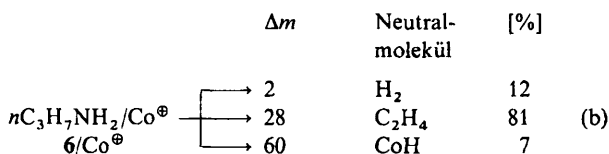


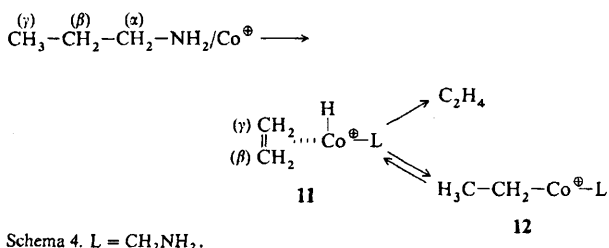
der des  $C_3H_7NH_2/Fe^{\oplus}$ -Komplexes. Im MSMS-Experiment entstehen unimolekular die in Gleichung (b) aufgeführten Produkte, deren Genese durch Untersuchung der markierten Amine aufgeklärt wurde.



Molekularer Wasserstoff stammt, wie auch bei  $nC_3H_7NH_2/Fe^{\oplus}$ , ausschließlich aus der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position (1,2-Eliminierung); H-Gleichverteilung (Scrambling) wird nicht beobachtet.

Neutrales CoH entsteht durch  $Co^{\oplus}$ -induzierte Hydrid-Abstraktion<sup>[6,11]</sup> aus der  $\alpha$ -Methylengruppe des Amins (Abspaltung von CoD aus **6b**/ $Co^{\oplus}$  und von CoH aus den  $Co^{\oplus}$ -Komplexen der übrigen Isotopomere von **6**). Die Spezifität der Reaktion hängt vermutlich mit der leichten Bildung eines Iminium-Ions  $CH_3CH_2CH=N^{\oplus}H_2$  zusammen.

Im Gegensatz zu  $Fe^{\oplus}$  erzeugt  $Co^{\oplus}$  das Olefin aus der C( $\beta$ )/C( $\gamma$ )-Position des Propylamins (Abspaltung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> statt C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> bei **6b**/ $Co^{\oplus}$ ). Die Untersuchung der  $Co^{\oplus}$ -Komplexe von **6c** und **6d** enthüllt allerdings, daß der Ethylen-Abspaltung ein unvollständiger Wasserstoffaustausch innerhalb der  $\beta/\gamma$ -Positionen vorgelagert sein muß. So entstehen aus **6c**/ $Co^{\oplus}$  C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D im Verhältnis 2.8:1 und aus **6d**/ $Co^{\oplus}$  C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>HD<sub>3</sub> im Verhältnis 2.7:1. Läge ein kompletter Austausch eines A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Systems vor (A, B = H, D), so sollten aus **6c**/ $Co^{\oplus}$  und **6d**/ $Co^{\oplus}$  die Isotopomere C<sub>2</sub>A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> versus C<sub>2</sub>A<sub>3</sub>B im Verhältnis 1.5:1 abgespalten werden. Vermutlich konkurriert die direkte Olefin-Eliminierung mit einer vorgelagerten Austauschreaktion vom Typ **11**  $\rightleftharpoons$  **12** (Schema 4). Unter Stoßaktivierung ent-



Schema 4. L = CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

steht ca. 20% Ethylen aus der C( $\alpha$ )/C( $\beta$ )-Position des Propylamins. Wahrscheinliche Zwischenstufe ist ein zu **8** (Schema 3) analoger  $Co^{\oplus}$ -Komplex.

Eingegangen am 15. Dezember 1988 [Z 3088]

- [1] a) J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4998; b) siehe auch S. J. Babinec, J. Allison, *ibid.* **106** (1984) 7718.
- [2] a) C. B. Lebrilla, C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 98; b) T. Drewello, K. Eckart, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **76** (1987) R1; c) C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *ibid.* **79** (1987) 287; d) *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5639; e) G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *ibid.*, im Druck; f) Übersicht: G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Prüsse, C. Schulze, N. Steinrück, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, im Druck.
- [3] a) R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* **1** (1972) 553; b) *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 170; c) R. Breslow, A. Adams, T. Guv, J. Hunger, *Lect. Heterocycl. Chem.* **9** (1987) 43.
- [4] ZAB-HF-3F-Massenspektrometer der Firma Vacuum Generators, BEB-Konfiguration (B: magnetischer, E: elektrostatischer Sektor). Die in der

