

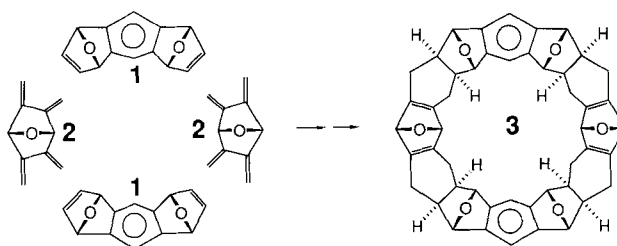
- [3] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1103; *Adv. Mater.* 1989, 275.
- [4] T. Chiba, P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4327; P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 84, zit. Lit.
- [5] Für weitere Synthesen von Polyacenen und ihren Derivaten siehe W. H. Mills, M. Mills, *J. Chem. Soc.* 1912, 2194; M. P. Satchell, B. E. Stacey, *J. Chem. Soc. (C)* 1971, 268, 269.
- [6] W. J. Bailey, J. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 73; W. J. Bailey, C.-W. Liao, *ibid.* 77 (1955) 992; W. J. Bailey, E. J. Detter, J. Economy, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3479.
- [7] R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 273.
- [8] H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, *Tetrahedron* 43 (1987) 5203.
- [9] J. F. Stoddart, *Nature* 334 (1988) 10; *Chem. Ber.* 24 (1988) 1203.
- [10] L. Milgrom, *New Scientist* Nr. 1641 (3. Dez. 1988) 61.
- [11] Zusätzlich zu den 16 Chiralitätszentren hat **1** noch vier Pseudochiralitätszentren an C-6, 12, 19, 25. Der systematische Name dieser Kohnken [9] genannten Verbindung sollte gegenüber dem in der Originalmitteilung (P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 966) zu *rel*-(1R,4S,4aS,6R,7aR,8R,10S,10aS,12R,13aR,14R,17S,19R,20aR,21R,23S,23aS,25R,26aR)-1,4:6,25:8,23:10,21:12,19:14,17-Hexaepoxy-1,4,4a,5,6,7,7a,8,10,10a,11,12,13,13a,14,17,17a,18,19,20,20a,21,23,23a,24,25,26,26a-octacosahydro-2,16:3,15-dimethanoundecacen geändert werden.
- [12] Diese Ausbeute sollte besser als *Umsatz* bezeichnet werden, da im abschließenden Hochdruckschritt [15] **1** neben viel Ausgangsmaterial erhalten wird.
- [13] P. Vogel, A. Florey, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 200; C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *ibid.* 63 (1980) 1149; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C44* (1988) 736.
- [14] H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C44* (1988) 738, 742.
- [15] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892.
- [16] P. Ellwood, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, F. H. Kohnke, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 97 (1988) 669.
- [17] N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [18] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* 55 (1988) 1341 und Fußnoten sowie zit. Lit. [6–12].
- [19] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [20] In den ¹H-NMR-Spektren von **6a** und **6b** zeigen die Brückenkopf- und exo-Methinprotonen vicinale Kopplungskonstanten von ca. 4 Hz. Damit haben die Chlormethylgruppen *endo*-Konfiguration.
- [21] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Watts, D. J. Williams, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [22] Die systematischen Namen von **8a** und **9** sind *rel*-(1R,4S,6R,6aR,8S,10R,11aS,12S,14R,17S,19S,19aR,21S,23R,24aS,25S)-1,4:6,25:8,23:10,21:12,19:14,17-Hexaepoxy-1,4,6,6a,7,8,10,11,11a,12,14,17,19,19a,20,21,23,24a,25-icosahydroundecacen bzw. *rel*-(1R,4S,6R,6aR,8S,10R,11aS,12S,14R,14aR,16S,18R,19aS,20S,22R,25S,27R,27aR,29S,31R,32aS,33S,35R,35aR,37S,39R,40aR,41S)-1,4:6,41:8,39:10,37:12,35:14,33:16,31:18,29:20,27:22,25-Decaepoxy-1,4,6,6a,7,8,10,11,11a,12,14,14a,15,16,18,19,19a,20,22,25,27,27a,28,29,31,32,32a,33,35,35a,36,37,39,40,40a,41-hexatriacontahydroonadecacene. Der systematische Name von **8b** stimmt mit dem von **8a** überein, jedoch wird der Konfigurationsdescriptor ersetzt durch *rel*-(1R,4S,6R,6aR,8S,10R,11aR,12R,14S,17R,19S,19aS,21S,23R,24aS,25S).
- [23] Die 2:1- und 3:2-Addukte enthalten 16 bzw. 28 Chiralitätszentren und können in 10 bzw. 136 diastereomeren Konfigurationen auftreten. Durch analytische HPLC an einer 5µ-Hypersil-Silicagel-Kartuschenkolonne wurde mit 2% Methanol in Dichlormethan als Eluens das Verhältnis **8a**:**8b** in der Reaktionsmischung aus der Hochdruckreaktion zu 16:1 bestimmt. Wir danken Herrn I. Staton für dieses Ergebnis.
- [24] Der systematische Name für **10** ist *rel*-(1R,4S,4aS,6R,7aR,8R,10S,10aS,12R,14S,15aR,16R,19S,19aS,21R,23S,24aR,25R,27S,27aS,29R,30aR)-1,4:6,29:8,27:10,25:12,23:14,21:16,19-Heptaepoxy-1,4,4a,5,6,7,7a,8,10,10a,11,12,14,15,15a,16,19,19a,20,21,23,24,24a,25,27,27a,28,29,30,30a-triacontahydro-2,18:3,17-dimethanotridecacen. Zu den 20 Chiralitätszentren von **10** kommen noch zwei Pseudochiralitätszentren an C-6 und C-29.
- [25] „Small molecules evolve into bigger ones by eating smaller ones, although it is not always clear which is the eater and which the eaten. Little molecules eat by impact, and what emerges from their collisions is sometimes a bigger molecule... complex molecules emerge from simpler ones inhabiting planets; and so the specification could be simplified still further. That simplification can itself be simplified, for if you merely specify the elements, and perhaps some other things, sooner or later there will be elephants.“ Auszug aus P. W. Atkins: *The Creation*. Freeman, Oxford 1981, S. 3 und 4. Eine kürzlich erschienene, anregende Analyse der Topologien komplexer organischer Moleküle im Lichte periodischer Minimalflächen findet sich in Z. Blum, S. Lidin, *Acta Chem. Scand.* B42 (1988) 332.

