

charakterisiert wurde, nach dem elektronenmikroskopischen Befund auch Kristallbruchstücke, die aus der „Ein-Schicht-“ und „Zwei-Schicht-Verbindung“ aufgebaut waren.

### Experimentelles

**Darstellung von Supraleitern aus dem System Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O:** Zur Unterdrückung von Zersetzungsreaktionen wird Sr im geringen Überschuss eingesetzt und ein Teil des Bismuts durch Blei substituiert. Nach Vorreaktion des Reaktionsgemisches bei  $T = 800^\circ\text{C}$  wird das Pulver zu einer Tablette gepreßt ( $13\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ; Preßdruck  $p = 50\text{ bar}$ ) und auf einer MgO-Rinne 80 h bei  $846^\circ\text{C}$  (Probe D:  $870^\circ\text{C}$ ) gesintert. Anschließend wurde insgesamt sechsmal abwechselnd jeweils 3 h bei 600 und  $846^\circ\text{C}$  (D:  $870^\circ\text{C}$ ) getempert, dann mit  $100\text{ K h}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Die leicht zerdrückten, mit Ethanol aufgeschlämmten Proben ließ man auf ein mit Lochfolie [12] überzogenes und mit Kohlenstoff bedampftes Cu-Netzchen absinken.

**Elektronenmikroskopische Untersuchung:** Die elektronenmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Philips-EM-400-HMG (LaB<sub>6</sub>-Kathode, 120 kV; Primärvergrößerung von  $4.4 \times 10^5$ ). Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurden geeignete Kristalle so einjustiert, daß eine ausgezeichnete kristallographische Richtung in der Durchstrahlungsrichtung lag. Die Kristallbruchstücke hatten vorwiegend die Form dünner Plättchen (Basisfläche {110} [13]), so daß normalerweise nur die dazu senkrechte Blickrichtung [001] eingestellt werden konnte. Schwieriger waren Aufnahmen mit der Blickrichtung längs einer Zelldiagonale zu gewinnen, und nur ausnahmsweise gelang die Beobachtung längs einer der kurzen Achsen.

Eingegangen am 23. Juli 1990 [Z 4086]

CAS-Registry-Nummern:

BiCaCuPbSr-Oxid, 116739-98-1; BiCaCuSr-Oxid, 114901-61-0.

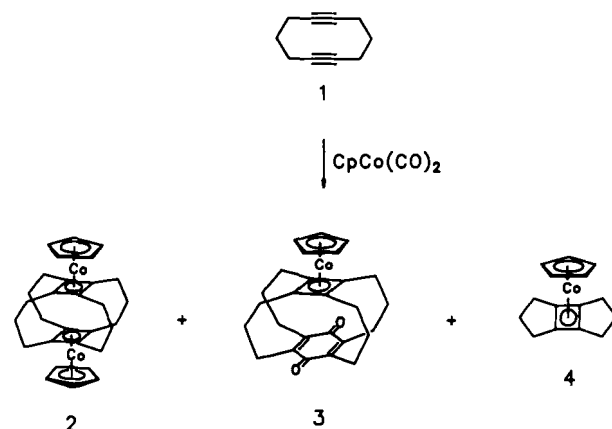
- [1] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27 (1988) L 1476, L 1891.
- [2] V. Plies, Gießen, persönliche Mitteilung.
- [3] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* 100 (1988) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 574.
- [4] R. Gruhn, J.-H. Müller, unveröffentlicht.
- [5] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalkrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science* 239 (1988) 1015.
- [6] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, D. M. Hwang, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 9382.
- [7] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chevenas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence, D. Tran Qui, *Physica C* 156 (1988) 189.
- [8] Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Science* 241 (1988) 954.
- [9] Y. Le Page, W. R. McKinnon, J.-M. Tarascon, P. Barboux, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6810.
- [10] H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijlhoff, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, *Physica C* 156 (1988) 325.
- [11] J.-H. Müller, V. Plies, R. Gruhn: *Naturwissenschaften* 75 (1988) 196.
- [12] R. Gruhn, W. Martin, *Angew. Chem.* 92 (1980) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 505.
- [13] Zur Strukturbestimmung vgl. [3]:  $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1$ ):  $a = 5.392$ ,  $b = 5.394$ ,  $c = 24.537\text{ Å}$ ; ( $n = 2$ ):  $a = 5.395$ ,  $b = 5.392$ ,  $c = 30.628\text{ Å}$ ; ( $n = 3$ ):  $a = 5.407$ ,  $b = 5.411$ ,  $c = 37.054\text{ Å}$ .

