

eine ganze Reihe durch Übergangsmetalle induzierte Kupplungen.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus deuten weitere Untersuchungen darauf hin, daß das Vinylsulfonreagens auch noch anders substituiert eingesetzt werden kann und damit eine konvergente, flexible Strategie zum raschen Aufbau komplexer Strukturen möglich sein sollte.

## Experimentelles

Methode A (Schema 2): Eine Lösung des Iodids (**1a,b**, 1 mmol) und des Ethylvinylsulfons **2a** (3 mmol) in entgastem Chlorbenzol (2 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt und über 12–16 h portionsweise (3–4 Tropfen) mit Di-*tert*-butylperoxid versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert; man erhielt die gewünschten Produkte **4a** bzw. **4b**.

Methode B (Tabelle 1 und 2): Eine Lösung des Iodids oder Xanthats (**1b–j**, 1 mmol) und des Ethylvinylsulfons (**2b,c**, 3 mmol) in entgastem Heptan/Chlorbenzol (6/1, 2 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt und über 5–12 h portionsweise mit Lauroylperoxid (0.12–0.3 mmol) versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert, wobei die gewünschten Produkte (**4c–k**) erhalten wurden. Bei Umsetzungen mit **2b** kann manchmal eine kurze Vorbehandlung mit wäßriger Ammoniaklösung, um überschüssiges Sulfon zu zerstören, die Reinigung erleichtern.

Eingegangen am 21. Dezember 1998 [Z12810]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1943–1946

**Stichwörter:** Alkene • Allylierungen • C-C-Kupplungen • Radikalreaktionen • Vinylsulfone

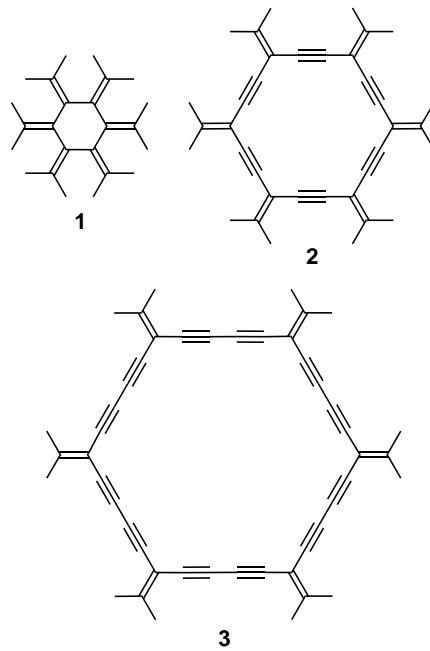
- [1] a) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**; b) R. F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 833–863; c) D. W. Knight in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 481–520; d) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 521–549; e) K. Tamao in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 435–480.
- [2] S. Bräse, B. Waegell, A. de Meijere, *Synthesis* **1998**, 148–152.
- [3] a) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**; b) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–831; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, 489–513.
- [4] a) G. E. Keck, J. H. Byers, A. M. Tafesh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1127–1128; b) J. E. Baldwin, D. R. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 682–684; c) J. E. Baldwin, D. R. Kelly, C. B. Ziegler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 133–134; d) G. Kraus, B. Undersh, Q. Su, J. Shi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1741–1744.
- [5] a) F. Le Guyader, B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7410–7411; b) B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3056–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2864–1867.
- [6] D. H. R. Barton, H. Togo, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6349–6352.
- [7] a) G. A. Russell, H. Tahtoush, P. Ngoviwatchai, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4622–4233; b) G. A. Russell, P. Ngoviwatchai, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1836–1842.
- [8] a) J. Gong, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4486–4487; b) J. Xiang, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11986–11987; c) J. Xiang, W. Jiang, J. Gong, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4123–4129; d) J. Xiang, W. Jiang, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6635–6638.
- [9] W. E. Truce, C. T. Goralski, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2536–2538.