Ionenquelle erzeugten Ionen wurden auf 8 keV kinetische Energie beschleunigt, bei einem Auslösungsvermögen von ca. 3000 (10% Tal-Definition) wurde  $C_3H_7NFe^{\oplus}$  mit BE selektiert; seine unimolekularen Zerfälle wurden durch „Scannen“ von B(2) registriert. 5–50 Spektren wurden on-line mit dem VG-Datensystem 250/11 akkumuliert. Gerätebeschreibung siehe T. Weiske, *Dissertation (D 83)*, Technische Universität Berlin 1985.

- [5] a) Wegen mangelnder Empfindlichkeit war es im vorliegenden Fall nicht möglich, die beim unimolekularen Zerfall der Komplexe entstehenden *Neutra*fragmente mit der ansonsten sehr nützlichen CIDI-Methode (Collisionally Induced Dissociative Ionization), einer Variante der Neutralisations-Reionisations-(NR-)Massenspektrometrie, zu charakterisieren; siehe b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 1; c) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **87** (1987) 485; d) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 805; e) J. K. Terlouw, *Adv. Mass Spectrom.* **11** (1989) 984.
- [6] Die durch  $Co^{\oplus}$  induzierte HD-Abspaltung aus  $CH_3CH_2ND_2$  und die fehlende Wasserstoff-Abspaltung bei z. B. *tert*-Butylamin und Triethylamin veranlaßten Radecki und Allison zu der (unbegründeten) Verallgemeinerung, daß bei primären Aminen das Übergangsmetall-Ion vorwiegend die NH-Bindung aktiviert: B. D. Radecki, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 946 (siehe auch Ergebnisse zum System Propylamin/ $Co^{\oplus}$ ).
- [7] Definition: M. T. Reetz, *Tetrahedron* **29** (1973) 2189.
- [8] Die  $M^{\oplus}$ -Olefin-Bindungsenergie beträgt für viele Systeme ca. 40–60 kcal mol<sup>-1</sup>; siehe z. B. M. A. Hanratty, J. L. Beauchamp, A. J. Illies, P. van Koppen, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1, zit. Lit. Die Barriere der Ethylen-Rotation in Komplexen des Typs (CO)<sub>4</sub>Fe-Olefin ist mit ca. 10–15 kcal mol<sup>-1</sup> deutlich kleiner; siehe z. B. L. Kruczynski, L. K. K. Li Sing, Man J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4006; S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapley, J. A. Osborn, *ibid.* **96** (1974) 4038; J. A. Segal, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 677, 1990.
- [9] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 337.
- [10] a) T. Prüsse, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5986; b) K. Eller, T. Drewello, W. Zummack, T. Allspach, U. Annen, M. Regitz, H. Schwarz, *ibid.*, im Druck; c) für ein „Gegenbeispiel“ aus der Chemie von Alkanen mit  $M^{\oplus}$  siehe R. Houriet, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **2** (1983) 1818.
- [11] S. W. Buckner, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4715.
- [12] Für bimolekulare Metathese-Reaktionen von Übergangsmetall-Ionen in der Gasphase siehe a) A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6449; b) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **2** (1983) 1829; c) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2605; d) H. Kang, J. L. Beauchamp, *ibid.* **108** (1986) 5663; e) S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *ibid.* **110** (1988) 6606; f) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **7** (1988) 1583.
- [13] a) J. L. Beauchamp, A. E. Stevens, R. R. Corderman, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 967; b) J. Allison, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 627.