## Aufbau metallstabilisierter, vierfach überbrückter Cyclobutadienophane\*\*

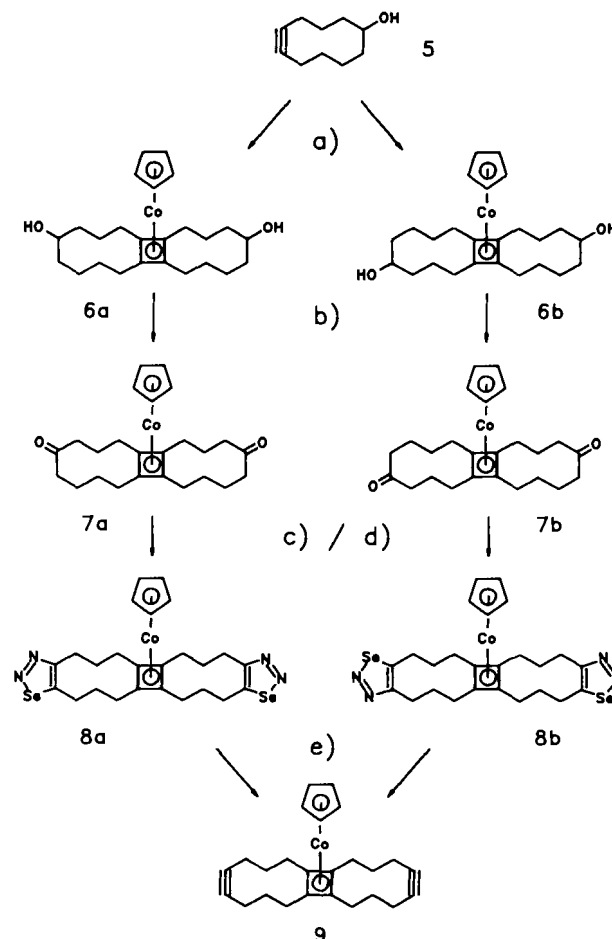
Von Rolf Gleiter\* und Volker Schehlmann

Die metallinduzierte [2+2]- und [2+2+2]-Cycloaddition von zwei bzw. drei Dreifachbindungen ist eine der bekannte-

sten Methoden, um metallstabilisierte Cyclobutadiene<sup>[1]</sup>, Arene<sup>[2]</sup> oder auch 6 $\pi$ -Heterocyclen<sup>[3]</sup> darzustellen. Verwendet man  $\alpha,\omega$ -Diene, kann man zu bicyclischen aromatischen Verbindungen gelangen<sup>[2]</sup>. Setzt man dagegen carbocyclische Diene mit  $[\text{CpCoL}_2]$  um, erhält man tricyclische Cyclobutadien-Komplexe oder ein vierfach überbrücktes Cyclophan des Cyclobutadiens, das auf jeder Seite durch ein CpCo-Fragment stabilisiert ist; so entsteht z. B. aus 1,6-Cyclodecadiin 1 neben 3 und 4 das Superphan 2 als Hauptpro-



dukt<sup>[4, 5a]</sup>. Bislang ist es noch nicht gelungen, ein analoges Superphan zu isolieren, wenn andere Cycloalkadiene mittlerer Ringgröße mit  $[\text{CpCo(CO)}_2]$  umgesetzt werden<sup>[5b, 6]</sup>. Wir



Schema 1. a)  $[\text{CpCo(cod)}]$ , Decalin,  $150-160^\circ\text{C}$ , Hochverdünnung, 7 d; b) Oppenauer-Oxidation, Aceton/Toluol,  $\text{Al(OiPr)}_3$ , 14 h Rückfluß; c) Semicarbazid · HOAc, Ethanol, 45 min Rückfluß; d)  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 4–5 h,  $30-40^\circ\text{C}$ ; e) BuLi, THF,  $-40^\circ\text{C}$ .

berichten hier über ein neues Konzept der Superphansynthese, das es ermöglicht, nach einem Baukastenprinzip weitere Superphane zu erhalten; dabei wird als elementarer Baustein ein maskiertes Cycloalkin verwendet<sup>[6]</sup>.