- [26] Obschon die Stereoselektivitäten von Diels-Alder-Reaktionen von bicyclischen Dien und bicyclischen Dienophilen bereits breit diskutiert wurden [insbesondere von K. N. Houk (S. 1), L. A. Paquette (S. 41), R. Gleiter und M. C. Böhm (S. 105) und P. Vogel (S. 147) in W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems containing π-Electrons*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA 1983], so ist bei den hier vorgestellten Beispielen doch nicht klar, welche Art der Kontrolle – kinetische und/oder thermodynamische – bei nahen (*endo* oder *exo*) und entfernten (*syn* oder *anti*) Aspekten dieser dreifach diastereoselektiven Cycloadditionen überwiegt.
- [27] Das Konzept der *strukturgerechten Synthese* ist in der Naturstoffsynthese bestens bekannt. In einer Analyse der spezifischen Strukturelemente von Vitamin B₁₂ schreibt A. Eschenmoser [*Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5] „Alle diese zunächst komplex erscheinenden Strukturelemente erweisen sich unter strukturgerechten Voraussetzungen in überraschendem Ausmaß als selbstkonstituierend, das heißt, sie benötigen zu ihrer Bildung ein im Hinblick auf ihre Komplexität und Spezifität erstaunlich geringes Maß an externer Instruktion.“ Siehe auch G. Kansder, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehmann, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1115. Wir weisen daraufhin, daß wir mit der Übernahme des Konzepts der *strukturgerechten Synthese* auf nicht-natürliche Produkte die Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken wollen, daß sich die Synthese komplexer neuer Verbindungen ohne komplizierte Reagentien oder exotische Katalysatoren bewerkstelligen läßt. Wichtig sind nur die Strukturen der Edukte und/oder der Produkte. Eine jüngst publizierte Serie von Zeitschriften zur Synthese von Dodecahedran-Derivaten von Prinzbach et al. demonstriert elegant, worum es geht: G. Lutz, D. Hunkler, G. Rihs, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 298 und vier folgende Zeitschriften.
- [28] Wir danken Prof. Dr. R. W. Saalfrank (Universität Erlangen–Nürnberg) für Diskussionen zum Gebrauch des Ausdrucks „strukturgerechte Synthese“.