## Photocycloadditionen des Benzvalens\*\*

Von Manfred Christl\* und Max Braun

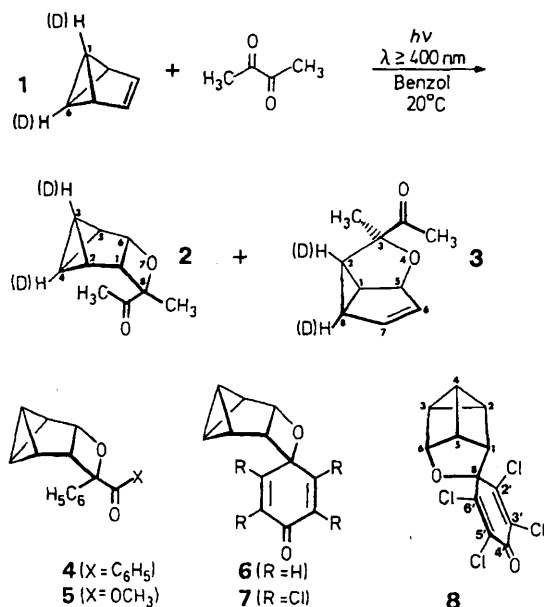
Schon 1975 berichteten Katz und Turro et al.<sup>[1]</sup>, daß bei der sensibilisierten Photolyse von Benzvalen **1** zwei Umlagerungen stattfinden können. Sensibilisatoren mit einer Triplettenergie  $E_T > 65$  kcal mol<sup>-1</sup> bewirken die Umwandlung in Benzol, während solche mit  $E_T < 63$  kcal mol<sup>-1</sup> die Automerisierung (1,3-C-Wanderung) auslösen. Als Sensibilisatoren waren hauptsächlich Ketone verwendet worden, die typische Substrate der Paterno-Büchi-Reaktion<sup>[2]</sup> sind. Trotzdem erwähnten die Autoren keine Produkte mit Oxetan-Struktur. Angesichts der großen Aktivität des Benzvalens gegenüber Elektrophilen aller Art<sup>[3]</sup> wollten wir wissen, ob nicht außer den genannten Isomerisierungen photochemische Cycloadditionen von **1** ablaufen.

Bei der Belichtung<sup>[4]</sup> von **1**<sup>[5]</sup> in Gegenwart von Aceton und Benzophenon ( $E_T = 78$  bzw. 69 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[2a]</sup>) entstand Benzol, doch bildeten sich mit Biacetyl ( $E_T = 56$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[2a]</sup>), Benzil (54 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[2a]</sup>), Phenylgly-

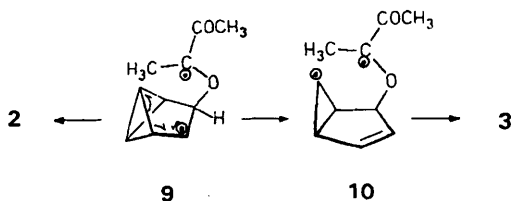
\*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. M. Braun  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\*] Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

oxylsäuremethylester ( $61.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[6a]</sup>, Belichtung bei  $-30^\circ\text{C}$ ), 1,4-Benzochinon ( $50 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[2a]</sup>) und Chloranil ( $56.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[6b]</sup>, Belichtung bei  $-30^\circ\text{C}$ ) die Oxetane **2** (19%), **4** (22%), **5** (38%), **6** (25%) bzw. **7** (51%)<sup>[7]</sup>. Neben **2** beobachteten wir beim Versuch mit Biacetyl das Oxadihydrosemibullvalen **3** (**2**:**3**  $\approx$  30:1), das auch zusammen mit einem geringen Anteil seines Diastereomers in 48% Ausbeute aus **2** durch Behandlung mit  $\text{AgBF}_4$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $20^\circ\text{C}$  erhältlich ist<sup>[7]</sup>. Der Versuch mit Chloranil lieferte nur bei  $-30^\circ\text{C}$  reines **7**; bei  $20^\circ\text{C}$  entstand neben **7** das Umlagerungsprodukt **8**<sup>[7]</sup> (**7**:**8** = 4:1). Ausgewählte physikalische Daten von **2**–**8** siehe Tabelle 1.



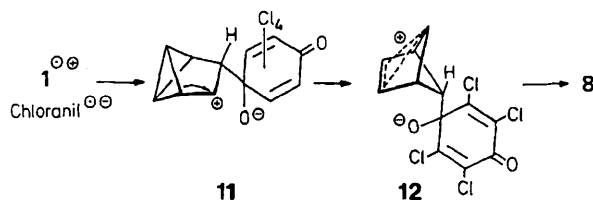
Die Bildung von **3** belegt den mehrstufigen Verlauf der Paterno-Büchi-Reaktion<sup>[2]</sup>. Aus Biacetyl im Triplettzustand und **1** geht wohl das Diradikal **9** hervor, das entweder zu **2** cyclisiert oder eine Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung<sup>[3a]</sup> eingeht, die **10** und daraus **3** liefert, wenn in **9** von den beiden in Frage kommenden C-C-Bindungen die zum Biacetylteil *cis*-ständige Bindung bricht. In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus resultierten beim Einsatz von [1,6-D<sub>2</sub>]Benzvalen die dideuterierten Produkte [3,4-D<sub>2</sub>]**2** und [2,8-D<sub>2</sub>]**3**.



