

Ausgehend von
Cyclodiinen sind
Cyclopropenonophane,
Cyclopropenyliophane und
Cyclobutadienosuperphane

gut zugänglich.
Ihre Synthesen und
Eigenschaften werden
im folgenden vorgestellt.

Phane mit drei- und viergliedrigen Ringen als Strukturelementen

Rolf Gleiter* und Martin Merger

Professor Roald Hoffmann zum sechzigsten Geburtstag gewidmet

Erst vor wenigen Jahren begann die systematische Eingliederung der kleinen 2π - und 4π -Elektronensysteme Cyclopropenyliumion, Cyclopropenon, Oxocyclobutenyliumion und Cyclobutadien in die Phanchemie. $[n_2]$ Cyclopropenyliophane, $[n_2]$ Cyclopropenonophane, komplexstabilisierte $[n_4]$ Cyclobutadienosuperphane und andere neue Familien der Doppeldecker-Phane wurden ausgehend von Cycloalkadiinen durch Entwicklung spezieller doppelter $[2+1]$ -Cycloadditionen und metallkom-

plexinduzierter Dimerisierungen via doppelten $[2+2]$ -Cycloadditionen zugänglich gemacht. Durch Röntgenbeugung konnten phanspezifische Strukturmerkmale ermittelt werden. Cyclovoltammetrische und PE-spektroskopische Untersuchungen sowie MO-Rechnungen offenbarten beträchtliche Wechselwirkungen zwischen eng benachbarten π -Elektronensystemen. Dekomplexieren von Cyclobutadienosuperphanen ergab unter formaler Erweiterung des zu ihrer Synthese genutzten Aufbau-

prinzips zu dreifachen $[2+2]$ -Cycloadditionen $[n_4]$ -verbrückte Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiene, neuartige Käfigverbindungen. Darüber hinaus gelang die Komplettierung zur vierfachen $[2+2]$ -Cycloaddition mit der photoinduzierten Umsetzung des $[3_4]$ -verbrückten Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadiens zu Propella[3₄]cuban.

Stichwörter: Carbene · Cycloalkadiine · Cyclophane · Kleine Ringe · Übergangsmetalle

1. Einleitung

Die Phanchemie hat sich zu einer bedeutenden, sowohl für Synthetiker als auch für Physikochemiker anhaltend attraktiven Disziplin entwickelt. Verbrückte Arene wie $[n]$ Cyclophane liefern Informationen über die Sensitivität des aromatischen Charakters gegenüber Deformationen des planar konjugierten π -Systems. $[n_m]$ Phane, in denen sich zwei oder mehr π -Systeme in fixiertem Abstand gegenüberstehen, sind strukturell sehr gut zur Untersuchung funktioneller Wechselwirkungen geeignet. Ferner haben sie sich als ausgezeichnete Wirtmoleküle und Modelle für Enzymreaktionen erwiesen.

Zur Herstellung der theoretisch wie ästhetisch reizvollen Zielmoleküle wurden Strategien entwickelt, die das Repertoire an Synthesemethoden bereichert und das Verständnis von chemischen Bindungen vergrößert haben.^[1,2] Deshalb ist der ursprüngliche Begriff „Phane“ in mehreren Arbeitskreisen erweitert worden. Er umfaßt jetzt nicht nur aromatische Bausteine, sondern auch nichtaromatische π -Systeme und sogar Cycloaliphaten („Aliphane“),^[1] die cyclisch über gleiche oder andere Funktionen verknüpft sind, z. B. Tricyclo[4.2.2.2^{2,5}]dodeca-1,5-dien^[3] und Cycloocta-1,5-diin,^[4] die als Etheno- bzw. Ace-

tylenosuperphane^[5,6] betrachtet werden können, $[2_2]$ Cyclooctatetraenophane^[7] und Adamantanophane.^[8,9]

Dies bedeutet allerdings nicht, daß das Forschungspotential der Phanchemie im Arenbereich erschöpft wäre. So gibt es bisher zwar viele faszinierende Arbeiten über benzoide Arene, aber nur wenige über nichtbenzoide 6π -Elektronenarene^[11] wie das Cyclopentadienidion, das Tropyliumion und Tropon, obwohl diese, in $[n_2]$ Phane inkorporiert, zusätzliche Chancen bieten, Ladungs- Ladungs- sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu studieren.

Noch bemerkenswerter ist die Jahrzehnte währende Beschränkung der aromatischen Elemente auf 6π - und höhere Systeme mit Cyclopentadieneinheiten und den Fünfring-Heterocyclen Thiophen, Pyrrol und Furan als kleinsten Bausteinen. Das Cyclopropenyliumion, als 2π -Elektronensystem ein hervorragender Repräsentant für Hückel-Aromatizität $[(4n+2)\pi]$ Elektronen mit $n=0$, war bis in jüngste Zeit nicht in die Phanchemie eingeführt worden. Ebenso vernachlässigt worden waren das verwandte Cyclopropenon und die viergliedrigen, metallstabilisierten Systeme Oxocyclobutenylkation und Cyclobutadien.

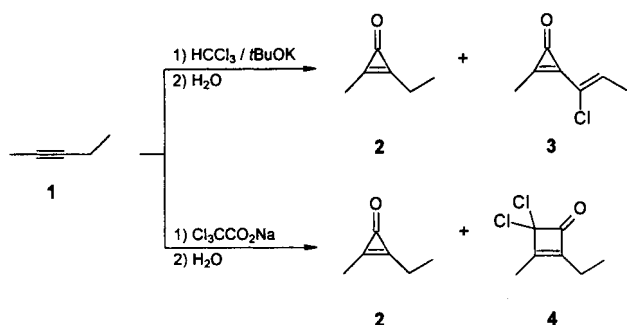
Gleichwohl können wir jetzt eine erste Übersicht über Methoden, die zur Synthese von Doppeldecker-Phanen mit diesen kleinen π -Elektronensystemen als Bausteinen aus Cycloalkadiinen entwickelt worden sind, sowie über Ergebnisse aus Strukturstudien und Untersuchungen intramolekularer funktioneller Wechselwirkungen präsentieren. Ferner berichten wir über einige synthetisch attraktive Transformationen von Cyclobutadienosuperphanen.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. Merger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/54-4205
E-mail: s91@ix.urz.uni-heidelberg.de

2. $[n_2]$ Phane von C_3 -Cyclen

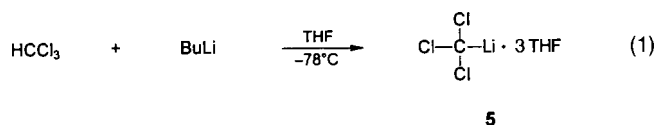
2.1. Cyclopropenonophane

Auf den ersten Blick mögen die Synthesen von $[n_2]$ Cyclopropenono-acetyleno-phanen und $[n_2]$ Cyclopropenonophanen durch Addition von Dichlorcarben an Cycloidiene und Hydrolyse leicht durchführbar erscheinen. Breslow et al.^[10–12] und Dehmow^[13, 14] hatten dazu in Beiträgen zur Herstellung monofunktioneller Cyclopropenone aus Alkinen Vorschriften gegeben. Jedoch, obwohl auf diese Art eine Reihe von Dialkylcyclopropenonen gut zugänglich wurde, war das Verfahren bis 1992 als „präparativ schwach“ angesehen worden.^[15] Die zur Generierung von Dichlorcarben eingesetzten Ausgangsverbindungen (Natriumtrichloracetat in Dimethoxyethan bei 80 °C^[10–12] oder Ethyltrichloracetat/Natriummethanolat,^[10, 16] Chloroform/Natriumhydroxid unter Phasentransferbedingungen,^[17, 18] Chloroform/*K-tert*-butoxid^[13, 14, 19] in Petroether oder Benzol sowie Bromtrichlormethan/Methylithium in Diethylether bei –95 °C^[20, 21]) führen nur mit geringer Selektivität zu den gewünschten 3,3-Dichlorcyclopropenen. Besonders bei Alkinen **1** mit CH_2 -Gruppen an der Dreifachbindung liegen die nach Hydrolyse gewonnenen Ausbeuten an Cyclopropenonen **2** im Bereich von nur wenigen Prozent.^[10–12, 15] Unter zahlreichen Nebenprodukten sind die aus der Insertion eines zweiten Dichlorcarbens resultierenden α -Chloralkenylcyclopro-



penone **3**^[13, 22] und Dichlorcyclobutenone **4**^[11, 14] identifiziert worden.

Für die wesentlich anspruchsvollere Cyclopropenierung difunktioneller Alkine zogen wir als Alternativquelle für Dichlorcarben Chloroform/BuLi in THF in Betracht. Das in Form von THF-Komplexen – $CCl_3-Li \cdot 3THF$ [Gl. (1)] und höhere



Aggregate^[23–25] – entstehende Carbenoid ist nach Köbrich et al.^[26] und Hoeg et al.^[27] erheblich stabiler als $LiCCl_3$ in Diethylether^[20] und entsprechend weniger reaktiv in Alkencyclopropanierungen. Für Alkencyclopropenierungen war es unseres Wissens noch nicht eingesetzt worden. In unseren Experimenten mit Monoalkinen hat sich $LiCCl_3$ in THF als ausnehmend effektives Cyclopropenierungsmittel erwiesen. Es schließt Nebenreaktionen weitgehend aus und erhöht so die Selektivität im allgemeinen auf über 70%.^[28]

2.1.1. $[n_2]$ Cyclopropenono-acetyleno-phane

Umsetzungen von Cyclodeca-1,6-diin **6**, Cyclododeca-1,7-diin **7** und Cyclotetradeca-1,8-diin **8** mit äquimolaren Mengen $LiCCl_3$ in THF bei –78 bis –10 °C ermöglichen die Monodichlorcyclopropenierung mit Ausbeuten um 80%, bezogen auf Umsätze von 80%. Die Hydrolyse der entstehenden Dichlorbicycloalkenine **9–11** in THF bei –10 °C führt, vermutlich über ambidente Chlorcyclopropenyl-Intermediate, nicht nur zu den Zielverbindungen $[3_2]$ -, $[4_2]$ - bzw. $[5_2]$ Cyclopropenono-acetyleno-phan **12–14**, sondern unter Ringerweiterung auch zu den Cycloalkadiinonen **15–17**.^[28] In keinem Fall wurde ein $[n_2]$ Cyclopropenonophan als Nebenprodukt gefunden.

Anhand der $[n_2]$ Cyclopropenono-acetyleno-phane **12–14** haben wir erstmals untersuchen können, wie sich eine Dreifachbin-

Rolf Gleiter, 1936 in Stuttgart geboren, studierte Chemie an der Universität Stuttgart und promovierte 1964 bei F. Effenberger. Nach Postdoktorandaufenthalten bei P. von R. Schleyer (1966) an der Princeton University und R. Hoffmann an der Cornell University (1967–1968) ging er 1968 zu E. Heilbronner nach Basel, bei dem er sich 1972 habilitierte. 1973 folgte er einem Ruf auf eine Professur für Theoretische Organische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt; seit 1979 ist er Professor für Organische Chemie an der Universität Heidelberg. Zu seinen Forschungsinteressen zählen Wechselwirkungen zwischen nichtkonjugierten π -Systemen, Synthesen von Modellverbindungen und quantenchemische Rechnungen.

