

Singulett der Methoxy-Protonen. Bei der offenbar wenig gehinderten Rotation um die *p*-Phenyl-Achse gelangen die OCH<sub>3</sub>-Gruppen im zeitlichen Mittel in den Anisotropiebereich der beiden 1,3,5-substituierten Benzolringe. Bei –109°C ist die Hochfeldverschiebung immer noch ausgeprägt; alle Signale sind verbreitert.

Kalottenmodellbetrachtungen zeigen, daß nicht alle sechs Methoxy-Gruppen von **1a** gleichzeitig im Molekülinnen Platz finden. Dadurch wird verständlich, daß **1a** nicht wie andere Neutralliganden imstande ist, anorganische Salze in lipophilen Phasen aufzulösen.

Durch Methoxy-Spaltung von **1a** mit BBr<sub>3</sub> in Dichlormethan wird die farblose Hexahydroxyverbindung **1b** (Zers. 285°C) freigesetzt. **1b** fluoresziert im Licht der Wellenlänge 366 nm sowohl als Festsubstanz als auch in Dimethylsulfoxid-Lösung intensiv hellblau. Die alkalische Lösung ist kaum luftempfindlich. **1b** zeigt bei der FAB-Massenspektrometrie in Glycerin-Matrix einen signifikanten [M + H]<sup>+</sup>-Peak<sup>[6]</sup>.

Im Hexaanion von **1b** ist nach Molekülmodellen eine oktaedrische Donorgeometrie für Metallkationen vorgesehen; bei der Komplexierung entsteht eine helical-chirale Konfiguration (Abb. 1).

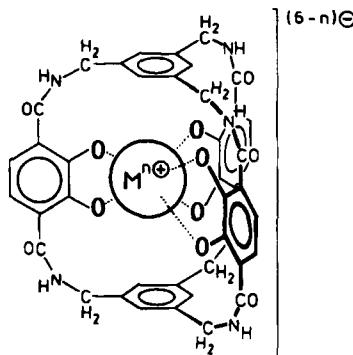


Abb. 1. Oktaedrischer Metallkomplex von **1b**.

Von den Brenzcatechin-Einheiten enthaltenden „Sidephoren“ (Eisenträgern) ist bekannt, daß sie Fe<sup>3+</sup> mit oktaedrischer Koordination komplexieren<sup>[7]</sup>. Daß **1b** ein bemerkenswert starker Komplexligand ist, geht schon daraus hervor, daß feuchtes **1b** unter Blauschwarz-Färbung Edelstahl 18/8 angreift. Eisen- und Nickelpulver werden in Minuten, Chrompulver wird in einigen Stunden angelöst, wobei blaugrüne, grüngraue bzw. rosa Lösungen erhalten werden.

Zugabe von Fe<sup>3+</sup>-Salzen zu einer Lösung des neuen Liganden **1b** in Wasser bei pH 11 führt zum charakteristischen rotvioletten Farbton ( $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$ ,  $\epsilon \approx 4680$ ). Zum Vergleich stellten wir den farblosen offenkettigen sechs-zähnigen Liganden **2d** aus **2a** her, dessen Lösung in Wasser bei pH 11 nach Zugabe von Fe<sup>3+</sup>-Salzen – anders als bei **1b** – intensiv rotbraun wird ( $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ ,  $\epsilon \approx 5120$ ). VIS-spektroskopisch kontrollierte Titrationen der beiden Liganden mit Fe<sup>3+</sup> deuten auf eine 1:1-Stöchiometrie. Beim Ansäuern der Fe<sup>3+</sup>-Komplexlösungen von **1b** und **2d** fallen blauschwarze Verbindungen aus. Das FAB-Massenspektrum des Fe<sup>3+</sup>-Komplexes von **1b** in Diethanolamin-Matrix<sup>[6]</sup> beweist mit einem [(Lig)H<sub>3</sub>Fe + H]-Peak die 1:1-Stöchiometrie, die den Schluß auf ein wie in Abbildung 1 im Hohlraum befindliches Kation nahelegt<sup>[8]</sup>.

Extinktionsmessungen zeigen, daß EDTA selbst bei 1000fachem Überschuß (pH 11) nicht mit den Fe<sup>III</sup>-Komplexen von **1b** und **2d** konkurriert kann, obwohl die Bil-

dungskonstante  $K_f$  für den Fe<sup>III</sup>-EDTA-Komplex 10<sup>25</sup> beträgt<sup>[9]</sup>. Schließlich wird die Überlegenheit des Liganden **1b** dadurch deutlich, daß bei Konkurrenzexperimenten mit **2d** ca. 70% der Eisen(III)-Ionen von **1b** komplexiert werden; die Gleichgewichtseinstellungen erfordern allerdings mehrstündigiges Erhitzen der Lösungen auf 100°C.

Unsere Synthesemethodik erlaubt die Konstruktion noch geräumigerer Hohlräume bei Verwendung größerer Abstandshalter (Spacer) als den beiden 1,3,5-substituierten Benzolkernen, z. B. von 1,3,5-Triphenylbenzol-Bausteinen, wie wir sie früher in anderem Zusammenhang (Cyclophane) verwendet haben<sup>[10]</sup>. Insofern sind diese Makrooligo-cyclen auch für chemische Reaktionen im Hohlraum-Innen ebenso wie für Rezeptor-Modellstudien mit größeren Gästen von Interesse<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 3. Mai,  
in veränderter Fassung am 25. Juni 1984 [Z 818]

- [1] Vgl. F. Vögtle, W. M. Müller, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 148, dort Literaturhinweise.
- [2] Vgl. L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 1.
- [3] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390.
- [4] F. Dallacker, W. Korb, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 694 (1966) 98.
- [5] **1a**, <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei 27°C: δ = 2.90 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.43 (d, *J* = 6 Hz, Aryl-CH<sub>2</sub>), 7.41 (s, Aryl-H, 2,4,6), 7.83 (s, Aryl-H, 5,6), 7.88 (t, NH, *J* = 6 Hz); bei –109°C: 3.37, 4.58, 7.44, 7.79, 8.17.
- [6] Wir danken Prof. Dr. F. Röllgen und Dipl.-Chem. S. S. Wong, Bonn, für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.
- [7] K. N. Raymond, F. L. Weitz, P. W. Durbin, *J. Med. Chem.* 24 (1981) 203; K. N. Raymond, G. Müller, B. F. Matzanke, *Top. Curr. Chem.* 123 (1984) 49.
- [8] Elementaranalysen und Spektren sind in Einklang mit den synthetisierten Verbindungen.
- [9] I. G. O'Brien, C. B. Cox, F. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta* 237 (1971) 537.
- [10] F. Vögtle, G. Hohner, *Angew. Chem.* 87 (1975) 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 497; G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3052; S. Karbach, F. Vögtle, *ibid.* 115 (1982) 427.

## Carbanionisch induzierte Skelettumlagerungen: Vom Dibenzo[*a,e*]cycloocten- zum Indeno[2,1-*a*]inden-Gerüst\*\*

Von Dieter Hellwinkel\*, Hans-Joachim Hasselbach und Frank Lämmerzahl

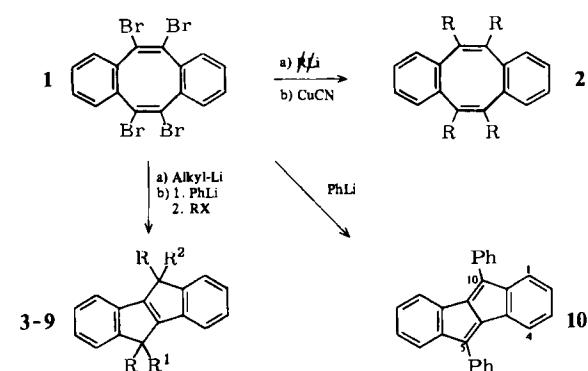
Bei Untersuchungen peripher verbrückter Tetraphenyl-Derivate<sup>[1]</sup> haben wir Methoden entwickelt, um durch nucleophile Substitution der Bromatome von 5,6,11,12-Tetrabromdibenzo[*a,e*]cycloocten **1**<sup>[2]</sup> geeignete Substituenten für weitere Anellierungen einzuführen<sup>[3]</sup>.

Setzt man **1** mit Organolithium-Verbindungen in großem Überschuß in Tetrahydrofuran zwischen –78°C und Raumtemperatur um, erhält man nicht die durch einfache Additions-Eliminierungs-Mechanismen zu erwartenden<sup>[4,5]</sup> Tetraorganodibenzo[*a,e*]cyclooctene **2**, sondern Isomere mit Indeno[2,1-*a*]inden-Gerüst. So liefern Methyl- und *n*-Butyllithium bis zu 70% der 5,5,10,10-Tetraalkyl-5,10-dihydroindeno[2,1-*a*]indene **3**, **4**, während mit *tert*-Butyllithium Gemische der Tri- und Di-*tert*-butyl-Derivate **5**, **6** und mit größerem *t*BuLi-Überschuß mäßige Ausbeuten an Tri-*tert*-butyl-Derivat **5** erhalten werden. Mit Phenyllithium hingegen entsteht das rotbraune 5,10-Diphenylinde-

[\*] Prof. Dr. D. Hellwinkel, H.-J. Hasselbach, Dr. F. Lämmerzahl  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

no[2,1-*a*]inden **10**, das mit einem auf unabhängigem Weg synthetisierten Vergleichspräparat<sup>[6]</sup> identisch ist [ $F_p = 247\text{--}248^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.84$  (td, 2 H), 6.90 (td, 2 H), 7.03 (dm, 2 H), 7.24 (dm, 2 H), 7.45 (tt, 2 H), 7.52 (tm, 4 H), 7.67 (dm, 4 H)]. Versetzt man die Phenyllithium-Reaktionsmischungen, die, wie die anderen auch, dunkel sind, bei tiefen Temperaturen mit ethanolischem Chlorwasserstoff, Iodmethan oder Iodbenzol, so entstehen die Abkömmlinge **7**–**9** von 5,10-Dihydroindeno[2,1-*a*]inden.



	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp [°C]
3	Me	Me	Me	214
4	nBu	nBu	nBu	154
5	tBu	tBu	H	145
6	tBu	H	H	165
7	Ph	H	H	286
8	Ph	Me	Me	276
9	Ph	Ph	Ph	351

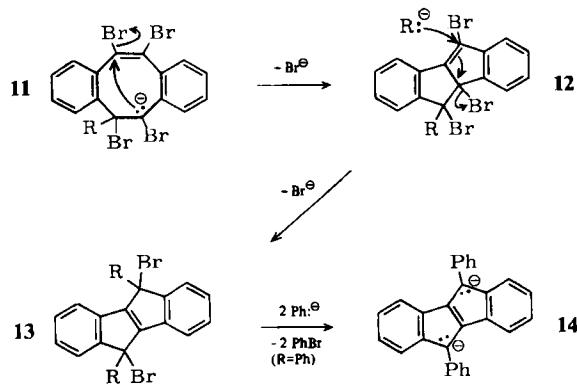
Die Strukturen von **3** bis **9** wurden durch Analysen und insbesondere  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, deren charakteristische Signale in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, bestätigt.

Tabelle 1. Ausgewählte  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **3**–**9** ( $\text{CDCl}_3$ , rel. TMS,  $\delta$ -Werte) [a].

Position	3	4	5	6	7	8 [b]	9
5, 10	44.9	54.0	68.6/ 55.1	56.3	49.9	52.4/ 52.3	61.8
4a, 9a	137.9	140.7	143.2/141.7	142.8	138.2	142.4/142.3	141.4
4b, 9b	{ 155.5	155.3	159.0/154.6/	155.4	152.5	159.2/157.0/	155.9
5a, 10a	{ 158.9	155.9	154.2/151.4	150.9	151.2	156.8	154.0

[a]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte): **3**: 1.53 (s, 12 H), 7.22 (td, 2 H), 7.29 (td, 2 H), 7.40 (d, 2 H), 7.42 (d, 2 H); **4**: 0.65 (t, 12 H), 0.71–1.3 (m, 16 H), 2.00 (t, 8 H), 7.1–7.4 (m, 8 H); **5**: 1.03, 1.08 (je s, zusammen 18 H), 1.28 (s, 9 H), 3.59 (s, 1 H), 7.00–7.90 (m, 8 H); **6**: 1.18 (s, 18 H), 3.46 (s, 2 H), 7.06 (td, 2 H), 7.22 (td, 2 H), 7.42 (d, 2 H), 7.48 (d, 2 H); **7**: 4.97 (s, 2 H), 7.05–7.20 (m, 6 H), 7.20–7.35 (m, 12 H); **8** [b]: 1.94, 1.99 (je s, zusammen 6 H), 7.0–7.5 (m, 18 H). [b] Bei  $240^\circ\text{C}$  schmelzendes *cis-trans*-Gemisch.

Ein allen isolierten Produkten Rechnung tragendes, vorläufiges Reaktionsschema läßt sich über die einleitende Addition eines  $\text{R}^\ominus$ -Ions an **1** zu **11** formulieren, an die sich transanulare Addition-Eliminierung zu **12** anschließt<sup>[7]</sup>. In einer  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion mit weiterem  $\text{R}^\ominus$  könnte daraus ein Zwischenprodukt **13** gebildet werden, das nun in unterschiedlicher Weise weiterreagiert: Mit Alkyllithium tritt erneute Substitution zu den Tetra-, Tri- und Dialkylderivaten **3**–**6** ein. Phenyllithium kann sowohl eliminierend an einem Bromatom unter Bildung von **10**, als auch in einem doppelten Halogen-Metall-Austausch unter Bildung des Dianions **14**<sup>[8]</sup> angreifen, welches sich mit Elektrophilen zu **7**–**9** abfangen läßt.



Nur in einem Falle ist uns bisher die nucleophile Substitution an **1** unter Gerüsterhaltung gelungen: Bei der Umsetzung von **1** mit Kupfer(I)-cyanid in *N*-Methylpyrrolidon entstehen bis zu 30% 5,6,11,12-Dibenzos[*a,e*]cyclooctentetracarbonitril **2**,  $\text{R} = \text{CN}$  [ $F_p = 350^\circ\text{C}$ ,  $\nu_{\text{CN}} = 2210 \text{ cm}^{-1}$ ], dessen symmetrisches  $^1\text{H-NMR}$ -Signalmuster ( $\delta_{\text{AA}'} = 7.59$ ,  $\delta_{\text{BB}'} = 7.48$ ) den nichtumgelagerten Gerüsttyp belegt. Wir haben inzwischen Hinweise dafür, daß auch Reaktionen von **6** mit den weniger polaren Grignard- sowie mit Organolithium-Verbindungen in weniger polaren Solventien wie Diethylether unter Gerüsterhaltung verlaufen.

Eingegangen am 10. Mai 1984 [Z 826]

- [1] D. Hellwinkel, G. Reiff, V. Nykodym, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1013; D. Hellwinkel, G. Haas, *ibid.* 1979, 145.
- [2] M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967, S. 197.
- [3] H.-J. Hasselbach, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1979.
- [4] B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford 1974, S. 155f.
- [5] G. Reiff, Dissertation, Universität Heidelberg 1970.
- [6] K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 3071.
- [7] Vgl.: A. G. Anastassiou, H. S. Kasmal, D. Hauger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 647.
- [8] Vergleichbare Dianionen: I. Willner, J. Y. Becker, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 395; T. Uyehara, T. Honda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1977, 1233.

## Schneller Protonentransfer als Ursache für einen ungewöhnlich großen Nachbargruppeneffekt\*\*

Von Günter Wulff\*, Manfred Lauer und Helmut Böhne

Im Zusammenhang mit Studien zur chemoselektiven Affinitätschromatographie<sup>[1]</sup> untersuchten wir die Verestierung von Arylboronsäuren mit Diolen in organischen Lösungsmitteln. Das Ziel war, die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, um die Reaktion auch für sehr schnelle Chromatographie (HPLC) an polymergebundener Boronsäure brauchbar zu machen<sup>[2]</sup>. Dabei fanden wir kürzlich<sup>[3]</sup>, daß die Gleichgewichtseinstellung bei *o*-(Dimethylamino-methyl)phenylboronsäuren um viele Zehnerpotenzen

\* Prof. Dr. G. Wulff, Dr. M. Lauer [\*], Dipl.-Chem. H. Böhne  
Institut für Organische Chemie II der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

\*\* Neue Adresse: BASF AG, Ludwigshafen.

Zur Chemie von Haftgruppen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau I. Karnuth und Herrn A. Kahnert danken wir für die engagierte Mitarbeit, Herrn A. Dölle, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, für die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren. – 4. Mitteilung: [3].