - 7.08$ (m, 4H; H_{Ar}), 4.11 (sept, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145$ (br, C_{Ar}), 133.2/129.2/127.4 (C_{Ar}), 49.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 37$; MS (70 eV, EI): m/z (%) 277 (6) [M^+], 262 (84) [$M^+ - \text{CH}_3$], 177 (20) [$M^+ - \text{NiPr}_2$], 111 (100) [BNiPr_2^+].

2: Eine Lösung von **1** (2.50 g, 9 mmol) in 10 mL *n*-Hexan wird zu einer Lösung von LiTMP, frisch hergestellt aus TMP (2.54 g, 18 mmol) und $n\text{BuLi}$ (18 mmol), in *n*-Hexan getropft. Bereits nach wenigen Sekunden bildet sich eine Suspension der dilithiierten Verbindung von **1**. Dazu wird nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung aus $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2^{[13]}$ (0.82 g, 4.5 mmol) in 10 mL *n*-Hexan zugetropft und anschließend 3 h bei 50°C gerührt. Die flüchtigen Produkte werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen, durch eine Glasfritte (G3) filtriert und das Toluol wieder im Vakuum entfernt. Die Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (2:1) ergibt **2** in 62% Ausbeute. Schmp. 182°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.19$ (s, 8H; H_{Ar}), 4.08 (sept, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 8H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 48H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151$ (br, C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 49.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 40$; MS (FAB $^+$): m/z (%): 773 (61) [$M^+ + \text{H}$], 758 (17) [$M^+ + \text{H} - \text{CH}_3$], 673 (9) [$M^+ + \text{H} - \text{NiPr}_2$], 102 (100) [$\text{HNiPr}_2 + \text{H}$].

Eingegangen am 4. September 1997 [Z 10890]

Stichwörter: Bor • Heterocyclen • Makrocyclen • Porphyriogene • Thiophene

- [1] E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1461.
- [2] a) W. Siebert, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2308; b) B. Wrackmeyer, H. Nöth, *ibid.* **1976**, *109*, 1075.
- [3] a) E. Vogel, P. Röhrig, M. Sickert, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557.
- [4] E. Vogel, M. Pohl, A. Herrmann, T. Wiss, C. König, J. Lex, M. Gross, J. P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1677; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1520.
- [5] Z. Hu, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3493.
- [6] a) B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 661; b) B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, I. Thondorf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7406.
- [7] P. Chicart, Dissertation, Université de Montpellier II, **1989**.
- [8] T. Kauffmann, H.-H. Knieße, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4043.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **2**: Enraf-Nonius-Diffraktometer, Mo K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, 163 K. Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung: ω - θ -Scan, direkte Methoden mit nachfolgender Fourier-Synthese. SHELXL-93 [G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, A Program for Crystal Structure Determination*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, **1993**]. $C_{42}H_{68}B_4N_4S_4Cl_4$, tetragonal, $P\bar{4}2_1c$, $a = 13.668(4)$, $c = 14.204(2) \text{ \AA}$, $V = 2653.4(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.179 \text{ g cm}^{-3}$. $4 < 2\theta < 50$. Kristallabmessungen $0.19 \times 0.18 \times 0.11 \text{ mm}^3$. 1329 unabhängige Reflexe, davon 982 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$. Verfeinerung von 134

Parametern mit anisotropen thermischen Parametern für Nichtwasserstoffatome führte zu $R = 0.037$, $wR = 0.103$ und $S = 0.913$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100475“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [11] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III*, Kynoch Press, Birmingham, **1968**, S. 275.
- [12] H. Nöth, B. Wrackmeyer in *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, **1978**, S. 169–170.
- [13] W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168.

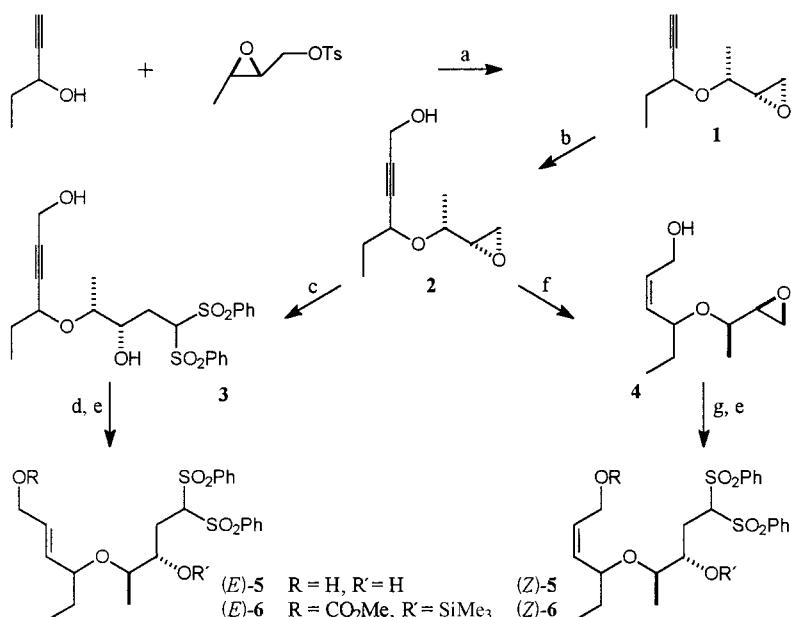
Synthese Δ^3 -ungesättigter neungliedriger cyclischer Ether (Δ^3 -Oxonene) mit (Z)- oder (E)-Doppelbindung – thermodynamische und kinetische Kontrolle in Pd-katalysierten allylischen Cyclisierungen**

