

differenz sowohl zum umgebenden Wasser als auch zum Polymer auf und mißt ausgestreckt etwa 2.5 nm<sup>[12, 13]</sup>. Zudem sind an der Teilchenoberfläche noch Sulfatendgruppen aus dem Polymerisationsprozeß vorhanden, die die Grenzschichtstruktur weiter modifizieren<sup>[14]</sup>.

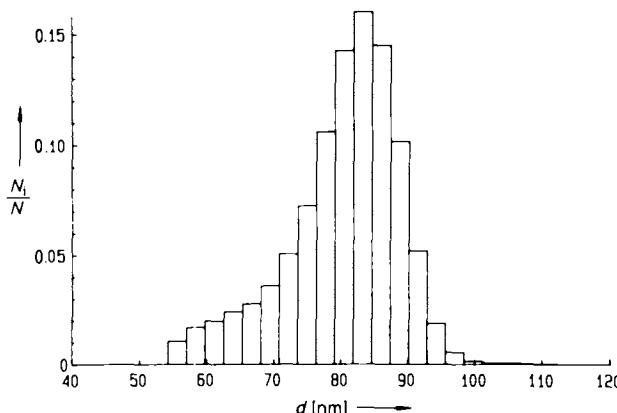


Abb. 4. Anzahlverteilung  $N_i/N$  des Durchmessers  $d$  des verwendeten PS-Latex aus der RKWS-Analyse (Form bestimmt nach dem in [6] beschriebenen Ultrazentrifugenverfahren).

Die experimentelle Streukurve für den PS/PMMA-Latex wurde mit einem Kern-Schale-Modell<sup>[15]</sup> approximiert, das aus einem PS-Kern (Elektronendichtheidendifferenz zu Wasser  $\Delta\varrho_e = 8 \text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$ , der eine Größenverteilung der oben beschriebenen Form aufweist, und einer PMMA-Schale konstanter Dicke ( $\Delta\varrho_e = 46.73 \text{ e}^- \text{ nm}^{-3}$ ) besteht (vgl. auch<sup>[5]</sup>). Eine Anpassung an die Meßwerte auf der Basis eines Modells homogener Kugeln gelang nicht. Das Kern-Schale-Modell ergibt als Zahlenmittel des Kerndurchmessers 76.2 nm, die Dicke der PMMA-Schale beträgt 6.9 nm, der Gesamtdurchmesser also 90 nm. Die Schalendicke liegt nahe bei dem aus der Massenbilanz der Polymerisation zu erwartenden Wert von 6.25 nm. Mit der schnellen Dichtegradientenultrazentrifugation<sup>[17]</sup> wurde eine konstante Teilchendichte festgestellt, so daß die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung durch Ultrazentrifugieren möglich war; das Zahlenmittel des Teilchendurchmessers liegt bei 90.2 nm.

Die Übereinstimmung zwischen den Methoden ist im Fall des PS/PMMA-Systems also gut, auch wenn das verwendete Kern-Schale-Modell die Teilchendichte nicht ganz konstant hält. Die Effekte der Grenzflächenbelegung der Teilchen durch Emulgatormoleküle und Sulfatendgruppen sind jetzt bei der RKWS-Analyse wegen der großen Elektronendichtheidendifferenz zwischen PMMA und Wasser von geringerer Bedeutung.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß bei Kenntnis der Größenverteilung der Latexpartikel eine quantitative Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Streukurven erreichbar ist. Mit der Röntgeneinwinkelstreuung kann somit die Morphologie von polymeren Latices eindeutig bestimmt werden.

### Experimentelles

**Synthese:** Die verwendeten Monomere Styrol (Fluka, purum) und Methylmethacrylat (MMA) (Fluka, purum) wurden vor Gebrauch entstabilisiert und destilliert; Initiator (Kaliumperoxodisulfat, Fluka, p.a.), Emulgator (Natriump-*p*-dodecylbenzolsulfonat (Fluka, technisch) und Inhibitor (*N,N*-Diethylhydroxylamin (DEHA), Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt; das Wasser wurde deionisiert und in einer Quarzdestille destilliert.

**PS-Latex:** Polymerisation im Batchverfahren: Erwärmen der Reaktionsmischung (ohne Initiatorlösung) unter  $\text{N}_2$  auf 80 °C; Start der Reaktion durch Initiatorzugabe; Reaktionszeit 6 h; Röhrgeschwindigkeit 300 U min<sup>-1</sup>; Beendigung der Reaktion durch Inhibitorzusatz; Ansatz: 525 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 15 g 10proz.

Emulgatorlösung, 150 g Styrol, 0.3 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 6.0 g  $\text{H}_2\text{O}$ , Zugabe von 15 g 10proz. Emulgatorlösung nach 0.5 h, Zugabe von 0.61 g 25proz. DEHA-Lösung nach 6 h; Umsatz (bezogen auf Styrol) 93 %.

**PS/PMMA-Latex:** Polymerisation unter „starved conditions“<sup>[16]</sup>; Erwärmen der Reaktionsmischung (ohne Initiatorlösung) unter  $\text{N}_2$  auf 80 °C; Zugabe der Initiatorlösung: Start der Reaktion durch Zutropfen von MMA (25  $\mu\text{L min}^{-1}$ ); Reaktionszeit 7 h; Röhrgeschwindigkeit 300 U min<sup>-1</sup>; Beendigung der Reaktion durch Inhibitorzusatz; Ansatz: 79.36 g PS-Latex, 0.144 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 9.92 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 9.868 g MMA, Zugabe von 0.07 g 25proz. DEHA-Lösung nach 7 h; Umsatz (bezogen auf MMA) 100 %.