Der Befund, daß die Markierungen in **2** auf die Positionen 3 und 4 beschränkt sind<sup>[8]</sup>, schließt die Automerisierung von **1** durch den angeregten Sensibilisator Biacetyl aus. Zum gleichen Ergebnis kamen wir, indem wir unverbrauchtes [D<sub>2</sub>]**1** zurückgewannen und mit 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid umsetzten. Auch im resultierenden Dihydroisoxazol<sup>[9]</sup> fanden sich die Deuteriumatome nur in den Bicyclobutan-Brückenkopf-Positionen<sup>[8]</sup>. Interessanterweise hatten Katz und Turro et al.<sup>[11]</sup> Biacetyl mit in ihre Tabelle der verwendeten Sensibilisatoren aufgenommen, jedoch für die Automerisierung von **1** keine Quantenausbeute eingetragen. Letztere

war bei Benzil mit ca. 0.2 angegeben worden. Wir bestätigten jetzt, daß angeregtes Benzil die Automerisierung von **1** bewirkt. Aus [1,6-D<sub>2</sub>]**1** ging [D<sub>2</sub>]**4** hervor; das Markierungsverhältnis der Positionen 1(6), 2(5) und 3(4) betrug 1:3:45<sup>[8]</sup>. Laut Analyse des 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid-Addukts waren im unverbrauchten [D<sub>2</sub>]**1** die Markierungen stärker verteilt, nämlich im Verhältnis 1:2:4 in den entsprechenden Positionen wie in **4**<sup>[8]</sup>. Die Belichtung von [1,6-D<sub>2</sub>]**1** in Gegenwart von 1,4-Benzochinon und 2-Benzoylthiophen (siehe unten) führte zu keiner 1,3-C-Wanderung in [1,6-D<sub>2</sub>]**1**. Ob also Benzvalen **1** durch Ketone im Triplettzustand ( $E_T < 63 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) automerisiert wird, ist eine Frage relativer Reaktionsgeschwindigkeiten. Mit Biacetyl, 1,4-Benzochinon und 2-Benzoylthiophen läuft die Cycloaddition erheblich schneller ab als die für die Automerisierung von **1** notwendige Energieübertragung; bei Benzil sind die beiden Geschwindigkeiten ähnlich groß.

Die Struktur des Produkts **8** spricht für einen anderen Bildungsweg als den über ein Diradikal des Typs **9**. Bekanntlich entsteht bei Belichtung von Chloranil in Gegenwart eines Donors ein Radikalenpaar<sup>[10a]</sup>, das im Falle von **1** als Donor durch CIDNP-Signale von **1** und Benzol nachgewiesen wurde<sup>[10b]</sup>. Somit liegt nahe, daß **8** ein Folgeprodukt des Radikalenpaars ist, das zum Zwitterion **11** weiterreagieren sollte. Nun müßte im kationischen Teil von **11** die Wagner-Meerwein-Umlagerung unter Wanderung des zum anionischen Teil *trans*-ständigen Bicyclobutan-Brückenkopf-Kohlenstoffatoms<sup>[3]</sup> ablaufen, woraus **12** und daraus **8** resultierte.