Jens Pohlmann, Christopher Sabater und H. M. R. Hoffmann*

Professor Heribert Offermann zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Ether mittlerer Größe (Zahl der Ringglieder 8–10) kommen in einer Vielzahl mariner Naturstoffe vor, und ihre Totalsynthese ist Ziel fortgesetzter Bemühungen.^[1] Von den bis jetzt bekannten ungesättigten neungliedrigen cyclischen Ethern enthalten die meisten eine (Z)-Doppelbindung. E-konfigurierte, monocyclische Δ^3 -Oxonene,^[6] ob natürlich oder nichtnatürlich, scheinen unbekannt zu sein.^[2] Wir berichten hier über eine einfache und effiziente stereoselektive Synthese sowohl Z- als auch E-konfigurierter Δ^3 -Oxonene aus nur einer bereits sehr fortgeschrittenen Zwischenstufe.

Die Cyclisierungsvorstufen wurden wie in Schema 1 skizziert hergestellt. Eine Schlüsselreaktion war die BF_3 -unter-



Schema 1. Synthese der Cyclisierungsvorstufen (E)- und (Z)-6: a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 ; 2. K_2CO_3 , MeOH , 70%; b) $n\text{BuLi}$, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, THF , 98%; c) 1. Ethylvinylether, kat. $p\text{-TsOH}$, CH_2Cl_2 ; 2. $(\text{PhO}_2\text{S})_2\text{CH}_2$, $n\text{BuLi}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, THF ; 3. aq. HCl , THF , 45%; d) Red-Al, THF , 62%; e) 1. MeO_2CCl , Py, CH_2Cl_2 ; 2. Bis(trimethylsilyl)acetamide, THF , 77% (E-Isomer), 59% (Z-Isomer); f) Lindlar-Katalysator, H_2 , MeOH , 97%; g) 1. Ethylvinylether, kat. $p\text{-TsOH}$, CH_2Cl_2 ; 2. $(\text{PhO}_2\text{S})_2\text{CH}_2$, $n\text{BuLi}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, THF ; 3. aq. HCl , THF , 89%.

stützte regioselektive Öffnung des von Crotylalkohol abstammenden Epoxitylsalts mit 1-Pentin-3-ol. Obwohl dieser sekundäre Alkohol ein schwaches Nucleophil ist, das ein sekundäres Epoxid-Kohlenstoffatom in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnlichen Verdrängung angreifen muß, entstand **1** unter vollständiger Inversion und Regioselektivität in 70 % Ausbeute.^[3] So ist der hochfunktionalisierte α,α' -Di-sec-alkylether **1** in zwei Schritten mit vollständiger Stereokontrolle an zwei Zentren in einem einfachen Verfahren zugänglich.^[4] Die Hydroxymethylierung an der Dreifachbindung liefert den Propargylalkohol **2**, der als fortgeschrittene Zwischenstufe auf dem Weg zu den Cyclisierungsvorstufen (E)-6 und (Z)-6 dient.

Die Cyclisierung sowohl von (E)-6 als auch von (Z)-6 mit katalytischen Mengen an Palladium(0) in Gegenwart eines Liganden (1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe), $\text{P}(\text{OEt})_3$)^[5] liefert die gespannten Δ^3 -Oxonene **7** in reproduzierbaren und guten Ausbeuten (Schema 2, Tabelle 1). Siebengliedrige cyclische Ether wurden in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten zur Herstellung entsprechender Carbocyclen nicht gebildet.^[5b,e] Die Trennung und Identifizierung der Cyclisierungsprodukte war nicht trivial. Nur der cyclische Ether (Z)-(2,9-cis)-7 ließ sich durch Standard-Säulenchromatographie abtrennen. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte einen weiteren Fleck von Substanzen, die nicht weiter aufgetrennt werden konnten. Die NMR-Spektren waren nicht beweiskräftig, legten aber nahe, daß mehr als ein Isomer in dynamischer Verteilung gebildet worden war. Schließlich gaben die experimentellen Bedingungen in Nr. 8 einen Anhaltspunkt insofern, als daß zwei E-konfigurierte Diastereomere im Produktgemisch angereichert waren. Die Umkristallisation

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann

Institut für Organische Chemie der Universität
D-30167 Hannover
Telefax: Int. +511/762-3011
E-mail: hoffmann@mbox.oci.uni-hannover.de

Dr. J. Pohlmann
California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125 (USA)

Dr. C. Sabater
Dragoco Gerberding & Co. AG, D-37601 Holzminden

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendien für J.P. und C.S.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. R. Wartchow, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, für die Röntgenstrukturanalyse und Dr. J. M. Goodman, University of Cambridge, für die Durchführung der Rechnungen. Der Degussa AG danken wir für Palladiumsalze.