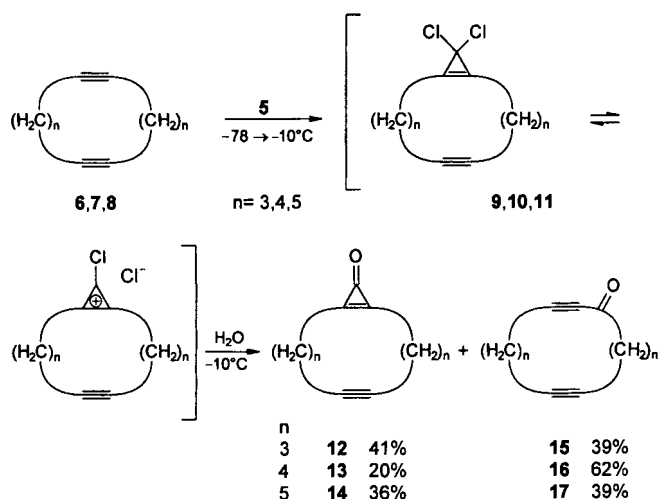


R. Gleiter



M. Merger

Martin Merger, 1965 in Ludwigshafen/Rhein geboren, studierte Chemie an der Universität Heidelberg und daneben Musik (Violine, Konzertexamen) an der Hochschule Mannheim. In der Gruppe von Rolf Gleiter führte er seine Dissertation über die Synthese von Phanen mit kleinen π -Ringsystemen als Strukturelementen aus. Er war Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes und Mitglied des Graduiertenkollegs „Selektivität und Katalyse in der organischen und metallorganischen Chemie“. Seit 1996 ist er bei der BASF AG in der Forschung tätig.



und ein Cyclopropenon (die ähnliche Basisorbitalenergien haben) in Abhängigkeit von ihrer intramolekularen Koordination gegenseitig beeinflussen. Dazu wurden die PE-Spektren von **12–14** aufgenommen.^[29] Abbildung 1 gibt die ersten PE-

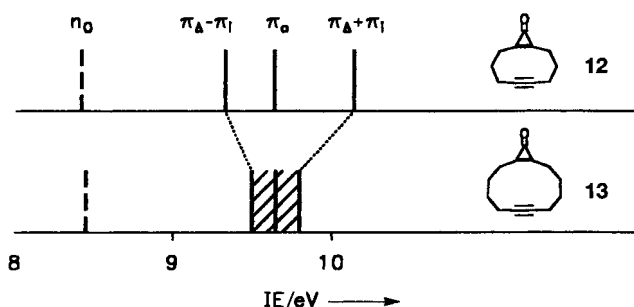


Abb. 1. Die ersten PE-Banden von **12** und **13**.

Banden von **12** und **13** wieder. Man erkennt in **12** eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem π -MO des Cyclopropenons (π_A) und dem in der Ebene liegenden π -MO der Dreifachbindung (π_I) mit einer Aufspaltung der π -Bindungsenergien von 0.81 eV. Wie aus den korrespondierenden Wellenfunktionen (Abb. 2) ersichtlich ist, handelt es sich teilweise um Through-space- und teilweise um Through-bond-Wechselwirkungen. In

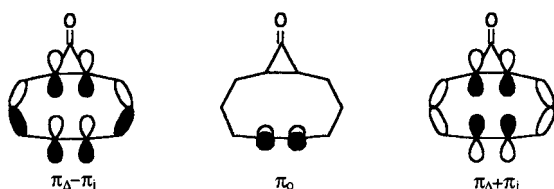


Abb. 2. Schematische Darstellung der π -Wellenfunktionen von **12**.

13 ist der Abstand zwischen den π -Systemen erheblich größer als in **12**; dementsprechend beträgt die Aufspaltung der π -Banden nur 0.3 eV (Abb. 1). Aus dem PE-Spektrum von Verbindung **14** folgt überhaupt keine Wechselwirkung zwischen der Dreifachbindung und dem Cyclopropenon.

Durch Röntgenbeugung an Einkristallen konnten wir die Struktur von **12** aufklären (Abb. 3). Danach liegt **12** in einer Wannenkonformation vor, in der die zentralen CH_2 -Gruppen beider Propanobrücken zur Cyclopropenoneinheit *syn*-orientiert sind.^[29] Die Ausgangsverbindung **6** hingegen nimmt eine

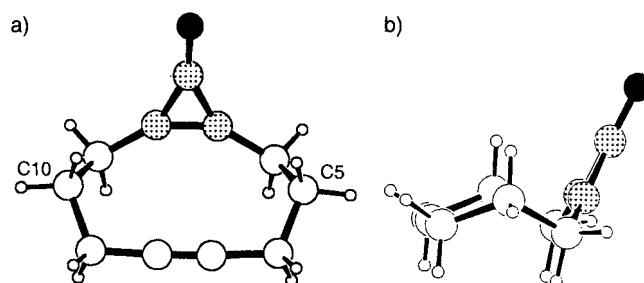
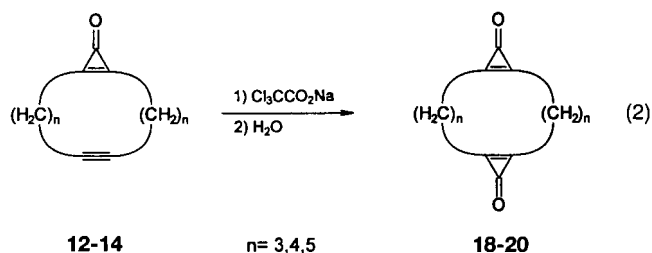


Abb. 3. Molekülstruktur von **12** im Kristall. a) Ansicht von oben, b) Seitenansicht. Die Kohlenstoffatome des Dreirings sind gepunktet, das Sauerstoffatom schwarz symbolisiert.

Sesselkonformation ein.^[30] Kraftfeldrechnungen zu **12** zeigen allerdings, daß eine Sessel- und eine *anti*-Wannenkonformation der im Kristall gefundenen *syn*-Wannenkonformation energetisch ähnlich sind. Der transanulare Abstand zwischen der Dreifachbindung und der C-C-Doppelbindung in **12** ist mit 3.11 Å nur wenig größer als der zwischen den beiden Dreifachbindungen in **6** (2.99 Å). Die Bindungswinkel an der Dreifachbindung sind in **12** größer als in **6** (175° gegenüber 171.4°). Dennoch verbleibt ausreichend Spannung zur Pyramidalisierung der Brückenkopf-atome um 3 bzw. 4.3°.

2.1.2. [n_2]Cyclopropenonophane

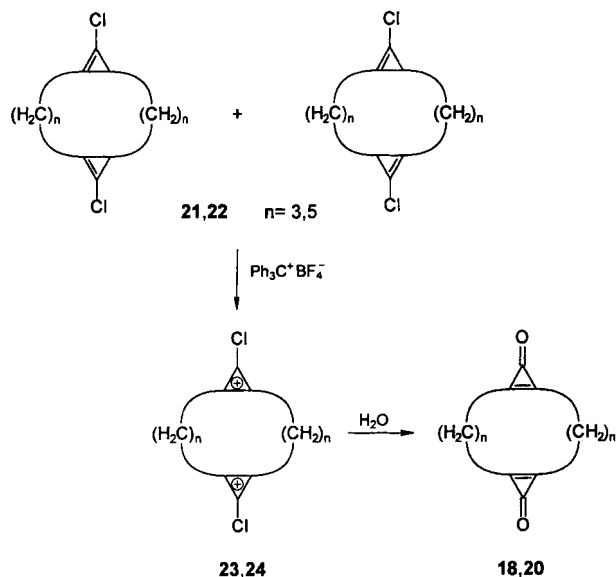
Die Synthese von [n_2]Cyclopropenonophanen direkt aus den Cycloalkadienen **6–8** gelang auch bei der Verwendung von **5** in großem Überschuß nicht. Nach der Hydrolyse wurden nur **12–14** in drastisch reduzierten Ausbeuten gefunden. Anscheinend schirmt das Dichlorcyclopropen-Strukturelement in den Zwischenprodukten **9–11** die Dreifachbindung gegen den Angriff von **5** ab und reagiert bevorzugt selbst weiter. Dieses Problem konnte durch eine Cyclopropenierung der zweiten Dreifachbindung der Cyclopropenono-acetylenophane **12–14** (siehe Abschnitt 2.1.1) gelöst werden [Gl. (2)]. Konventionelle Umsetzun-



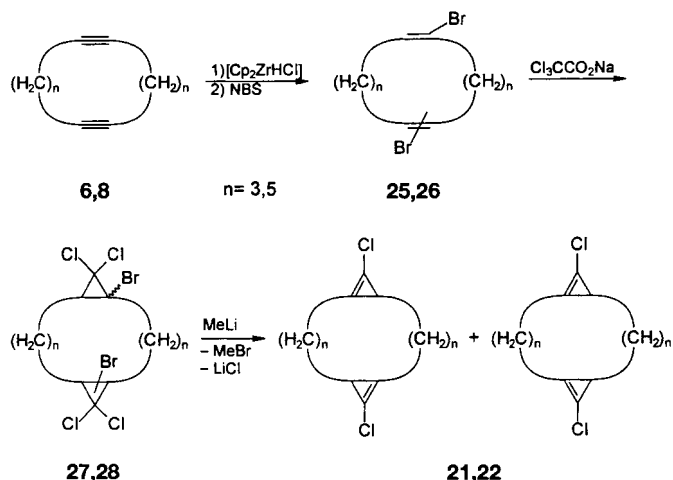
gen von **12–14** mit einem Äquivalent Natriumtrichloracetat und Hydrolyse lieferten die [n_2]Cyclopropenonophane **18–20**^[31] in Ausbeuten (3–5%), wie sie bei Synthesen monofunktionaler Cyclopropenone^[10, 11] üblich sind.

Mit dem Ziel höherer präparativer Ergiebigkeit haben wir eine Alternativsynthese^[31] entwickelt, die ebenfalls von Cy-

cloalkadienen ausgeht, aber nicht über Dichlorcyclopropen-Zwischenstufen verläuft. Ihr Schlüsselschritt besteht in der Hydrid-Abstraktion von Dichlortricycloalkadienen wie **21**, **22** zu Dichlor[n_2]cyclopropenyliophanen (**23**, **24**), die ohne Isolierung hydrolytisch in die [n_2]Cyclopropenonophane (**18**, **20**) umgewandelt werden.



Die ersten derartigen Dichlortricycloalkadiene, **21** ($n = 3$) und **22** ($n = 5$), wurden in einer Vierstufensequenz (Schema 1) synthetisiert, wobei Methoden aus der Chemie monofunktionaler Chlorcyclopropene^[32] in modifizierter Form angewendet



Schema 1. Synthese der Dichlortricycloalkadiene **21** und **22**.

wurden: **6** und **8** wurden mit dem Schwartz-Reagens $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ und *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu den Dibromiden **25** bzw. **26** (Isomergemische) umgesetzt. Deren Dichlorcyclopropanierung bei 80 °C in Dimethoxyethan mit Natriumtrichloracetat in großem Überschuß lieferte die Dibromtetrachlortricycloalkane **27** bzw. **28** (50 %). Deren Dehalogenierung mit MeLi zu **21** bzw. **22** gelang in mehr als 90 % Ausbeute. Hydridabstraktion aus **21** und **22** mit (Triphenylmethyl)tetrafluoroborat^[33]

(nicht optimiert) und nachfolgende Hydrolyse ergaben **18** (13 %) bzw. **20** (78 %).