Trinacren – das Produkt einer strukturgerechten Synthese**

Von Peter R. Ashton, Neil S. Isaacs, Franz H. Kohnke, Guglielmo Stagno d'Alcontres und J. Fraser Stoddart*

Die makropolycyclische „Gürtel“-Verbindung Kohnken **3** läßt sich stereoselektiv^[1] durch zwei aufeinanderfolgende Diels-Alder-Reaktionen aus dem leicht zugänglichen Bisdienophil **1**^[2] und dem Bisdien **2**^[3] herstellen (Schema 1). Wir nahmen daher an^[4], daß auch Käfigverbindungen mit Faß-Struktur aus **2** und Bausteinen mit drei oder mehr starren, passend ausgerichteten Dienophilen zugänglich sein müßten. Wir berichten hier über die stereoselektive Synthese^[5] (Sche-



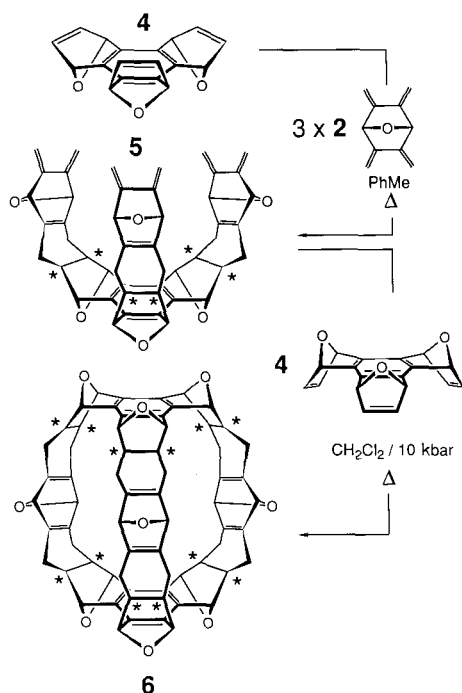
Schema 1. Synthesestrategie für **3**.

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

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

Prof. G. Stagno d'Alcontres, Dr. F. H. Kohnke
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica dell' Università di Messina
Salita Sperone 31, I-98166 Messina (Italien)

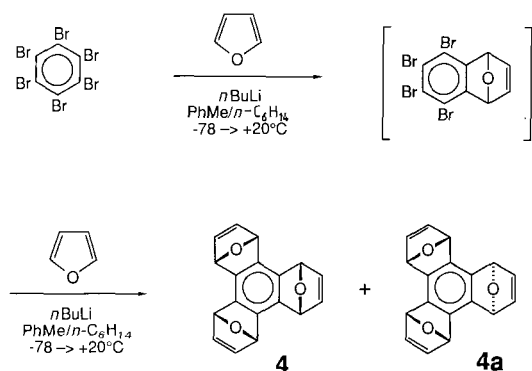
[**] Diese Arbeit wurde von den UK Agricultural and Food und Engineering Research Councils sowie von der Universität von Messina (Italien) gefördert.