**Charakterisierung:** 1. Elektronenmikroskopie: Transmissionselektronenmikroskop Hitachi H 700 H; Teilchenzählgerät Zeiss TGZ-3; Eichung des Vergrößerungsfaktors mit internem Standard-PS-Latex (Balzers,  $d = 313 \pm 2 \text{ nm}$ ) und Strichgitterabdruck (Balzers, 2160 Linien pro mm); Ultrazentrifugenanalyse: siehe [6]. 2. Röntgenkleinwinkelstreuung: Kratky-Kompakt-Kamera (A. Paar, Graz) mit Schrittschaltwerk, Szintillationszähler mit Impulshöhendiskriminierung, Cu-Anode in Kombination mit Ni-Filter ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ ); Messung der Primärstrahlintensität nach der Wanderspaltmethode [17]; Breite des Eingangspalts 20  $\mu\text{m}$ ; Breite des Detektorspalts 50  $\mu\text{m}$ ; Subtraktion der Kapillarleerstreuung und des Untergrunds, der aus den Elektronendichtheitfluktuationen der Proben resultiert (letzteres erreicht durch Approximation des Untergrunds im Auslaufbereich der Streukurve [18]; Korrektur der Spaltlängenverschierung (bedingt durch die Strahlgeometrie) [19].

eingegangen am 20. Juni 1991 [Z 4734]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] M. Okubo, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 35/36 (1990) 307.
- [2] K. Kato, *Polym. Lett.* 4 (1966) 35.
- [3] J. W. Vanderhoff in G. E. Ham (Hrsg.): *Vinyl Polymerization*, Vol. I, Part II, Dekker, New York 1969, zit. Lit.
- [4] M. P. Wai, R. A. Gelman, M. G. Fatica, R. H. Hoerl, G. D. Wignall, *Polymer* 28 (1987) 918; G. A. Bootle, J. E. Lye, R. Ottewill, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 35/36 (1990) 291.
- [5] D. Hergeth, W. Lebek, W. D. Hergeth, K. Schmutzler, *Colloid Polym. Sci.* 268 (1990) 744.
- [6] H.-G. Müller, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989) 1113.
- [7] H. Lange, *Colloid Polym. Sci.* 258 (1980) 1077.
- [8] A. Guinier, G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Wiley, New York, und Chapman and Hall, London 1955.
- [9] J. Moonen, C. de Kruif, A. Vrij, *Colloid Polym. Sci.* 266 (1988) 1068.
- [10] A. Vrij, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3267.
- [11] S. H. Chen, E. Y. Sheu in S. H. Chen, R. Rajagopalan (Hrsg.): *Micellar Solutions and Microemulsions*, Springer, New York 1990.
- [12] P. C. Cabos, P. Delord, J. Rouvier, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 37.
- [13] D. Cebula, R. K. Thomas, N. M. Harris, J. Tabony, J. W. White, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 65 (1965) 76.
- [14] L. A. Rosen, D. A. Saville, *J. Colloid Interface Sci.* 140 (1990) 82.
- [15] M. Kerker: *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York 1969.
- [16] M. Okubo, A. Yamada, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16 (1980) 3219.
- [17] H. Stabinger, O. Kratky, *Makromol. Chem.* 179 (1978) 1655.
- [18] R. J. Roe, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 182.
- [19] G. R. Strobl, *Acta Crystallogr. Sect. A* 26 (1970) 367.

### Drei- und vierfach brückenkopfsubstituierte Tribenzotriquinacene \*\*

Von Andreas Schuster und Dietmar Kuck \*

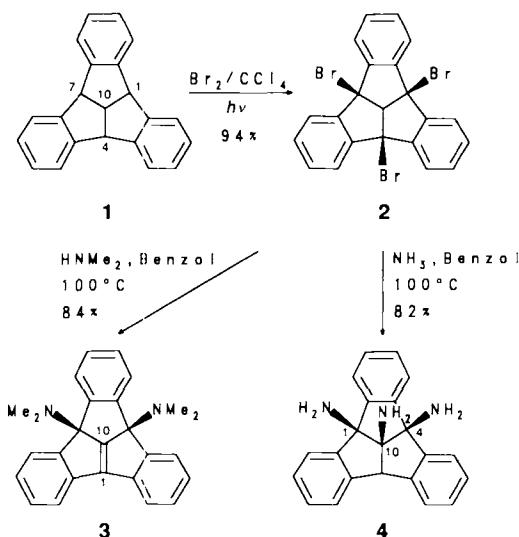
Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Das dreifach benzostabilisierte Triquinacen **1**, eines der drei prototypischen Centrotriindane<sup>[11]</sup>, bietet im Gegensatz zum Grundkörper die Möglichkeit, die Reaktionen an den vier Brückenkopfpositionen anhand stabiler, gut kristallisierender Verbindungen zu studieren. Wie wir bereits in Zusam-

[\*] Dr. D. Kuck, Dr. A. Schuster  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Benzoanellierte Centropolyquinane, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 9. Mitteilung: D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 3472–3475.

menarbeit mit *de Meijere* et al.<sup>[2]</sup> zeigen konnten, trägt die dreifache Benzoanellierung bei **1** auch erheblich zur Stabilisierung anionischer und olefinischer Derivate dieses Systems bei. Wir stellen nun das aus **1** leicht zugängliche, besonders stabile Olefin **3** vor, das in zum Teil ungewöhnlichen Umsetzungen eine Vielfalt neuer brückenkopfsubstituierter Tribenzotriquinacene liefert.