- [10] a) I. T. Kay, N. Ponja, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 3011–3014; b) H. S. Schultz, H. B. Freyermoth, S. R. Buc, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1140–1142.
- [11] Eine radikalische Dichlorvinylierung mit Trichlorethen und Hexabutyldistannan wird in Lit. [4d] beschrieben.
- [12] S. Z. Zard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 724–737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 672–685.
- [13] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769–3772.
- [14] J. Carran, R. Waschbüch, A. Marinetti, P. Savignac, *Synthesis* **1996**, 1494–1498.

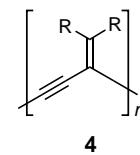
## Expandierte Radialene: modulare Synthese und Charakterisierung von gekreuzt konjugierten Enin-Makrocyclen\*\*

Sara Eisler und Rik R. Tykwinski\*

Strukturell zwischen den Radialenen **1**<sup>[1]</sup> und den expandierten Radialenen **3**<sup>[2]</sup> stehen die bisher unbekannten Enin-Makrocyclen **2**, die aus 3-Alkyliden-1-propinyl-Einheiten



–C≡C–C(=CR<sub>2</sub>)– aufgebaut sind.<sup>[3]</sup> Unser Interesse an den elektronischen Effekten der Kreuzkonjugation<sup>[4]</sup> in Isopolydiacetylenen (iso-PDAs **4**), den acyclischen Analoga von **2**, führte uns zur Synthese von solchen Makrocyclen mit dem Ziel, mehr über die Delokalisierung der π-Elektronen in derartigen Systemen zu erfahren.



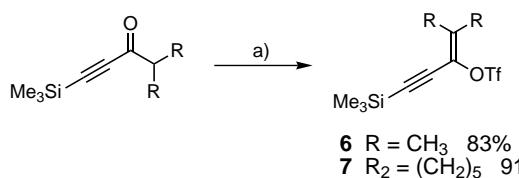
[\*] Prof. R. R. Tykwinski, S. Eisler  
Department of Chemistry, University of Alberta  
Edmonton, AB T6G 2G2 (Kanada)  
Fax: (+1) 780-492-8231  
E-mail: rik.tykwinski@ualberta.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch eine Gen-Science-Stiftung der University of Alberta und den kanadischen NSERC unterstützt. Wir danken Y. Zhao für die erste Synthese von **13**.

Unsere ersten Untersuchungen zur UV/Vis-Absorption der iso-PDAs ergaben, daß die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in diesen Verbindungen nicht auf das längste linear konjugierte Segment begrenzt ist. Sie steigt als Funktion der Oligomerlänge an und erreicht ungefähr bei der Länge des Nonamers (**4**, R=Me, n=9) eine Sättigung,<sup>[5]</sup> was darauf schließen läßt, daß die Kreuzkonjugation in gewissem Maße zur gesamten elektronischen Wechselwirkung entlang des Enin-Grundgerüst der iso-PDAs beiträgt. Wir hofften, daß die starrere Enin-Struktur von **2** eine Bewertung der elektronischen Effekte von Kreuz- und Homokonjugation ermöglichen würde, die in den iso-PDAs wegen ihrer Rotationsfreiheit eventuell nicht beobachtet werden können.

Für den Aufbau der gekreuzt konjugierten Vorstufen der Radialene **2**<sup>[6]</sup> wurde eine iterative Methode der Kettenverlängerung verwendet, die eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von endständigen Alkinen mit Vinyltriflaten enthält.<sup>[7]</sup> Die Bedingungen für diese Kupplungsreaktion sind so mild, daß das ungesättigte iso-PDA-Gerüst nicht angegriffen wird. Die Vielseitigkeit der Reaktionssequenz ermöglicht den modularen Einbau von Substituenten, die zum Erhalten der Löslichkeit oder zur Variation der elektronischen Effekte erforderlich sind. Die Zielverbindung **5** (siehe Schema 2) zeigt, daß es möglich ist, auch unterschiedliche Substituenten tragende Radialenderivate herzustellen.

