

che Verhältnisse wurden bereits in  $[\text{Ni}_3\text{Se}_2(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$  und  $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-E})_2]$  (E = S, Te, PPh) beobachtet<sup>[7,8]</sup>.

Abbildung 2 gibt die Molekülstruktur von **2b** wieder<sup>[4]</sup>. Danach enthält **2b** ( $\bar{1}$ -Symmetrie) vier NiCp-Einheiten, die durch  $\mu_3$ -Te-Liganden verbrückt werden, zwei Ni-Atome (Ni1, Ni1') sind zusätzlich an  $\text{PPh}_3$  gebunden, und die Ni-Te-Bindungen sind unterschiedlich lang. Das diamagnetische **2b** enthält 72 Valenzelektronen und folgt der 18-Elektronenregel. Dementsprechend bestehen zwischen den Ni-Atomen dieses Clusters keine bindenden Wechselwirkungen (Ni1...Ni2 398, Ni2...Ni2' 362 pm).

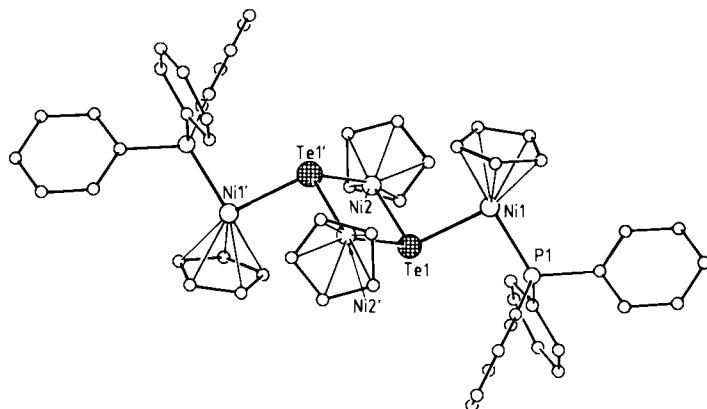


Abb. 2. Struktur von **2b** im Kristall (ohne THF-Moleküle). Wichtige Abstände [pm] und Bindungswinkel [°]: Ni1-Te1 251.9(1), Ni2-Te1 245.7(1), Ni1-P1 214.5(2), Te1...Te1' 327.7(1), P1-C 183.7-184.2(4), Ni-C(Cp) 208.3-216.3(5), C(Cp)-C(Cp) 138.0-142.0(9); P1-Ni1-Te1 93.1(1), Te1-Ni2-Te1' 83.7(1), Ni2-Te1-Ni1 107.5(1), Ni2-Te1-Ni2' 95.7(1), Ni1-Te1-Ni2' 106.6(1).

Ebenso wie in **1a** deuten auch in **2b** (Te...Te 327.7(1) pm) und im isostrukturellen **2a** (Se...Se 311.7(1) pm) die Abstände zwischen den verbrückenden E-Liganden auf bindende Wechselwirkungen.

Die Bildung von **2** bei der Reaktion von  $\text{PPh}_3$  mit dem  $\text{Ni}_4$ -Cluster von **1** entspricht einer Clusteröffnung, für die bereits an anderen mehrkernigen Komplexen Beispiele gefunden wurden<sup>[9]</sup>. So reagiert  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh})_2]$  unter Öffnung einer Ru-Ru-Bindung mit CO zu  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\text{PPh})_2]$ <sup>[10]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**1a/2a**: 1.5 g (3.5 mmol)  $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  werden in 40 mL THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.38 mL (1.75 mmol)  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  in 10 mL THF versetzt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach 1 d filtriert man 0.4 g **1a** (68% Ausbeute) ab. Behandlung des Rückstandes mit 30 mL THF und Überschiebung mit Heptan ergibt kristallines **1a**. Das Filtrat der Reaktionslösung wird mit Hexan überschiebt. Dabei kristallisieren 0.30 g **2a** (29% Ausbeute) aus.

**1b** und **2b** erhält man analog durch Reaktion von 2.8 g (6.6 mmol)  $[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  mit 0.91 g (3.3 mmol)  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  in 40 mL THF.