Die [n_2]Cyclopropenonophane **18–20** sind kristalline, beachtlich stabile Verbindungen, die bei 215 °C (**18**), 191–193 °C (**19**) bzw. 131 °C (**20**) schmelzen. Im Kristall (Abb. 4)^[31] bilden

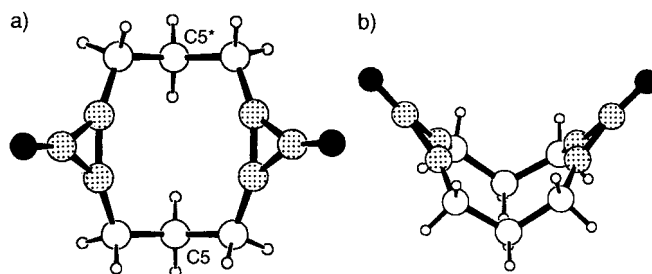


Abb. 4. Molekülstruktur von **18** im Kristall. a) Ansicht von oben, b) Seitenansicht. Die Kohlenstoffatome der Dreiringe sind gepunktet, die Sauerstoffatome schwarz symbolisiert.

die beiden Cyclopropenonebenen von **18** einen Winkel von 95.5° miteinander, und der Zehnring nimmt eine Wannenform ein, in der sich C5 und C5* auf derselben, der Cyclopropenoneinheit gegenüberliegenden Seite befinden. In dieser Beziehung unterscheidet sich **18** von seinem Edukt **12**, in dem C5, C10 und die Cyclopropenoneinheit auf derselben Seite stehen (siehe Abb. 3). Die Brückenkopf-atome von **18** sind mit 8 bzw. 9° pyramidalisiert und zeigen damit eine beträchtliche Spannung an, die wahrscheinlich partiell durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht wird. Der transannuläre Abstand zwischen den Brückenkopf-atomen ist in **18** 0.4 Å größer als in **12**. Dennoch liegen nach ab-initio-Rechnungen mit einem 6-31G*-Basissatz (die die PE-spektroskopisch dokumentierte Situation in **12** sehr gut wiedergeben^[29]) in den energieärmsten Konformeren von **18** Aufspaltungen der Orbitalenergien von 0.53 bis 0.83 eV vor.^[31] Abbildung 5 illustriert die vorwiegend through-space und nur

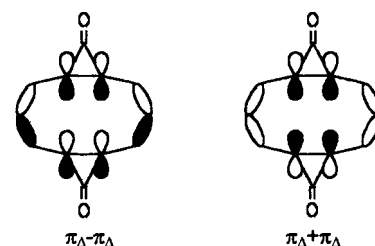


Abb. 5. Schematische Darstellung der Wellenfunktionen $\pi_A - \pi_A$ und $\pi_A + \pi_A$ von **18**.

geringfügig through-bond auftretenden Wechselwirkungen. Orientierende MINDO/3-Rechnungen erbrachten keine Hinweise auf signifikante π - π -Wechselwirkungen in **19** und **20**.

2.1.3. [n_2]Cyclopropenyliophane

Obwohl Dialkylcyclopropenyliumsalze (Tetrafluoroborate, Perchlorate) und ihre Vorstufen Dialkylcyclopropencarbonsäuren, hergestellt aus Alkinen, seit den sechziger Jahren bekannt

sind,^[34] waren bis 1992 keine difunktionellen Verbindungen dieser Typen beschrieben worden. Die Synthese von $[n_2]$ Cyclopropenyliophanen auf der Basis von Cyclodiinen über Tricycloalkadiendicarbonsäureester und die entsprechenden Dicarbonsäuren (siehe Schema 2) stellte daher methodisch neue Anforderungen.

Beim Standardverfahren der Rh-katalysierten Synthese monofunktioneller Dialkylcyclopropen-3-carbonsäureethylester aus Alkinen und Diazoethylacetat^[35–43] sind niedrige Alkinumsätze (< 50 %), niedrige Temperaturen (0–25 °C) und lange Reaktionszeiten (20 h) für die Unterdrückung der zahlreichen Nebenreaktionen essentiell; zu ihnen gehören die Dimerisierung des Ethoxycarbonylcarbens,^[44–46] die Addition eines zweiten Ethoxycarbonylcarbenmoleküls^[35, 36, 44, 47–51] und die Ringöffnung unter Bildung von Ethoxycarbonylvinylcarben.^[43, 52] Die Begrenzung auf niedrige Umsätze mit hohen Verhältnissen von Alkin zu Diazoethylacetat (2:1–20:1) kann offensichtlich für die Biscyclopropenylierung von Cyclodiinen zu Tricycloalkadiendicarboxylaten nicht aufrechterhalten werden.

In Versuchen mit den Cycloalkadiinen **6–8** stellten wir fest, daß Geschwindigkeit und Selektivität der Cycloaddition stark vom Reaktionsmedium abhängen.^[53] In Ethern (Diethylether, THF) dominiert die Carbendimerisierung, und die Cycloaddition verläuft sehr langsam und nicht über die Stufe des Monoaddukts hinaus. Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Effektivität konnten durch Initiieren der Cyclopropenylierung mit geringen Mengen CH_2Cl_2 (ausreichend zum Auflösen der festen Substrate **6–8**) und Durchführen im Temperaturbereich von 50–60 °C unter kontinuierlicher Zuführung des Diazoethylacetats stark gesteigert werden. Das „Medium“ nimmt rasch Estercharakter an, und man erzielt innerhalb einer halben Stunde annähernd quantitativen Umsatz. Gewonnen wurden so die *cis*- und *trans*-Tricycloalkadiendicarbonsäureester **32–34** in Ausbeuten um 45 % sowie zusätzlich bis zu 40 % der rückführbaren Monoaddukte (Bicycloalkenincarbonsäureester) **29–31** (Schema 2). Die Freisetzung der Dicarbonsäuren **35–37** durch Verseifen von **32–34** in methanolischer KOH^[55] und Ansäuern verlief problemlos.

Es sei angemerkt, daß **29–37** (die „Zwischenprodukte“ auf dem Weg zu $[n_2]$ Cyclopropenyliophanen) selbst als $[n_2]$ Phane

aufgefaßt werden können, **29–31** als $[n_2]$ Cyclopropeno-acetyleno- und **32–37** als $[n_2]$ Cyclopropenophane.

Unsere Versuche, **35–37** durch Decarbonylierung mit wäßriger HBF_4 (48 %) und Acetanhydrid (analog zur Synthese von (Dipropylcyclopropenylium)tetrafluoroborat^[34]) in $[n_2]$ Cyclopropenyliophane zu überführen, blieben ohne Erfolg. Die dabei auftretende ausgeprägte Zersetzung konnte jedoch durch Ersetzen der wäßrigen HBF_4 durch wasserfreie HBF_4 in Ether bei gleichzeitiger Verringerung der Essigsäurekonzentration im Reaktionsgemisch entscheidend zurückgedrängt werden.^[53, 54]

Kristallisation aus Acetonitril/Ether lieferte die $[3_2]$ -, $[4_2]$ - und $[5_2]$ Cyclopropenyliophane **38–40** (als Tetrafluoroborate) als farblose Nadeln in Ausbeuten von 60–70 %. In reiner Form sind sie bei –30 °C zersetzungsfrei lagerfähig, in Lösung aber nur kurze Zeit haltbar. Beim Erhitzen zersetzen sie sich rasch unter Braunfärbung und sind damit – offenbar phanspezifisch infolge intramolekularer Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen – erheblich weniger stabil als (Dipropylcyclopropenylium)-tetrafluoroborat, das bei 70 °C ohne Zersetzung schmilzt.

Das ^1H -NMR-Signal der Dreiringprotonen von **38–40** tritt bei $\delta \approx 10.4$ – 10.5 auf, einem für Cyclopropenyliumionen charakteristischen Wert.^[56] Die Struktur von **40** konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden^[57] (Abb. 6). Wie die Cyclopropenoneinheiten in **18** stehen sich hier die Cyclopropenyliumionen gegenüber; der Winkel zwischen den Dreiringebenen beträgt 41.3°.

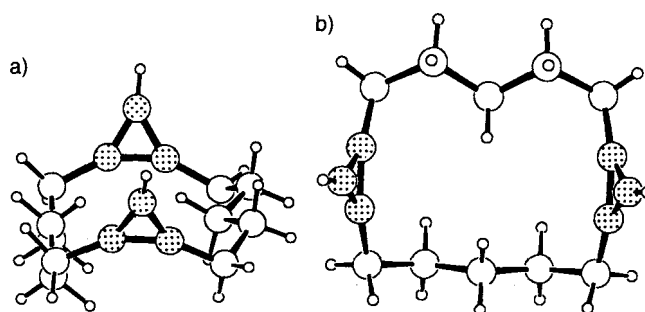
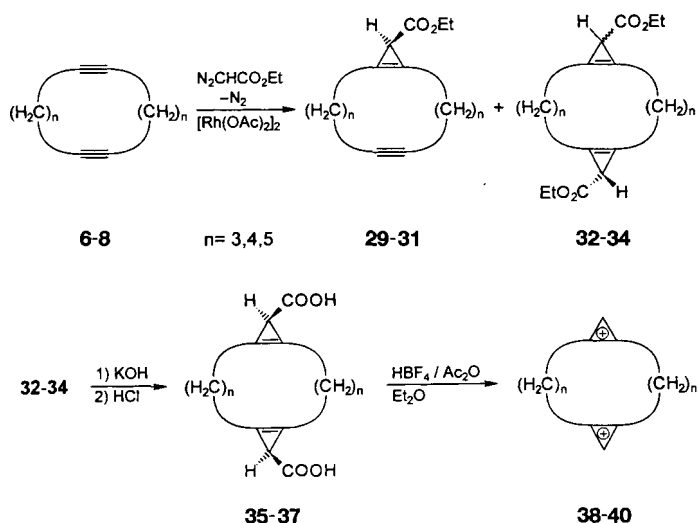


Abb. 6. Molekülstruktur von **40** im Kristall. a) Seitenansicht, b) Ansicht von oben. Die Kohlenstoffatome der Dreiringe sind gepunktet symbolisiert.

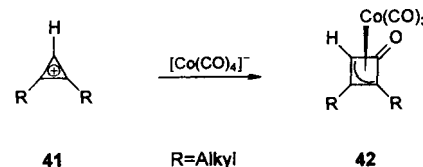


Schema 2. Synthese von $[n_2]$ Cyclopropenyliophanen.

3. $[n_2]$ Phane von C_4 -Cyclen

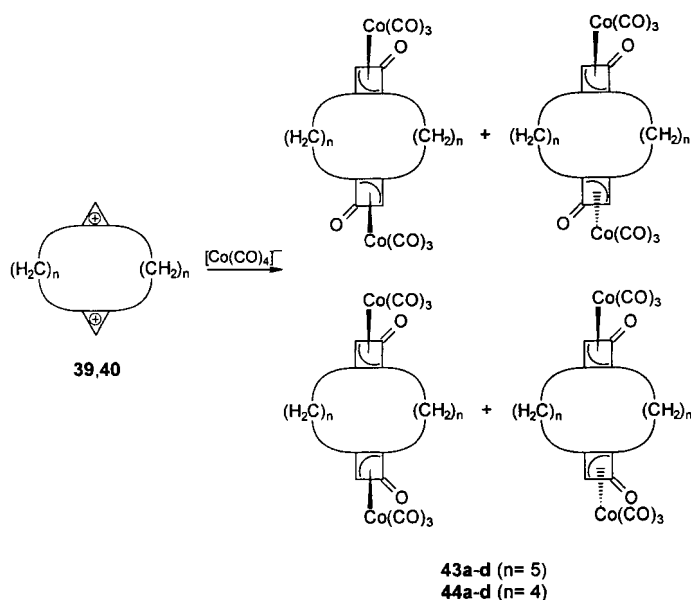
3.1. $[n_2]$ Oxocyclobutenyl-tricarbonylcobalt-phane

Nach Hughes et al.^[58] schließt sich an die Komplexbildung disubstituierter Cyclopropenyliumsalze **41** mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ eine selektive CO-Insertion vicinal zum unsubstituierten Kohlenstoffatom unter Bildung der 2,3-disubstituierten (η^3 -1-Oxocyclobutenyl)tricarbonylcobalt-Komplexe **42** an.