Schema 2. Zweistufen-Synthese von **6**. Die H-Atome an den mit Sternchen markierten Positionen nehmen *endo*-Positionen ein.

ma 2) der Käfigverbindung *Trinacren* **6**^[6] aus dem Bisdien **2** und dem Trisdienophil **4**^[7] über das Trisaddukt **5**. Mit dem Konzept der *strukturgerechten Synthese*^[8] können kleine, aber stereoelektronisch „programmierte“ molekulare Bausteine^[9] zu großen, geordneten Strukturen^[10] zusammengefügt werden, ähnlich wie das auf einer anderen Ebene mit LEGO-Bausteinen möglich ist.

Hexabrombenzol wurde mit *n*BuLi (1.1 Äquiv.) und Furan im Überschuß bei -78°C umgesetzt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, kühlte erneut auf -78°C und gab 2.2 Äquivalente *n*BuLi zu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und nach wiederholten Extraktionen und chromatographischer Reinigung^[11] wurden zwei konfigurationsisomere Trisdienophile im Verhältnis 1:3^[12] isoliert (Schema 3). Die Konfiguration wurde zweifelsfrei^[13] an-



Schema 3. Synthese des Trisdienophils **4**.

hand der ^1H -NMR-Spektren zugeordnet, die die Symmetrien der Verbindungen, C_{3v} für das Nebenprodukt **4** und C_s für das Hauptprodukt **4a**, widerspiegeln. Das Isomer **4** gibt nur zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = 5.72$ und 6.78 (CDCl_3 , 400 MHz).

Die Reaktion von **4** mit 3.3 Äquivalenten **2** in Toluol unter Rückfluß lieferte nach Chromatographie das Trisaddukt **5** in

48 % Ausbeute neben wenig Bis- und Mono-Addukt^[14]. Ob-
schon 16 diastereomere Trisaddukte möglich sind, wurde *nur eines* isoliert und charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren sprechen für C_{3v} -Symmetrie von **5** und *endo*-Konfiguration^[15] der Methin-Wasserstoffatome an den Verknüpfungsstellen der neugebildeten Cyclohexenringe. Aus einer äquimolaren Mischung von **5** und **4** in CH_2Cl_2 entsteht durch eine intermolekulare und zwei intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen unter sehr hohem Druck^[16] Trinacren **6**. Das Massenspektrum (Fast Atom Bombardment-MS) von **6** hat eine intensive Linie bei m/z 991 ($[M + H]^+$) und zeigt geringe Fragmentierung. Das Hochfeld- ^1H -NMR-Spektrum von **6** in CDCl_3 enthält fünf Signale bei $\delta = 1.56$ – 1.66 , 2.35 – 2.45 , 2.76 – 2.88 , 4.92 und 5.10 (vgl. die entsprechenden Signale von **3** bei $\delta = 1.58$ – 1.74 , 2.25 – 2.40 , 2.57 – 2.76 , 4.89 und 5.08) für die fünf Sätze heterotoper Protonen des D_{3h} -symmetrischen Moleküls.

Aufgrund einer vorläufigen Beurteilung von Trinacren **6** durch Computergaphik nehmen wir an, daß dessen großer, starrer Hohlraum eine Reihe geladener und neutraler organischer, metallorganischer und anorganischer Gastverbindungen aufnehmen kann. Wie bei Kohnken **3** sollte durch chemische Modifizierung^[1] (z. B. Desoxygenierung, Dehydratisierung, Hydrierung und Dehydrierung) die sterische und elektronische Struktur von **6** verändert werden können. Die zweistufige Synthese von **6** mit seinen 24 Chiralitäts- und sechs Pseudochiralitätszentren aus **2** und **4** demonstriert die Wirksamkeit des Konzepts der *strukturgerechten Synthese* im Reich der nicht-natürlichen Verbindungen^[17].