Ausgangspunkt unserer Synthese ist 5-Cyclodecinol **5**<sup>[7]</sup>, das sich unter Hochverdünnungsbedingungen mit [CpCo(cod)] in 40 % Ausbeute in Decalin bei 150–160 °C zu einem Gemisch der tricyclischen Cyclobutadienkomplexe **6** umsetzen läßt (Schema 1). Durch Oppenauer-Oxidation mit Aceton können die Alkohole **6** zu 83 % in die isomeren Ketone **7a** und **7b** oxidiert werden. Beide Isomere lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rein erhalten (Tabelle 1). **7b** wurde röntgenstrukturanalytisch charakteri-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der wichtigsten Verbindungen.

**7a**: Fp = 147–148 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.44 (s, 5H), 2.87–2.98 (m, 2H), 2.47–2.56 (m, 2H), 1.33–2.44 (m, 24H); <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 213.3(s), 80.4 (d, Cp), 79.9(s), 78.6(s), 43.4(t), 37.6(t), 27.5(t), 24.5(t), 23.8 (t, 2C), 22.8(t); IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2946, 2908, 1703, 1441, 1422, 1371, 1222, 1103, 821, 805; MS (70 eV): m/z 424(61%), 188(20), 151(22), 137(40), 129(23), 124(100), 115(22), 91(48), 79(25), 67(25), 59(90), 41(52); UV (Pentan): λ<sub>max</sub> [nm] (lge) = 266(4.41), 300(3.22), 375(2.73).

**7b**: Fp = 170–172 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.42 (s, 5H), 2.96–3.07 (m, 2H), 1.35–2.54 (m, 26H); <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 213.3(s), 80.6 (d, Cp), 79.6(s), 79.0(s), 43.9(t), 36.8(t), 28.6(t), 23.9(t), 23.8(t), 23.5(t), 22.0(t); IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2932, 2910, 1704, 1443, 1420, 1369, 1103, 997, 807; MS- und UV-Spektren: wie bei Isomer **7a**.

**9**: Fp = 106–108 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.49 (s, 5H), 1.50–2.50 (m, 24H); <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ = 82.3(s), 82.1(s), 80.0 (d, Cp), 27.8(t), 25.6(t), 19.2(t); IR (CDCl<sub>3</sub>): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2928, 2234, 1430, 1255, 806; MS (70 eV): m/z 388(4%), 322(20), 308(18), 131(24), 119(27), 105(76), 91(100), 57(18), 43(18); UV (Pentan): λ<sub>max</sub> [nm] (lge) = 266(4.38), 296(3.28), 378(2.73).

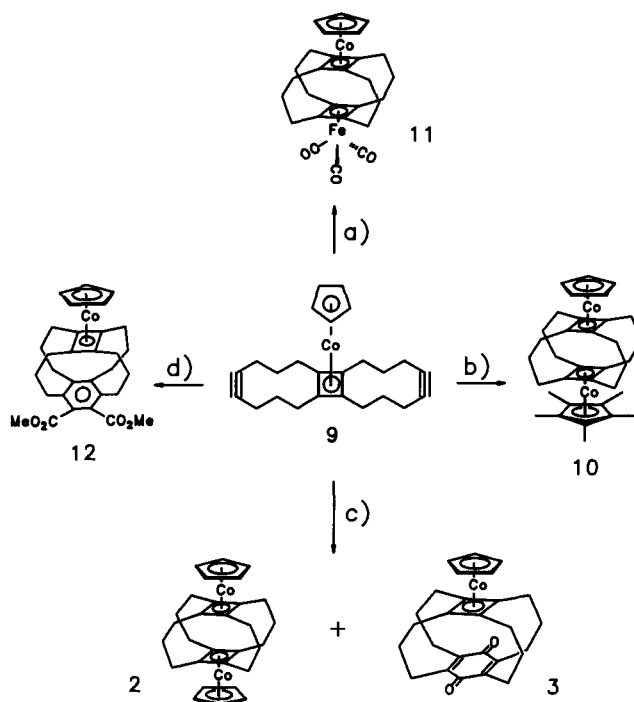
**10**: Fp = > 300 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.56 (s, 5H), 2.21–2.25 (m, 8H), 1.80–1.84 (m, 8H), 1.76 (s, 15H), 1.52–1.61 (m, 8H); <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 87.0(s), 80.3 (d, Cp), 78.5(s), 74.0(s), 28.0(t), 26.9(t), 25.0(t), 9.5(q); IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2922, 2886, 1443, 1376, 1342, 994, 549, 495; MS (70 eV): m/z 582(10%), 457(27), 291(22), 259(100), 133(34), 124(25), 59(32); UV (Hexan): λ<sub>max</sub> [nm] (lge) = 205(3.75), 243(3.35), 399(4.05).