Anders als mit 1,4-Benzochinon ergab **1**<sup>[5]</sup> mit 1,4-Naphthochinon ( $E_T = 57 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[6c]</sup>) beim Belichten<sup>[4]</sup> bei  $-30^\circ\text{C}$  das Cyclobutan **13**<sup>[7]</sup> (17%). Angeregt durch die Arbeiten von Cantrell<sup>[11]</sup>, setzten wir auch 2-Benzoylthiophen ( $62.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>) bei Raumtemperatur sowie 2-Acetylthiophen ( $64.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>) und 2-Acetylfuran ( $64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>) bei  $-30^\circ\text{C}$  ein und erhielten die [2 + 2]-Cycloaddukte **14** (21%), **15** (27%) bzw. das [4 + 2]-Cycloaddukt **16** (19%) und dessen Diastereomer (6%)<sup>[7]</sup>. Aus angeregtem 1-Acetylnaphthalin ( $56.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[6a]</sup>) und **1**<sup>[5]</sup> entstand bei  $-30^\circ\text{C}$  zunächst das [4 + 2]-Cycloaddukt **17** (25%), das jedoch mit ähnlicher Geschwindigkeit durch weiteres Belichten in **18** (41%) und **19** (9%)<sup>[7]</sup> umge-

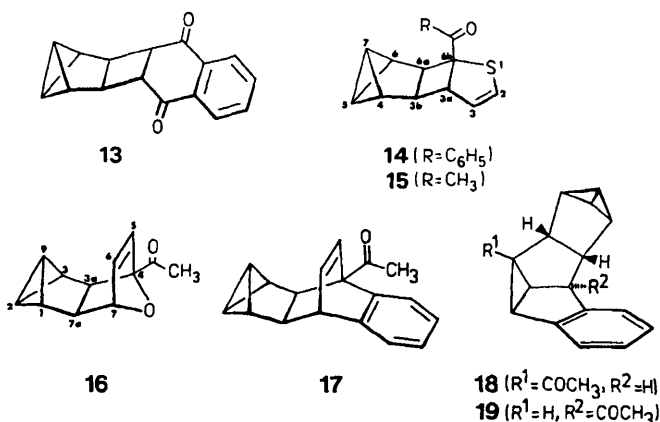


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von 2–8 und 13–19; als Siedepunkt ist jeweils die Temperatur des Kugelrohrdestillationsapparats angegeben; die Zuordnung der Banden in den NMR-Spektren stützt sich auf NOE-Effekte und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationen.

2: Kp = 30–50 °C/0.05 Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\bar{\nu}$  = 1713  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.45 (s; 8- $\text{CH}_3$ ), 2.12 (dt,  $J(2,3)$  = 8.8,  $J(2,4)$  =  $J(4,5)$  = 1.8,  $J(1,4)$  =  $J(4,6)$  = 1.0 Hz; 4-H), 2.17 (br.dt,  $J(2,3)$  =  $J(3,5)$  = 1.7 Hz; 3-H), 2.25 (s; CO- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (br.dq,  $J(2,5)$  = 4.5,  $J(1,2)$  = 1.7 Hz; 2-H), 2.54 (dq,  $J(5,6)$  = 1.8 Hz; 5-H), 2.69 (ddd,  $J(1,6)$  = 6.0 Hz; 1-H), 4.71 (br.dd; 6-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.2 (C-4), 8.8 (C-3), 24.8 und 25.2 (2  $\text{CH}_3$ ), 35.8 (C-2), 40.5 (C-5), 49.8 (C-1), 80.1 (C-6), 87.2 (C-8), 213.6 (C=O)

3: Kp = 30–50 °C/0.05 Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\bar{\nu}$  = 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (s; 3- $\text{CH}_3$ ), 2.05 (dddd,  $J(2,8)$  = 6.6,  $J(1,8)$  = 6.0,  $J(7,8)$  = 2.4,  $J(6,8)$  = 0.6 Hz; 8-H), 2.17 (s; CO- $\text{CH}_3$ ), 2.27 (ddd,  $J(1,2)$  = 7.7,  $J(2,6)$  = 0.6 Hz; 2-H), 2.96 (dddd,  $J(1,5)$  = 4.9,  $J(1,6)$  = 0.5 Hz; 1-H), 5.19 (ddd,  $J(5,6)$  = 2.0,  $J(5,7)$  = 0.6 Hz; 5-H), 5.46 (ddq,  $J(6,7)$  = 5.4 Hz; 6-H), 5.84 (ddd; 7-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.8 und 26.5 (2  $\text{CH}_3$ ), 31.7, 36.6 und 46.0 (C-1, C-2, C-8), 87.0 (C-5), 90.2 (C-3), 130.0 und 135.9 (C-6, C-7), 215.1 (C=O)

4: Fp = 85–86 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

5: Fp = 62–63 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1735  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