Experimentelles

4/4a: Hexabrombenzol (33 g, 59.8 mmol) und Furan (90 mL) in Toluol (1.8 L) kühlte man auf -78°C und gab unter Rühren und Argon innerhalb von 4 h 1.1 Äquivalente *n*BuLi (24 mL einer 2.5 M Lösung in 60 mL Hexan) zu. Man ließ die Lösung auf Raumtemperatur kommen (16 h), kühlte wieder auf -78°C und gab (8 h) weitere 2.2 Äquivalente *n*BuLi (48 mL einer 2.5 M Lösung in 120 mL Hexan) zu. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, gab Wasser (50 mL) zu, wusch die organische Phase mit Wasser (3×100 mL), trocknete (CaSO_4), konzentrierte und erhielt ein Rohprodukt, das nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$) zwei Komponenten ergab, die beide nach Zugabe von Aceton kristallisierten. Zuerst wurde das *anti*-Isomer **4a** eluiert [300 mg, 1.8 %, $\text{Fp} > 250^{\circ}\text{C}$; m/z (EIMS) 276 M^+ ; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.68$ (m, 2H), 5.69 (m, 2H), 5.75 (m, 2H), 6.72 (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 6.89 (m, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 79.9$, 80.0, 80.1, 134.0, 134.3, 134.6, 140.8, 140.9, 141.1]. Als zweite Verbindung wurde das *all-syn*-Isomer **4** eluiert [100 mg, 0.6 %, $\text{Fp} > 250^{\circ}\text{C}$; m/z (EIMS) 276 (M^+); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.73$ (m, 6H), 6.78 (m, 6H)].

5: Das Bisdien **2** (105 mg, 0.73 mmol) und das Trisdienophil **4** (61 mg, 0.22 mmol) erhitzte man in Toluol (20 mL) 16 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$) erhielt man das Trisaddukt **5** [76 mg, 48 %, umkristallisiert aus CH_2Cl_2 , $\text{Fp} > 250^{\circ}\text{C}$; m/z (FAB-MS) 715 ($[M + H]^+$); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.68$ – 1.81 (6H, m), 2.28 – 2.43 (6H, m), 2.60 – 2.73 (6H, m), 4.98 (6H, s), 4.99 (6H, bs), 5.10 (6H, bs)].

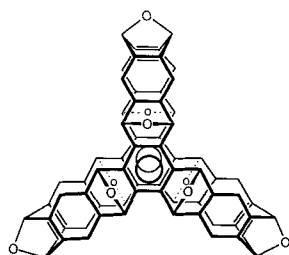
6: Reaktion (CH_2Cl_2 , 10 kbar, 50°C , 6 d) von **5** (36 mg, 0.05 mmol) und **4** (14 mg, 0.05 mmol) ergab nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$) **6** [ca. 2 mg, umkristallisiert aus MeOH, $\text{Fp} > 300^{\circ}\text{C}$, m/z (FAB-MS) 991 ($[M + H]^+$); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.58$ – 1.66 (12H, m), 2.35 – 2.45 (12H, m), 2.76 – 2.88 (12H, m), 4.92 (12H, s), 5.10 (6H, s)].

Eingegangen am 28. März 1989 [Z 3257]

- [1] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 100 (1988) 981 bzw. 27 (1988) 966; J. F. Stoddart, *Chem. Br.* 24 (1988) 1203.
- [2] H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C* 44 (1988) 738, 742.
- [3] P. Vogel, A. Florey, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 200; C. Mahain, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *ibid.* 63 (1980) 1149; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C* 44 (1988) 736.
- [4] Der Übergang von „divalentem Benzol“, in Form des Bisdienophils **1**, das zur Synthese von Gürtel-Verbindungen verwendet wurde, zu „trivalentem

Benzol", hier in Form des Trisdienophils **4** zum Aufbau eines molekularen Käfigs durch repetitive Diels-Alder-Reaktion benutzt, erinnert konzeptionell an den Übergang von [18]Krone-6 (C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017) zum [2.2.2]-Cryptand (B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2885, 2889), wobei zwei einander diagonal gegenüberliegende zweiwertige Sauerstoffatome durch dreiwertige Stickstoffatome ersetzt wurden, welche (in beiden Fällen) über $-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$ -Brücken verknüpft waren. Man beachte, daß Naphthalin potentiell „tetraivalent“ ist.