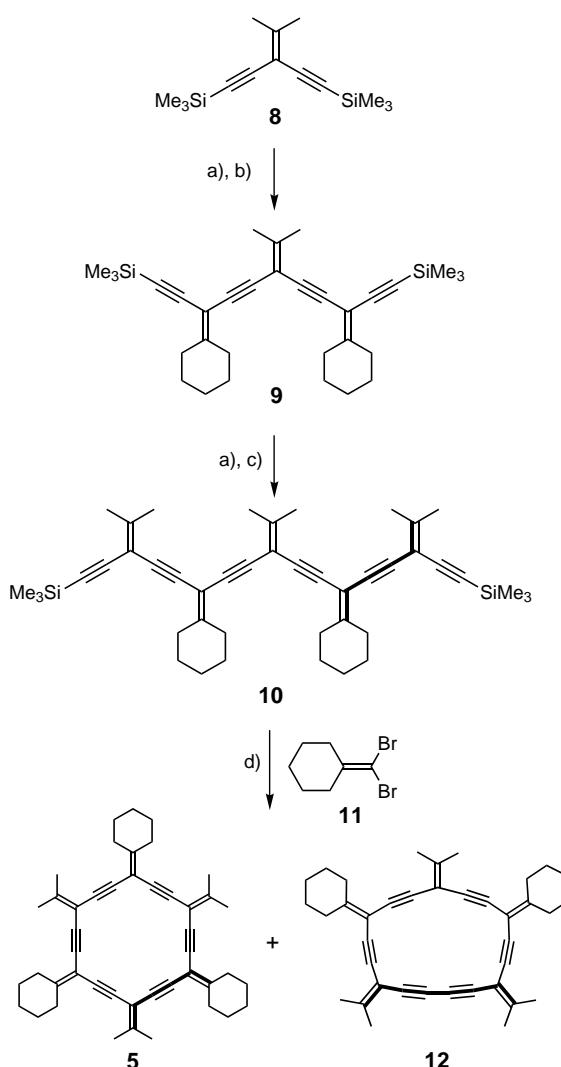
Der Vinyltriflat-Baustein **6** wurde aus dem entsprechenden Keton nach der Methode von Stang und Fisk<sup>[8]</sup> synthetisiert. Eine analoge Methode lieferte das Vinyltriflat **7** (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Vinyltriflate **6** und **7**. a) 2,6-*t*Bu<sub>2</sub>-4-CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur (RT).

Die schrittweise Synthese des Radialens **5** ist in Schema 2 dargestellt. Das gekreuzt konjugierte Endiin **8**<sup>[5]</sup> wurde mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum entschützten Diin desilyliert, das nach der Aufarbeitung mit dem Vinyltriflat **7** in einer Kreuzkupplung zum gemischten Trimer **9** umgesetzt wurde. Diese Reaktion wurde bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuß an **7** durchgeführt und verlief sehr schnell. Das Trimer **9** wurde in einer zweiten Folge aus Protodesilylierung und Kreuzkupplung mit dem Vinyltriflat **6** umgesetzt und ergab das Pentamer **10** in einer Ausbeute von 28%.<sup>[9]</sup>

Der Aufbau von **5** erforderte die Protodesilylierung von **10** und die anschließende Kreuzkupplung mit dem Dibromolefin **11**. Um die intramolekulare, Cu<sup>II</sup>-katalysierte oxidative Kupplung<sup>[10]</sup> der entschützten Verbindung **10** zum Hybridradialen **12** zu minimieren, wurde **10** *in situ* desilyliert.<sup>[11]</sup> Eine verdünnte, entgaste Lösung (ca. 0.006 M) von **10** und **11**<sup>[12]</sup> in THF wurde in Gegenwart von [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI und Piperidin mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, 1 M in THF) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt



Schema 2. Modularare Synthese der Radialene **5** und **12**. a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wasserhaltiges MeOH/THF (1/1), RT, 2 h; b) **7**, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>NH, DMF, RT, 2 h, 41 % (bezogen auf **8**); c) **6**, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>NH, DMF, RT, 2.5 h, 28 % (bezogen auf **9**); d) **11**, TBAF, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI, Piperidin, THF, 9 % **5**, 5 % **12** (bezogen auf **10**).

