

Verbindungen“ (porcupine compounds), was gut gewählt scheint (siehe Abb. 1).

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß ab-initio-Berechnungen für $(\text{CLi}_5)^{\oplus}$ bei O_h -Symmetrie zwar ein „lokales“ Energieminimum, aber keine absolute thermodynamische Stabilität ergaben. Die Anlagerung von Li^{\oplus} an $(\text{CLi}_5)^{\oplus}$ ist danach endotherm^[20], und auch in massenspektrometrischen Studien wurde nur $(\text{CLi}_5)^{\oplus}$ nachgewiesen^[20, 21]. Das Molekül CLi_6 zeigt dagegen auch „globale“ Stabilität^[22].

Eingegangen am 1. August 1988 [Z 2896]

- [1] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 419.
- [2] F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 100* (1988) 1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.
- [3] E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 269.
- [4] H. Schmidbaur, *Gold 100*, Vol. 3, S. 83, SAMM, Johannesburg 1986.
- [5] R. B. Castle, D. S. Matteson, *J. Organomet. Chem.* 20 (1969) 19; D. S. Matteson, G. P. Allies, *ibid.* 54 (1973) 35; D. S. Matteson, R. B. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 231.
- [6] K. P. Jensen, D. Breitinger, W. Kreß, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 188; D. Breitinger, G. Pietrowski, G. Liehr, R. Sendelbeck, *ibid.* 38 (1983) 357; W. Kreß, D. Breitinger, R. Sendelbeck, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 1; D. Breitinger, K. Geibel, W. Kreß, R. Sendelbeck, *ibid.* 191 (1980) 7.
- [7] *Experimentelles*: Die Reaktionsmischung aus 1.96 g (3.96 mmol) Ph_3PAuCl , 6.0 g (39.5 mmol) CsF und 0.30 g (0.99 mmol) $\text{C}[\text{B}(\text{OMe})_3]_4$ in 45 mL HMPT wird nach 24 h Rühren bei 20°C filtriert und das Filtrat mit 200 mL Benzol versetzt. Der entstehende Niederschlag wird dreimal aus Benzol/ CH_2Cl_2 umkristallisiert, Ausbeute 1.32 g (67%). Farblose Kristalle, Zers. ab 140°C. – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 0°C): $\delta = 129.71$ ($\text{AA}'\text{A}''$, $N = 56.24$ Hz; C_{ipso}), 133.91 ($N = 13.69$, C_{ortho}), 129.50 ($N = 11.25$; C_{meta}), 132.06 (s; C_{para}).
- [8] V. N. Plakhotnik, V. V. Eviskov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 228 (1976) 1112.
- [9] Kristallstrukturdaten: Syntex P2₁, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -45^\circ\text{C}$; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 12.287(2)$, $b = 15.746(2)$, $c = 26.169(3)$ Å, $\beta = 96.52(1)^\circ$, $V = 5030.2$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.957$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 88.441$ cm⁻¹. 8597 gemessene Intensitäten, davon 7828 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.03$) und 6444 „beobachtet“ mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.7^\circ$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, $+h, +k, \pm l$); Meßdaten für Lp- und Absorptionseffekte (empirisch) sowie für Instabilitäten bei der Datensammlung korrigiert. Lösung durch Patterson-Methode (SHELXS-86); $R = 0.038$, $R_w = 0.036$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$. 601 Parameter, $\Delta\rho(\text{max/min}) + 2.60/ - 1.06$ e Å⁻³ (GFMLX). Eine analoge Verfeinerung ohne interstitielle Kohlenstoffatome C1 konvergierte bei nur $R = 0.041$ ($R_w = 0.040$). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53402, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Schmidbaur, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Organogold Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [11] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163.
- [12] P. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [13] H. Schmidbaur, A. Schier, G. Reber, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta* 147 (1988) 143; H. Schmidbaur, T. Pollock, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986) 566.
- [14] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. 100* (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 417.
- [15] P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2423; P. L. Bellon, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1035.
- [16] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) C18.
- [17] J. J. Steggerda, J. J. Bour, J. W. A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 164.
- [18] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171; C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 687.
- [19] R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* 15 (1971) 287.
- [20] E. D. Jernimis, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. W. Chinn, Jr., F. J. Landro, R. J. Lagow, B. Luke, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4275.
- [21] J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3694.
- [22] P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, E. Kaufmann, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5930; J. P. Ritchie, S. M. Bachrach, *ibid.* 109 (1987) 5909.