Eingegangen am 20. Januar 1988 [Z 2582]

$\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 72.9 \text{ cm}^{-1}$ . 5129 Reflexe, davon 2036 mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1 = 0.043$ ,  $R_2 = 0.038$ . - **2a** (kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro Formeleinheit): Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1025.2(4)$ ,  $b = 1107.5(7)$ ,  $c = 1403.0(6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 102.19(3)$ ,  $\beta = 104.75(4)$ ,  $\gamma = 102.30(3)^\circ$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 26.01 \text{ cm}^{-1}$ . 7370 Reflexe, davon 4883 mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1 = 0.068$ ,  $R_2 = 0.059$ . - **2b** (kristallisiert mit zwei Molekülen THF pro Formeleinheit): Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1020.1(7)$ ,  $b = 1103.9(7)$ ,  $c = 1451.4(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 77.65(4)$ ,  $\beta = 83.87(4)$ ,  $\gamma = 65.46(4)^\circ$ ;  $Z = 1$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 23.34 \text{ cm}^{-1}$ . 7649 Reflexe, davon 5169 mit  $I > 2\sigma(I)$ .  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.042$ . - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52940, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

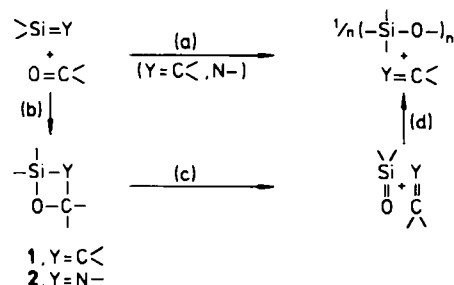
- [5] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6621; H. Vahrenkamp, V. A. Uchtmann, L. F. Dahl, *ibid.* **90** (1968) 3272; J. C. Calabrese, L. F. Dahl, A. Cavalieri, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *ibid.* **96** (1974) 2616.
- [6] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 586; R. K. McMullan, D. J. Prince, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1749.
- [7] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 3802.
- [8] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6904; C. H. Wei, L. F. Dahl, *Cryst. Struct. Commun.* **4** (1975) 583.
- [9] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169; G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* **91** (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 76; M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2311; J. Schneider, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* **115** (1982) 989.
- [10] J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) C 23; J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, *ibid.* **224** (1982) C 49.

## „Wittig-Reaktionen“ ungesättigter Siliciumverbindungen $\text{>Si=Y}$ : Isolierung und Struktur möglicher Zwischenprodukte\*\*

Von Nils Wiberg\*, Klaus Schurz, Gerhard Müller\* und Jürgen Riede

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Werden ungesättigte Siliciumverbindungen  $\text{>Si=Y}$  des Typs  $\text{>Si=C<}$  (Silaethene) oder  $\text{>Si=N-}$  (Silanimine) in Anwesenheit nicht-enolisierbarer Aldehyde oder Ketone erzeugt, so bilden sich – möglicherweise in einer „pseudo-Wittig-Reaktion“ auf dem Weg über **1** bzw. **2** sowie  $\text{>Si=O}$  (Silanone) – unter gegenseitigem Austausch von Y und O in den Edukten Polysiloxane sowie Ethene  $\text{>C=C<}$  bzw. Ketimine  $\text{>C=N-}$  (Schema 1)<sup>[2-4]</sup>.



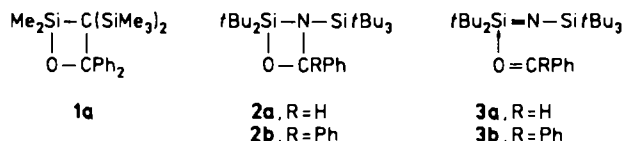
Schema 1.

- [1] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 432; *Angew. Chem.* **97** (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 706; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *ibid.* **97** (1985) 993 bzw. **24** (1985) 993; D. Fenske, J. Ohmer, *ibid.* **99** (1987) 155 bzw. **26** (1987) 148; D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 803.
- [2] D. Fenske, P. Maue, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [3] D. Fenske, P. Maue, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 928.
- [4] Röntgenstrukturanalysen: 293 K; Siemens AED II,  $2\theta \leq 56^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, empirische Absorptionskorrektur,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ; alle Atome außer H anisotrop verfeinert; Patterson-Methoden. - **1a**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 986.4(4)$ ,  $b = 779.7(2)$ ,  $c = 1357.5(4) \text{ pm}$ ,  $\beta = 105.99(3)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. K. Schurz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2  
Dr. G. Müller, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der  
Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 29. Mitteilung, sowie Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen, 81. Mitteilung. - 28. bzw. 80. Mitteilung; [1].