und der Reaktionsverlauf dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Dabei zeigte sich zunächst die langsame Desilylierung von **10**, dann die Kreuzkupplung mit **11** und schließlich die Cyclisierung zu **5** (die oxidative Kupplung zu **12** wurde ebenfalls beobachtet). Die Reaktionsbedingungen (verdünnnte Lösung) sollten die Cyclisierung zu **5** gegenüber der Bildung linearer Oligomere begünstigen, führten aber auch zu langen Reaktionszeiten (sieben Tage). Nach der Aufarbeitung und Säulenchromatographie wurden die reinen Makrocyclen **5** und **12** in mäßigen Ausbeuten – Folge der Zersetzung während der Reinigung – erhalten. Als reine Feststoffe sind beide Radialene bei Raumtemperatur unter Argon nur kurze Zeit (Stunden) stabil, sie können aber in verdünnten, entgasten Lösungen bei Raumtemperatur mehrere Tage und im Kühlschrank sogar einige Monate mit nur minimalen Verlusten aufbewahrt werden. Trotz ihrer relativ geringen Stabilität wurden **5** und **12** vollständig charakterisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **5**, **12** und **15**.

**5:** weißer Feststoff; Schmp. 150 °C (Zers.); IR (Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2854, 2198, 1577 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.80 (m, 12 H), 2.12 (s, 18 H), 1.70 (m, 18 H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 160.7, 153.3, 102.1, 98.6, 88.3, 88.2, 33.4, 28.1, 26.5, 23.0; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 286 nm (53600); HR-MS ber. für C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>: *m/z*: 588.3756; gef. (EI, 70 eV): 588.3750

**12:** weißer Feststoff; Schmp. 140 °C (Zers.); IR (Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 2928, 2854, 2201, 2134, 1577 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.60 (m, 8 H), 2.14 (s, 6 H), 2.08 (s, 6 H), 2.07 (s, 6 H), 1.66 (m, 12 H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 160.7, 154.7, 153.1, 102.3, 102.1, 98.8, 89.4, 89.0, 88.6, 88.4, 83.0, 77.2, 33.6, 33.4, 28.1, 28.1, 26.6, 23.3, 23.2, 22.9; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 336 (13200), 293 nm (47000); HR-MS ber. für C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>: *m/z*: 494.2974; gef. (EI, 70 eV): 494.2967

**15:** weißer Feststoff; Schmp. 136–138 °C; IR (Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 2931, 2227, 2133, 1604 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.35 (m, 4 H), 1.96 (s, 6 H), 1.95 (s, 6 H), 1.55 (m, 8 H), 1.29 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 151.3, 101.8, 93.8, 81.7, 79.1, 75.9, 30.3, 29.6, 28.9, 22.6, 22.5, 19.6; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 328 (24500), 309 (26500), 290 (15700), 276 (8400), 260 nm (25000); HR-MS ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>: *m/z*: 302.2035; gef. (EI, 70 eV): 302.2035

Die UV/Vis-Absorptionen von **5** und dem iso-PDA-Oligomer **10** (Abbildung 1) unterscheiden sich deutlich, was auf die *cis*- bzw. *trans*-Orientierung der En-in-en-Segmente – der

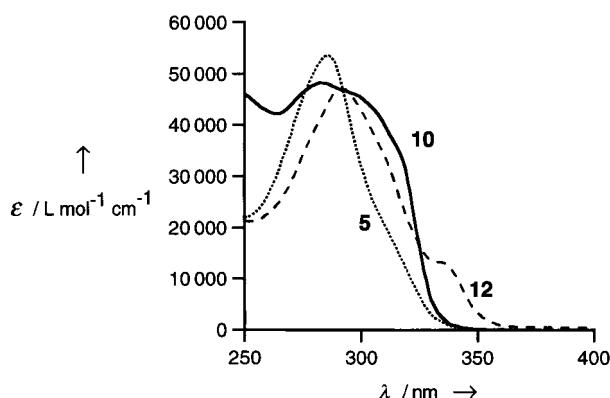


Abbildung 1. Elektronenabsorptionsspektren von **5**, **10** und **12** in CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.