Mit den $[n_2]$ Cyclopropenyliophanen **38–40** als difunktionalen Edukten gleichen Typs sahen wir Chancen, erstmals auch metallkomplexierte Oxocyclobutenyliophane herzustellen. Diese könnten vor allem im Hinblick auf Cyclobutadienophane (siehe Abschnitt 3.2) von Interesse sein, besonders weil über den Einsatz von η^3 -Oxocyclobutenylkomplexen als Vorstufen für Cyclobutadienkomplexe bereits berichtet worden ist.^[59–61]

Die Synthese derartiger Cobaltkomplexe gelang mit **39** und **40**, bislang aber nicht mit dem kleinsten Homologen, der $[3_2]$ -Spezies **38**^[57] (Schema 3). Anders als bei der Komplexierung



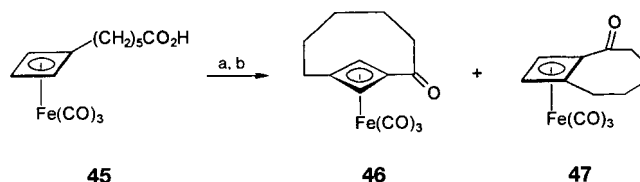
Schema 3. Synthese von metallkomplexierten Oxocyclobutenyliophanen.

einfacher symmetrisch substituierter Cyclopropenyliumionen entstehen aus $[n_2]$ Cyclopropenyliophanen vier Stereoisomere. Die Reinigung gestaltete sich dementsprechend aufwendiger. Gleichwohl konnten alle $[5_2]$ Oxocyclobutenyl-tricarbonylcobalt-phane-Isomere (**43a–d**) aus dem Produktgemisch der Umsetzung von **40** mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ in Acetonitril isoliert werden. Die gelben Feststoffe wurden in einer Gesamtausbeute von 55 % erhalten. Ihre IR-Spektren entsprechen sehr gut dem Spektrum des Dipropylloxocyclobutenyl-Komplexes.^[62]

Das weniger stabile $[4_2]$ Cyclopropenyliophan **39** ließ sich in geringerer Ausbeute (20 %) analog zu einem Gemisch vierer isomerer $[4_2]$ Oxocyclobutenyl-tricarbonylcobalt-phane (**44a–d**) umsetzen. Dagegen verhinderte bei **38** die starke Zersetzung unter Komplexierungsbedingungen die Umwandlung in die $[3_2]$ Oxocyclobutenyl-tricarbonylcobalt-phane in isolierbaren Mengen.

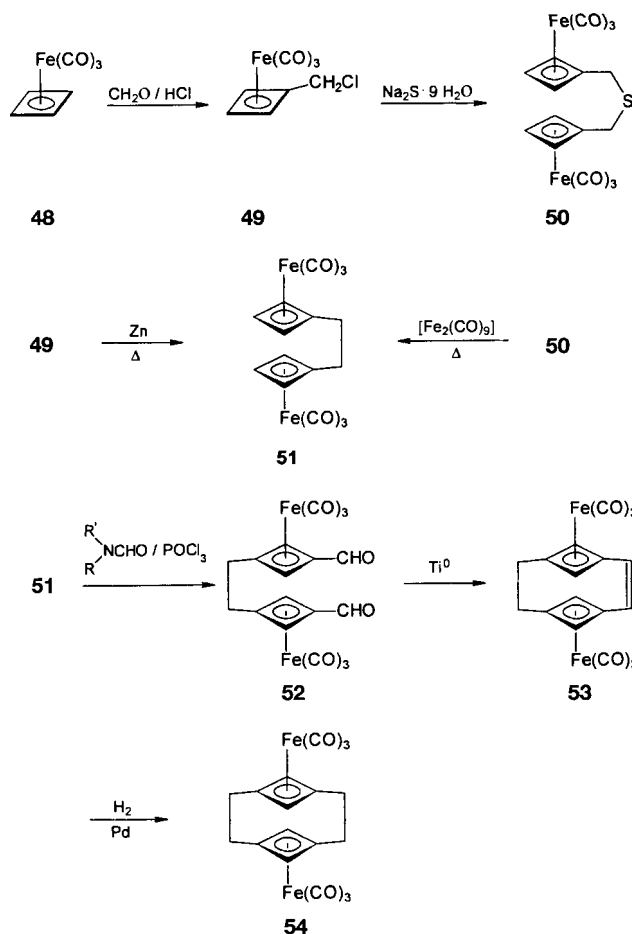
3.2. Metallstabilisierte Cyclobutadienophane

Die einfachsten bislang hergestellten Mono- und Doppeldeckerverbindungen dieses Typs sind das $[6](1,3)$ Cyclobutadieno-tricarbonylisenphan **46**^[63] (ein einzelnes Cyclobutadienkomplex-Element, überbrückt durch eine Oxohexyliden-Kette, Schema 4) und das $[2_2](1,3)$ Cyclobutadieno-tricarbonylisen-



Schema 4. a) $(\text{COCl})_2$; b) $\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$.

phan **54**^[64] (Schema 5). Ihre Synthesen stützen sich auf die aromatischen Eigenschaften des Cyclobutadien-tricarbonylisen-Bausteins.^[65] Das Phan **46** erhält man zusammen mit dem Isomer **47** durch intramolekulare Acylierung aus **45**. Die doppelte Verbrückung zweier Einheiten **48** zu **54** wurde in einem



Schema 5. Synthese des Cyclobutadieno-tricarbonylisenphans **54**.

Vielstufenverfahren erreicht.^[64] Die Chlormethylierung von **48** ergibt **49**, das mit Zn direkt oder über das Sulfid **50** mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ zu **51** verknüpft wird. Diformylierung nach Vilsmeier und Kupplung des entstehenden **52** mit Hilfe von Titan(0) führen weiter zum Phan **53**, das leicht zu **54** hydriert werden kann.

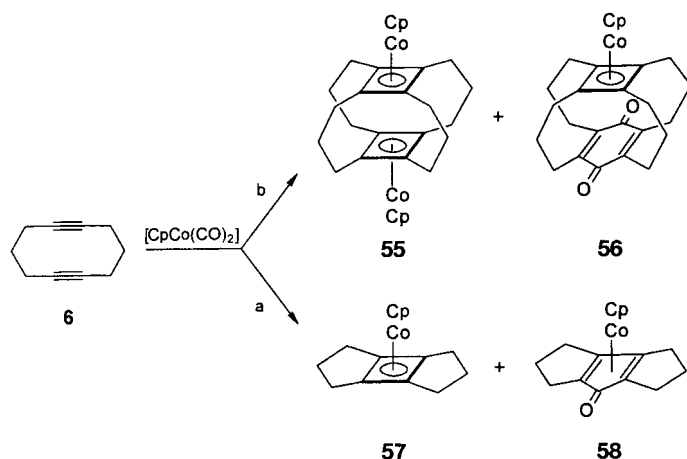
Eine Röntgenstrukturanalyse von **54** zeigt die beiden metallkomplexierten Cyclobutadieneinheiten in einem Abstand von 2,7 Å parallel zueinander angeordnet.^[64] Die Methylengruppen beider Brücken sind um 20,6° aus der Ebene der Cyclobutadiene auf die den Eisenfragmenten abgewandte Seite herausgebogen.

3.2.1. Metallstabilisierte Cyclobutadienosuperphane

3.2.1.1. Eintopfsynthese

Unsere Arbeitsgruppe betrat das Gebiet metallkomplexierter Cyclobutadienophane „durch die Hintertür“. [66] Bei Untersuchungen zur Elektronenstruktur von Cyclodeca-1,6-dien **6** [30] machten wir das in der Molekülebene liegende Orbital $6a_u$ als das höchste besetzte MO aus. Daraus schlossen wir, der seitliche Angriff eines elektrophilen Metallkomplexfragments müßte gegenüber dem senkrechten bevorzugt sein. Demnach sollte **6** mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ eher intermolekular unter Bildung von Di- und Oligomeren reagieren als intramolekular via $[2+2]$ -Cycloaddition zu einem tricyclischen, metallkomplexierten Cyclobutadien, einem Verbindungstyp, der früher von King et al. bei Umsetzungen höherer Cycloalkadiene wie **7** und **8** mit $[\text{CpCoL}_2]$ entdeckt worden war. [67–69]

In der Tat ergab die Umsetzung von **6** mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ in Octan als isolierbares Hauptprodukt (12%) das offensichtlich aus einer Dimerisierung via doppelter $[2+2]$ -Cycloaddition hervorgehende CpCo -komplexierte $[3_4]$ Cyclobutadienosuperphan **55** (Schema 6, Weg b), während **57**, das Produkt einer in-

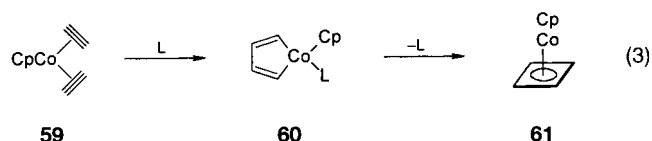


Schema 6. Produkte der Reaktion von **6** mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$.

tramolekularen $[2+2]$ -Cycloaddition, in deutlich geringerem Umfang anfiel (6%, Schema 6, Weg a). [70, 71] Als ein Nebenprodukt (0.7%) wurde das gemischte Superphan **56** gefunden, das ebenfalls auf dem Wege einer Dimerisierung, jedoch mit anschließender CO-Insertion, gebildet wird. Bei Durchführung der Umsetzung in Toluol wiederum bildete sich durch intramolekulare Cycloaddition und CO-Insertion zusätzlich das Keton **58**. [71]

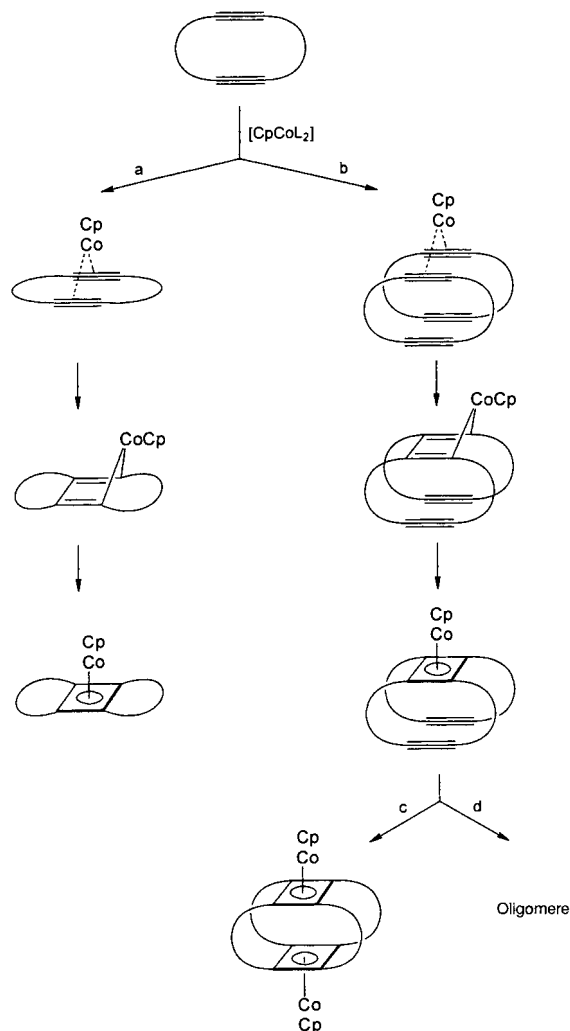
Die verblüffende Eintopfsynthese der Cyclobutadienosuperphane veranlaßte uns, den Anwendungsbereich sowie die entscheidenden Selektivitätskriterien abzuklären. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Superphanbildung in der Regel in komplexen Reaktionsgeschehen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dennoch zeichnen sich einige wesentlich reaktionsbestimmende Aspekte bezüglich Strukturen, sterischer Orientierungen, Reaktivität und Mechanismen ab.