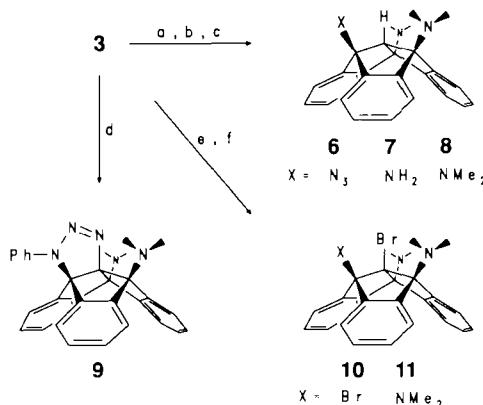
Schema 1. Synthesen ausgehend von Tribenzotriquinacen 1.

Das auf zwei Wegen erhältliche **1**<sup>[2, 3]</sup> kann trotz seiner extrem schlechten Löslichkeit nahezu quantitativ zum  $C_{3v}$ -symmetrisch substituierten Tribromderivat **2** umgesetzt werden (Schema 1)<sup>[4]</sup>. Die Aminolyse von **2** mit Dimethylamin liefert das Tribenzodihydroacepentalen **3** in ebenfalls hoher Ausbeute. Im Gegensatz zu den analog herstellbaren Dihydroacepentalen<sup>[6]</sup> ist **3** in kristalliner Form vollkommen luftstabil – eine angesichts der beiden stark pyramidalisierten olefinischen Atome C1 und C10<sup>[7, 8]</sup> bemerkenswerte Eigenschaft. Die analoge Bis(trimethylsilyl)-Verbindung ist ebenfalls aus **1** zugänglich, sie ist aber deutlich weniger stabil als **3**<sup>[2, 9]</sup>.

Überraschenderweise führt die *Anmonolyse* von **2** zur Triaminoverbindung **4** mit  $C_s$ -symmetrischem Substitutionsmuster. Die Konstitution dieser ebenfalls in guten Ausbeuten erhältlichen Verbindungen ist durch NMR-Spektroskopie eindeutig belegt (Tabelle 1). Das 1,4,10-Triamin **4** ist damit das erste gezielt darstellbare Triquinacen mit einem Heterosubstituenten am zentralen Brückenkopfatom<sup>[10, 11]</sup>. Versuche, durch weitere Experimente die unerwartete Reaktionsweise von **2** mit Ammoniak zu klären, waren bisher nicht sehr erfolgreich<sup>[12]</sup>. Das intermedial entstehende Analogon von **3** (H statt Me, **3'**) ist im Gegensatz zu **3** kinetisch offenbar nicht genügend stabilisiert<sup>[13]</sup>.

Unter den bisher durchgeführten Umsetzungen von **3** mit 1,3-dipolaren Agentien sind zwei Reaktionen mit Aziden hervorzuheben (Schema 2). Mit Phenylazid reagiert **3** glatt zum Regiosomer **9**, einem an allen vier Brückenkopfatomen stickstoffsubstituierten Triquinacen. Vermutlich sind hier vor allem sterische Gründe für die hohe Regioselektivität bestimmend. Mit Trimethylsilylazid hingegen konnten wir – trotz aller Bemühungen um Ausschluß von Feuchtigkeit – keines der erwarteten Cycloadditionsprodukte isolieren. Man erhält statt dessen in guter Ausbeute das 1-Azido-4,7-bis(dimethylamino)-Derivat **6** als wiederum gut kristallisierende Verbindung. Daß die drei äußeren Brückenkopfatome Substituenten tragen, wird durch die NMR-Daten (Tabelle 1) und durch Thermolyse-Ergebnisse<sup>[14]</sup> nahegelegt; den

zwingenden chemischen Beweis (Schema 2) liefert die Reduktion von **6** mit LiAlH<sub>4</sub> zu **7** und die anschließende Methylierung nach *Eschweiler* und *Clarke* zu 1,4,7-Tris(dimethylamino)tribenzotriquinacen **8**, dessen  $C_{3v}$ -symmetrische Konstitution aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tabelle 1) eindeutig hervorgeht.

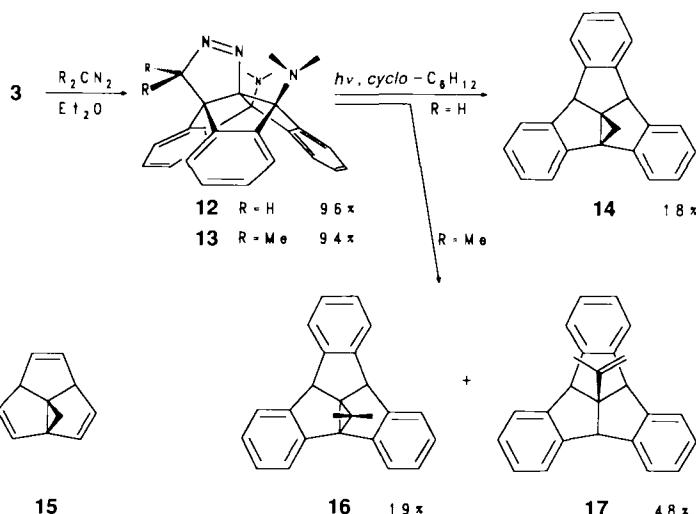


Schema 2. a)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 1 d (76 % **6**); b)  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ , Raumtemperatur, 6 h (96 % **7**); c)  $\text{HCO}_2\text{H}/\text{CH}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $130^\circ\text{C}$ , 2 h (80 % **8**); d)  $\text{PhN}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 1 d (94 % **9**); e)  $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , Zugabe über 6 h (85 % **10**); f)  $\text{HNMe}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $100^\circ\text{C}$ , 1 d (54 % **11**).