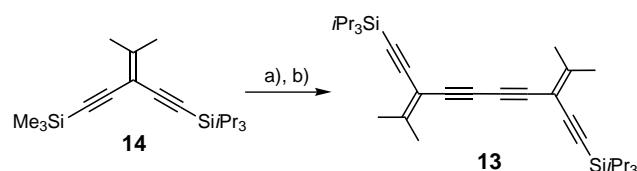
längsten linear konjugierten Einheiten in diesen Molekülen (Schema 2, fett gezeichnete Linien bei **5** und **10**) – zurückzuführen ist. Die frei drehbare, acyclische Verbindung **10** weist zwei energiearme Absorptionen bei 283 nm und etwa 305 nm für die cisoide bzw. transoide En-in-en-Orientierung auf.<sup>[13]</sup> Das strukturell starre Radialen **5** hat nur eine energiearme Absorption bei 286 nm, die von der cisoiden En-in-en-Konfiguration dieses Moleküls herrührt.

Molecular-Modeling-Studien sagen eine leicht abgeflachte Sesselkonformation für das hexamere Radialen **5** voraus.<sup>[14]</sup> Trotz dieser nichtplanaren Struktur wird der starre Makrocyclus in eine Orientierung gezwungen, die für die Überlappung der in einer Ebene liegenden sp-Orbitale der Acetyleneinheiten nahezu optimal ist. Die UV/Vis-Spektren lassen dennoch darauf schließen, daß die Homokonjugation nur wenig zur gesamten Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in **5** beiträgt, da das Radialen **5** ähnliche Absorptionseigenschaften wie die acyclische Verbindung **10** hat (siehe Abbildung 1).<sup>[15]</sup> Die vergleichbaren Absorptionsenergien von **5**

und **10** sprechen dafür, daß die gesamte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen als Summe aus linearer und Kreuzkonjugation bei diesen zwei Molekülen in der gleichen Größenordnung liegt.<sup>[5]</sup>

Beim Hybridradialen **12** ist die Haupt-UV/Vis-Absorptionsbande gegenüber der von **5** um 10 nm zu 293 nm verschoben (Abbildung 1). Diese leichte Rotverschiebung resultiert möglicherweise aus der planareren Form von **12**, wie es auch für andere Radialene beobachtet wurde.<sup>[16]</sup> Zusätzlich tritt im Absorptionsspektrum von **12** eine energieärmere Bande bei etwa 336 nm auf. Diese neue Bande wurde zunächst auf das längere linear konjugierte Segment in **12** zurückgeführt (Schema 2, en-in-in-en, fett gezeichnete Linie). Um diese Zuordnung zu bestätigen, wurden zwei Modellverbindungen synthetisiert, die beide das linear konjugierte C<sub>8</sub>-Segment von **12** enthalten.

Die erste Modellverbindung, das Dimer **13**, konnte leicht aus dem Endiin **14** erhalten werden (Schema 3).<sup>[5, 17]</sup> Ihr UV/



Schema 3. Synthese von **13**. a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wasserhaltiges MeOH/THF (1/1), RT, 2 h; b) CuI, TMEDA, O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 2 h, 95% (bezogen auf **14**). TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin.

Vis-Spektrum (Abbildung 2) zeigt Absorptionsmaxima bei 262 und 269 nm sowie energieärmere Absorptionen bei 288, 307 und 328 nm. Die energieärmste Absorption von **13** (328 nm) entspricht ungefähr der des Radialens **12**, ist allerdings geringfügig (ungefähr 8 nm) blauverschoben. Die

