

Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von 6.

die Verschiebung der positiven Ladung vom Metallzentrum zu einem Phosphoratom im  $C_2P_2$ -Ring zur Bildung von 12 führt, in dem das Phosphenium-Ion mit dem  $[PF_6]^-$ -Ion wechselwirkt. Ein Präzedenzfall für eine solche Struktur ist der kürzlich kristallographisch charakterisierte Komplex 10<sup>[8]</sup>. Die Verdrängung des verbliebenen Acetonitrilliganden aus 12 kann dann den Angriff des nucleophilen Phosphaalkin-Kohlenstoffatoms am elektrophilen Phospheniumzentrum ermöglichen und durch Abspaltung von  $F^-$  aus dem  $[PF_6]^-$ -Ion zu 6 führen.

### Experimentelles

6: Zu einer Lösung von 4 (0.26 g, 0.6 mmol) in 25 mL Acetonitril wird bei 0 °C *tert*-Butylphosphaacetylen (0.5 g, 5 mmol) gegeben. Nach 10 h bei 20 °C wird die gelbe Lösung im Vakuum ( $10^{-3}$  bar) auf etwa 6 mL aufkonzentriert. Nach Kühlung auf -30 °C für ca. 15 h fällt 6 in Form von gelben Kristallen an. Ausbeute: 0.14 g (48%); Schmp. 95 °C.

Die Verbindungen 7 und 8 werden auf ähnlichem Wege erhalten; 7: Schmp. 126 °C; 8: Schmp. 143 °C.

9: Zu einer Lösung von  $[W(CO)_5(thf)]$  (0.28 g, 0.7 mmol) in 50 mL THF wird 6 (0.10 g, 0.2 mmol) in 8 mL THF gegeben. Nach 10 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 25 °C/ $10^{-3}$  mbar entfernt und der braune Rückstand über eine mit Silicagel gefüllte Säule eluiert (Hexan). Ein Aufkonzentrieren der gelben Fraktion im Vakuum bei 25 °C/ $10^{-3}$  mbar auf etwa 10 mL führte nach ca. 15 h bei -30 °C zu orangen Kristallen von 9. Ausbeute: 0.17 g (74%); Schmp. 168 °C (Zers.).

Eingegangen am 6. September 1993 [Z 6342]

- [1] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327.
- [2] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 907.
- [3] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 908.
- [4] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, M. Mildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 30, 349.
- [5] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, 1, 485.
- [6] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 249.
- [7] a) Röntgenstrukturanalyse von 6 bei 173 K;  $C_{20}H_{32}FP_3Ru$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.473(2)$ ,  $b = 16.176(2)$ ,  $c = 37.32(1)$  Å,  $\alpha = 78.41(2)$ ,  $\beta = 89.32(2)$ ,  $\gamma = 87.41(2)^\circ$ ,  $Z = 10$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.44 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.08 \text{ cm}^{-1}$ , CAD4: 10413 Reflexe gemessen, 8489 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.043$ , ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 451 Parameter; b) Röntgenstrukturanalyse von 9 bei 293 K;  $C_{30}H_{32}FO_{10}P_3RuW_2$ , Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 16.894(5)$ ,  $b = 13.855(3)$ ,  $c = 17.691(4)$  Å,  $\beta = 115.86(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.02 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 68.7 \text{ cm}^{-1}$ , CAD4: 3409 Reflexe gemessen, 2403 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.044$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ) für 247 Parameter. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.

- [9] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6989.
- [10] a) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1687; b) P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 310.
- [11] R. M. Matos, Dissertation, University of Sussex, **1993**.
- [12] S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 826.
- [13] F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 357.
- [14] a) V. F. Seel, H. J. Bessler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 418, 263; b) R. Bartsch, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 1349.
- [15] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737; b) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1771.