Die Suche nach den postulierten Zwischenprodukten **1** bzw. **2** (Oxasil- bzw. Oxaazasilacyclobutane) blieb zunächst erfolglos<sup>[5,6]</sup>. Mit **1a** erhielten wir dann vor einigen Jahren erstmals ein Oxasilacyclobutan als [2+2]-Cycloaddukt von Benzophenon an das instabile Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>[7]</sup>. Durch Reaktion des sterisch überladenen und deshalb metastabilen Silanimins  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ <sup>[11]</sup> mit Benzaldehyd in Pentan bei  $-125^\circ\text{C}$  konnten wir nun mit **2a** auch ein Oxaazasilacyclobutan gewinnen<sup>[12]</sup>.



Es stellte sich die Frage nach dem Mechanismus der Bildung von **1** und **2** (Gl. b in Schema 1)<sup>[13]</sup>. [2+2]-Cycloadditionen von Carbonylverbindungen mit  $\text{>Si=Y}$ -Verbindungen können ein- oder zweistufig verlaufen<sup>[12,3]</sup>, wobei der einleitende Schritt im zweiten Fall die Knüpfung einer Bindung zwischen Si und O oder zwischen Y und C sein könnte. Einen Hinweis auf den zweistufigen Mechanismus mit primärer Knüpfung einer Si-O-Bindung erhielten wir durch Isolierung einer potentiellen Vorstufe von **2** bei der Umsetzung von  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ <sup>[11]</sup> mit Benzophenon in Diethylether. Sie hat nach der Kristallstrukturanalyse (siehe unten) die Konstitution **3b**.

Das in Diethylether gut, in Pentan und Benzol mäßig, in Tetrahydrofuran (THF) nur unter Austausch von  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  gegen THF lösliche, sehr hydrolyseempfindliche Addukt **3b** fällt aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  in Form dunkelroter Kristalle aus<sup>[14]</sup>. Daß **3b**, abweichend von anderen, selbst bei tiefsten Temperaturen augenblicklich in [2+2]-Cycloaddukte übergehenden Additionsverbindungen wie  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  oder **3a**<sup>[15]</sup>, bei Raumtemperatur hinsichtlich der Umwandlung in das [2+2]-Cycloaddukt **2b** stabil ist, hat ersichtlich sterische Ursachen.

Beim gelinden Erwärmen ( $60-80^\circ\text{C}$ ) einer dunkelroten benzolischen Lösung von **3b** dissoziiert dieses unter Farbaufhellung der Lösung in die Edukte  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  (blaßgelb) und  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ , wodurch sich **3b** einer Umlagerung in das [2+2]-Cycloaddukt **2b** entzieht. Beim Abkühlen der Lösung bildet sich **3b** zurück. In Benzophenon als Solvens läßt sich die thermische Dissoziation von **3b** zurückdrängen, so daß solche Lösungen selbst bei  $90^\circ\text{C}$  zunächst dunkelrot bleiben. Da sich **3b** unter diesen Bedingungen jedoch langsam zu bisher nicht näher charakterisierten Folgeprodukten umsetzt, hellen sich auch Benzophenon-Lösungen von **3b** in einigen Stunden auf; die dunkelrote Farbe kehrt beim Abkühlen des Reaktionsgemisches dann nicht mehr zurück.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[16]</sup> weist **3b** als lockeres Benzophenon-Addukt an das ungesättigte Si-Atom des Silanimins  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  aus (Abb. 1). Dies folgt vor allem aus der ungewöhnlich langen Si-O-Bindung ( $1.927(2) \text{ \AA}$ ; normaler Bereich  $1.55-1.75 \text{ \AA}$ <sup>[17]</sup>), dem vergleichsweise kurzen C-O-Abstand ( $1.254(3) \text{ \AA}$ ; in  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$   $1.231 \text{ \AA}$ <sup>[18]</sup>) und der nicht vollständig erreichten Tetraedergeometrie des im freien Silanimin<sup>[11]</sup> trigonal-planaren ungesättigten Si-Atoms Si1. Die Addition ist mit einer geringfügigen Verlängerung der N=Si1-Bindung verbunden (von  $1.568(3) \text{ \AA}$  auf  $1.601(2) \text{ \AA}$ ), während die N-Si2-Bindung etwas verkürzt wird. Der Valenzwinkel am N-Atom verkleinert sich zugleich von  $177.8(2)^\circ$  auf  $169.3(2)^\circ$ .