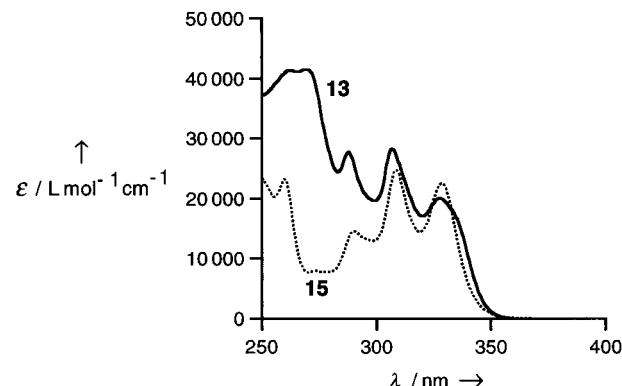
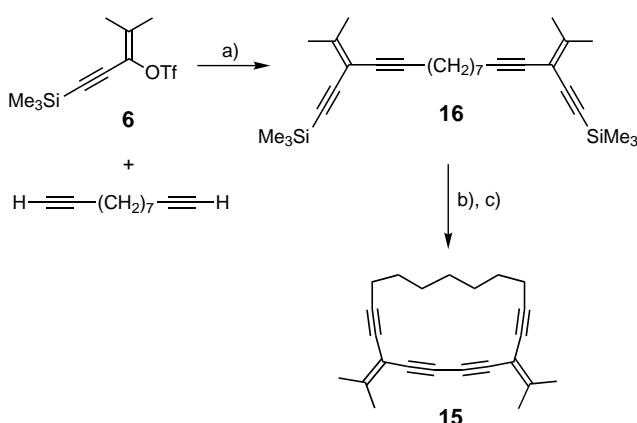


Abbildung 2. Elektronenabsorptionsspektren von **13** und **15** in CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur.

Rotationsfreiheit von **13** sollte aber zu getrennten Absorptionen der *cis*- und *trans*-Rotamere führen (siehe oben), die im Spektrum von **13** nicht genau zugeordnet werden können. Folglich ist die Herkunft der energiearmen Absorption in **12** immer noch nicht geklärt.

Um genauere Informationen zu bekommen, wurde das konformativ gehinderte Analogon von **13**, die cyclische Verbindung **15**, hergestellt (Schema 4 und Tabelle 1).<sup>[18]</sup> Das



Schema 4. Synthese von **15**. a)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $\text{RT}$ , 5 h, 26%; b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , wasserhaltiges  $\text{MeOH}/\text{THF}$ ,  $\text{RT}$ , 3 h; c)  $\text{CuI}$ ,  $\text{TMEDA}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4 h, 22% (bezogen auf **16**).

UV/Vis-Absorptionsspektrum von **15** (Abbildung 2) weist ähnliche energiearme Absorbtionen (290, 309 und 328 nm) auf wie das von **13**. Aus dem direkten Vergleich der beiden Absorptionsspektren kann man folgern, daß die Banden für die *cis*- und die *trans*-Form von **13** energetisch ähnlich liegen; letztere ist bei **13** als Schulter bei ungefähr 336 nm gerade noch sichtbar und fehlt im Spektrum von **15**. Wie bei **13** ist auch bei **15** die energieärmste Absorption bei 328 nm ungefähr 8 nm gegenüber der des Radialens **12** blauverschoben. Dennoch besteht nur wenig Zweifel daran, daß diese Absorptionsbande in allen drei Molekülen durch das linear konjugierte En-in-in-en-Segment zustande kommt.

Die leichte bathochrome Verschiebung der energieärmsten Absorptionsbande des Radialens **12** relativ zu den Banden von **13** und **15** ist interessant, da sie ein Hinweis auf einen erhöhten Beitrag von Kreuz- oder Homokonjugation zur gesamten elektronischen Wechselwirkung sein könnte – Folge der in **12** (gegenüber **15**) engeren inneren In-en-in-Bindungswinkel.<sup>[15]</sup> Derzeit kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Rotverschiebung von induktiven Effekten oder einer planareren Form und/oder höheren Ringspannung in **12** als in **15** herröhrt. Wegen der sehr ähnlichen Spektren von **13** und **15** (siehe Abbildung 2) scheinen diese Erklärungen allerdings weniger wahrscheinlich. Zur Klärung dieser Frage werden jetzt zusätzliche Modellverbindungen synthetisiert.