**11**: Fp = > 260 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.46 (s, 5H), 2.05–2.13 (m, 16H), 1.33–1.43 (m, 8H); <sup>13</sup>C-NMR (75.47 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 217.4(s), 87.3(s), 80.5 (d, Cp), 78.7(s), 28.1(t), 26.3(t), 25.6(t); IR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2936, 2894, 2006, 1944, 1429, 1349, 1248, 1103, 1070, 736, 702, 605; MS (70 eV): m/z 528(17%), 500(8.6), 472(32), 444(41), 317(24), 124(100), 115(18), 84(21), 59(61), 56(48); UV (Pentan): λ<sub>max</sub> [nm] (lge) = 202(4.62), 240 sh (4.22), 288(4.61).

**12**: Fp = 175–179 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.38 (s, 5H), 3.50 (s, 6H), 3.06–3.19 (m, 2H), 2.79–2.88 (m, 2H), 2.52–2.62 (m, 2H), 2.26–2.43 (m, 4H), 2.06–2.11 (m, 4H), 1.66–1.99 (m, 10H); <sup>13</sup>C-NMR (75.46 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 169.9(s), 141.2(s), 135.6(s), 130.2(s), 80.5 (d, Cp), 80.4(s), 77.8(s), 51.8(q), 27.9(t), 26.8(t), 26.2(t), 24.9(t), 23.4(t), 22.1(t); IR (CDCl<sub>3</sub>): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2928, 2848, 1737, 1707, 1432, 1266, 1220, 1195, 1177; MS (70 eV): m/z 530(35%), 249(27), 165(25), 153(20), 141(29), 128(36), 124(65), 115(41), 104(20), 91(56), 77(30), 65(21), 59(100), 55(34), 44(50), 41(38); UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> [nm] (lge) = 196(4.15), 266(4.06), 294(3.25).

siert<sup>[8]</sup>. Im nächsten Schritt werden die Diketone (als Mischung) durch eine von *Lalezari* et al. entwickelte Methode in die beiden Bisselenadiazole **8** überführt<sup>[9]</sup>. Ohne weitere Reinigung oder Auftrennung läßt sich aus diesem Gemisch (**8a/8b**) unter Einwirken von *n*BuLi bei –40 °C das Diin **9** (Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup>) in 70 % Ausbeute gewinnen. Führt man die Synthese gemäß Schema 1 durch, so lassen sich in einer Synthesefolge ohne weiteres 1–2 g **9** darstellen.

Aus Schema 2 geht hervor, daß das Diin **9** die Schlüsselverbindung zu einer ganzen Reihe metallstabilisierter vierfach überbrückter Cyclobutadienophane ist. Wird **9** mit [CpCo(CO)<sub>2</sub>] in Cyclooctan erhitzt, bildet sich das Superphan **2** in 80 % Ausbeute. Diese Reaktion verläuft ziemlich rasch, was unsere früher getroffene Behauptung, daß **9** Intermediat der Umsetzung **1** → **2** ist, untermauert<sup>[4]</sup>. Als Neben-



Schema 2. a) Fe(CO)<sub>5</sub>, Toluol, 18 h Rückfluß; b) [Cp\*Co(CO)<sub>2</sub>], Decalin, 150–160 °C, 24 h; c) [CpCo(CO)<sub>2</sub>], Cyclooctan, 2 h Rückfluß; d) [CpCo(CO)<sub>2</sub>], DMAD, Toluol, 24 h Rückfluß.

produkt kann das Donor-Acceptor-Superphan **3**<sup>[5]</sup> (Ausb. 1 %) isoliert werden. Die gleiche Reaktion mit [Cp\*Co(CO)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup> in Decalin bei 150–160 °C ergibt **10** (84 %); Erhitzen von **9** mit Fe(CO)<sub>5</sub> in Toluol<sup>[11]</sup> führt zu **11** (8 %). Das gemischte Superphan **11** steht in engem Bezug zu dem erst kürzlich dargestellten [2,2](1,3)Cyclobutadienophan, das auf jeder Seite durch ein Fe(CO)<sub>3</sub>-Fragment komplexiert ist<sup>[12]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **11** bestätigt die Strukturzuordnung<sup>[8]</sup>. Schließlich entsteht in 5 % Ausbeute das gemischte Cyclophan **12**, wenn **9** mit Acetylenedicarbonsäuredimethylester (DMAD) und [CpCo(CO)<sub>2</sub>] erhitzt wird.