Aus dem Olefin **3** läßt sich eine Fülle vierfach heterosubstituierter Tribenzotriquinacene herstellen. So reagiert **3** bei tiefen Temperaturen mit Brom zum Dibromid **10** (Schema 2), das sich erwartungsgemäß leicht mit Dimethylamin zum wiederum  $C_{3v}$ -symmetrischen 10-Brom-1,4,7-tris(dimethylamino)tribenzotriquinacen **11** umsetzen läßt. Versuche zur Solvolyse der C10-Br-Bindung waren bisher vergeblich<sup>[15]</sup>.

Ferner fanden wir ausgehend von **3** einen unerwartet direkten Zugang zu 1,10-cyclopropanellierten Tribenzotriquinacenen. Cyclopropatriquinacene vom Typ **15** sind unseres Wissens bisher unbekannt; wohl aber sind erst kürzlich mehrere gesättigte Derivate aus der Dodecahedran-Reihe synthetisiert worden<sup>[16, 17]</sup>. Es schien daher interessant zu prüfen, ob *Tribenzotriquinacen* mit zentralem Cyclopropanring trotz dessen Konjugation mit zwei  $\pi$ -Systemen stabile Verbindungen sind<sup>[18]</sup>.

Das Olefin **3** addiert Diazomethan und 2-Diazopropan in quantitativer Umsetzung unter Bildung der tetracyclischen Dihydropyrazole **12** bzw. **13** (Schema 3). Die ähnlich hohen Ausbeuten und die nahezu identischen NMR-chemischen



Schema 3. Synthese von Cyclopropatriquinacenen.

Verschiebungen der drei *N*-substituierten Brückenkopfatome weisen auf die gleiche Konstitution der beiden tetracyclischen Gerüste hin. Da für das Diazopropan-Addukt mit einem  $C(CH_3)_2$ -Substituenten an C 10 erhebliche sterische Hinderung anzunehmen ist, werden **12** und **13** die gezeigten Strukturen mit der  $N=N$ -Gruppe an C 10 zugeordnet.

Die Bestrahlung einer Suspension von **12** in Cyclohexan bei Raumtemperatur (Quarzfilter) führt unter vollständiger Desaminierung zum Tetracyclus **14**. Das Produkt entsteht zwar in nur 18 % Ausbeute neben viel polymerem Material, lässt sich aber durch Mitteldruckchromatographie (MPLC)

und langsame Kristallisation rein erhalten. Es ist im Vergleich zu vielen anderen Tribenzotriquinacenen<sup>[2-5]</sup> überraschend gut löslich. Die Massen-,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren belegen eindeutig die Struktur von **14** (Tabelle 1).

Das Diazopropan-Addukt **13** ergibt unter den gleichen Bedingungen in 19 % Ausbeute den Tetracyclus **16**; Hauptprodukt ist jedoch das ringgeöffnete 10-(Propen-2-yl)tribenzotriquinacen **17**. Auch diese beiden Verbindungen sind spektroskopisch eindeutig identifizierbar (Tabelle 1) und wie **14** in kristalliner Form sehr stabil. **17** ist das erste Triquinacenderivat mit einem ungesättigten Substituenten am zentralen C-Atom und sollte sich zu weiteren, interessanten C 10-substituierten Tribenzotriquinacenen umsetzen lassen<sup>[4, 5, 19]</sup>.

Die photolytische Desaminierung der Cycloaddukte **12** und **13** ist überraschend<sup>[20]</sup>. Möglicherweise wird sie bei den Tribenzotriquinacenen im Zuge der Desazotierung radikalisch ausgelöst und durch die Bildung hochkonjugierter Isoinden-Intermediate zusätzlich begünstigt. Hierfür spricht auch die Ringöffnung von **13** zu **17**.

Das Diaminoolefin **3** und die hier erstmals vorgestellten brückenkopfsubstituierten Tribenzotriquinacene reizen zu weiteren Untersuchungen. So könnte die streng ekliptische Ausrichtung von bis zu vier vicinalen Substituenten auf der konvexen Molekülseite des rigidem Triquinacengründes zu konzertierten dipolaren Wechselwirkungen führen. Die Konsequenzen der besonderen Stereochemie derartiger hochfunktionalisierter sphärischer Moleküle für Struktur und Reaktivität sollen eingehender untersucht werden.

#### Arbeitsvorschriften für ausgewählte Verbindungen

**2:** 560 mg (2.00 mmol) Tribenzotriquinacen **1** werden in 100 mL Tetrachlormethan bei 50 °C suspendiert und innerhalb von 10 min tropfenweise mit 6.00 mL einer 1.00 M Lösung von Brom in Tetrachlormethan (6.00 mmol) versetzt. Zusätzlich wird mit einer Photolampe (500 W) bestrahlt. Nach der sehr raschen Bromaufnahme (Aufschäumen!) wird das Lösungsmittel entfernt und der hellbraune Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 970 mg (94 %) **2** in Form bräunlich gefärbter Quader:  $F_p = 320-325$  °C (Zers.).

**3:** In einem Reagenzglas (180 mm × 22 mm) mit Rührstäbchen werden 517 mg (1.00 mmol) **2** mit 10 mL wasserfreiem Benzol eingefroren. Das Glas wird in einem Stahlautoklaven (190 mm × 26 mm, Roth) mit 20 mL zuvor einkondensiertem Dimethylamin gestellt; der Autoklav wird dicht verschlossen und die Reaktionsmischung im Ölbad bei 100 °C 20 h magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen lässt man das überschüssige Amin entweichen und verdünnt den Inhalt des Reagenzglases mit 20 mL Dichlormethan und 20 mL Wasser. Nach extraktivem Aufarbeiten mit  $CH_2Cl_2$ , Trocknen mit  $Na_2SO_4$  und Entfernen der Lösungsmittel erhält man einen hellbraunen, kristallinen Rückstand, der aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  umkristallisiert 305 mg (84 %) **3** in Form farbloser Nadeln liefert:  $F_p = 231$  °C.