Die Synthese und Charakterisierung der Radialene **5** und **12** lieferte erste Details über die elektronischen Eigenschaften derartiger gekreuzt konjugierter Enin-Makrocyclen. Im hexameren Radialen **5** mit für die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung nahezu optimalen inneren Bindungswinkeln ist die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen nicht höher als in acyclischen iso-PDA-Analoga, was gegen einen signifikanten Beitrag der Homokonjugation in **5** spricht. Das Absorptionsspektrum des Hybridradialens **12** dagegen deutet darauf hin, daß zusätzliche elektronische Effekte als Folge einer Reduktion der inneren Bindungswinkel zu einer Rotverschiebung der energieärmsten Absorption derartiger Moleküle führen könnten. An den Synthesen der tri-, tetra- und pentameren Analoga des Hexamers **5** wird gegenwärtig gearbeitet. Da diese kleineren Ringe eine planarere Struktur und kleinere innere Bindungswinkel aufweisen müßten, sollte ihre Untersuchung

mehr Details über die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in expandierten Radialenen liefern.

Eingegangen am 4. Dezember 1998 [Z 12750]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1940–1943

**Stichwörter:** Enine · Konjugation · Kreuzkupplungen · Makrocyclen · Radialene

- [1] a) G. Maas, H. Hopf in *The Chemistry of Dienes and Polyenes*, Vol. 1 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, S. 927–977; b) H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954.
- [2] a) A. M. Boldi, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 482–485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 468–471; b) J. Anthony, A. M. Boldi, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, C. B. Knobler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 797–817; c) M. Schreiber, R. R. Tykwinski, F. Diederich, R. Spreiter, U. Gubler, C. Bosshard, I. Poberaj, P. Günter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, U. Jonas, H. Ringsdorf, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 339–343.
- [3] Andere Beispiele für gekreuzt konjugierte Makrocyclen: a) A. Sekiguchi, T. Matsuo, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1751–1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1662–1664; b) S. Kammermeier, R. R. Tykwinski, P. Siemsen, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Commun.* **1998**, 1285–1286; c) J. Nitschke, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3673–3676; d) A. Stanger, N. Ashkenazi, R. Boese, D. Bläser, P. Stellberg, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 208–211; e) T. Enomoto, T. Kawase, H. Kurata, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2693–2696; f) R. Gleiter, H. Röckel, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1835–1838; g) R. Faust, F. Diederich, V. Gramlich, P. Seiler, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 111–117; h) R. Gleiter, H. Röckel, H. Irngartinger, T. Oeser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1340–1342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1270–1272; i) G. M. Pilling, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1977–1984.
- [4] a) M. Traetteberg, H. Hopf, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 989–993; b) N. F. Phelan, M. Orchin, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 633–637.
- [5] Y. Zhao, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 458–459.
- [6] N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *197*, 1–18.
- [7] K. Ritter, *Synthesis* **1993**, 735–762.
- [8] P. J. Stang, T. E. Fisk, *Synthesis* **1979**, 438–440.
- [9] Die Reinheit und die Strukturen aller neuen Verbindungen wurden durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR- und UV-Spektroskopie, Massenspektrometrie und entweder Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt.
- [10] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320–3321.
- [11] D. A. Shultz, K. P. Gwaltney, H. Lee, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4034–4038.
- [12] R. Hässig, D. Seebach, H. Siegel, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1877–1884.
- [13] Die Absorptionsbande für die transoide Form bei 305 nm, die im Spektrum von **10** nur als Schulter sichtbar ist, ist bei **9** und anderen kürzeren iso-PDAs deutlicher zu erkennen.<sup>[5]</sup>
- [14] Die Rechnungen wurden an einem SGI-Indigo<sup>2</sup>-Rechner mit dem Programm Macromodel 5.5 durchgeführt.
- [15] Für eine ähnliche Diskussion zur Homokonjugation in Pericyclinen siehe: L. T. Scott, M. J. Cooney in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 321–351.
- [16] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8494–8500.
- [17] Die Trimethylsilylgruppe von **14** wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Methanol selektiv entfernt; das dabei erhaltenen endständige Alkin ergab durch oxidative Kupplung<sup>[10]</sup> Verbindung **13** als farblosen Feststoff.
- [18] Das Vinyltriflat **6** wurde mit 1,10-Undecadiin zum Bisendiin **16** gekuppelt. Dieses wurde nach Protodesilylierung oxidativ zu **15** gekuppelt,<sup>[10]</sup> das als weißer Feststoff anfiel.