Generell nimmt man an, daß CpCo -komplexierte Cyclobutadiene der allgemeinen Form **61** aus dem Diacetylenkomplex **59** durch eine $[2+2+1]$ -Cycloaddition zum Metallacyclus **60** und dessen Umlagerung hervorgehen [Gl. (3)]. [72] Eine direkte Um-



wandlung von **59** in **61** ist unwahrscheinlich: MO-Berechnungen ergeben hohe Aktivierungsenergien für diesen symmetrieverbotenen Prozeß. [73] Die Annahme der Sequenz **59** → **60** → **61** wird durch eine Arbeit von Wakatsuki, Yamazaki et al. [74] erhärtet, in der die Isolierung eines Phosphan-stabilisierten Cobaltacyclus **60**, L = Phosphan, beschrieben wird.

Bei Übertragung dieser Reaktionssequenz auf Cycloalkadiene erkennt man leicht zwei produktbestimmende Alternativen (Schema 7) für die einleitende $[2+2+1]$ -Cycloaddition: die intramolekulare Route a oder die intermolekulare Route b. Bei Weg b



Schema 7. In Analogie zu Reaktion (3) denkbare Abläufe bei der Umsetzung von Cycloalkadienen mit $[\text{CpCoL}_2]$.

kann sich der Reaktionspfad nach Bildung der Monocyclobutadien-Intermediate verzweigen in Richtung c (intramolekular, Bildung von Cyclobutadienosuperphanen) und Richtung d (intermolekular, Bildung von höhermolekularen Produkten). Zusammenfassend stellt sich die Superphanbildung aus **6** als Ergebnis der Aufeinanderfolge einer intermolekularen (Weg b) und einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition (Weg c) dar (siehe Abschnitt 3.2.1.2).

Die röntgenographisch bestimmten Strukturen von **55** und **56** sind in der Abbildung 7 dargestellt. Das zentrale Kohlenstoffgerüst von **55** (Abb. 7, oben)^[70] hat C_{4h} -Symmetrie, und die beiden Cyclobutadieneinheiten sind 2.94 Å voneinander entfernt. Von oben gesehen nehmen die Propanobrücken eine Windradkonformation ein. Der Chinonring des gemischten Superphans **56** (Abb. 7, unten)^[71] ist deformiert; die Carbonylgruppen sind um 27° aus der Ebene der Doppelbindungen herausgedreht. Die vier Propanobrücken von **56** haben C_{2v} -Symmetrie.

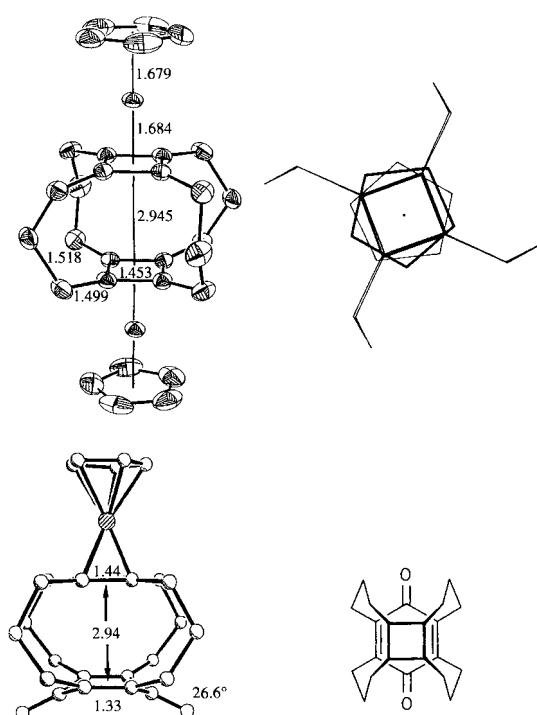
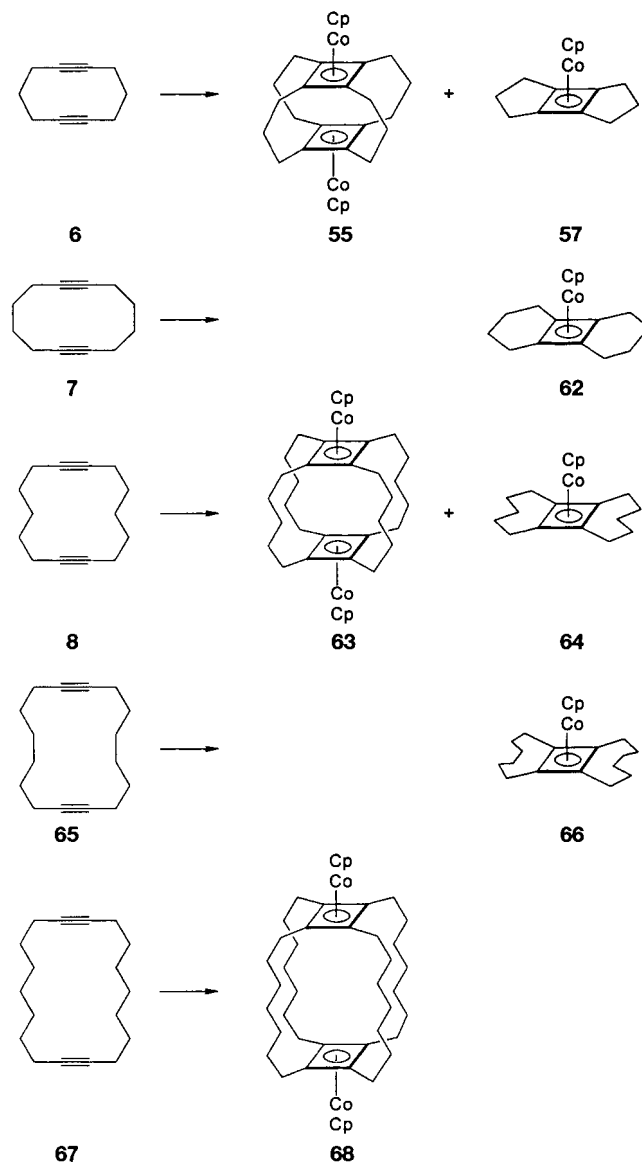


Abb. 7. Molekülstrukturen von **55** (oben, Seitenansicht und Ansicht von oben) sowie **56** (unten, Seitenansicht und das zentrale Gerüst von oben) im Kristall.

Die Bevorzugung der Routen b/c (Schema 7) gegenüber der Route a durch **6** ist wohl nicht allein auf die relativ hohe, den Seitenangriff begünstigende π_1 -Orbitalenergie zurückzuführen, sondern auch auf die höhere Aktivierungsenergie für den Weg a (Bildung eines gespannten Cobaltafünfrings mit doppelter Anti-Bredt-Struktur) und auf eine entropisch günstige Orientierung der beiden Dreifachbindungen in den Monocyclobutadien-Zwischenprodukten des Weges b/c.

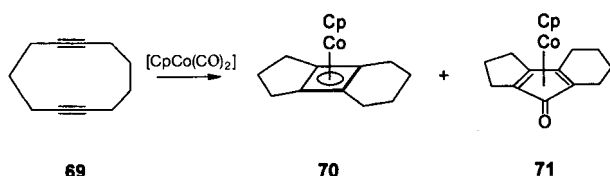
Diese Vorstellungen veranlaßten uns, das Verhältnis von intramolekularen zu intermolekularen Reaktionen (a/b, c/d) durch Umsetzungen 10- bis 18gliedriger Cycloalkadiene mit $[\text{CpCoL}_2]$ ($\text{L}_2 = 2 \text{ CO}$, cod) als Funktion der Ringgröße zu

studieren. Die Untersuchungen der symmetrischen Cycloalkadiene **7**,^[67] **8**,^[75] **65**^[76] und **67**^[76] zusätzlich zu **6** (Schema 8) ergaben indessen keinen kontinuierlichen, sondern einen alternierenden Gang, der eine offenbar vorentscheidende Rolle der

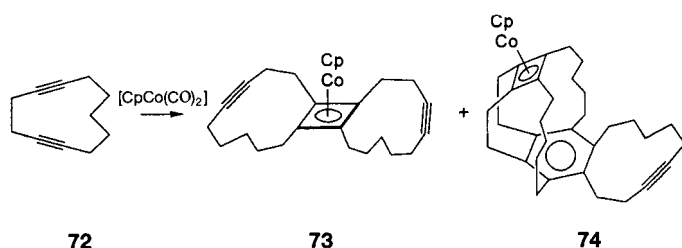


Schema 8. Verlauf der $[\text{CpCoL}_2]$ -initiierten [2+2]-Cycloadditionen von Cycloalkadienen in Abhängigkeit von deren Ringgröße.

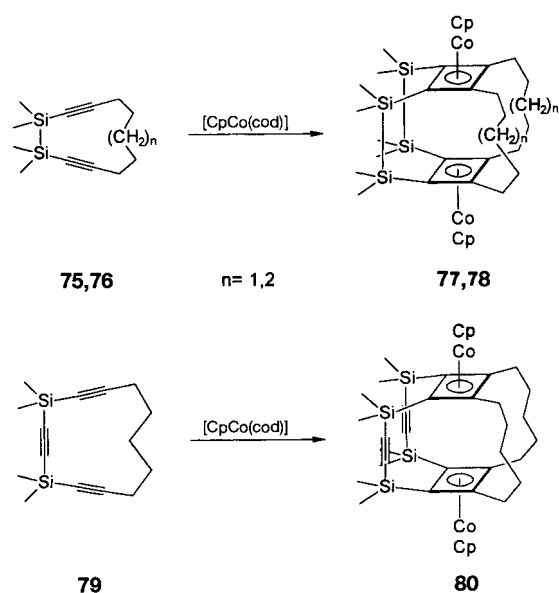
Brückenkonformationen anzeigt. Nur die symmetrischen Cycloalkadiene mit ungeradzahligem Brücken (**6**, **8**, **67**) lieferten Cyclobutadienosuperphane (**55**, **63** bzw. **68**), wobei die Ausbeute in gleicher Reihenfolge abnimmt. Aus **8** entsteht zusätzlich **64**. Im Gegensatz dazu konnten aus den Cycloalkadienen mit geradzahligem Brücken (**7**, **65**) keine Superphane erhalten werden. Über intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen (Weg a, Schema 7) wurden vielmehr **7** und **65** mit auffallend hohen Ausbeuten in die Tricyclen **62** (86%) bzw. **66** (70%) umgewandelt.^[75] Das unsymmetrische Cycloundecadien **69**, das eine geradzahlige und eine ungeradzahlige Brücke hat,^[76] verhält sich ganz wie **7**: Es bildet neben den Produkten intramolekularer [2+2]-Cycloadditionen, **70** (32%) und **71**, kein Superphan.