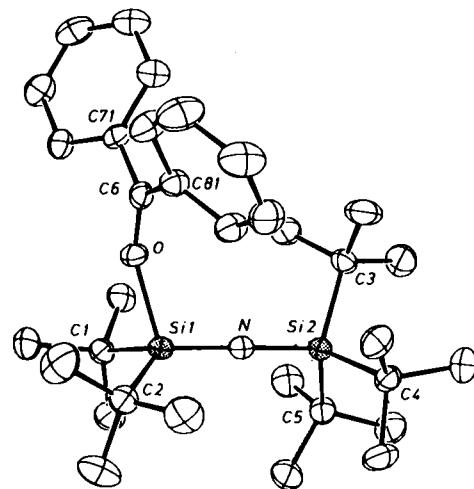


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Die Silylgruppe Si2 ist geringfügig nach hinten aus der Bildebene versetzt (Si1-N-Si2  $169.3(2)^\circ$ ). Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Si1-N  $1.601(2)$ , Si2-N  $1.678(2)$ , Si1-O  $1.927(2)$ , Si1-C1  $1.930(3)$ , Si1-C2  $1.923(3)$ , Si2-C3  $1.950(3)$ , Si2-C4  $1.961(3)$ , Si2-C5  $1.961(3)$ , O-C6  $1.254(3)$ , O-Si1-N  $106.9(1)$ , O-Si1-C1  $91.3(1)$ , O-Si1-C2  $102.5(1)$ , N-Si1-C1  $120.4(1)$ , N-Si1-C2  $117.5(1)$ , C1-Si1-C2  $112.4(1)$ , Si1-O-C6  $153.7(2)$ .

Eingegangen am 18. Dezember 1987,  
veränderte Fassung am 12. Februar 1988 [Z 2546]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 581.
- [2] Übersichten: L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 18; L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79** (1979) 529; G. Raabe, J. Michl, *ibid.* **85** (1985) 419.
- [3] Silaethene + Oxoverbindungen: D. N. Roark, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **66** (1974) 29; R. D. Bush, C. M. Golino, G. D. Homer, L. H. Sommer, *ibid.* **80** (1974) 37.
- [4] Silanimine + Oxoverbindungen: C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 614; D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **110** (1976) C1.
- [5] Übersicht: T. J. Barton, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 615.
- [6] T. J. Barton, G. P. Hussmann, *Organometallics* **2** (1983) 692.
- [7] Eine später als **1a** [8] dargestellte und fälschlicherweise als erstes Oxasilacyclobutan vorgestellte Verbindung [9] wurde inzwischen von anderer Seite in Frage gestellt [6]. Bezüglich weiterer bekannt gewordener Oxasilacyclobutane vgl. [10].
- [8] Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.
- [9] W. Ando, A. Sekiguchi, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6830.
- [10] G. Märkl, M. Horn, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1477; A. G. Brook, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, D. W. Hughes, K. Vorspohl, *Organometallics* **6** (1987) 1246.
- [11] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 591.
- [12] **2a**:  $T_f = 104^\circ\text{C}$ ; Zers.  $> 150^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.10$  (s,  $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ),  $1.36/1.41$  (s/s,  $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ),  $6.58$  (s, CH),  $7.12/7.77$  (m, Ph);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.9$  (3  $\text{CMe}_3$ ),  $26.1/28.4$  (2  $\text{CMe}_3$ ),  $29.1/30.8$  (2  $\text{CMe}_3$ ),  $31.8$  (3  $\text{CMe}_3$ ),  $95.0$  (CH),  $127.7/129.1/129.8/145.3$  (Ph);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.6$  ( $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ),  $26.2$  ( $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ).
- [13] Bemerkung zum Mechanismus des Zerfalls von **1** und **2**: Zunehmende Sperrigkeit der Substituenten von **1** und **2** erhöht deren Beständigkeit, was gegen eine intermediäre Bildung von Silanonen bei der Umwandlung von **1** und **2** in Polysiloxane spricht. N. Wiberg, K. Schurz, unveröffentlicht.
- [14] **3b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.14$  (s,  $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ),  $1.36$  (s,  $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ),  $7.08/7.69$  (m/m, 2 Ph);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.5$  (5  $\text{CMe}_3$ ),  $29.6$  (2  $\text{CMe}_3$ ),  $31.5$  (3  $\text{CMe}_3$ ),  $128.3/130.2/132.1/138.3$  (2 Ph),  $196.0$  (CO);  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.6$  ( $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ),  $54.2$  ( $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ).
- [15] Auf die Bildung einer Zwischenstufe **3a** bei der Umsetzung von  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$  mit  $\text{PhHC}=\text{O}$  weist die tiefblaue Farbe hin, die nach Zugabe des ersten Tropfens  $\text{PhHC}=\text{O}$  zu einer auf  $-125^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung des Silanimins in Pentan spontan auftritt und kurz nach Zugabe des letzten Tropfens wieder verschwindet.
- [16] Kristallstrukturdaten:  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOSi}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.247(2)$ ,  $b = 15.689(2)$ ,  $c = 17.073(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.53(1)^\circ$ ,  $V = 3323.0 \text{ \AA}^3$ .