**4:** Wie für **3** beschrieben, werden 517 mg (1.00 mmol) **2** in zunächst auf –40 °C vorgekühltem Benzol mit 10 mL flüssigem Ammoniak eingeschlossen und zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2/n$ -Heptan erhält man 266 mg (82 %) **4** in Form sehr feiner, farbloser Nadeln:  $F_p = 248$  °C (Zers.).

**9:** Eine Lösung aus 364 mg (1.00 mmol) **3** in 10 mL Dichlormethan wird mit 300 mg (2.50 mmol) Phenylazid versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird Methanol zugegeben und die Lösung am Rotationsverdampfer langsam bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Man erhält 514 mg (94 %) **5** in Form farbloser Kristalle,  $F_p = 251$  °C.

**10:** Mit einem Feindosiertropftrichter werden zu einer auf –60 °C gekühlten Lösung von 364 mg (1.00 mmol) **3** in 30 mL wasserfreiem Dichlormethan über einen Zeitraum von 6 h 20 min einer 50.0 mM Lösung von Brom (1.00 mmol) in Dichlormethan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur engt man die Suspension im Vakuum bis auf ein Volumen von 10 mL ein und versetzt mit der gleichen Menge wasserfreiem Ethylacetat. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und ergeben aus  $CH_2Cl_2/EtOAc$  umkristallisiert 445 mg (85 %) **10** in Form gelber Kristalle:  $F_p = 216$  °C (Zers.).

**11:** Die Aminolyse von **10** (131 mg, 250  $\mu$ mol) analog zu der Umsetzung von **2** mit Dimethylamin liefert ein Rohprodukt, das nach Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  65 mg (54 %) **11** in Form farbloser Kristalle ergibt:  $F_p = 278$  °C (Zers.).

**14, 16 und 17:** Die Cycloaddukte **12** ( $F_p = 272$  °C) und **13** ( $F_p = 330$  °C) werden aus **3** nach Standardmethoden erhalten. - Photolysen: In einem Fallfilmphotoreaktor (Normag, 400 mL Volumen, Kühl- und Tauchrohr aus Quarzglas, Quecksilberdampfstrahler Hanau TQ 718 Z1, 500 W) wird eine

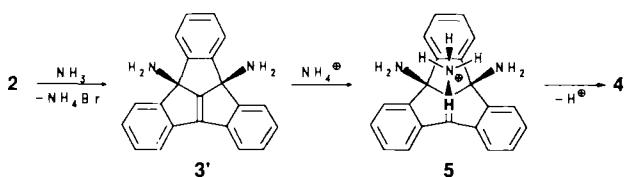
Tabelle 1. Physikalische Daten ausgewählter Verbindungen [IR(KBr),  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz), MS (EI, 70 eV)].