6: Fp = 72–73 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1667, 1661 (C=O), 1627, 1602  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

7: Fp = 140–142 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1678 (C=O), 1600, 1568  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

8: Fp = 163–165 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1680 (C=O), 1607, 1574  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.19 (dddd,  $J(2,5)$  = 4.7,  $J(2,3)$  = 4.5,  $J(2,4)$  = 3.2,  $J(1,2)$  = 2.6 Hz; 2-H), 1.70 (tdd,  $J(3,5)$  = 4.5,  $J(3,4)$  = 3.2,  $J(3,6)$  = 2.2 Hz; 3-H), 1.98 (td,  $J(4,5)$  = 1.0 Hz; 4-H), 2.14 (dd,  $J(1,5)$  = 4.5 Hz; 1-H), 2.60 (quint. d,  $J(5,6)$  = 4.7 Hz; 5-H), 4.58 (dd; 6-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.5 und 17.3 (C-2, C-3), 22.3 (C-4), 48.6 (C-5), 59.7 (C-1), 82.4 (C-6), 87.3 (C-8), 128.8 und 131.1 (C-3', C-5'), 153.4 und 153.7 (C-2', C-6'), 169.9 (C-4')

13: Fp = 155–156 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1665 (C=O), 1592, 1585  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

14: Fp = 108–110 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1679 (C=O), 1594, 1578  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.86 (br.s, 5-H, 7-H), 1.94 (dq,  $J(4,6)$  = 4.3,  $J(6,6a)$  =  $J(5,6)$  =  $J(6,7)$  = 1.7 Hz; 6-H), 2.29 (dq,  $J(4,5)$  =  $J(3b,4)$  =  $J(4,7)$  = 1.7 Hz; 4-H), 2.38 (ddd,  $J(3b,6a)$  = 7.3,  $J(3a,3b)$  = 3.8 Hz; 3b-H), 3.11 (br.d; 6a-H), 3.86 ( $\approx$  tt,  $J(3,3a)$  = 3.5,  $J(2,3a) \approx J(3a,6a) \approx 1.1$  Hz; 3a-H), 5.63 (dd,  $J(2,3)$  = 5.9 Hz; 3-H), 6.09 (dd; 2-H), 7.47 (m-H), 7.54 (p-H), 7.91 (o-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.9 (C-7), 6.6 (C-5), 37.3 (C-6), 38.3 (C-4), 45.9 (C-3b), 52.7 (C-3a), 55.8 (C-6a), 63.0 (C-6b), 123.7 (C-3), 124.9 (C-2), 128.6 (m-C), 128.9 (o-C), 133.0 (p-C), 135.1 (ipso-C), 195.3 (C=O)

15: Kp = 50–80 °C/0.01 Torr. – IR (Film):  $\bar{\nu}$  = 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

16: Kp = 80 °C/0.01 Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\bar{\nu}$  = 1711  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.35 (dt,  $J(1,3)$  = 4.5,  $J(1,2)$  =  $J(1,9)$  = 1.8,  $J(1,7a)$  = 1.0 Hz; 1-H), 1.63 (dt,  $J(2,9)$  = 8.3,  $J(3,9)$  = 1.8,  $J(3a,9)$  =  $J(7a,9)$  = 1.2 Hz; 9-H), 1.68 (dt,  $J(2,3)$  = 1.8 Hz; 2-H), 1.84 ( $\approx$  dq,  $J(3,3a)$  = 1.1 Hz; 3-H), 2.07 (s;  $\text{CH}_3$ ), 2.53 (dt,  $J(3a,7a)$  = 8.1 Hz; 3a-H), 2.58 (ddt,  $J(7,7a)$  = 4.6 Hz; 7a-H), 4.39 (dd,  $J(6,7)$  = 1.7 Hz; 7-H), 5.81 (dd,  $J(5,6)$  = 5.7 Hz; 6-H), 6.20 (d; 5-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.6 und 9.3 (C-2, C-9), 25.9 ( $\text{CH}_3$ ), 33.3 und 33.8 (C-1, C-3), 49.8 (C-7a), 51.9 (C-3a), 80.4 (C-7), 94.4 (C-4), 132.6 und 134.2 (C-5, C-6), 207.6 (C=O)

17: Kp = 140 °C/0.01 Torr. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\bar{\nu}$  = 1711  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

18: Fp = 128–130 °C. – IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1676  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

19: Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\bar{\nu}$  = 1708  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)

wandelt wurde (Di- $\pi$ -Methan-Umlagerung). Ausgewählte physikalische Daten von 13–19 siehe Tabelle 1.