Iod-induzierte stereoselektive Carbocyclisierungen

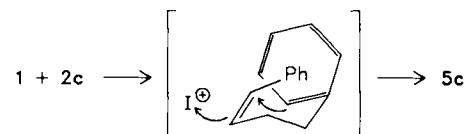
– Beispiele für eine breit anwendbare, neue Methode zur Synthese von Cyclohexan- und -hexen-Derivaten**

Von José Barluenga*, José M. González, Pedro J. Campos und Gregorio Asensio

Die intramolekulare Cyclisierung ungesättigter Verbindungen ist theoretisch und synthetisch interessant und hat in der Vergangenheit viel Aufmerksamkeit gefunden^[1]; intensiv beschäftigt hat man sich vor allem mit biomimetischen Reaktionen von Polyenen^[2]. Für die C-C-Bindungsknüpfung wurden verschiedene Elektrophile in Ringschlußreaktionen untersucht^[1-3]. Dabei wurden bromhaltige Reagentien verwendet und Reaktionen, die Biosynthesewegen ähneln^[4], ausgenutzt^[5]. Iod-induzierten Carbocyclisierungen wurde hingegen wenig Aufmerksamkeit geschenkt, und es sind nur wenige, nicht verallgemeinerbare Beispiele bekannt^[6]. Die nach wie vor hohe Bedeutung von Carbocyclisierungen veranlaßte uns, nach einer iod-induzierten Methode zu suchen.

Kürzlich beschrieben wir die Darstellung von $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$ 1 und seine Reaktivität gegenüber Olefinen in Gegenwart von Nucleophilen, einschließlich aromatischer Verbindungen^[7]. Wir berichten hier über eine durch 1 initiierte, diastereoselektive und mit hohen Ausbeuten verlaufende intramolekulare Cyclisierung zu Sechsring-Verbindungen. In wasserfreiem Dichlormethan wird zu 1 bei -90°C HBF_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ zugesetzt, wobei die Säure das Pyridin protoniert. Die Zugabe eines Aren-Olefins- oder Olefin-Olefins-Systems zur 1/Säure-Lösung führt zur Knüpfung von C-C-Bindungen (Beispiele siehe Tabelle 1)^[8]. Auf die guten Ausbeuten an isolierten Produkten und auf die hohen Diastereoselektivitäten sei ebenso hingewiesen wie auf die hohe Reinheit des Rohprodukts.

Verglichen mit anderen Carbocyclisierungen durch Elektrophile sind die eben genannten Fakten, die niedrige Reaktionstemperatur und die Möglichkeit, das Iodatom im Produkt gegen viele funktionelle Gruppen auszutauschen, die wichtigsten Vorteile dieser Reaktion. Diese iod-induzierte Carbocyclisierung könnte durch Wechselwirkung eines aus 1 freigesetzten Iod-Kations mit einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung ausgelöst werden. Die Regio- und Stereochemie kann, in Einklang mit dem Stork-Eschenmoser-Postulat^[1], durch Annahme eines sesselform-ähnlichen Übergangszustands erklärt werden (siehe Schema 1).



Schema 1.

Alle Versuche, eine iod-induzierte Carbocyclisierung bei Allylbenzol zu bewirken, waren zwischen -90°C und 20°C erfolglos; es entstand ausschließlich das fluorierte Produkt 9^[9] (Schema 2).

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. J. M. González, Dr. P. J. Campos
Departamento de Química Organometálica, Facultad de Química
Universidad de Oviedo, E-33071 Oviedo (Spanien)

Prof. Dr. G. Asensio
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia
Universidad de Valencia, E-46010 Valencia (Spanien)

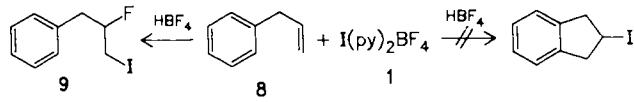
[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) gefördert. J. M. G. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Stipendium (Plan FPI).

Tabelle 1. Durch $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$, 1/HBF₄ induzierte intramolekulare Cyclisierungen.

Ausgangsverbindung	Cyclisierungsprodukt [a]	Ausbeute [%] [b]
2a	5a	80
2a	5a	92
(2c + 2d) ^[c]	5c + 5d	75 ^[d]
2c ^[e]	5c ^[f]	86
3a	6a	91 ^[g]
4a	7a ^[h] + 7b ^[h]	85
4a	7b ^[i]	70 ^[i]
4b	7c ^[j] + 7'c ^[j]	86

[a] Alle Produkte wurden aufgrund ihrer spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten eindeutig charakterisiert und zeigten zufriedenstellende Elementaranalysen. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] (Z) : (E)-Gemisch (2c : 2d) = 22 : 78 (durch GC bestimmt). [d] 5c : 5d-Verhältnis = 23 : 77 (aus dem Rohgemisch durch GC bestimmt). [e] Durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) aus 3a hergestellt (72%). [f] Es wird nur ein Diastereoisomer gebildet. Seine Stereochemie wurde aus den 300MHz-¹H-NMR-Kopplungskonstanten bestimmt. [g] Reaktionstemperatur: -60°C. [h] 7a : 7b-Verhältnis = 5 : 1 (durch GC bestimmt). 7a wird als Diastereoisomeren-Gemisch im Verhältnis 90 : 10 erhalten. Nach den 300MHz-¹H-NMR-Kopplungskonstanten kann dem Hauptprodukt eine *trans*-Konfiguration zugeordnet werden. [i] Mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, -60°C. [j] 1 : 1-Gemisch von 7c : 7'c (durch ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt).

Die Baldwin-Regeln für Cyclisierungen^[10] erklären den Verlauf dieser Carbocyclisierungen: Alle zu Sechsring-Verbindungen führenden Reaktionen sind als 6-*exo-trig*, 6-*endo-trig* oder 6-*endo-dig*-Cyclisierungen begünstigt. Die



Schema 2.

Cyclisierung von Allylbenzol wäre als 5-*endo-trig*-Reaktion ungünstig.

Dies ist die erste breit anwendbare intramolekulare iodinduzierte Carbocyclisierung. Die gute Verfügbarkeit der ungesättigten Ausgangsverbindungen und die Eignung der Produkte als Synthesebausteine sind Pluspunkte dieser Methode. So ist z. B. 7b ein äußerst vielseitiger Synthesebaustein, der durch Iodaustausch einen einfachen Zugang zu C4-funktionalisierten Cyclohexenen ermöglicht. Die hier vorgestellte Strategie bietet eine Alternative zur Diels-Alder-Reaktion und Birch-Reduktion für die Synthese von Cyclohexan- und Cyclohexen-Derivaten.

Eingegangen am 1. Juni,
veränderte Fassung am 3. August 1988 [Z 2796]

- [1] P. A. Bartlett in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*. Vol. 3, Academic Press, Orlando, FL, USA 1984, Kap. 5, S. 341.
- [2] E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 152; W. S. Johnson, *Angew. Chem.* 88 (1976) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 9.
- [3] J. K. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 265.
- [4] W. Fenical, *Science (Washington)* 215 (1982) 923.
- [5] Y. Yamaguchi, T. Uyehara, T. Kato, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 343; J. D. Martin, C. Pérez, J. L. Ravelo, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7801.
- [6] H. J. Günther, V. Jäger, P. S. Skell, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2539; S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, H. Tezuka, S. Sawada, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 270.
- [7] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* 97 (1985) 341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 319.
- [8] *Typische Arbeitsvorschrift:* In einem Schlenk-Rohr wird eine Lösung von $1 (8 \times 10^{-2} \text{ M})$ in wasserfreiem Dichlormethan unter Argon bei -90°C zuerst mit der Säure (2 : 1, bezogen auf 1), dann mit einer vorgekühlten 1 M Lösung der ungesättigten Ausgangsverbindung in Dichlormethan (1 : 1, bezogen auf 1) versetzt. Die Temperatur wird 30 min bei -90°C gehalten und dann langsam auf -60°C erhöht (außer bei 4a). Es wird bei -60°C mit Wasser hydrolysiert. Nach Standardaufarbeitung erhält man das Rohprodukt mit ca. 90% Ausbeute (GC). Umkristallisation oder Säulenchromatographie ergibt die reinen Produkte.
- [9] Nach Hydrolyse mit Wasser wurde nur das Markownikoff-Regioisomer 9 (bestimmt durch GC und ¹³C-NMR) in Ausbeuten von 69-91% erhalten.
- [10] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.

Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen), ein tetrakationischer Mehrzweckrezeptor**

Von Barbara Odell, Mark V. Reddington, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Vor kurzem berichteten wir^[1] über cyclophanartige molekulare Rezeptoren wie Bisparaphenylen-[34]krone-10 1, das π -elektronenreiche Hydrochinoneinheiten enthält. Diese ermöglichen eine face-to-face-Komplexbildung mit

[*] Dr. J. F. Stoddart, M. V. Reddington, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

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

Dr. B. Odell
Analytical Chemistry Division, Sittingbourne Research Centre
Shell Research Limited, Sittingbourne
Kent ME9 8AG (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von den britischen Agricultural and Food sowie Science and Engineering Research Councils gefördert.