## Ein difunktionaler Rezeptor für die simultane Komplexierung von Anionen und Kationen – Erkennung von $KH_2PO_4$

Dmitry M. Rudkevich, Zbigniew Brzozka, Marcin Palys, Herman C. Visser, Willem Verboom und David N. Reinhoudt\*

Das Design und die Synthese von neutralen makrocyclischen Rezeptoren, die in unpolaren Lösungsmitteln Kationen selektiv komplexieren, hängen davon ab, ob es gelingt, die nucleophilen Bindungsstellen des Rezeptors (Lewis-basische Sauerstoffatome von Kronenethern etc.) komplementär zu denen des Kations anzuordnen<sup>[1]</sup>. Anionen werden in ähnlicher Weise von makrocyclischen und acyclischen Liganden mit Lewis-sauren Bindungsstellen wie Bor-, Silicium-, Zinn- oder Quecksilberzentren komplexiert; eine selektive Komplexierung ist jedoch nicht einfach zu erreichen<sup>[2]</sup>. Reetz et al. haben einen heterotopen Rezeptor vorgestellt, der zusätzlich zu einer Kronenethereinheit für die Komplexierung von  $K^+$ -Ionen ein  $\sigma$ -gebundenes Lewis-saures Borzentrum enthält, das mit Anionen ein tetrakoordiniertes Addukt bilden kann und selektiv  $F^-$ -Ionen bindet<sup>[3]</sup>.

Kürzlich konnten wir zeigen, daß neutrale metallhaltige Nischenmoleküle und Metallamakrocyclen, die neben immobilisierten Lewis-sauren  $UO_2^{2+}$ -Zentren zusätzlich auch Amido-Einheiten als Bindungsstellen enthalten, hervorragende Rezeptoren für Anionen sind und hochselektiv Dihydrogenphosphat  $H_2PO_4^-$  koordinieren<sup>[4]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese und die Komplexierungseigenschaften eines difunktionalen neutralen Rezeptors, der Bindungsstellen sowohl für Anionen als auch für Kationen enthält und diese gleichzeitig in unpolaren Lösungsmitteln komplexieren kann<sup>[5]</sup>.

Die Synthese des difunktionalen Rezeptors 3 ist in Schema 1 beschrieben. Die Reaktion von (4-Aminobenzo)[15]krone-5<sup>[6]</sup> mit Chloracetylchlorid und Kaliumcarbonat in EtOAc/ $H_2O$  liefert [4-(Chloracetylamino)benzo][15]krone-5 1 in 85% Ausbeute. Wird 1 mit 2-(2-Allyloxy)-3-hydroxybenzaldehyd<sup>[7]</sup> alkyliert und anschließend Palladium-katalysiert die Allylgruppe abgespalten, so entsteht der Aldehyd 2 in einer Gesamtausbeute von

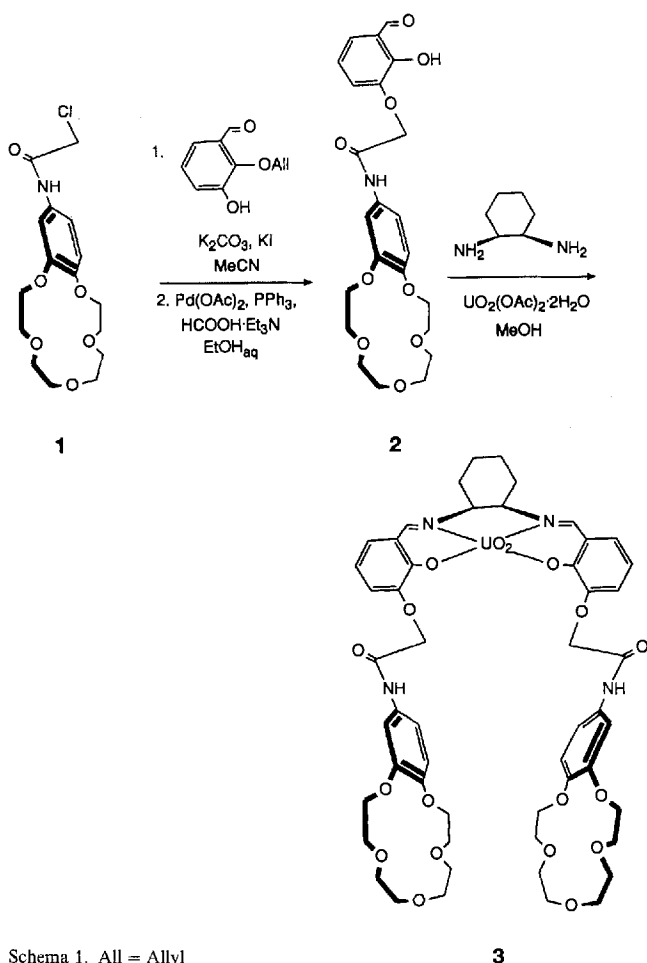
[\*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. Ir. D. M. Rudkevich, Dr. Ir. Z. Brzozka<sup>[+]</sup>, Dr. M. Palys<sup>[++]</sup>, Dr. H. C. Visser, Dr. W. Verboom  
Laboratory of Organic Chemistry, University of Twente  
P. O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)  
Telefax: Int. + 53/356024

[+] Ständige Adresse: Department of Analytical Chemistry, Technical University of Warsaw (Polen)

[++] Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Warsaw (Polen)

69%. Die Reaktion von **2** mit *cis*-1,2-Diaminocyclohexan und  $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ergibt **3** in 76% Ausbeute.

Die Komplexeigenschaften des difunktionellen Rezeptors **3** bezüglich Kationen und Anionen wurden mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie, Fast-Atom-Bombardement-Massenspektrometrie (FAB-MS) und Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten untersucht. Wir prüften zunächst, ob **3** Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat komplexiert, da Nischenmoleküle mit  $\text{UO}_2$ -Zentren  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  binden<sup>[4]</sup>, und in einem anderen Experiment, ob **3** Kalumpikrat aufgrund der hohen Selektivität von Bis(benzo[15]krone-5)ether gegenüber  $\text{K}^+$ -Ionen komplexiert<sup>[8]</sup>.



Schema 1. All = Allyl

Bei Verdünnungsexperimenten<sup>[9]</sup> mit einer Lösung von **3** und  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$  in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  konnte gezeigt werden, daß die Signale der  $\text{HC}=\text{N}$ -Gruppe des freien Liganden ( $\delta = 9.51$ ) und die des komplexierten Liganden ( $\delta = 9.46$ ) bei unterschiedlichen  $\delta$ -Werten in Resonanz treten. Aus diesem Experiment wurde  $K_{\text{Ass}} = 1.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  berechnet. Daß die  $\text{C}(\text{O})\text{NH} \cdots \text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung tatsächlich an der Komplexbildung des Anions beteiligt ist, kann selbst in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  als Lösungsmittel eindeutig im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, da die NH-Signale von freiem **3** bei  $\delta = 10.47$  und von komplexiertem **3** bei  $\delta = 11.21$  beobachtet werden.

Die Komplexbildung von  $\text{K}^+$ -Ionen durch den Rezeptor **3** wurde mit Pikrat(Pic)-Extraktionsexperimenten<sup>[8]</sup> untersucht. Für den 1:1-Komplex  $\text{3} \cdot \text{K}^+\text{Pic}^-$  ergab sich in Chloroform ein Wert von  $\lg K_{\text{ex}} = 5.3$ <sup>[10]</sup>

Weiterhin wurde die Komplexbildung von  $\text{K}^+$ - und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen durch **3** in DMSO mit 2% Wasser und Tetrabutylammoniumtetraphenylborat als Leitsalz cyclovoltammetrisch untersucht. Gibt man  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zu einer Lösung von **3**, so verschieben sich die Reduktions- und Oxidationswellen zu negativen Potentialen. Zusätzlich zu diesem Effekt vergrößert sich der Abstand zwischen den Wellen kontinuierlich von 85 auf 100 mV, und die normierten Peakhöhen nehmen ab. Diese Ergebnisse legen nahe, daß ein labiler, nicht redoxaktiver Komplex mit  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  entsteht. Wenn man die Bildung eines 1:1-Komplexes annimmt, ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ein Wert von  $K_{\text{Ass}} = 1.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  für  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Bei der Zugabe von Kaliumtetraphenylborat zu einer Lösung von **3** in DMSO verändert sich das elektrochemische Verhalten nicht, vermutlich weil die Kronenethereinheiten von **3** recht weit vom redoxaktiven  $\text{UO}_2$ -Zentrum entfernt sind. Mit einer indirekten Methode, die auf der Konkurrenz zwischen  $\text{Ti}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen beruht<sup>[11]</sup>, konnte trotzdem die Komplexbildungskonstante für  $\text{K}^+$ -Ionen zu  $K_{\text{Ass}} = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  bestimmt werden.

Schließlich setzten wir FAB-MS als etablierte Methode für die Untersuchung von Komplexen, die Kationen<sup>[12]</sup> und Anionen<sup>[4, 13]</sup> nichtkovalent gebunden enthalten. Im FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum (*m*-Nitrobenzylalkohol als Matrix) des 1:1-Komplexes<sup>[14]</sup> aus Rezeptor **3** und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , der durch Vermischen von Wirt und Gast in Acetonitril mit 10% Wasser und anschließendem Eindampfen des Lösungsmittels hergestellt wurde, beobachtet man ein intensives Signal, das  $[\text{3} + \text{K}^+]^+$  entspricht. Das entsprechende FAB<sup>-</sup>-Massenspektrum derselben Probe zeigt einen intensiven Peak für  $[\text{3} + \text{H}_2\text{PO}_4^-]^-$ ; darüber hinaus tritt auch ein Signal für  $[\text{3} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{K}^+]^-$  auf, das die Komplexbildung des Salzes klar belegt.

Bereits früher wurde der von Kationen-Carriern unterstützte Transport *lipophiler* Kaliumsalze von unserer Arbeitsgruppe untersucht<sup>[15]</sup>. Nun zeigten bereits Vorversuche in Gegenwart des Rezeptors **3**, daß das *hydrophile* Kaliumsalz  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  durch eine auf einen Träger aufgebrachte Flüssigkeitsmembran transportiert wird. Wir konnten somit zeigen, daß das Vorhandensein von Bindungsstellen für Kationen und Anionen in einem neutralen Rezeptormolekül zu einem neuartigen, multifunktionalen Verhalten des Wirts bei der Komplexbildung führt.

### Experimentelles

Eine Lösung von Aldehyd **2** (1.3 mmol) und *cis*-1,2-Cyclohexandiamin [16] (0.65 mmol) in 100 mL MeOH wurde für 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann gab man eine Lösung von  $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.65 mmol) in 10 mL MeOH zu und erhitzte nochmals 1 h unter Rückfluß. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit MeOH ( $2 \times 10 \text{ mL}$ ) gewaschen. Man erhielt **3** als roten Feststoff in 76% Ausbeute.

Schmp. 185–187 °C; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1685, 1617, 904 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 10.47$  (s, 2H, NH), 9.51 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ ), 7.47, 7.31 (2 d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 4H, arom.), 7.20–6.70 (m, 8H, arom.), 4.95 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 4.75–4.65 (m, 2H, Cyclohexylen), 4.70–4.00 (m, 32H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.40–1.70 (m, 8H, Cyclohexylen);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 167.8$  (d,  $\text{HC}=\text{N}$ ), 167.3 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 159.7, 149.5, 148.4, 144.7, 132.1 (5 s, arom.), 128.6 (d, arom.), 124.5 (s, arom.), 122.0, 116.2, 114.0, 112.0, 106.3 (5 d, arom.), 71.0 (t,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ), 70.5 (d, Cyclohexylen), 69.8, 69.6, 68.7, 68.1 (4 t,  $\text{OCH}_2$ ), 27.3, 21.5 (2 t, Cyclohexylen); FAB-MS (NBA-Matrix):  $m/z$  947.0  $[(M + H)^+]$ , ber. 947.3; korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 16. September 1993 [Z 6361]

- [1] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009; b) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, *100*, 91 bzw. **1988**, *27*, 89; c) C. J. Pedersen, *ibid.* **1988**, *100*, 1053 bzw. **1988**, *27*, 1021.
- [2] a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179; b) M. E. Jung, H. Xia, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 297; c) M. T. Blanda, J. N. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4626; d) J. D. Wuest, B. Zacharie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4714; e) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1992**, *114*, 380.

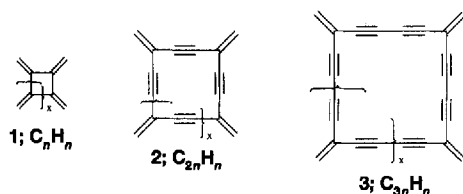
- [3] M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472.
- [4] D. M. Rudkevich, W. P. R. V. Stauthamer, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9671.
- [5] Kürzlich berichteten Lockhart et al. von einem multifunktionellen Rezeptor, der zwei Kronenethereinheiten enthält, die Kationen komplexieren können, und eine die Kronenether verbindende Polyaminkette, die nach der Protonierung Chlorid-Ionen binden kann: E. A. Arafat, K. I. Kinnear, J. C. Lockhart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 61. Schmidtschen stellte einen neuen, synthetischen, polytopen Rezeptor für die Bindung von zwitterionischen  $\omega$ -Aminocarboxylaten her: F. P. Schmidtschen, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5161.
- [6] R. Ungaro, B. El Haj, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5198.
- [7] C. J. van Staveren, J. van Eerden, F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4994.
- [8] F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Stability and Reactivity of Crown-ether Complexes*, Academic Press, London, **1981**.
- [9] Der  $K_{\text{ass}}$ -Wert wurde durch Integration der aufgelösten Signale der Imin- und der Amidprotonen im freien Liganden und im Komplex bestimmt. Eine Lösung des Rezeptors ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  M) wurde bei diesen Experimenten mit einer Vorratslösung des freien Salzes verdünnt.
- [10] Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ( $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in Gegenwart des difunktionellen Rezeptors **3** ergab eine Komplexbildung ( $3 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$ ) von 15–20% in der organischen Phase (bestimmt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie). Mit funktionalisierten  $\text{UO}_2$ -enthaltenden Nischenmolekülen [4], die nicht über Bindungsstellen für Kationen verfügen, wurde unter entsprechenden Bedingungen keine Extraktion von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  beobachtet.
- [11] E. L. Yee, J. Tabib, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1979**, *96*, 241.
- [12] a) R. A. W. Johnstone, I. A. S. Lewis, M. E. Rose, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1597; b) R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1268.
- [13] a) S. S. Flack, J.-L. Chaumette, J. D. Kilburn, G. J. Langley, M. Webster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 399; b) G. J. Langley, J. D. Kilburn, S. S. Flack, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 478.
- [14] Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $3 \cdot \text{KH}_2\text{PO}_4$  in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ :  $\delta$  = 11.20 (br. s, 2 H, NH), 9.46 (s, 2 H, HC=N), 5.35 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ ).
- [15] a) T. B. Stolk, E. J. R. Sudhölter, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7042; b) M. M. Wienk, T. B. Stolk, E. J. R. Sudhölter, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1990**, *112*, 797; c) W. F. Nijenhuis, E. G. Buitenhuis, F. de Jong, E. J. R. Sudhölter, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1991**, *113*, 7963.
- [16] Aus Löslichkeitsgründen wurde *cis*-1,2-Cyclohexandiamin anstelle von 1,2-Phenylendiamin verwendet.

## Expandierte Radialene: Eine neue Klasse kreuzkonjugierter Makrocyclen\*\*

Armen M. Boldi und François Diederich\*

Professor Donald J. Cram zum 75. Geburtstag gewidmet

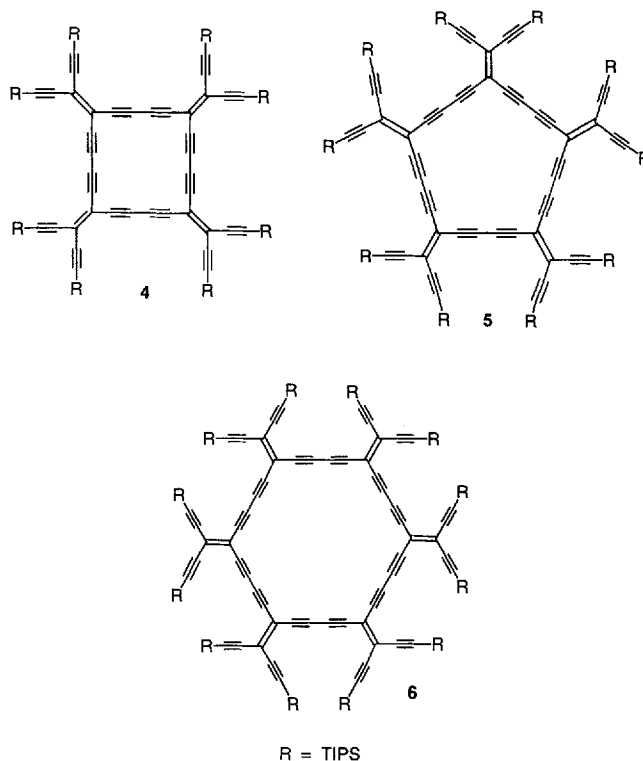
Radialene **1** bilden eine homologe Reihe von all-*exo*-Methylen-cycloalkanen der Summenformel  $\text{C}_n\text{H}_n$  (Übersicht siehe<sup>[1]</sup>). Durch Einbau von Acetylen- oder Diacetylen-Fragmenten in den Radialencyclus zwischen jedes Paar vicinaler *exo*-Methylen-gruppen erhält man die kohlenstoffreichen, bisher nicht be-



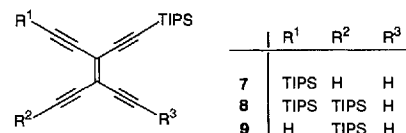
[\*] Prof. Dr. F. Diederich, A. M. Boldi  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/261 3524

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert. Wir danken der ETH Zürich für den Kauf des MALDI-TOF-Massenspektrometers.

schriebenen homologen Reihen der expandierten Radialene **2** und **3** mit den Summenformeln  $\text{C}_{2n}\text{H}_n$  bzw.  $\text{C}_{3n}\text{H}_n$ . Wir berichten hier über Synthese und elektronische Eigenschaften der perethinylierten Derivate **4–6**. Diese ersten expandierten Radialene können auch als persilylierte  $\text{C}_{40}$ - (**4**),  $\text{C}_{50}$ - (**5**) und  $\text{C}_{60}$ -Isomere (**6**) angesehen werden (TIPS = Triisopropylsilyl). Mit ihren ausgedehnten  $\pi$ -Elektronenperimetern sollten sie möglicherweise interessante elektrische Leitfähigkeiten sowie nichtlineare optische Eigenschaften zeigen<sup>[2]</sup>.



Erste Versuche zur Synthese von **4–6** durch Eglinton-Glaser-Cyclisierung von **7**<sup>[3]</sup> lieferten keine isolierbaren Mengen der Makrocyclen, sondern ausschließlich acyclisches oligomeres Material. Um die Cyclisierung zu **4–6** zu begünstigen, wurde die dimere Verbindung **10** als Cyclisierungskomponente hergestellt<sup>[4, 5]</sup>.



Entscheidend für die Synthese von **10** war die sequentielle, kinetisch kontrollierte Abspaltung der Trimethylsilyl(TMS)- und Triethylsilyl(TES)-Schutzgruppen in Gegenwart der TIPS-Gruppe<sup>[6]</sup>. Die TMS-Schutzgruppe von **12** ließ sich selektiv in 98% Ausbeute durch 2 bis 5 min Rühren einer Lösung von **12** in MeOH/THF (1:1) in Gegenwart einiger Tropfen 1 N NaOH entfernen. Längeres Rühren führte darüber hinaus zur Abspaltung der TES-Schutzgruppe unter Bildung von **7**. Abspaltung der TES-Gruppen von **14** in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in MeOH/THF (1:1) lieferte **10** als instabiles Öl in 67% Ausbeute.

Wurde **10** (0.02 mmol) unter  $\text{N}_2$  über mehrere Stunden aus einer Spritze in eine Lösung von wasserfreiem  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$