Optimierungsrechnungen mit der AM1-Methode<sup>[14]</sup> an einer Modellverbindung für **9**, die das CpCo-Fragment nicht enthält, aber die Minimierung aller geometrischen Parameter<sup>[13]</sup> der verbleibenden Kohlenwasserstoffketten ermöglicht, zeigen, daß die berechnete Geometrie des Kohlenwasserstoffgerüsts erstaunlich gut mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse übereinstimmt (Schema 3). Neben

<i>d</i> [Å]	3.9	6.3	4.6
<i>E</i> <sub>rel.</sub> [kcal mol <sup>-1</sup> ]	10.0	0.0	8.3

Schema 3.

dem globalen Minimum **A**, in dem der Abstand der beiden Dreifachbindungen bei 6.3 Å liegt, sagen die Rechnungen zwei lokale Minima, **B** und **C**, voraus, in denen der Abstand der Dreifachbindungen nur 3.9 bzw. 4.6 Å beträgt. Die Ener-

giedifferenz zwischen **A** und **C** errechnet sich zu 8.3 kcal mol<sup>-1</sup>, die zwischen **A** und **B** zu 10.0 kcal mol<sup>-1</sup>.

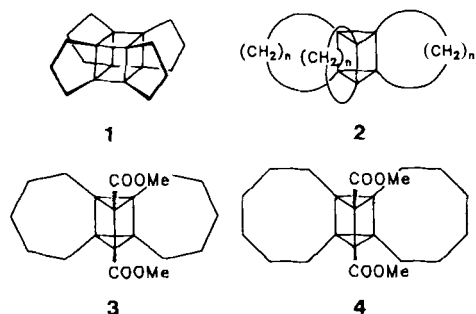
Eingegangen am 23. Juli 1990 [Z 4084]

- [1] A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691; N. E. Schore, *ibid.* 88 (1988) 1081, zit. Lit.  
 [2] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 1; *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539, zit. Lit.  
 [3] H. Bönemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 248; H. Bönemann, R. Goddard, J. Grub, R. Mynott, E. Raabe, S. Wendel, *Organometallics* 8 (1989) 1941, zit. Lit.  
 [4] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 195.  
 [5] a) R. Gleiter, D. Kratz, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 5893; b) R. Gleiter, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, *ibid.* 31 (1990) 6175.  
 [6] R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, S. Rittinger, V. Schehlmann in H. Werner, G. Erker (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis* 2, Springer, Berlin 1989, S. 109.  
 [7] M. Hanack, C. E. Harding, J.-L. Derocque, *Chem. Ber.* 105 (1972) 421.  
 [8] Die Röntgenstrukturanalysen wurden von M. L. Ziegler und B. Nuber durchgeführt.  
 [9] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5105; *Angew. Chem.* 82 (1970) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 464; H. Petersen, H. Meier, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2383.  
 [10] R. B. King, A. Efraty, W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* 56 (1973) 345.  
 [11] R. B. King, I. Haiduc, C. W. Eavenson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2508.  
 [12] C. M. Adams, E. M. Holt, *Organometallics* 9 (1990) 980.  
 [13] Die Minima wurden durch Analyse der ersten und zweiten Ableitung der Energie in bezug auf alle geometrischen Variablen ermittelt.  
 [14] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.