Dagegen folgt das isomere Cycloundeca-1,5-diin **72** weder der Route a noch der Route c.^[77] Es nimmt in zweifacher Hinsicht eine Sonderstellung ein: Das durch intermolekulare [2+2]-Cycloaddition (Weg b) entstehende komplexierte Dimer **73** konnte leicht isoliert werden, und als Nebenprodukt wurde das Trimer **74** identifiziert. Dieses gemischte Phan entsteht vermut-

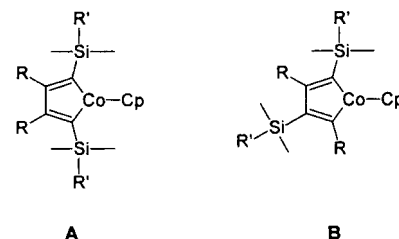


lich durch [2+2+2]-Cycloaddition (Weg b/d) aus **73** und **72**. Angesichts der starken sterischen Effekte sperriger α -Alkylsilylsubstituenten, die bekanntlich die metallkomplexinduzierte [2+2]-Cycloaddition unsymmetrischer Monoalkyne zu überwiegend C_{2v} -symmetrischen Produkten lenken,^[74] synthetisierten wir eine Reihe analog **72** strukturierter Cyclodiine^[78] und setzten sie mit $[\text{CpCoL}_2]$ um. In den Fällen **75**, **76** und **79** erhielten wir die Superphane **77**, **78** bzw. **80** in ungewöhnlich hohen



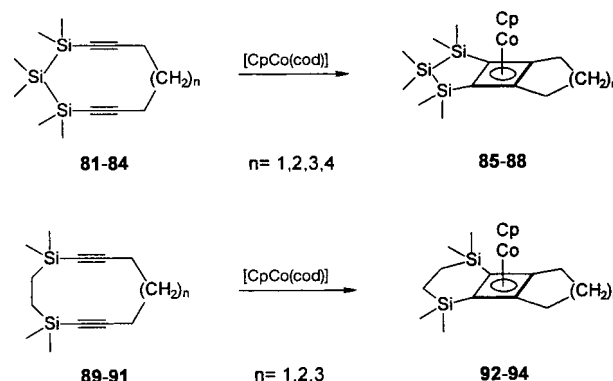
Ausbeuten (40–60%).^[79] Offensichtlich wirken die Silabrücken stark dirigierend, indem sie nicht nur die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition blockieren (Weg a in Schema 7), sondern auch die Oligomerisierung (Weg b/d) zugunsten der Dimerisierung (Weg b/c) zurückdrängen. Darüber hinaus verengen sie

den Ablauf der doppelten [2+2]-Cycloadditionen (Weg b/c) auf die Cobaltacyclen vom Typ A als Intermediate, die offenbar schon im ersten Schritt gegenüber solchen vom Typ B sterisch



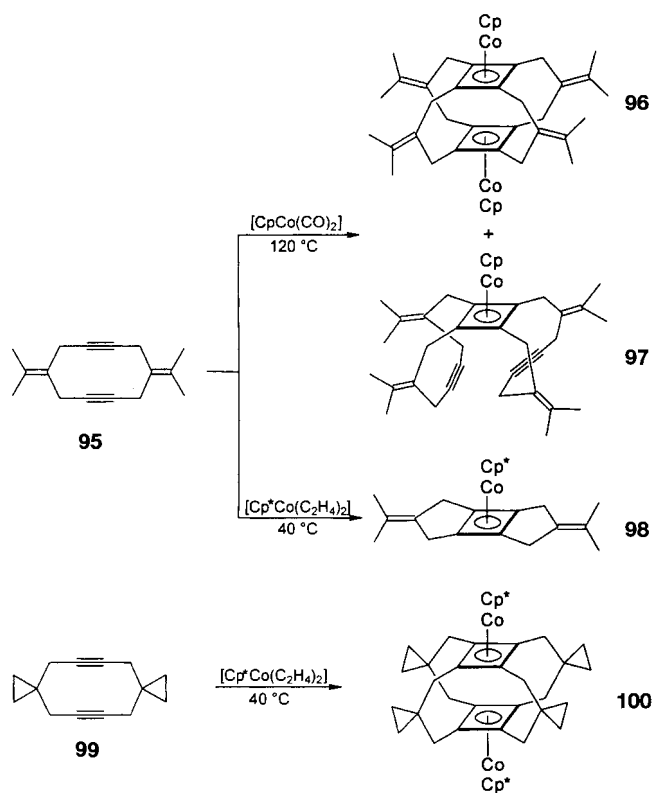
begünstigt sind, so daß ausschließlich die C_{2v} -symmetrischen Verbindungen **77**, **78** bzw. **80** entstehen. Wenn Cobaltacyclen vom Typ B überhaupt gebildet werden, reagieren sie selektiv über die Route b/d weiter.

Im Gegensatz zu **75**, **76**, **79** reagieren die weniger starren Systeme **81–84** und **89–91** mit $[\text{CpCo}(\text{cod})]$ intramolekular (Weg a) und ergeben die Tricyclen **85–88** bzw. **92–94**.^[80]



Weitere Erkenntnisse über sterische Einflüsse versprochen wir uns von der Prüfung der 4,9-disubstituierten Cyclodeca-1,6-diine **95**^[81] und **99**^[82] im Vergleich mit dem unsubstituierten **6** in der Annahme, daß in **95** der seitliche, über den Weg b die Dimerisierung einleitende Angriff des Komplexierungsagens und in **99** der über den Weg a die intramolekulare Cyclisierung auslösende senkrechte Angriff behindert werden. Diese Erwartung schien sich in den Umsetzungen sowohl von **99** als auch von **95** mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ unter milden Bedingungen (40 °C) prinzipiell zu erfüllen (Schema 9). Das Diin **99** ergab das Superphan **100** (10%) und kein pentacyclisches Produkt,^[82] während **95** nahezu quantitativ zum tricyclischen Komplex **98** reagierte. Es zeigte sich aber, daß die Reaktivität von **95** in hohem Maße von den Eigenschaften des Komplexierungsagens und den Reaktionsbedingungen mitbestimmt wird: Mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ und bei 120 °C wird seine Umsetzung offenbar vollständig von Route a auf Route b umgeleitet. Der tricyclische Komplex entsteht nicht. Isoliert wurde das Superphan **96** (10%) und daneben **97** (2%), offenbar das Zwischenprodukt auf der Route b/c zu **96**.^[81]

Bezüglich der Komplexierungsagentien fanden wir ferner, daß die Ausbeute an Superphanen des Typs **55** durch den Einbau elektronenziehender Substituenten (Formyl- und Carbonsäureesterfunktionen) in die Cp-Einheiten und damit eine Erhö-



Schema 9. Vergleich des Cyclisierungsverhaltens von **95** und **99**.

hung des elektrophilen Charakters von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ oder $[\text{CpCo}(\text{cod})]$ beträchtlich verbessert werden kann.^[83]

Aus unseren Untersuchungen ist also zu schließen, daß nicht nur strukturelle und elektronische Eigenschaften der Cyclodiene sowie der Monocyclobutadien-Intermediate (Route b, Schema 7), sondern auch die Reaktivität der Komplexbildungsagenten und die Reaktionsbedingungen maßgebliche Faktoren für die Cyclobutadienosuperphan-Synthese sind.

3.2.1.2. Mehrstufensynthese von Cyclobutadienosuperphanen

Wenngleich die „Eintopf-Dimerisierung“ von Cyclodienen einen Zugang zu Cyclobutadienosuperphanen eröffnet und sich mit einer Reihe von Edukten bewährt hat, blieb doch ein hoher Anreiz, ihre Grenzen zu durchbrechen. Das betraf besonders a) den Ausschluß konkurrierender intramolekularer Cycloaditionen, b) die Herstellung von Cyclobutadienosuperphanen mit geradzahigen oder ungleich langen Brücken und c) den Einbau zweier verschiedener Metallkomplexfragmente.

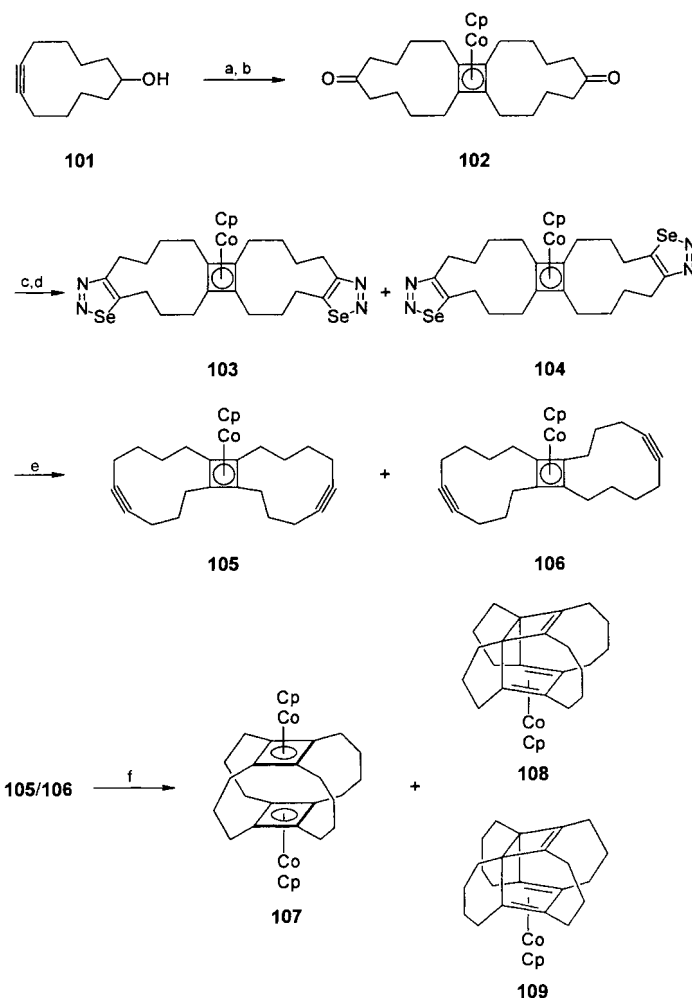
Davon ausgehend, daß komplexierte tricyclische Cyclobutadiendiene wie **97** Superphanvorstufen sind (siehe Abschnitt 3.2.1.1, Schema 7, Route b) und daß die Brückenkongformationen für das Verhältnis der Wege c und d weniger bestimmend sind als für das der Wege a und b, konzentrierten wir uns darauf, eine der beiden Dreifachbindungen in Cyclodienen durch eine funktionelle Gruppe zu ersetzen, die nach Dimerisierung gemäß Route b zur Generierung dieser Dreifachbindung dienen kann.