- [5] F. H. Kohnke, G. Stagno d'Alcontres, J. F. Stoddart, *Abstr. 13th Int. Symp. Macrocyclic Chem.*, Hamburg, 4.–8. September 1988, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 1988, S. 244.
- [6] Der Trivialname *Trinacren* für **6** geht auf den alten Namen für Sizilien, nämlich *Trinacrien*, zurück, was nach einer alten Legende von der Dreiecksform der Insel herrührt. Als ob man diese Form noch unterstreichen wollte, war das Wappen von Trinacrien (A. Colocci, *La Trinacria o Trichetria*, Catania, Italien 1908) die Trichettrie, d. h. das Haupt (der Medusa) mit drei Beinen.



Trinacren **6**



Trichetria

- [7] Das Trisdienophil wurde bisher (M. B. Springer, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3831) nur als Mischung des all-*syn*- (**4**) und *anti*-Isomeren (**4a**) in geringer Ausbeute ausgehend von 3,6-Dibromanthranilsäure erhalten.
- [8] Die regioselektive Synthese einer ganzen Reihe von Pyrrolderivaten (G. Ksander, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehman, T. Früh, Y.-B. Xiang, K. Inomata, H.-P. Buser, J. Schreiber, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 1115; A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5) wurde bemerkenswert leicht ausgehend von Substraten wie 2-Amino-2-propennitril bewerkstelligt, ohne daß dazu Reagenskontrolle nötig war. Es gibt daher inhärent einfache Synthesen für komplexe Strukturen. Weil die Synthesen von **3** und **6** auf hohe Diastereoselektivitäten in aufeinanderfolgenden Diels-Alder-Reaktionen beruhen, die von den Strukturen von Substrat und möglicherweise Produkt bestimmt werden, haben wir diese Art der Synthese *nicht-natürlicher Produkte* als *strukturgerecht* bezeichnet: P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [9] Die bicyclische Struktur der Diene und Dienophile **1**, **2** und **4** ist ein notwendiger Bestandteil des Designs, nicht jedoch die Sauerstoffatome, die durch Schwefelatome oder durch Gruppen, wie etwa CH_3 oder NR , ersetzt werden könnten, ohne daß notwendigerweise die gewünschten Diastereoselektivitäten in den [4 + 2]-Cycloadditionen leiden müßten.
- [10] Im Prinzip gibt es keinen Grund, den Begriff *strukturgerechte Synthese* auf organische Verbindungen zu beschränken. Die Existenz von Tonen und Zeolithen legt Zeugnis ab von der spontanen Ordnung anorganischer Substrate. Ohne Zweifel gibt es auch viele neue anorganisch-organische Verbindungen, in denen organische Substrate mit anorganischen in hochgeordneter Weise reagiert haben: J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 84 (1987) 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1095.
- [11] Obschon Hexabrombenzol formal ein Trisarin-Äquivalent ist, bilden sich die Trisaddukte **4** und **4a** nur in den sehr niedrigen Ausbeuten von 0.6 bzw. 1.8% bei einer stufenweisen Zugabe der Reagentien (Schema 3). Wir glauben, daß bei der Zugabe von 1.1 Äquivalenten, gefolgt von 2.2 Äquivalenten $nBuLi$ ein Monoaddukt entsteht, und daß sich eine kleine Menge eines 1,3-Bisarin bildet nach der Lithiierung von *para*-Bromatomen und Eliminierung von Lithiumbromid. Gibt man nur 2.2 Äquivalente $nBuLi$ in einem Schritt zu, dann entsteht als Hauptprodukt 9,10-Dibrom-1,4:5,8-diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen – dessen *anti*-Isomer durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Mehrfach-Lithiierung von Polyhalogenarenen zu Bisarinen wurde intensiv untersucht: H. Hart, G. C. Nwokogu, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5721; G. C. Nwokogu, H. Hart, *ibid.* 24 (1983) 5725; H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, A. Teuerstein, B. Zlotogorski, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6649; H. Hart, C. Lai, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, *Tetrahedron* 43 (1987) 5203. Zur Zeit beschäftigen wir uns mit der Verwendung von Hexahalogenbenzolen mit verschiede-

nen Halogenatomen, um mögliche Unterschiede in der Reaktivität gegenüber der Lithiierung auszunutzen und damit hochdiastereoselektiv Trisarine zu erzeugen. Eine effiziente Synthese des Trisdienophils **4** ist die grundlegende Voraussetzung um größere Mengen des Trinacrens **6** zu erhalten.