<b>2:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3083, 3066, 3014, 1469, 1460, 1273, 1207; $^1H$ -NMR: 3 AA'BB'-Spinsysteme $\delta_A$ = 7.68 (6 H), $\delta_B$ = 7.37 (6 H), $\delta$ = 5.58 (s, 1 H); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 143.6 (s), 130.6 (d), 125.1 (d), 89.2 (d), 67.1 (s); MS: $m/z$ 435, 437, 439 ( $[M - Br]^\oplus$ ; 51, 95, 51), 277 (78), 276 (68), 274 (21), 138 (100), 137 (33)
<b>3:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3059, 2977, 2964, 2852, 2827, 2818, 1466, 1459, 1272, 1056; $^1H$ -NMR: $\delta$ = 7.87 (d, 2 H, $^3J$ = 6.1 Hz), 7.57 (d, 2 H, $^3J$ = 6.4 Hz), AA'BB'-Spinsystem $\delta_A$ = 7.43 (2 H), $\delta_B$ = 7.20 (2 H), $\delta$ = 7.32 - 7.28 (m, 4 H), 2.56 (s, 12 H); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 164.1 (s), 154.4 (s), 153.8 (s), 144.1 (s), 139.3 (s), 127.8 (d), 126.7 (d), 126.6 (d), 124.8 (d), 122.2 (d), 78.2 (s), 41.5 ( $CH_3$ ); MS: $m/z$ 364 ( $M^\oplus$ , 1), 321 (14), 319 (8), 277 (26), 276 (100), 159 (2), 138 (9)
<b>4:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3645, 3316 (br), 3064, 3025, 2872, 1476, 1453, 1219; $^1H$ -NMR: $\delta$ = 7.64 (d, 2 H, $^3J$ = 6.8 Hz), AA'BB'-Spinsystem $\delta_A$ = 7.59 (2 H), $\delta_B$ = 7.25 (2 H, überl., gert), $\delta$ = 7.40 (d, 2 H, $^3J$ = 6.7 Hz), 7.29 - 7.21 (m, 4 H), 4.48 (s, 1 H), 1.87 (br.s, 6 H, NH <sub>2</sub> ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 148.1 (s), 146.7 (s), 142.0 (s), 129.0 (d), 128.7 (d), 128.1 (d), 124.1 (d), 123.9 (d), 83.3 (s), 75.2 (s), 64.0 (d); MS: $m/z$ 325 ( $M^\oplus$ , 57), 308 (69), 307 (33), 291 (100), 280 (22), 265 (18), 231 (10)
<b>6:</b> Farblose Kristalle, $F_p$ = 203 - 208 °C (aus $CH_2Cl_2/MeOH$ ); IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3073, 3034, 2984, 2950, 2861, 2821, 2091 ( $N_3$ ), 1476, 1454, 1242, 1235, 1225; $^1H$ -NMR: Überlagerte AA'BB'- und ABCD-Spinsysteme $\delta$ = 7.63 - 7.59 (m, 2 H), 7.58 - 7.55 (m, 2 H), 7.53 - 7.50 (m, 2 H), 7.32 - 7.28 (m, 6 H), 4.32 (s, 1 H, 10-H), 2.26 (s, 12 H, $CH_3$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 146.3 (s), 144.8 (s), 142.6 (s), 129.7 (d), 129.1 (d), 124.7 (d), 124.5 (d), 123.3 (d), 83.7 (s), 80.6 (s), 55.3 (d), 41.0 ( $CH_3$ ); MS: $m/z$ 407 ( $M^\oplus$ , 2), 364 (20), 362 (24), 319 (62), 291 (100), 290 (88), 276 (13)
<b>8:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3069, 3030, 2988, 2930, 2817, 2781, 1474, 1452, 1228, 1060, 1011, 769; $^1H$ -NMR: 3 AA'BB'-Spinsysteme $\delta_A$ = 7.53 (6 H), $\delta_B$ = 7.22 (6 H), $\delta$ = 4.37 (s, 1 H, 10-H), 2.35 (s, 18 H, $CH_3$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 145.9 (s), 128.6 (d), 124.2 (d), 83.9 (s), 41.7 ( $CH_3$ ); das Signal für C 10 liegt vermutlich bei $\delta$ = 77.8; MS (EI, 70 eV): $m/z$ 409 ( $M^\oplus$ , 2), 365 (37), 364 (48), 321 (100), 320 (34), 277 (36), 276 (59), 160.5 (11), 138 (15)
<b>9:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3089, 3067, 3029, 3005, 2986, 2940, 2875, 2840, 1596, 1488, 1473, 1462, 1270, 1224, 1003; $^1H$ -NMR: $\delta$ = 7.57 (d, 2 H, $^3J$ = 7.9 Hz), AA'BB'-Spinsystem $\delta_A$ = 7.54 (2 H), $\delta_B$ ≈ 7.30 (2 H), $\delta$ = 7.43 (d, 2 H, $^3J$ = 7.6 Hz), 7.39 - 7.23 (m, 5 H), 7.14 (s, 4 H), 2.83 (s, 6 H, $CH_3$ ), 2.37 (s, 6 H, $CH_3$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 146.8 (s), 144.4 (s), 140.6 (s), 140.4 (s), 129.4 (d), 129.3 (d), 129.1 (d), 128.7 (d), 127.3 (d), 126.5 (d), 125.4 (d), 124.6 (d), 124.3 (d), 117.0 (s), 86.9 (s), 83.1 (s), 41.1 ( $CH_3$ ), 39.7 ( $CH_3$ ); MS: $m/z$ 483 ( $M^\oplus$ , 5), 411 (16), 378 (100), 367 (84), 335 (40), 320 (20), 290 (24), 276 (49), 183.5 (7); UV/VIS ( <i>n</i> -Heptan, $c = 1.25 \times 10^{-4}$ M): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 295 (6280), 276 (8130), 268 (9180)
<b>11:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3075, 3031, 2980, 2927, 2884, 2800, 1473, 1453, 1259, 1205, 1065, 757; $^1H$ -NMR: 3 AA'BB'-Spinsysteme $\delta_A$ = 7.42 (6 H), $\delta_B$ = 7.19 (6 H), $\delta$ = 2.73 (18 H, N- $CH_3$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = ca. 144 (s), 128.5 (d), 125.1 (d), 113.0 (s), 86.0 (s), 40.0 ( $CH_3$ ); MS: $m/z$ 487, 489 ( $M^\oplus$ , 16, 16), 443, 445 (21, 20), 363 (10), 320 (23), 278 (17), 277 (21), 276 (53), 58 (100)
<b>14:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3065, 3036, 3010, 2888, 1473, 1455, 1254, 1100, 755, 733; $^1H$ -NMR: $\delta$ = 7.63 - 7.60 (m, 2 H), 7.53 - 7.50 (m, 2 H), 7.43 - 7.40 (m, 2 H), 7.21 - 7.14 (m, 6 H), 4.67 (s, 2 H), 1.69 (s, 2 H, $CH_2$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 149.7 (s), 145.0 (s), 144.4 (s), 127.1 (d), 126.7 (d), 125.2 (d), 124.9 (d), 124.6 (d), 124.2 (d), 53.9 (d), 46.9 (s), 41.5 (s), 29.5 (s, 2 H, $CH_2$ ); MS: $m/z$ 292 ( $M^\oplus$ , 100), 291 (49), 289 (28), 280 (15), 276 (14), 215 (8), 146 (4), 138 (12); UV/VIS ( <i>n</i> -Heptan, $c = 4.45 \times 10^{-5}$ M): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 277 (2670), 270.5 (2760), ca. 264 (1800)
<b>16:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3065, 3035, 3015, 2978, 2927, 2873, 1475, 1464, 1455, 752, 737, 721; $^1H$ -NMR: AA'BB'-Spinsystem $\delta_A$ = 7.53 (2 H), $\delta_B$ ≈ 7.15 (2 H, überl.), $\delta$ = 7.43 - 7.40 (m, 4 H), 7.18 - 7.12 (m, 4 H), 4.52 (s, 2 H), 1.06 (s, 6 H); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 151.5 (s), 144.9 (s), 143.3 (s), 127.1 (d), 127.0 (d), 126.6 (d), 125.4 (d), 124.5 (d), 123.7 (d), 56.2 (s), 52.6 (d), 51.7 (s), 34.8 (s), 18.7 ( $CH_3$ ); MS: $m/z$ 320 ( $M^\oplus$ , 100), 305 (55), 289 (22), 279 (27), 278 (21), 277 (20), 276 (26), 178 (7), 144.5 (11), 138 (13); UV/VIS ( <i>n</i> -Heptan, $c = 5.0 \times 10^{-5}$ M): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 277 (3000), 270.5 (2740), ca. 264 (1920)
<b>17:</b> IR: $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 3065, 3027, 2986, 2974, 2927, 1633, 1485, 1476, 1456, 1375, 875, 753, 733; $^1H$ -NMR: 3 AA'BB'-Spinsysteme $\delta_A$ = 7.45 (6 H), $\delta_B$ = 7.18 (6 H), $\delta$ = 5.05 (s, 1 H), 4.92 (s, 3 H), 4.87 (s, 1 H), 1.90 (s, 3 H, $CH_3$ ); $^{13}C$ -NMR: $\delta$ = 148.3 (s), 145.0 (s), 127.5 (d), 124.1 (d), 108.1 (t), 70.2 (s), 60.6 (d), 20.1 ( $CH_3$ ); MS: $m/z$ 320 ( $M^\oplus$ , 100), 305 (44), 290 (10), 289 (15), 279 (16), 278 (27), 277 (18), 276 (23), 178 (11), 145 (11), 138 (14)