Als geeignete Edukte für solche Ansätze erwiesen sich cyclische Inole.^[84] In Schema 10 ist die erste Mehrstufensynthese eines Cyclobutadienosuperphans mit unterschiedlichen Alkandiyldbrücken in Grundzügen wiedergegeben. Aus Cycloundeca-

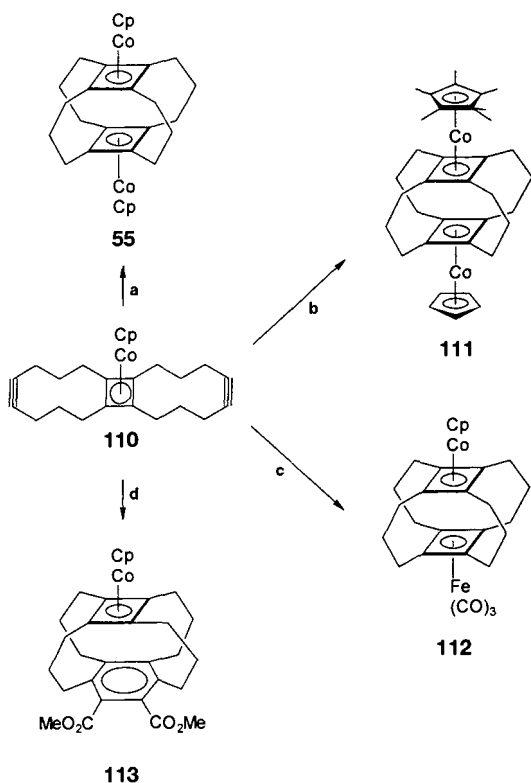
nol **101** wurde durch Erhitzen mit $[\text{CpCo}(\text{cod})]$ und nachfolgende Oxidation das Keton **102** gewonnen. Reaktion mit Semicarbazid und Oxidation mit SeO_2 führten zu einem nicht trennbaren Gemisch der beiden regioisomeren Bisselenadiazole **103** und **104**. Dessen Umsetzung mit $n\text{BuLi}$ in THF bei -40°C lieferte ein 1:1-Gemisch der beiden Diene **105** und **106**. Deren Umsetzung mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ ergab dann das Superphan **107** und die verbrückten Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trienkomplexe **108** und **109** im Verhältnis 2:1:1. Die unerwartete Bildung von **108** und **109** wird als Ergebnis der [4+2]-Cycloaddition eines Cobaltfünfrings und einer CpCo -gebundenen Cyclobutadieneinheit interpretiert. **107** und **109** wurden röntgenographisch charakterisiert. In **107** liegen die Cyclobutadieneinheiten wegen der unterschiedlichen Länge der Propano- und Butanobrücken nicht parallel übereinander. Ihre Abstände betragen 3–3.4 Å.

Anscheinend läßt sich im Isomerengemisch **105/106** nur **105** in ein Superphan umwandeln. Wir führen dies darauf zurück, daß die beiden Dreifachbindungen in **105** parallel, in **106** dagegen wahrscheinlich gekreuzt orientiert sind.

Ähnlich wie **105/106** wurde das Diin **110** (aus 5-Cyclodecinol) synthetisiert.^[84] Laut Röntgenstrukturanalyse sind die beiden Dreifachbindungen parallel zueinander mit einem Abstand von 6.3 Å angeordnet. Seine Reaktionen sind in Schema 11 zusam-



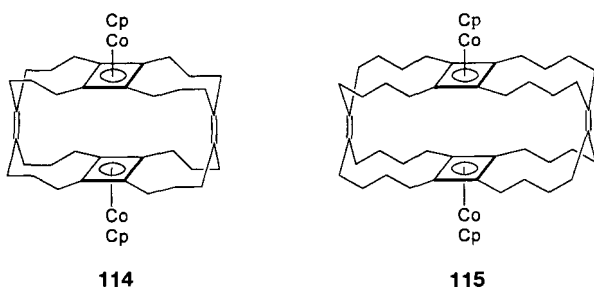
Schema 10. Synthese des ersten Cyclobutadienosuperphans **107** mit unterschiedlichen Alkandiyldbrücken. a) $[\text{CpCo}(\text{cod})]$, b) Oppenauer-Oxidation, c) Semicarbazid-acetat, d) SeO_2/HOAc , e) $n\text{BuLi}/\text{THF}$, f) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$.



Schema 11. Reaktionen des Diins **110**. a) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$, b) $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$, c) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, d) $\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$, $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$.

mengefaßt. Zweistündiges Erhitzen von **110** und $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ ergab das Superphan **55** in hoher Ausbeute (80%) und Spuren (1%) an **56** (siehe Schema 6). Mit $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ (in Decalin) anstelle von $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ wurde **111** in 80% Ausbeute gewonnen. Aus **110** und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bildete sich in siedendem Toluol das gemischt komplexierte Superphan **112** in nur 8% Ausbeute.^[84] Erhitzen von **110** und $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ in Gegenwart von Acetylen-dicarbon säure dimethylester lieferte neben **55** in untergeordneten Mengen das gemischte Cyclophan **113**. Die dominierende Bildung von **55** auch in diesem Fall stützt die Annahme von **110** als Zwischenprodukt der Synthese von **55** aus **6** gemäß Schema 6.

Eine weitere für Mehrstufensynthesen von (langkettig verbrückten) Cyclobutadienosuperphanen geeignete Methode wurde in der intermolekularen McMurry-Kupplung^[85] tricyclischer Diketo-cyclobutadienkomplexe (Basis Cycloinoles) gefunden. Auf diesem Weg konnten **114** (aus **102**) und **115** hergestellt werden. Diese können sowohl als Cyclobutadieno- als auch als Ethenosuperphane betrachtet werden.



3.2.1.3. Eigenschaften und Reaktionen metallkomplexierter Cyclobutadienosuperphane

Die Superphane **55**, **63** und **68** sind ideale Modelle für Untersuchungen zur Wechselwirkung zweier CpCo -komplexierter Cyclobutadieneinheiten in verschiedenen definierten Abständen. Cyclovoltammetrie (CV) ist die Methode der Wahl, solche Interaktionen zu untersuchen. Abbildung 8 zeigt die CV-Ergeb-

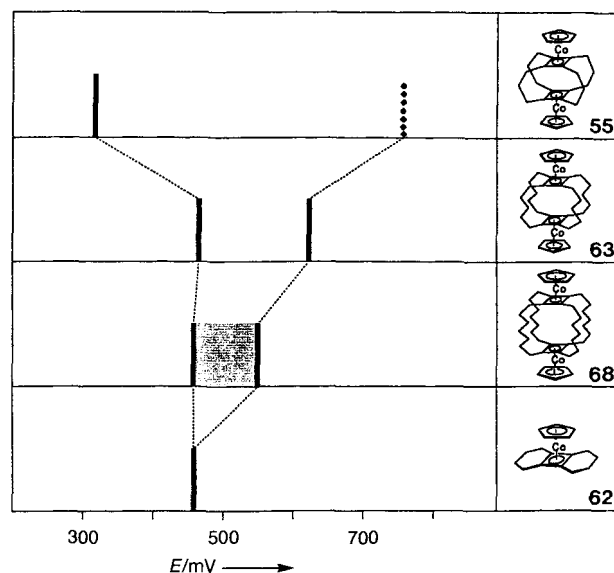


Abb. 8. CV-Oxidationspotentiale von **55**, **63**, **68** und **62**.

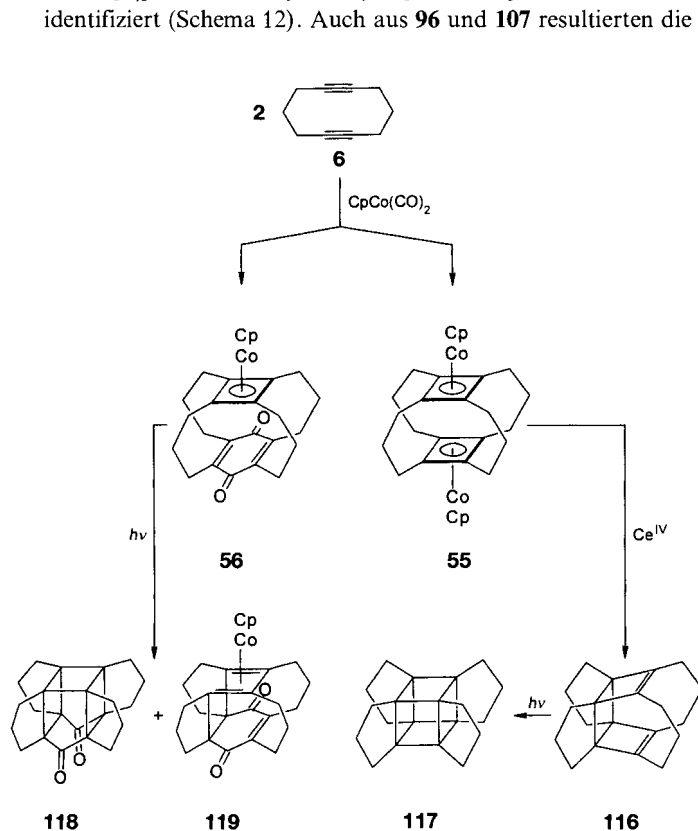
nisse^[86] für **55**, **63** und **68** sowie für den Vergleichskomplex **62**. Hiernach erfolgt der erste (reversible) Oxidationsschritt in **55** unter Bildung eines Radikalkations mit $E_{\text{ox}1} = 0.31$ V leichter als die Oxidation von **62** ($E_{\text{ox}} = 0.46$ V) und zeigt damit eine beträchtliche Erhöhung der HOMO-Energie im Grundzustand von **55** an, während für den zweiten (irreversiblen) Oxidationsschritt, vermutlich infolge Delokalisierung der positiven Ladung über beide Cyclobutadieneinheiten, eine erheblich höhere Energie nötig ist ($E_{\text{ox}2} = 0.76$ V). In den Verbindungen **63** und **68** scheinen die beiden (weniger eng benachbarten) Cyclobutadieneinheiten im Grundzustand weitgehend unabhängig voneinander zu sein: Ihre ersten Oxidationspotentiale unterscheiden sich nicht oder nur geringfügig vom Oxidationspotential von **62**. Daß für die zweite Oxidation höhere Potentiale nötig sind, manifestiert jedoch – wie bei **55** – deutliche Wechselwirkungen im Radikalkation von **63** und sogar von **68**, wenn auch mit zunehmender Kettenlänge abnehmend.

Komplex **56** (siehe Schema 6) kann als Donor-Acceptor-Phan mit dem Cyclobutadienkomplex als Donor und dem Chinon als Acceptor aufgefaßt werden. Diese Vorstellung ist in Einklang mit einer langwelligen Absorptionsbande bei 424 nm.

Die Betrachtung von Cyclobutadienosuperphanen als Cyclo-diindimere und als Produkte von doppelten [2+2]-Cycloadditionen über alle vier Dreifachbindungen gab den Anstoß für Überlegungen, das Reaktionsprinzip unter Nutzung der vier „Doppelbindungen“ weiter auszubauen. Die hypothetischen unstabilisierten Cyclobutadienosuperphane sollten es möglich machen, die Verknüpfungssequenz auf drei- und vierfache

[2+2]-Cycloadditionen auszudehnen und hierdurch Zugänge zu vielfach verbrückten *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadienen, einer neuen Art von Käfigverbindungen, sowie zu neuen Repräsentanten der Propella[*n*_m]cubane zu finden.

Es gelang uns, die CpCo-Fragmente der Superphane **55**, **96** und **107** durch Oxidation mit Cer(IV) und im Falle von **55** (weniger effizient) auch durch Bestrahlung zu entfernen.^[87] Ausgehend von **55** wurde als Hauptprodukt (80%) just das gemäß dem Konzept der dreifachen [2+2]-Cycloaddition zu postulierende [3₄]-verbrückte *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-dien **116** identifiziert (Schema 12). Auch aus **96** und **107** resultierten die



Schema 12. Produkte mehrfacher Cycloadditionen ausgehend vom Cyclodien 6.

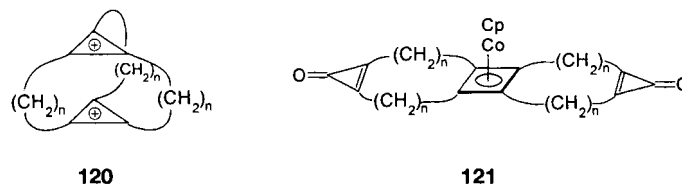
entsprechenden verbrückten *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-diene.^[81, 88a] Die intramolekulare Cycloaddition der beiden Cyclobutadieneinheiten scheint auf Cyclobutadienosuperphane mit bis zu viergliedrigen Brücken beschränkt zu sein. Superphane mit längeren Ketten, wie **63** und **68**, sind weder oxidativ noch photochemisch in Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octa-3,7-diene überführbar.

In bislang zwei Fällen konnte schließlich auch der letzte Schritt der vierfachen [2+2]-Cycloaddition vollzogen werden (Schema 12).^[87, 89] Die Bestrahlung von **116** ergab das Propella[3₄]cuban **117**, ein weiteres Dimer des Cyclodeca-1,6-diins, und die photoinduzierte Umsetzung des gemischten Superphans **56** führte über zwei Cycloadditionsstufen zu **118** sowie zu **119** als Nebenprodukt.

4. Ausblick

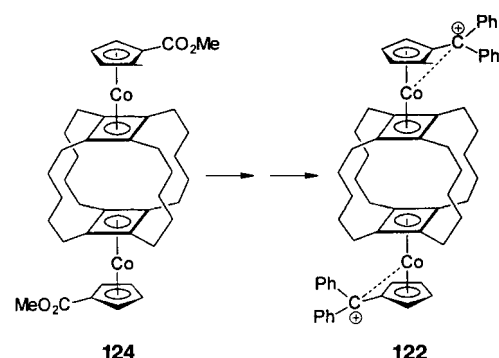
Die Verfügbarkeit von [*n*₂]Cyclopropenyliophanen (**38–40**), [*n*₂]Cyclopropenonophanen (**18–20**) und difunktionellen Zwi-

schenprodukten (**12–14**, **21**, **22**, **32–34**) eröffnet neue Perspektiven hinsichtlich der Synthese von Superphanen besonders im Hinblick auf die Anwendung bekannter Transformationen monofunktionaler Systeme (Cyclopropenyliumionen, Cyclopropenone, 3-Carboxycyclopropene, 1-Chlorcyclopropene). In erster Linie ziehen wir die konsekutive Verbrückung zum Aufbau von [*n*₃]Cyclopropenyliosuperphanen **120**, den noch fehlenden Pendants der Cyclobutadienosuperphane, in Betracht.

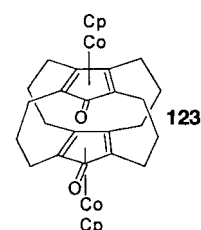


[*n*₂]Cyclopropenono-acetyleno-phane wie **12–14** (die bereits für die Synthese von [*n*₂]Cyclopropenonophanen (**18–20**, siehe Abschnitt 2.1.2) erfolgreich eingesetzt wurden) sowie Bicycloalkenincarbonsäureester (**29–31**) könnten generell als funktionalisierte Cycloalkinedukte dienen. So sollte die CpCo-induzierte Dimerisierung von **12–14** via [2+2]-Cycloaddition zu gemischten Phanen **121** führen.

Bei den Cyclobutadienosuperphanen scheint die Variation des Komplexreagens synthetisch erfolgversprechend. Wie erwähnt, erhöhen Estergruppen im CpCo-Fragment signifikant die Selektivität der Cycloaddition via doppelter [2+2]-Cycloaddition. Systematische Einführung verschiedener Funktionalitäten in die Cp-Liganden könnte nicht nur zu weiteren Verbesserungen der Superphansynthesen (Vergrößerung des Anwendungsbereichs?) beitragen, sondern auch Folgereaktionen an der Außensphäre der Superphane ermöglichen. Ein Beispiel dafür wäre das metallstabilisierte Dikation **122** als Derivat des Diesters **124**.



Ein weiterer interessanter Aspekt sind die durch Insertion gebildeten Nebenprodukte (**56**, **58**, **113**), da sie auch Variabilität bezüglich der π -Zentren indizieren. Damit können neue attraktive Ziele wie die Synthese des [3₄]Cyclopentadienononosuperphans **123** gesetzt werden.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die finanzielle Unterstützung. M. M. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. Wir bedanken uns außerdem bei allen in den Literaturzitierten erwähnten Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre experimentellen und intellektuellen Beiträge. Dank gebührt auch unseren Kollegen H. Irngartinger, B. Nuber und M. L. Ziegler für zahlreiche Röntgenstrukturanalysen.

Eingegangen am 21. Oktober 1996,
ergänzte Fassung am 5. Mai 1997 [A 194]

- [1] F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structures and Reactions*, Wiley, Chichester, 1993; P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Academic Press, New York, 1983.
- [2] F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, London, 1991; D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, London, 1994.
- [3] K. B. Wiberg, M. Matturo, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1600–1602.
- [4] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 671.
- [5] E. Heilbronner, Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *115*, 1–55.
- [6] R. Gleiter, D. Kratz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 311–318.
- [7] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1258–1259.
- [8] F. Vögtle, J. Dohm, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 943–945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 902–904.
- [9] R. Lemmerz, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1147–1156; S. Grimme, R. Lemmerz, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *127*, 2081–2088.
- [10] R. Breslow, R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4426–4427.
- [11] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1326–1331.
- [12] R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1320–1325.
- [13] E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4003–4006.
- [14] E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3829–3834.
- [15] M. Isaka, S. Ejiri, E. Nakamura, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2045–2057.
- [16] W. E. Parham, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1733–1735.
- [17] E. V. Dehmlow, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E19b, **1989**, S. 1461–1627.
- [18] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, F. Marschner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 154–164.
- [19] W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162–6165.
- [20] W. T. Miller, Jr., D. M. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2089–2090.
- [21] R. Breslow, L. J. Altman, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 504–509.
- [22] E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 410–426.
- [23] D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053.
- [24] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337.
- [25] J. Heinzer, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1848–1862.
- [26] G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1793–1804; G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 15–27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 41–52.
- [27] D. F. Hoeg, D. I. Lusk, A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4147–4155.
- [28] R. Gleiter, M. Merger, *Synthesis* **1995**, 969–972.
- [29] R. Gleiter, M. Merger, A. Altreuther, H. Irngartinger, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4692–4696.
- [30] R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 735–740.
- [31] R. Gleiter, M. Merger, A. Altreuther, H. Irngartinger, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1946–1953.
- [32] M. S. Baird in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, Greenwich, **1991**, S. 65–116; B. Halton, M. G. Banwell in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 1223–1339.
- [33] J. M. White, M. K. Bromley, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4091–4094.
- [34] R. Breslow, H. Höver, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3168–3174.
- [35] M. N. Protopopova, E. A. Shapiro, *Usp. Khim.* **1989**, *58*, 1145–1174.
- [36] G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75–253.
- [37] P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 261–262.
- [38] N. Petiniot, A. J. Anciaux, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1239–1242.
- [39] I. N. Domnin, E. F. Zhuravleva, N. V. Pronina, *Zh. Org. Khim.* **1978**, *14*, 2323–2327 (englische Übersetzung: 2144–2148).
- [40] E. A. Shapiro, I. E. Dolgii, D. N. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, *9*, 2096–2102 (englische Übersetzung: 1493–1499).
- [41] N. S. Zefirov, N. V. Averina, A. M. Bogdanov, A. S. Koz'min, V. S. Anufriev, V. M. Tatevskii, S. S. Yarovoi, R. N. Shchelokov, I. B. Baranovskii (Moscow State University), USSR, SU 825502, **1981** [*Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 6244 m].
- [42] P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, H. Irngartinger, A. Goldman, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4240–4246.
- [43] P. Müller, C. Gräniche, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 129–144.
- [44] G. Maas, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. E19b, Part 2, **1989**, S. 1022–1135.
- [45] A. Nakamura, T. Koyama, S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 593–595.
- [46] D. S. Wulfin, B. W. Peace, R. S. McDaniel, Jr., *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1251–1255.
- [47] N. Conde-Petiniot, A. J. Hubert, A. F. Noels, R. Warin, P. J. Teyssié, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1986**, *95*, 649–654.
- [48] D. Wendisch, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. 4/3, **1971**, S. 693–698.
- [49] I. A. D'yakonov, M. I. Komendantov, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, *33*, 2448–2456.
- [50] I. A. D'yakonov, V. V. Razin, M. I. Komendantov, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1127–1134.
- [51] I. A. D'yakonov, V. V. Razin, M. I. Komendantov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, *177*, 354–357.
- [52] M. N. Protopopova, M. P. Doyle, P. Müller, D. Ene, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2755–2757.
- [53] M. Merger, Dissertation, Universität Heidelberg, **1995**.
- [54] R. Gleiter, M. Merger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3473–3476.
- [55] M. Vidal, M. Vincens, P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 665–675.
- [56] R. A. Moss, S. Shen, K. Krogh-Jespersen, J. A. Potenza, H. J. Schugar, R. C. Munjal, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 134–140; S. Fliszár, G. Cardinal, M.-T. Bérardin, *ibid.* **1982**, *104*, 5287–5292.
- [57] R. Gleiter, M. Merger, T. Oeser, H. Irngartinger, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6425–6428.
- [58] R. P. Hughes, J. M. J. Lambert, J. L. Hubbard, *Organometallics* **1986**, *5*, 797–804.
- [59] R. P. Hughes, W. Kläui, J. W. Reisch, A. Müller, *Organometallics* **1985**, *4*, 1761–1766.
- [60] W. A. Donaldson, R. P. Hughes, R. E. Davis, S. M. Gadol, *Organometallics* **1982**, *1*, 812–819.
- [61] R. P. Hughes, J. W. Reisch, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1984**, *3*, 1761–1763.
- [62] W. A. Donaldson, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4846–4859.
- [63] C. M. Adams, E. S. Crawford, E. Salim, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3963–3966.
- [64] C. M. Adams, E. M. Holt, *Organometallics* **1990**, *9*, 980–986.
- [65] J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3254–3255.
- [66] R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27–44.
- [67] R. B. King, A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6071–6073; *ibid.* **1972**, *94*, 3021–3025.
- [68] R. B. King, M. N. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 431–441.
- [69] A. Efraty, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 691–744.
- [70] R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 195–198.
- [71] R. Gleiter, D. Kratz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5893–5896.
- [72] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, **1987**; L. P. McDonnell Bushnell, E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 445–456; G. A. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *Organometallics* **1984**, *3*, 1177–1187.
- [73] F. D. Mango, J. H. Schachtschneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1030–1031.
- [74] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1907–1912.
- [75] R. Gleiter, B. Treptow, D. Kratz, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1733–1736.
- [76] R. Gleiter, G. Pflästerer, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 454–456.
- [77] R. Gleiter, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6175–6178.
- [78] R. Gleiter, H. Stahr, F. Stadtmüller, H. Irngartinger, H. Pritzkow, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4603–4606.
- [79] R. Gleiter, H. Stahr, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4607–4610.
- [80] R. Gleiter, H. Stahr, B. Nuber, *Organometallics* **1997**, *16*, 646–650.
- [81] R. Gleiter, M. Merger, B. Nuber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8921–8927.

- [82] R. Gleiter, R. Merger, H. Irngartinger, B. Nuber, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2025–2028.
 - [83] R. Gleiter, G. Pflästerer, *Organometallics* **1993**, *12*, 1886–1889.
 - [84] R. Gleiter, H. Langer, V. Schehlmann, B. Nuber, *Organometallics* **1995**, *14*, 975–986.
 - [85] R. Gleiter, H. Langer, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1350–1352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1272–1274.
 - [86] R. Gleiter, H. Röckel, G. Pflästerer, B. Treptow, D. Kratz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8075–8078.
 - [87] R. Gleiter, M. Karcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 851–852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 840–841.
 - [88] H. Langer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1995**; D. Kratz, Dissertation, Universität Heidelberg, **1991**.
 - [89] S. Brand, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2939–2942.
-