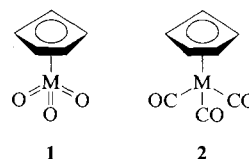
- [12] Statistisch bildet sich das *anti*-Isomer **4a** dreimal häufiger als das all-*syn*-Isomer **4**.
- [13] Nach P. G. Gassman, I. Gennick, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6864.
- [14] Cycloadditionen der ersten Dien-Einheit von **4** verlaufen gewöhnlich viel schneller (> 100 mal) als solche der zweiten Dien-Einheit: Y. Bessière, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 232.
- [15] Die Tatsache, daß die Brückenkopf-Methinprotonen im Hexahydrotriphenylentrisendioxid als Singulett erscheinen, beweist die *endo*-Konfiguration der Methin-Wasserstoffatome an den Stellen der Ringverknüpfung: C. Mahaim, P. A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1149.
- [16] N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [17] J. F. Stoddart, *Nature* 334 (1988) 10.

Theoretische Betrachtungen über die Stabilität der Trioxo(η^5 -cyclopentadienyl)-Verbindungen der Übergangsmetalle Mangan, Technetium und Rhenium**

Von Thomas Szyperski* und Peter Schwerdtfeger*

Der im Jahre 1984 erstmals hergestellte Halbsandwichkomplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) $Cp^*ReO_3^{(1)}$ ist inzwischen eine wichtige Schlüsselverbindung in der Synthese von Oxoalkyl- und Oxoarylrhenium-Verbindungen geworden^[2]. Die homologen Trioxomangan- und -technetium-Verbindungen sowie die Monoxo-Verbindungen der Elemente der Scandium- und die Dioxo-Verbindungen der Elemente der Vanadium-Gruppe wurden bisher nicht isoliert. Die Ergebnisse der von uns durchgeführten quantenchemischen ab-initio-SCF-Rechnungen legen die Vermutung nahe, daß die entsprechende Technetium(VII)-Verbindung Cp^*TcO_3 thermodynamisch stabil ist, nicht jedoch die analoge Mangan-Verbindung. Rechnungen an den Fragmentradikalen MO_3 ($M = Tc, Re$) ergaben eine isolobale Zuordnung zu dem CH_3 -Radikal. Dies macht es wahrscheinlich, daß Verbindungen der Form $RTcO_3$ und $RReO_3$ ($R =$ organischer oder anorganischer Rest) hergestellt werden können.

Um die Stabilität der Trioxo-Verbindungen zu studieren, wurden Hartree-Fock(HF)-Rechnungen an den Fragmenten MO_3^+ , MO_3 ($M = Mn, Tc, Re$), C_5H_5 (Cp) und $C_5(CH_3)_5$ (Cp^*) sowie an den Molekülen $CpMO_3$ **1** durchgeführt. Da die analogen Halbsandwichkomplexe $CpM(CO)_3$ **2** für alle drei Metalle gut charakterisiert sind^[4], haben wir



*] Dr. P. Schwerdtfeger

Department of Chemistry and the Center of Information Science
University of Auckland
Private Bag, Auckland (Neuseeland)

Dipl.-Chem. T. Szyperski
Institut für Molekularbiologie und Biophysik
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich (Schweiz)

**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Studienstiftung des Deutschen Volkes gefördert. Wir bedanken uns bei Prof. Manfred L. Ziegler (Heidelberg) für wertvolle Hinweise über Trioxotechnetium-Verbindungen, bei Prof. W. A. Herrmann (München), der unser Interesse für dieses Arbeitsgebiet weckte, und bei Michael Dolg (Stuttgart) für die Bereitstellung der Pseudopotentialparameter.