## Doppelt überbrückte Prisman-, Dewar-Benzol- und Benzol-Derivate aus Cyclooctin und 1,8-Cyclotetradecadiin: en route zu Propella[n<sub>3</sub>]prismanen\*\*

Von Rolf Gleiter\* und Björn Treptow

Ausgehend von 1,6-Cyclodecadiin haben wir vor kurzem Propella[3<sub>4</sub>]prisman **1** synthetisiert<sup>[1]</sup>. Auf dem Weg zu den homologen Propella[n<sub>3</sub>]prismanen **2** ist uns mittlerweile die Synthese der Verbindungen **3** und **4**, in denen bereits zwei der

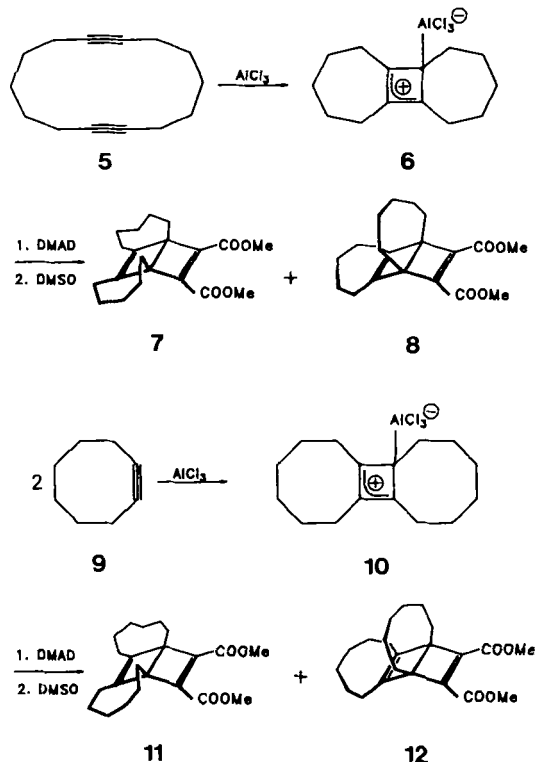


drei Methylenbrücken geknüpft sind, gelungen. Unseres Wissens sind **3** und **4** die ersten doppeltüberbrückten Prisman-Derivate.

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. B. Treptow  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert.

Als Ausgangspunkt für die Synthese von **3** und **4** wählen wir 1,8-Cyclotetradecadiin<sup>[2]</sup> **5** bzw. Cyclooctin **9**<sup>[3]</sup>. Deren Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt zu den erwarteten Cyclobutadien-AlCl<sub>3</sub>-σ-Komplexen **6** bzw. **10**. Nach Zugabe von Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) gefolgt von Dimethylsulfoxid (DMSO) bilden sich jeweils die beiden isomeren doppeltüberbrückten Dewar-Benzol-Derivate **7** und **8** bzw. **11** und **12** (Schema 1).



Schema 1.

Dieser Zugang zu Dewar-Benzol-Derivaten wurde 1971<sup>[4]</sup> entdeckt und ist seitdem ausführlich untersucht worden<sup>[5]</sup>. Die Reaktion zu **7** und **8** wurde schon von Hogeveen et al. kurz erwähnt<sup>[5]</sup>. Die Zugabe von DMSO zur Reaktionslösung bei niedriger Temperatur (-50 °C) dient zur Freisetzung des Cyclobutadiens<sup>[6, 7]</sup>, welches dann in einer Diels-Alder Reaktion mit DMAD reagiert. Es entsteht ein Isomerengemisch im Verhältnis 1:1. Das Verhältnis verschiebt sich zugunsten der Verbindungen **8** bzw. **12** (3:7), wenn die Reaktion bei 0–10 °C durchgeführt wird. Die Dewar-Benzol-Isomere lassen sich durch aufwendige Säulenchromatographie trennen und NMR-spektroskopisch charakterisieren (Tabelle 1): Im Falle der Dewar-Benzol-Derivate **7** und **8**, die Pentamethylenketten enthalten, beobachtet man für **8** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sechs CH<sub>2</sub>-Signale, davon zwei mit niedrigerer Intensität, während **7** nur fünf Signale gleicher Intensität zeigt. Die Zuordnung der Verbindungen **11** und **12** gestaltet sich nicht so einfach und läßt sich nur über die entsprechenden aromatischen Isomere **14** und **16** erreichen, die sich durch ihr unterschiedliches dynamisches Verhalten unterscheiden. Das Benzol-Derivat **14** zeigt die erwarteten scharfen <sup>13</sup>C-NMR-Signale. Dagegen beobachtet man bei **16** erhebliche Linienverbreiterung der Signale des Benzolringes und der *para*-Methylenbrücke. Dieses Phänomen ist auf eine Inversion der *para*-Brücke zurückzuführen und ist ein charakteristisches Merkmal der [6]Paracyclophane, über die Tochtermann et al. ausführlich berichtet haben<sup>[8]</sup>. Ein Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum