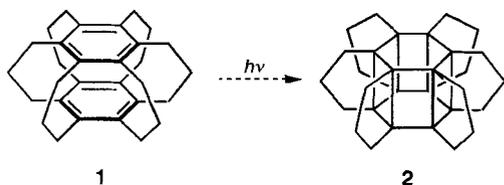


## Ein „molekulares Schaufelrad“: [3.3.3.3.3.3](1,2,3,4,5,6)Cyclophan\*\*

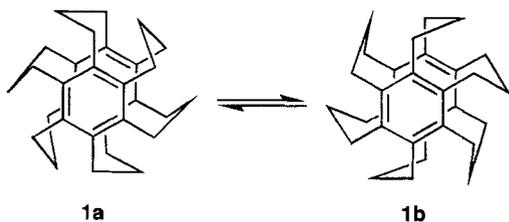
Youichi Sakamoto, Naomi Miyoshi und  
Teruo Shinmyozu\*

[3<sub>6</sub>](1,2,3,4,5,6)Cyclophan **1**, eines der attraktivsten Zielmoleküle unter den [3.3]Cyclophanen und eine Verbindung, um deren Synthese wir uns schon lange bemühen<sup>[1, 2]</sup>, konnte nunmehr hergestellt und charakterisiert werden. Von **1** sind faszinierende chemische und strukturelle Eigenschaften zu erwarten. Seine photochemische Isomerisierung zum Propella[3<sub>6</sub>]prisman **2** (Schema 1) wurde auf der Basis von semiempirischen



Schema 1. Postulierte photochemische Isomerisierung von **1** zu Propella[3<sub>6</sub>]prisman **2**.

MO-Rechnungen vorhergesagt<sup>[3]</sup>. Eine korrelierte Inversion der sechs Trimethylenketten (Schema 2), die in ihrem Aussehen den sechs Schaufeln eines Schaufelrads ähneln, ist in Lösung zu erwarten<sup>[4]</sup>.



Schema 2. Die vorausgesagten stabilsten Konformationen sowie die damit korrelierte Inversion der sechs Trimethylenbrücken von **1**.

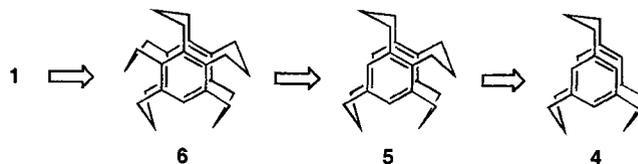
Die Synthese des hochgespannten [2<sub>6</sub>](1,2,3,4,5,6)Cyclophans **3**, das als „Superphan“ bekannt wurde, gelang 1979 Boekelheide et al.<sup>[5]</sup> und eröffnete das neuartige Gebiet der Superphanchemie<sup>[6]</sup>. Seither wurden unter anderem die Synthesen, Strukturen und chemischen Eigenschaften solcher unterschiedlicher Superphane wie **3** von Hopf et al.<sup>[7]</sup>, [4<sub>5</sub>](1,2,3,4,5)-Ferrocenophan (Superferrocenophan) von Hisatome et al.<sup>[8]</sup>, ein metall-über-

[\*] Prof. Dr. T. Shinmyozu  
Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry (IFOC)  
Kyushu University  
Hakozaki 6-10-1, Fukuoka 812 (Japan)  
Telefax: Int. + 92/641-0915  
E-mail: shinmyo@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp  
Y. Sakamoto, N. Miyoshi  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Kyushu University, Fukuoka 812 (Japan)

[\*\*] Multibridged [3<sub>n</sub>]cyclophanes, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde gefördert durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research (Nr. 06453042) und ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area of New Development of Organic Electrochemistry (Nr. 06226264) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur. – 2. Mitteilung: [2].

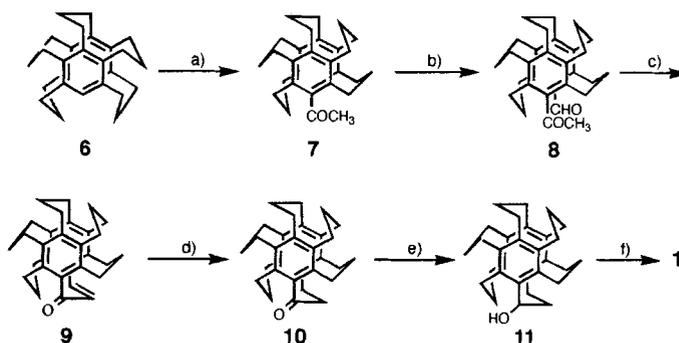
brücktes [3<sub>4</sub>](1,2,3,4)Cyclobutadienophan von Gleiter et al.<sup>[9]</sup> und [2<sub>4</sub>](2,3,4,5)Thiophenophan (Superthiophenophan) von Tashiro et al.<sup>[10]</sup> beschrieben.

Auf dem Weg zu einer schrittweisen Synthese von **1**, ausgehend vom [3<sub>3</sub>](1,3,5)Cyclophan **4** (Schema 3)<sup>[4,c]</sup>, beschrieben wir die Synthesen von [3<sub>4</sub>](1,2,3,5)Cyclophan **5**<sup>[11]</sup> und [3<sub>5</sub>](1,2,3,4,5)Cyclophan **6**<sup>[12]</sup>. Schlüsselreaktion zur Konstruktion



Schema 3. Das Synthesekonzept in Einzelschritten.

einer Trimethylenbrücke war hier die säurekatalysierte Kondensation einer Acetylgruppe mit der pseudogeminal substituierten Chlormethylgruppe. Kürzlich entwickelten wir eine alternative Methode, die auf einer Aldolkondensation zwischen der Acetylgruppe und einer pseudogeminal substituierten Formylgruppe anstelle der Chlormethylgruppe beruht. Diese Reaktion verläuft in hohen Ausbeuten, und die resultierenden Enone lassen sich leicht zu Trimethylenbrücken reduzieren. Die Vorstufen von **1** in Größenordnungen von einigen Gramm in Händen, begaben wir uns an die Synthese von **1** aus [3<sub>3</sub>]Cyclophan **6** (Schema 4)<sup>[2]</sup>.



Schema 4. Syntheseweg zu **1** ausgehend von **6**. a) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, Rückfluß, 3 d, **7**: 52% (bezogen auf wiedergewonnenes **6**); b) CH<sub>3</sub>OCHCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur (RT), 3 h, **8**: quantitativ; c) 3 N wäßrige NaOH, THF, CH<sub>3</sub>OH, Rückfluß, 82 h, **9**: 92% (bezogen auf wiedergewonnenes **8**); d) H<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH, RT, 41 h, **10**: quantitativ; e) SmI<sub>2</sub>, 1 N wäßrige KOH, THF, RT, 30 min; f) AlCl<sub>3</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, THF, Rückfluß, 12 h, **1**: 61% bezogen auf **10**.

Die Umsetzung von **6** mit Acetanhydrid in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> führte zur Acetylverbindung **7** (52%), deren Formylierung quantitativ die pseudogeminal substituierte Verbindung **8** ergab. Intramolekulare Aldolkondensation unter alkalischen Bedingungen lieferte das Enon **9** (92%), das sich in Gegenwart von katalytischen Mengen PtO<sub>2</sub> leicht und quantitativ zum Keton **10** hydrieren läßt. Zunächst versuchten wir die Reduzierung der Carbonylgruppe von **10** in einem Schritt, um direkt zu **1** zu gelangen. Jedoch führte weder LiAlH<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub><sup>[11]</sup> noch Triethylsilan<sup>[12]</sup> als Reduktionsmittel zur gewünschten Reaktion. So wandten wir uns der Reduktion der Carbonylgruppe von **10** über die Hydroxyverbindung **11** zu. Die Umsetzung von **10** mit LiAlH<sub>4</sub> in siedendem THF oder mit *n*Bu<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub> in Dichlormethan<sup>[13]</sup> lieferte lediglich die Ausgangsverbindung zurück. Schließlich wählten wir SmI<sub>2</sub> in THF<sup>[14, 15]</sup>, da dieses Reagens

als starkes Reduktionsmittel für eine Reihe von funktionellen Gruppen, besonders in Gegenwart von Säuren oder Basen, bekannt ist<sup>[16]</sup>. So gelang in der Tat die Reduktion der extrem inerten Carbonylgruppe von **10** zum Alkohol **11** mit SmI<sub>2</sub> in THF in Gegenwart von 1 N wäßriger KOH. Der entstandene Alkohol ließ sich dann leicht mit LiAlH<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub> zur Zielverbindung **1** weiter reduzieren (61 % ausgehend von **10**, farblose Kristalle, Zersetzung bei über 358 °C).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C, TMS: δ = 2.41–2.51 (m, 12 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.19 (t, J = 7.3 Hz, 24 H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)] lassen sich zwei Gruppen von gemittelten Protonensignalen für die Trimethylenbrücken unterscheiden. Im <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C, TMS) erscheinen drei Singulets bei δ = 20.5 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.2 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) und 135.4 (s, aromatisch). Die Multiplizität der Signale (in Klammern) wurde im Off-Resonanz-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bestimmt. Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für die vorgeschlagene, hochsymmetrische Struktur von **1** und deren enorme Beweglichkeit (Schema 2). Sowohl Elementaranalyse als auch massenspektrometrische Daten [MS (70 eV): M<sup>+</sup>: m/z 396] stimmen gut mit den für **1** berechneten Daten überein. Die spektroskopischen Daten der Zwischenstufen **7–11** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Zwischenstufen **7–11** [a].

<b>7</b> : <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.12 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 2.22–2.80 (m, 14H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.05–3.22 (m, 16H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 7.02 (s, 1H, ArH); IR (KBr): ν̄ = 1692 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS: m/z 398 [M <sup>+</sup> ]
<b>8</b> : <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.08 (s, 3H, COCH <sub>3</sub> ), 2.11–2.65 (m, 12H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.08–3.29 (m, 16H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.54–3.63 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 10.59 (s, 1H, CHO); IR (KBr): ν̄ = 1694 cm <sup>-1</sup> (C=O), 1671 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS: m/z 426 [M <sup>+</sup> ]
<b>9</b> : <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.11–2.57 (m, 10H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.72–3.28 (m, 20H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 6.78 (d, J = 11.9 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 11.9 Hz, 1H); IR (KBr): ν̄ = 1647 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS: m/z 408 [M <sup>+</sup> ]
<b>10</b> : <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.01–2.60 (m, 10H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.76–3.43 (m, 24H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> und CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO); IR (KBr): ν̄ = 1674 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS: m/z 410 [M <sup>+</sup> ]
<b>11</b> : <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.94–2.16 (m, 6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.42–2.56 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.69–3.09 (m, 16H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.26–3.54 (m, 10H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.19–4.31 (m, 1H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH), 5.75–5.82 (m, 1H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH); IR (KBr): ν̄ = 3416 cm <sup>-1</sup> (OH); MS: m/z 412 [M <sup>+</sup> ]

[a] <sup>1</sup>H-NMR: Jeol-JNX-EX-270-Spektrometer, Standard TMS, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; IR: Hitachi-Nicolet-I-5040-FT-IR-Spektrometer; MS: Jeol-JMS-SX/SX102A-Tandemmassenspektrometer (EI, 70 eV).

Die neuentwickelte Aldolkondensation von **8** als Schlüsselreaktion für die Einführung der letzten Trimethylenbrücke ermöglichte uns erst die Synthese von **1**. Eine Röntgenstrukturanalyse von **1** ist in Arbeit, das dynamische Verhalten der Verbindung und ihre photochemische Eigenschaften werden ebenfalls untersucht.

Eingegangen am 19. Oktober 1995 [Z 8485]

**Stichworte:** Aldolkondensationen · Arene · Cyclophane · Gespannte Ringe · Superphane

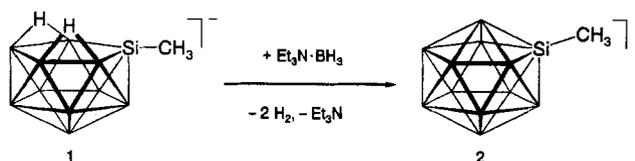
- [1] T. Shinmyozu, S. Kusumoto, S. Nomura, H. Kawase, T. Inazu, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1815–1818.
- [2] T. Shinmyozu, M. Hirakida, S. Kusumoto, M. Tomonou, T. Inazu, J. M. Rudzinski, *Chem. Lett.* **1994**, 669–672.
- [3] O. J. Cha, E. Osawa, S. Park, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 73–81.
- [4] a) K. Sako, T. Hirakawa, N. Fujimoto, T. Shinmyozu, T. Inazu, H. Horimoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6275–6278; b) K. Sako, T. Meno, H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 639–642; c) T. Meno, K. Sako, M. Suenaga, M. Mouri, T. Shinmyozu, T. Inazu, H. Takemura, *Can. J. Chem.* **1990**,

- 68*, 440–445; d) K. Sako, T. Shinmyozu, H. Takemura, M. Suenaga, T. Inazu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6536–6541.
- [5] Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3126–3127; Y. Sekine, V. Boekelheide, *ibid.* **1981**, *103*, 1777–1785.
- [6] Übersichtsartikel: a) V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 65–70; b) V. Boekelheide in *Cyclophanes I* (Hrsg.: F. Vögtle), Springer, Berlin, **1983**, S. 87–139; c) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**, S. 266–310; c) J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 485–496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 469–480; d) H. Hopf in *Cyclophanes*, Vol. 2 (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, **1983**, S. 521–572; e) R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 311–318.
- [7] S. El-tamany, H. Hopf, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1682–1685.
- [8] a) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1333–1334; b) Übersichtsartikel: M. Hisatome, K. Yamakawa, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1990**, *48*, 319.
- [9] a) R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 195–198; b) R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 840–841; c) Übersichtsartikel: R. Gleiter, *ibid.* **1992**, *104*, 29–46 bzw. **1992**, *31*, 27–44.
- [10] M. Takeshita, M. Koike, H. Tsuzuki, M. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4654–4658.
- [11] a) R. F. Nystrom, C. R. A. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2896–2898; b) K. T. Potts, D. R. Liljegen, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3202–3205; c) J. H. Brewster, H. O. Osman, *ibid.* **1964**, *29*, 110–115; d) J. H. Brewster, H. O. Bayer, *ibid.* **1964**, *29*, 116–121.
- [12] a) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* **1974**, 633–651; b) O. D. Dailey, Jr., *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1984–1989; c) M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donnelly, C. C. McOsker, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129–140.
- [13] D. J. Raber, W. C. Guida, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 690–696.
- [14] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693–2698.
- [15] Übersichtsartikel: J. Inanaga, *Rev. Heteroat. Chem.* **1990**, *3*, 75–86, zit. Lit.
- [16] Y. Kamochi, T. Kudo, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1994**, *52*, 285.

## Das erste *closo*-Monosilaboran\*\*

Lars Wesemann\* und Ulli Englert

Im Vergleich zur gut untersuchten Substanzklasse der Carborane<sup>[1]</sup> ist die der Silaborane noch sehr jung; bisher sind nur zwei dieser Verbindungen strukturell charakterisiert worden<sup>[2, 3]</sup>. Kürzlich gelang uns die Aufklärung des nucleophilen Abbaus von 1,2-Dimethyl-*o*-silaboran zu **1** und damit die Synthese des ersten *nido*-Silaborans<sup>[3]</sup>. Hier berichten wir über die erste Reaktion von **1**, bei der es sich um die erste Clusteraufbaureaktion an einem Silaboran handelt. **1** reagiert mit Et<sub>3</sub>N · BH<sub>3</sub><sup>[4]</sup> im Überschuß in siedendem Diethylenglykoldimethylether zu 1-Methyl-1-sila-*closo*-dodecaborat(1–) **2** mit 93 % Ausbeute.



Die Konstitution von **2** ergibt sich eindeutig aus den NMR-Spektren. Nur drei Signale im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mit einem Intensitätsverhältnis von 5:1:5 für elf B-Atome geben die fünf-

[\*] Dr. L. Wesemann, Dr. U. Englert  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße, D-52056 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888-288

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Schwerpunktprogramm „Polyeder“) gefördert.