Suspension von 500  $\mu\text{mol}$  **12** (204 mg) oder **13** (217 mg) in 350 mL Cyclohexan (Uvasol, Merck) durch 10 min Einleiten von Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit. Nach Temperierung auf 20 °C wird die Photoreaktion gestartet; nach etwa 10 min klärt sich die Reaktionsmischung auf, und nach weiteren 40 min tritt eine erneute, gelbliche Trübung auf. Optimale Ausbeuten werden nach einer Bestrahlungsdauer von 90 min erzielt. Die Reaktionsmischung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengeht. - Isolierung von **14**: Der gelbe Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. Anschließend werden die unpolaren Anteile (Kohlenwasserstoffe) durch MPLC (LiChroprep Si 60, 40–60  $\mu\text{m}$ , Merck, *n*-Hexan/Dichlormethan 4/1) als gelbes Öl isoliert. Durch Dampfdiffusionskristallisation (*n*-Hexan  $\rightarrow$  Dichlormethan-Lösung) erhält man bis zu 26 mg **14** (18%) in Form sehr feiner Nadeln;  $\text{Fp} = 272^\circ\text{C}$ . - Isolierung von **16** und **17**: Der gelbe Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1/1) durch Kieselgel filtriert. Das Isomerengemisch (MS; 120 mg, 75%) wird durch MPLC mit *n*-Hexan/Dichlormethan (5/1) getrennt. Man erhält 30 mg (19%) **16** in Form farbloser Kristalle ( $\text{Fp} = 242^\circ\text{C}$ ) und 76 mg (48%) **17** als farblose Nadeln ( $\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$ ). - Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen.

Eingegangen am 21. Juni,  
veränderte Fassung am 12. September 1991 [Z 4739/4740]

- [1] D. Kuck in I. Hargittai (Hrsg.): *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry*, VCH Publishers, New York 1990, Kap. 19.
- [2] D. Kuck, A. Schuster, B. Ohlhorst, V. Sinnwell, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **101** (1989) 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 595–597.
- [3] D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, unveröffentlicht.
- [4] Die 10-methyl- und 10-ethylsubstituierten Tribenzotriquinacene [3,5] sind ebenfalls an den peripheren Brückenkopftoren leicht dreifach substituierbar: A. Schuster, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1991.
- [5] D. Kuck, *Angew. Chem.* **96** (1984) 515–516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 508–509.
- [6] a) H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1693–1696; b) *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 1658–1669; c) H. Butenschön, *Dissertation*, Universität Hamburg 1983.
- [7] Übersichten über pyramidalisierte Olefine: a) W. T. Borden, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1095–1109; b) P. M. Warner, *ibid.* **89** (1989) 1067–1093; c) W. Luef, R. Kesse, *Top. Stereochem.* **20** (1991) 231–318; d) R. P. Johnson in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3, VCH Publishers, Deerfield Beach 1986, Kap. 3; e) G. Szejmies in R. Abramovitch (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 3, Plenum, New York 1983, Kap. 5; f) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, Kap. 3.
- [8] Kraftfeldrechnungen (MM2 (87)) ergeben als Pyramidalisierungswinkel [7a] in 3  $\Phi(\text{C}1) = 39.3^\circ$  und  $\Phi(\text{C}10) = 40.6^\circ$ .
- [9] B. Ohlhorst, *Dissertation*, Universität Hamburg 1989.
- [10] Perchlortriquinacene wurden bereits beschrieben: a) I. T. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 2235–2246; b) *ibid.* **26** (1972) 2477–2493; c) *Chem. Scr.* **5** (1974) 174–192.
- [11] a) P. Bischof, *Angew. Chem.* **88** (1976) 609–610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 556; b) L. A. Paquette, S. V. Ley, S. Maiorana, D. F. Schneider, M. J. Broadhurst, R. A. Boogs, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4658–4667; c) R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, *ibid.* **93** (1971) 3189–3199; d) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **79** (1979) 41–165.
- [12] Versuche zur Addition von  $\text{NH}_3$  an 3 in  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  verliefen negativ [4].
- [13] Wir vermuten, daß 3' mit  $\text{NH}_3^+$  einen Chelatkomplex **5** bildet, in dem das zur 1,10-Doppelbindung ausgerichtete Ammonium-Proton elektrophil an C1 angreift.