Kein Cycloaddukt erhielten wir aus 1 und Cyclopent-2-en-1-on ( $E_T$  = 74 kcal mol $^{-1}$ [2a]). Als Schlussfolgerung ergibt sich somit, daß auch 1 photochemische Cycloadditionen eingehen kann, vorausgesetzt, der Reaktionspartner hat eine Triplettenergie  $E_T$  < 65 kcal mol $^{-1}$ .

Eingegangen am 7. Dezember 1988 [Z 3078]

[1] C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro, W. H. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2568.

[2] a) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978; b) W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York 1984.

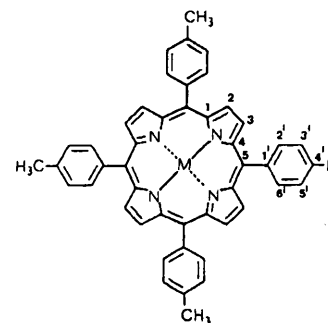
[3] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529, zit. Lit.; b) M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 373.

- [4] Lichtquellen: Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia, 450 W) im Pyrex-Tauchschacht, wobei im Falle der farbigen Substrate die Strahlung mit  $\lambda \leq 400$  nm herausgefiltert wurde. Im Rayonet<sup>®</sup>-Reaktor RPR 100 wurden 1,4-Naphthochinon und 1-Acetylnaphthalin durch Bestrahlen mit 350-nm- bzw. 300-nm-Licht umgesetzt.
- [5] Wir verwenden 1 als Lösung in Hexan, die mit der ein- bis fünffachen Menge Benzol (Versuche bei Raumtemperatur) oder Toluol (Versuche bei –30 °C) verdünnt wurde. Die Lösungen, die vor der Photolyse mit Stickstoff gesättigt wurden, waren ca. 0.10 M an 1 und 0.05 M an Carbonylverbindung.
- [6] a) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4537; b) P. Longin, A.-M. Lambert, M. A. Rousset, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* 273 (1971) 599; c) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3197.
- [7] Die Isolierung gelang durch Blitzchromatographie mit Petrolether/Essigester an  $\text{SiO}_2$  (4–8, 13–15) bzw. basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe III (17–19), präparative Gaschromatographie an Carbowax 20M auf Volaspher<sup>®</sup> A 2 (2, 3) oder an Silicon SE 30 auf Chromosorb<sup>®</sup> W (16 und Diastereomer). Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Außer bei 13 wurden die Konfigurationen aus den charakteristischen Größen der Kopplungskonstanten oder aus NOE-Effekten bestimmt.
- [8] Analyse durch  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.
- [9] M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 950.
- [10] a) J. Mattay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 825; b) C. J. Abelt, H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4148.
- [11] T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2242.

## Hoch reduzierte Porphyrine\*\*

Von Robert Cosmo, Christian Kautz, Klaus Meerholz, Jürgen Heinze\* und Klaus Müllen\*

Kann ein organisches  $\pi$ -System durch sukzessive Aufnahme von Elektronen als Ladungsspeicher dienen, und wird die Speicherkapazität beim Übergang zu höhermolekularen Analoga mit mehreren Redoxzentren größer? Wir überprüfen dies erstmals für Porphyrine<sup>[1]</sup> und weisen nach, daß der Zinkkomplex 1 des meso-Tetratolylporphyrins 2 reversibel sechs Elektronen aufnimmt. Die NMR-Spektren der intermediär auftretenden Di- und Tetraanionen belegen deren annulenhähnliches Bindungsverhalten. Wir „verdoppeln“ den Porphyrin-Zink-Komplex 1 zum stilbenverbrückten Diporphyrinylsystem 3 und untersuchen dessen Redoxverhalten in Analogie zu dem von 1. Der Komplex 3 bildet ein Dodecaanion!



[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. R. Cosmo, Dipl.-Chem. C. Kautz  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz  
 Institut für Physikalische Chemie der Universität  
 Albert-Strasse 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.