$\rho_{\text{HCl}} = 1.075 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ . 5179 unabhängige Reflexe bis  $(\sin \theta/\lambda) = 0.571$ , davon 3789 mit  $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$  (Enraf-Nonius CAD4,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $T = -45^\circ\text{C}$ ). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86).  $R(R_w) = 0.050$  (0.039),  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 379 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant,  $\text{CH}_3$  als starre Gruppen, SHELXL-76).  $\Delta\rho_{\text{H}} = \pm 0.27 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52884, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

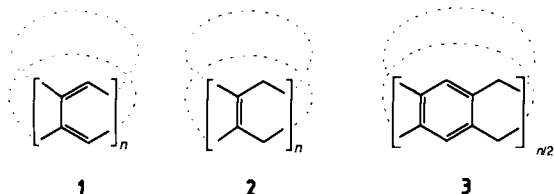
[17] Vgl. hierzu N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381, zit. Lit.

[18] E. B. Fleischer, N. Sung, S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4311.

## Auf dem Weg zu [12]Collaren\*\*

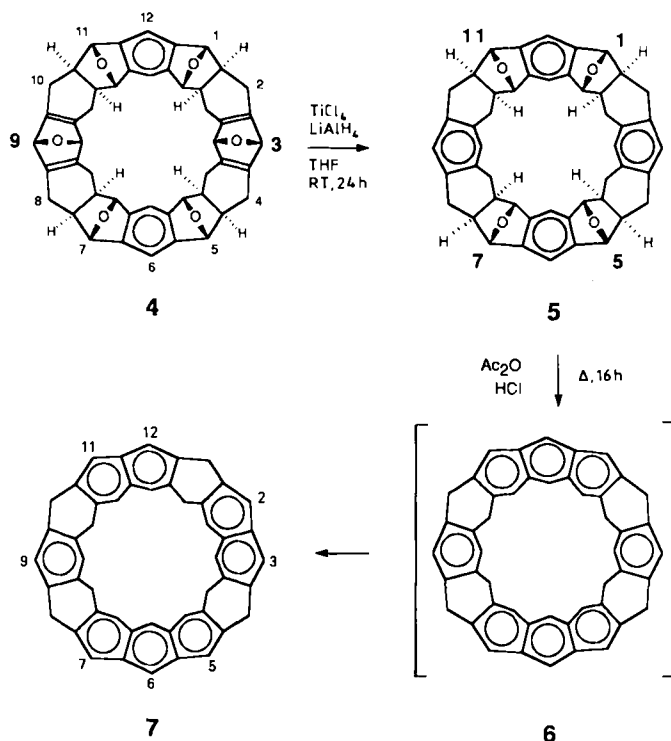
Von Peter R. Ashton, Neil S. Isaacs, Franz H. Kohnke, Alexandra M. Z. Slawin, Cairiona M. Spencer, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

[12]Cyclacene **1** ( $n = 12$ ), ein Konstitutionsisomer von Kekulen<sup>[1]</sup>, ist aufgrund seiner vorhergesagten molekularen und supramolekularen Eigenschaften<sup>[2,3]</sup> ein attraktives Synthesziel. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie **1** ( $n = 12$ ) sind theoretisch hochinteressant<sup>[4]</sup>; durch ihr ausgedehntes  $\pi$ -System könnten sie wahrscheinlich jedoch äußerst reaktiv sein<sup>[5]</sup>, weshalb sie möglicherweise weniger leicht herzustellen und zu handhaben sind als die teilhydrierten Analoga [12]Belten **2** ( $n = 12$ )<sup>[3]</sup> und [12]Collaren **3**



( $n = 12$ )<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese des Octahydro[12]cyclacens **7**, eines unmittelbaren Vorläufers von **1–3** ( $n = 12$ ), der in zwei Stufen (Schema 1) aus **4**<sup>[7]</sup> über das Didesoxyderivat **5** hergestellt werden kann. Zusätzlich diskutieren wir die Struktur des Addukts aus **5** und Wasser.

Sauerstoffabspaltung<sup>[8]</sup> (Schema 1) aus **4** in den 3<sup>00</sup>- und 9<sup>00</sup>-Positionen<sup>[9]</sup> lieferte<sup>[10]</sup> **5** in 43% Ausbeute. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> von **5** (Abb. 1) zeigt erwartungsgemäß, daß die vier Sauerstoffatome bei 1<sup>00</sup>, 5<sup>00</sup>, 7<sup>00</sup> und 11<sup>00</sup> auf der Außenseite des Makropolycyclus liegen, während die vier Paare von Methinwasserstoffatomen bei 1<sup>30</sup>, 4<sup>30</sup>,



Schema 1. Synthese von **7** aus **4** über **5** und (wahrscheinlich) **6**.

7<sup>30</sup> und 10<sup>30</sup> zum Zentrum des starren Molekülkäfigs gerichtet sind. Das auffälligste Merkmal dieser Struktur ist der einem keltischen Kreuz ähnelnde Hohlraum, in dem sich das Wassermolekül befindet. Dieser Hohlraum hat einen annähernd quadratischen Querschnitt mit Abständen von 8.9 Å und 9.6 Å zwischen den mittleren Ebenen der parallel angeordneten aromatischen Ringe in 3<sup>00</sup>/9<sup>00</sup>- bzw. 6<sup>00</sup>/12<sup>00</sup>-Position. **5** hat also keinen ovalen Hohlraum wie kristallines **4**<sup>[7]</sup>, bei dem die entsprechende Entfernung zwischen 6<sup>00</sup> und 12<sup>00</sup> 7.9 Å beträgt. Das Wassermolekül im kristallographischen Symmetriezentrum in der Mitte des Makropolycyclus **5** bildet keine Wasserstoffbrückenbindung; die Wasserstoffatome der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind mehr als 2.7 Å von potentiellen Wechselwirkungsorten im Hohlraum entfernt<sup>[12]</sup>.

Dehydratisierung<sup>[13]</sup> von **5** in den Positionen 1<sup>00</sup>, 5<sup>00</sup>, 7<sup>00</sup> und 11<sup>00</sup> (Schema 1)<sup>[9]</sup> gab ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe (Molekül-Ionen bei  $m/z$  608, EI-MS), aus dem nach Chromatographie an viel Kieselgel mit viel<sup>[14]</sup> Benzol **7** als Hauptkomponente isoliert wurde. Die Konstitution von **7**, das eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten enthält, wurde folgendermaßen gesichert: 1. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ ) treten Signale von vier anisochromen AB-Systemen auf ( $\delta_{\text{A}1} = 3.94$ ,  $\delta_{\text{B}1} = 3.49$ ;  $\delta_{\text{A}2} = 3.73$ ,  $\delta_{\text{B}2} = 3.37$ ;  $\delta_{\text{A}3} = 3.68$ ,  $\delta_{\text{B}3} = 3.31$ ;  $\delta_{\text{A}4} = 3.63$ ,  $\delta_{\text{B}4} = 3.35$ )<sup>[15]</sup>, die von vier konstitutionsheterotopen 1,4-Cyclohexadien-Einheiten, wie sie nur in **7** vorhanden sind<sup>[16]</sup>, herrühren. 2. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) bei  $\delta = 6.91$  und 7.77 konnten den Protonen des Benzolrings bei 9<sup>00</sup> und denen<sup>[17]</sup> am mittleren Ring der Anthracen-Einheit in **7** zugeordnet werden.

Der Kohlenwasserstoff **6**, höchstwahrscheinlich Primärprodukt der Wasserabspaltung aus **5**, isomerisiert säurekatalysiert<sup>[18]</sup> zum thermodynamisch stabileren Octahydro[12]cyclacene **7**. Dieses ist aufgrund einer höheren Resonanz<sup>[16]</sup> und niedrigeren Spannungsenergie stabiler als

[\*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. F. H. Kohnke [\*], Dr. C. M. Spencer  
Department of Chemistry, The University  
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. N. S. Isaacs  
Department of Chemistry, The University  
Whiteknights, PO Box 224  
Reading RG6 2AD (Großbritannien)

A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
London SW7 2AY (Großbritannien)

[\*] Permanente Adresse:  
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica  
dell'Università di Messina  
Contrada Papardo, Salita Sperone, I-98100 Messina (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den britischen Agriculture and Food sowie Science and Engineering Research Councils sowie von der Universität von Messina in Italien gefördert.