- [14] D. Kuck, A. Schuster, unveröffentlicht.
- [15] Erhitzen von **11** mit  $\text{NH}_3$ /Benzol im Autoklaven bei  $100^\circ\text{C}$  sowie mit  $\text{KOH}/\text{Triethylenglycol}$  bis  $120^\circ\text{C}$  ergab keine Umsetzung.
- [16] a) L. A. Paquette, T. Kobayashi, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1305–1307; b) L. A. Paquette, T. Kobayashi, M. A. Kesselmayer, J. C. Gallucci, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 2921–2930.
- [17] a) R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **102** (1990) 102–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 92; b) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* **102** (1990) 105–109; bzw. **29** (1990) 95.

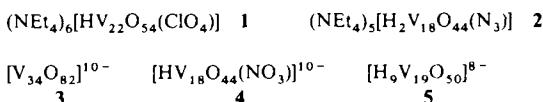
- [18] Über die Erhöhung der Reaktivität von Centropolyquinanen durch Benzoanellierung wurde bereits berichtet: a) siehe [2], b) B. Paisdor, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 4753–4759.
- [19] C10-substituierte Triquinacene: a) A. K. Gupta, G. S. Lannoye, G. Kubiak, J. Schkeryantz, S. Wehrli, J. M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2169–2179; b) A. K. Gupta, J. M. Cook, U. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2535–2538; c) X. Fu, J. M. Cook, *ibid.* **31** (1990) 3409–3412; d) B. Bengtson, *Dissertation*, Universität Hamburg 1986.
- [20] Ähnliche reduktive C-N-Spaltungen sind bei der photolytischen Zersetzung einfacher Alkylamine beobachtet worden; a) M. Mousseron-Canet, J.-C. Mani: *Photochemistry and Molecular Reactions*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1972, S. 76; b) H. Dürr, W. Bujnoch, H. Kober, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)* 4th Ed. 1952–, Vol. 4/5b, S. 1076.

## Templatgesteuerte Bildung von Clusterschalen oder eine Art molekulare Erkennung: Synthese von $[\text{HV}_{22}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]^{6-}$ und $[\text{H}_2\text{V}_{18}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$

Von Achim Müller\*, Erich Krickemeyer, Michael Penk, Ralf Rohlfing, Anja Armatage und Hartmut Bögge

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

In einem Übersichtsartikel<sup>[1]</sup> über Metallchalkogenid-Cluster wurde kürzlich das alte Problem angesprochen, daß die Möglichkeiten einer Syntheseplanung für die spontane Bildung eines Clusters in Lösung begrenzt sind. Hier soll gezeigt werden, daß man durch verschiedenartige Verknüpfung einer anorganischen Basiseinheit – durch ein zentrales anionisches Templat gesteuert – Form und Größe von Clusterschalen beeinflussen kann.<sup>[2]</sup> Hierbei gelingt es sogar, in den Bereich der „Nanostrukturen“ vorzustoßen<sup>[3, 4a]</sup>, womit die Domäne des molekularen und supramolekularen Designs tangiert ist.<sup>[4b]</sup> Hier berichten wir über die Titelverbindungen **1** und **2**, die eine strukturell komplementäre Clusterschale zu „Gast“-Ionen  $\text{ClO}_4^-$  bzw.  $\text{N}_3^-$  enthalten. Sie konnten als  $\text{NEt}_4$ -Salze durch Oxidation von  $[\text{H}_9\text{V}_{19}\text{O}_{50}]^{8-}$ <sup>[5]</sup> in wässriger Lösung hergestellt und durch Elementaranalyse (einschließlich manganometrischer  $\text{V}^{\text{IV}}$ -Bestimmung), IR-Spektroskopie und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> charakterisiert werden.



Die Anionen von **1** und **2** (Abb. 1), die sich formal als  $[\text{HV}_8\text{V}_{14}\text{O}_{54}(\text{ClO}_4)]^{6-}$  und  $[\text{H}_2\text{V}_8\text{V}_{10}\text{O}_{44}(\text{N}_3)]^{5-}$  formulieren lassen, bilden Clusterhüllen mit angenäherter  $D_{2d}$ - bzw.  $D_{2h}$ -Symmetrie (ohne Berücksichtigung der H-Atome), die aus ecken- und kantenverknüpften tetragonalen  $\text{OVO}_4$ -Pyramiden aufgebaut sind und  $\text{ClO}_4^-$ - bzw.  $\text{N}_3^-$ -Ionen einschließen.

Die Art der Synthese und die Struktur der neuartigen Cluster-Anionen von **1** und **2** im Vergleich zu einigen anderen wie **3** (mit einem zentralen  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}\text{O}_4$ -Cluster mit vier terminalen kurzen  $\text{V}=\text{O}$ -Bindungen und entsprechendem tetragonalen  $(\text{O}_4)_4$ -Disphenoid mit  $D_{2d}$ -Symmetrie;<sup>[3]</sup> Abb. 1), **4** (mit einem eingeschlossenen  $\text{NO}_3^-$ -Ion<sup>[2b]</sup>) und **5**<sup>[5]</sup> (mit sechs sehr stark austauschgekoppelten  $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{IV}}$ -Paaren, die strukturbestimmend sind<sup>[3]</sup>), beweisen, daß die Clusterschalenbildung über die „molekulare“ Erkennung eines Templat-

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dipl.-Chem. M. Penk, Dipl.-Chem. R. Rohlfing, A. Armatage, Dr. H. Bögge  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1