

- [6] D. L. Boger, M. W. Lederboer, M. Kume, Q. Jin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2424.
- [7] D. L. Boger, M. W. Lederboer, M. Kume, M. Searcey, Q. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11375. Diese herausragende Leistung von Boger et al. folgte auf eine frühere Mitteilung über die Synthese von Sandramycin, einer den Peptinen verwandten Verbindung, welche anstelle der Piperazinsäure und des N-Methyl-3-hydroxyalins Pipericolinsäure bzw. Valin enthält: D. L. Boger, J. H. Chen, K. W. Saionz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1629. Zur Bioaktivität der Peptine und verwandter Verbindungen siehe: D. L. Boger, J. H. Chen, K. W. Saionz, Q. Jin, *Bioorg. Med. Chem.* **1998**, *6*, 85; D. L. Boger, K. W. Saionz, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 315.
- [8] Siehe Lit. [4, 12] sowie: a) M. A. Ciufolini, N. Xi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1867; b) N. Xi, M. A. Ciufolini, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6595; c) M. A. Ciufolini, N. Xi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2320; d) M. A. Ciufolini, T. Shimizu, S. Swaminathan, N. Xi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4947; e) M. A. Ciufolini, D. Valognes, N. Xi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3693.
- [9] H. M. Urbanus (Bristol-Myers Co.), NL-T 8400237, **1984** [*Chem. Abstr.* **1985**, *102*, 22795q].
- [10] Molekülmechanik-Rechnungen legen nahe, dass die Spannungsenergie des Peptin-Makrocyclus pro monomerer Einheit weniger als die Hälfte der Spannungsenergie beträgt, die jedes monomere Segment in der cyclischen Form aufweist. Wenn der Übergangszustand der acylierenden Cyclisierung entsprechend spät auf der Reaktionskoordinate liegt, sollten die relativen Energien der Produkte die Produktverteilung beeinflussen.
- [11] T. Ishizuka, T. Kunieda, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4185.
- [12] N. Xi, L. B. Alemany, M. A. Ciufolini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 80.
- [13] a) Übersichtsartikel über Allyl-Schutzgruppen: H. Kunz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 294, zit. Lit. b) Ein  $\beta,\beta$ -Dimethylallylester war in späteren Stufen ebenso anwendbar, während aber die Crotylgruppe rasch und effizient mit Dimedon/[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] entfernt werden konnte, wurde die Dimethylallylgruppe unter diesen Bedingungen nicht abgespalten.
- [14] Die Verbindungen **11** und **12** konnten nur verunreinigt mit Ph<sub>3</sub>P=O erhalten werden. Diese Substanzen waren äußerst polar und schwer zu reinigen und konnten daher nicht vollständig charakterisiert werden. Die makrocyclischen Verbindungen konnten demgegenüber leicht chromatographisch gereinigt werden. Offenbar beeinflusst Ph<sub>3</sub>P=O die nachfolgenden Kupplungsreaktionen nicht negativ, sondern könnte diese möglicherweise sogar begünstigen: V. A. Efimov, O. G. Chakhmakhcheva, Y. A. Ovchinnikov, *Nucl. Acids Res.* **1985**, *13*, 3651.
- [15] D. W. Bayne, A. J. Nicol, G. Tenant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 782.
- [16] L. A. Carpinio, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4397.
- [17] Die Spektren von **1** finden sich in Lit. [9].

## Quervernetzte Scandium-haltige Dendrimere: eine neue Klasse heterogener Katalysatoren

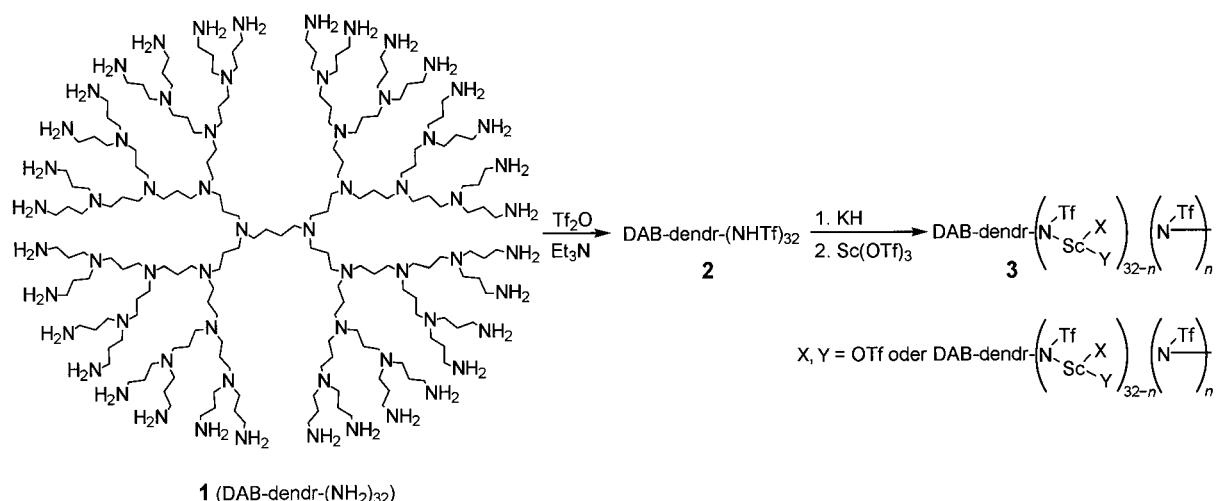
Manfred T. Reetz\* und Dirk Giebel

Professor Dr. José Barluenga zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Interesse an metallhaltigen Dendrimeren als Katalysatoren<sup>[1]</sup> nimmt unter anderem deshalb zu, weil sie prinzipiell die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse in einem System vereinen.<sup>[1c]</sup> Allerdings wird die Rückgewinnung sowie die Wiederverwertung von solchen Katalysatoren nicht immer belegt, was dann die Frage nach dem Sinn des präparativen Aufwandes bei der Herstellung aufwirft.<sup>[1d]</sup> Wir berichten über Scandium-haltige Dendrimere, die als Lewis-Säuren nützliche katalytische Eigenschaften aufweisen und zugleich leicht zurückgewonnen sowie ohne nennenswerten Aktivitätsverlust wieder eingesetzt werden können. Im Unterschied zu den bisher beschriebenen löslichen dendritischen Katalysatoren handelt es sich bei unseren Materialien um heterogene Katalysatoren, deren Unlöslichkeit durch eine Sc-vermittelte Quervernetzung zwischen den dendritischen Einheiten erreicht wird.<sup>[2-4]</sup> Die Anwendung in der Katalyse beruht auf vorangegangenen Berichten von Kobayashi, wonach Scandium-Salze mit elektronenziehenden Liganden wie in Sc(OTf)<sub>3</sub> (Tf = Triflat = F<sub>3</sub>CSO<sub>2</sub>), ScCl<sub>3</sub>, Sc(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, Sc(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> oder Polyallylscandiumtriflylamidditriflat (PA-Sc-TAD) wirksame Katalysatoren bei Mukaiyama-Aldoladditionen an Aldehyde und Aldimine, Diels-Alder- und Michael-Reaktionen sowie Friedel-Crafts-Acylierungen sind.<sup>[5]</sup>

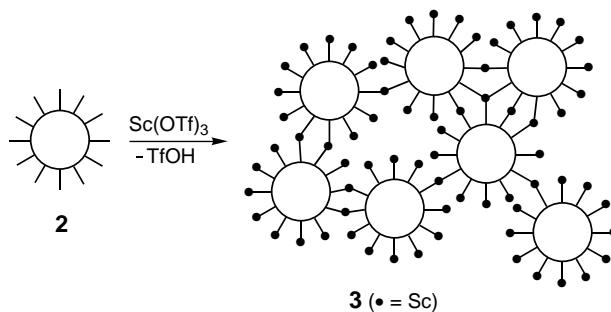
Ausgehend vom kommerziell erhältlichen Dendrimer DAB-dendr-(NH<sub>2</sub>)<sub>32</sub> **1**<sup>[6]</sup> mit 32 endständigen primären Aminogruppen wurde zunächst eine Sulfonylierung mit Tf<sub>2</sub>O/Et<sub>3</sub>N durchgeführt. Die Reaktion führte zu einem in gängigen Solventien wenig löslichen Feststoff **2**. Im IR-Spektrum ist die für primäre Aminogruppen typische Bande bei 3359 cm<sup>-1</sup> nicht mehr vorhanden, während die für (R)HNSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-Funktionen charakteristische Absorption bei 3489 cm<sup>-1</sup> klar zu erkennen ist. Somit kann angenommen werden, dass die meisten äußeren Aminogruppen sulfonyliert worden sind. An diese funktionellen Gruppen sollte nun das katalytisch aktive Scandium unter gleichzeitiger Quervernetzung der dendritischen Einheiten **2** gebunden werden. Dazu wurde die Suspension von **2** in THF mit unterschiedlichen Mengen des Quervernetzers Sc(OTf)<sub>3</sub> in Gegenwart von KH als Base behandelt. Als typisches Ergebnis sei die Entstehung eines völlig unlöslichen Feststoffs **3** angeführt, der laut Elementaranalyse ein Sc/N-Verhältnis von 0.2 entsprechend einer Sc-Beladung von etwa 40% aufweist (siehe *Experimentelles*). Obwohl ein Großteil der äußeren Aminogruppen als N(Tf)[Sc(OTf)<sub>2</sub>]-Einheiten vorliegen dürfte, dienen einige als Quervernetzungsstellen mit zwei (oder gar drei) Sulfonamidliganden an den Scandiumzentren (siehe Formel **3**). Das Röntgenpulver-Diagramm weist auf einen absolut amorphen Feststoff hin. Die An-

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. D. Giebel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2985  
E-mail: reetz@mpi-muelheim.mpg.de



wesenheit von nichtumgesetztem, in der festen Matrix eingeschlossenem  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  kann daher ausgeschlossen werden.

Um Informationen über die Oberflächenmorphologie und über die tatsächliche Quervernetzung zu erhalten, wurden rasterelektronenmikroskopische (REM-) Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde **3** auf Aluminiumträgern mit Leittab fixiert und teilweise mit Gold bedampft, um eine Aufladung der Oberfläche zu vermeiden. Die REM-Aufnahme lässt eine grobporige, schuppige Morphologie erkennen, wobei die einzelnen Schuppen etwa  $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$  groß sind (Abbildung 1a). Bei einer weiteren Vergrößerung werden Fäden erkennbar (Abbildung 1b), die sich möglicherweise durch das Einwirken äußerer Scherkräfte bei der Präparation



Schema 1. Vereinfachte Darstellung der Bildung von **3** (terminale Sc-Einheiten tragen zwei Sulfonamidogruppen, vernetzende nur eine oder keine).

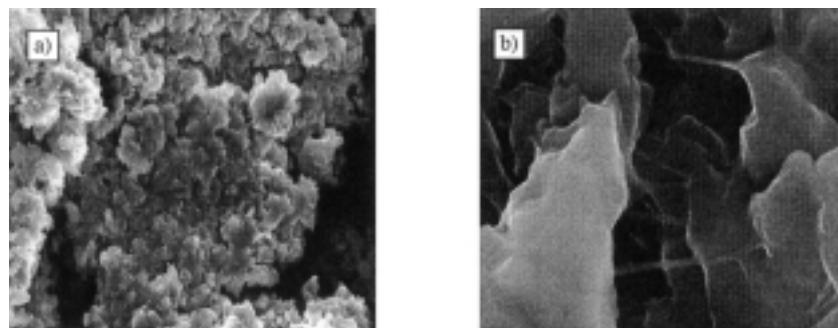


Abbildung 1. REM-Aufnahmen von Proben von **3** bei unterschiedlicher Vergrößerung: a)  $\times 500$ ; b)  $\times 10000$ .

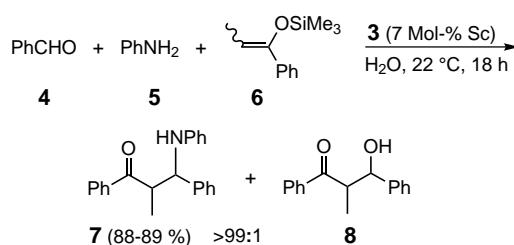
gebildet haben und die für die polymere Natur des Materials sprechen. Auf der Oberfläche der Schuppen sind auch bei maximaler Vergrößerung keine dendritischen Strukturen zu erkennen, da deren Abmessungen unterhalb des Auflösungsvermögens des verwendeten Gerätes liegen.

Die Quervernetzung lässt sich gemäß Schema 1 vereinfacht darstellen. Unklar zu diesem Zeitpunkt unserer Untersuchung blieb die Frage, ob die katalytisch aktiven Sc-Zentren im Inneren des Feststoffs **3** bei der Stoffumwandlung zugänglich sind.

Weitere Untersuchungen zu den Eigenschaften der Oberfläche sowie zur Porosität des Feststoffes wurden mit Hilfe von Argon-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die Ad-

sorptionsisotherme zeigt erst bei Erreichen des Sättigungsdrucks, dass Argon adsorbiert wird. Somit ist das Material in der vorliegenden Form nicht porös. Die Auswertung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) ergab eine Oberfläche von nur  $9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .<sup>[7]</sup>

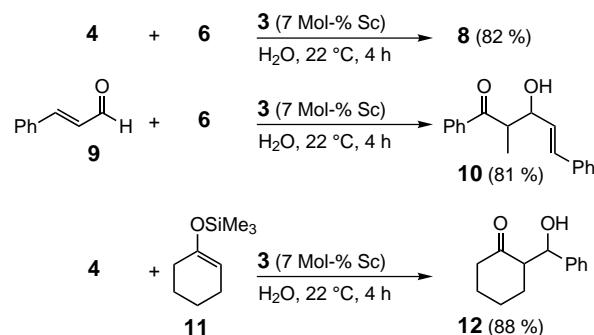
Obwohl aufgrund dieser Ergebnisse eine ausgeprägte katalytische Aktivität fraglich erschien, wurden dennoch Versuche zur Katalyse durchgeführt. Zunächst wurde die bekannte Dreikomponentenreaktion von Benzaldehyd **4**, Anilin **5** und dem Enolsilan **6** unter Bildung des  $\beta$ -Aminoketons **7** untersucht.<sup>[5]</sup> Dazu wurde dem Zweiphasensystem, bestehend aus Wasser und den drei Reaktionspartnern **4**–**6**, der Katalysator **3** (7 Mol-% Sc) zugesetzt und das Gemisch bei  $22^\circ\text{C}$  kräftig gerührt (siehe *Experimentelles*). Dabei trat eine Quellung des Feststoffs **3** ein. Nach Abtrennung des Feststoffs ließ sich als



einziges Produkt das Aldimin-Addukt **7** in 89 % Ausbeute isolieren. Demnach handelt es sich um einen hoch aktiven und völlig chemoselektiven Katalysator. Es ist anzunehmen, dass die Quellung einen effizienten Stofftransport und somit den Zugang zu den Sc-Zentren im Inneren des katalytisch aktiven Materials ermöglicht. Darüber hinaus wurde mit dem zurückgewonnenen Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen das gleiche Katalyseergebnis erzielt (88–89 % Ausbeute; **7:8** > 99:1), und dies auch bei dreimaliger Wiederverwendung.

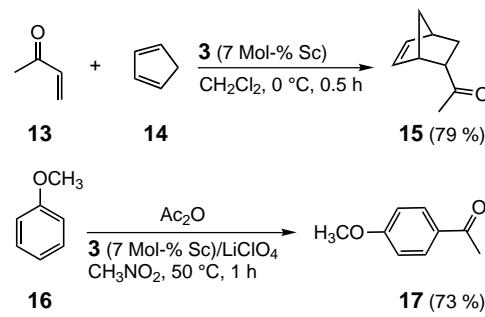
Die Reaktion unter Verwendung von  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (10 Mol-%) in Gegenwart des bei solchen Prozessen üblichen Molekularsiebs ( $4\text{\AA}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (2/1) als Solvens liefert ein 86:14-Produktgemisch aus **7** und **8** in 90 % Gesamtausbeute, während die Verwendung des Polymerkatalysators PA-Sc-TAD unter sonst gleichen Bedingungen ausschließlich zum  $\beta$ -Aminoketon **7** führt.<sup>[5]</sup> Somit zeigt sich, dass der dendritische Katalysator **3** und der Polymerkatalysator PA-Sc-TAD<sup>[5]</sup> ähnliche katalytische Eigenschaften aufweisen, die sich deutlich von denen des einfachen „monomeren“ Scandium-Katalysators  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  unterscheiden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich weniger auf den sogenannten Polymereffekt<sup>[5]</sup> zurückzuführen als auf Ligandeneffekte. Was die praktische Seite angeht, so ist die Rückgewinnung des Feststoffs **3** leichter als im Falle des gummiartigen Materials PA-Sc-TAD. In keinem Fall erwies sich das wässrige Filtrat einer Suspension von Katalysator **3** als katalytisch aktiv, ein Beweis dafür, dass Sc nicht ausblutet und dann als homogener Katalysator fungiert. Tatsächlich gibt die ICP-Analyse (ICP = induktiv gekoppeltes Plasma) des wässrigen Filtrats keinen Hinweis darauf, dass gelöstes Scandium vorliegt (<1 ppm Sc). Eine Hydrolyse unter Bildung von  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , das möglicherweise als Katalysator dient, ist ebenfalls ausgeschlossen.

In weiteren Testreaktionen wurde die Mukaiyama-Aldol-Addition von **6** an **4** mit **3** (7 Mol-% Sc) als Katalysator bei  $22^\circ\text{C}$  in Wasser (4 h) geprüft, wobei **8** (1:1-Diastereomerengemisch) in 82 % Ausbeute erhalten wurde. Auch hier zeigte



der mehrfach recycelte Katalysator keine verminderte Wirkung. Ein ähnlich gutes Ergebnis wurde bei den Additionen von **6** an Zimtaldehyd **9** und von **11** an Benzaldehyd **4** erzielt. In allen Fällen trat die übliche Quellung des Katalysators auf, eine Voraussetzung für einen effizienten Stofftransport in das Innere des Feststoffs. Somit nehmen nicht nur die äußeren, sondern auch inneren Sc-Zentren an der Katalyse teil.

Es ist auch möglich, den heterogenen dendritischen Katalysator **3** in organischen Lösungsmitteln zu verwenden, so z.B. bei der Diels-Alder-Reaktion von Methylvinylketon **13** mit Cyclopentadien **14** unter Bildung des Addukts **15** (*endo*:*exo* = 85:15). Schließlich wurde die **3**-katalysierte Acylierung von Anisol **16** mit Acetanhydrid und  $\text{LiClO}_4$  als Additiv<sup>[5]</sup>



unter Bildung von *p*-Methoxyacetophenon **17** erfolgreich durchgeführt (Ausbeute 73 %). Dies ist das erste Beispiel für eine durch dendritische Katalysatoren induzierte Friedel-Crafts-Reaktion.

Wir haben in dieser Arbeit gezeigt, dass quervernetzte Schaltige Dendrimere des Typs **3** stabile, wirksame und umweltfreundliche heterogene Katalysatoren mit Lewis-sauren Eigenschaften sind. Sie können ohne weiteres an der Luft gehandhabt, in wässrigem oder organischem Medium eingesetzt und bequem ohne nennenswerten Aktivitätsverlust durch einfache Filtration zurückgewonnen werden.<sup>[8]</sup> Das Konzept der metallvermittelten Quervernetzung von geeigneten Dendrimeren dürfte auch in anderen Fällen zu neuen und wirksamen heterogenen Metallkatalysatoren führen, so z.B. bei Al-Analoga von **3**.

#### Experimentelles

**Herstellung von 3:** Zur Lösung von **1**<sup>[6]</sup> (233 mg, 2.12 mmol) in 5 mL absolutem 1,2-Dichlorehthan wird bei  $-20^\circ\text{C}$  Trifluormethansulfansäureanhydrid (370  $\mu\text{L}$ , 2.20 mmol) langsam zugetropft. Anschließend tropft man Triethylamin (310  $\mu\text{L}$ , 2.2 mmol) unter Rühren langsam zu und lässt 30 min bei  $-20^\circ\text{C}$  röhren. Das Gemisch wird 15 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 5-proz.  $\text{NaOH}$ -Lösung, Dioxan und Diethylether jeweils dreimal gewaschen: Man erhält 476 mg (> 90 %) eines hellbraunen Feststoffs **2**. Zu einer Suspension von **2** (432 mg, 1.8 mmol) in 10 mL THF wird Kaliumhydrid (72 mg, 1.8 mmol) vorsichtig unter Rühren zugegeben. Man röhrt 10 min bei  $22^\circ\text{C}$  und gibt zu der hochviskosen Lösung Scandium(III)-trifluormethansulfonat ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ) (886 mg, 1.8 mmol) und lässt 24 h röhren. Dabei bildet sich ein zähes braunes Gel. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Diethylether und  $\text{H}_2\text{O}/\text{Diethylether}$  jeweils dreimal gewaschen. Man erhält **3** als einen hellbraunen amorphen Feststoff (0.9 g; ca. 80 %).

**Vorschrift zur Dreikomponentenreaktion von 4, 5 und 6 mit 3:** Zum Zweiphasensystem bestehend aus Benzaldehyd **4** (53 mg, 0.5 mmol), Anilin **5** (46.6 mg, 0.5 mmol), dem Enolsilan **6** (155 mg, 0.75 mmol) und  $\text{H}_2\text{O}$  (3 mL) gibt man den Katalysator **3** (30 mg, 7 Mol-% Sc) und röhrt kräftig 18 h bei  $22^\circ\text{C}$ . Der Katalysator wird abfiltriert und mit  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) und zweimal mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (10 mL) gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und der Rückstand nach Abziehen des Solvens Flash-chromatographisch mit Petrolether/Essigester (9/1) an Kieselgel gereinigt: 140 mg (89 %) **7** als 1:1-Diastereomerengemisch.

Eingegangen am 17. Februar 2000 [Z 14730]

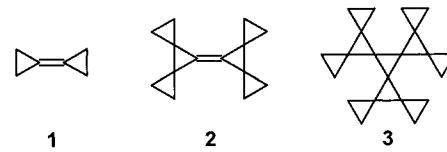
- [1] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts—Syntheses—Perspectives*, VCH, Weinheim, 1996; b) F. J. Stoddart, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575–3591; c) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659–663; d) M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526–1529; e) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39–46; f) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Synlett* **1996**, 387–388; g) P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711; h) G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1999**, 1119–1120; i) J.-J. Lee, W. T. Ford, J. A. Moore, Y. Li, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4632–4634; j) N. J. Hovestad, E. B. Eggeling, H. J. Heidbuchel, J. T. B. H. Jastrzebski, U. Kragl, W. Keim, D. Vogt, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1763–1765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1655–1658; k) D. de Groot, J. C. de Wilde, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, E. B. Eggeling, D. Vogt, H. Kooijman, A. L. Spek, A. W. van der Made, *Chem. Commun.* **1999**, 1623–1624; l) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10274–10275; m) U. Lüning, T. Marquardt, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 222–227; n) N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M. T. Reetz, U. Kragl, *J. Catal.* **1999**, *183*, 163–168; o) T. Mizugaki, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 329–333; p) C. Schlenk, H. Frey, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 3–14; q) S. C. Bourque, F. Maltais, W.-J. Xiao, O. Tardif, H. Alper, P. Arya, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3035–3038; r) C. Bolm, N. Derrien, A. Seger, *Chem. Commun.* **1999**, 2087–2088.
- [2] Quervernetzte Dendrimere als Polymere ohne katalytische Eigenschaften: a) N. Moszner, T. Volk, V. Rheinberger, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 621–631; b) M. Trollsås, M. A. Kelly, H. Claesson, R. Siemens, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4917–4924.
- [3] Quervernetzte Enzyme (CLECs) als Katalysatoren: N. S. Clair, Y.-F. Wang, A. L. Margolin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 388–391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 380–383, zit. Lit.
- [4] a) Ein anderes Konzept verfolgen Seebach et al., wonach zunächst modifizierte TADDOLE, die Styryleinheiten in äußeren dendritischen Ästen enthalten, mit Styrol unter Bildung von quervernetzten organischen Polymeren copolymerisiert werden, die anschließend mit Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> zu chiralen recyclierbaren Ti-Katalysatoren umgesetzt werden: H. Sellner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2039–2041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1918–1920. Zahlreiche verwandte Beispiele für den Einbau von Liganden in quervernetzte Polymere sind bekannt, siehe z.B.: b) S. J. Fritschel, J. J. H. Ackerman, T. Keyer, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3152–3157; c) S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, T. Maruyama, S. Nakahama, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 304–310; d) K. Nozaki, Y. Itoi, F. Shibahara, E. Shirakawa, T. Ohta, H. Takaya, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4051–4052.
- [5] a) S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 15–27; b) S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8977–8978; c) S. Kobayashi, S. Nagayama, *Synlett* **1997**, 653–654; d) D. Longbottom, *Synlett* **1999**, 2023.
- [6] Das Dendrimer **1** sowie weitere Poly(amino)-Dendrimere sind bei der Firma Aldrich erhältlich.
- [7] Diskussion über die Grenzen der BET-Methode: a) B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992; b) J. Seifert, G. Emig, *Chem. Ing. Tech.* **1987**, *59*, 475–484.
- [8] In Vorversuchen konnten wir zeigen, dass zur weiteren Erhöhung der mechanischen Stabilität die gemahlene Form von **3** durch ein Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung von Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> oder CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> als Vorstufen in Kieselgel-Matrizen eingebaut werden kann. Solche Gele sind ebenfalls katalytisch aktiv.

## Ein Bicyclopropyliden der dritten Generation: unkomplizierte Herstellung von 15,15'-Bis(hexaspido[2.0.2.0.0.0.2.0.2.0.1.0]pentadecyliden) und einem C<sub>2v</sub>-symmetrischen verzweigten [15]Triangulan\*\*

Malte von Seebach, Sergei I. Kozhushkov, Roland Boese, Jordi Benet-Buchholz, Dmitrii S. Yufit, Judith A. K. Howard und Armin de Meijere\*

*Professor Paul von Raguer Schleyer zum 70. Geburtstag gewidmet*

Bicyclopropyliden **1**, das als eine interessante Laborkuriosität bei der ersten Herstellung im Jahre 1970 in Milligrammengen erhalten wurde,<sup>[1]</sup> ist inzwischen einfach zugänglich geworden<sup>[2]</sup> und hat sich wegen seiner einzigartigen Reaktivität zu einem vielfältig einsetzbaren C<sub>6</sub>-Baustein für die organische Synthese entwickelt.<sup>[3]</sup> Unter anderem ist es die beste Ausgangsverbindung für verschiedene verzweigte [n]Triangulane – Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich aus spiroanellierten Cyclopropan-Einheiten bestehen.<sup>[4]</sup> Das perspirocyclopropanierte Analogon von **1**, ein Bicyclopropyliden **2** der zweiten Generation, wurde früher auf einem langwierigen, 14-stufigen Weg hergestellt<sup>[5]</sup> und weiter zum perspirocyclopropanierten [3]Rotan **3** umgesetzt, welches mit seinen zehn spiroanellierten Cyclopropanringen das seinerzeit größtmögliche [n]Triangulan war.<sup>[6]</sup>



Der klassische Zugang zu substituierten Bicyclopropylidenen durch Dimerisierung von 1-Halogen-1-lithiocyclopropanen, die durch Umsetzung von 1,1-Dihalogencyclopropanen mit Alkyllithium-Reagentien erhalten werden können,<sup>[7]</sup> ist

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. M. von Seebach, Dr. S. I. Kozhushkov  
Institut für Organische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-399475  
E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de  
Prof. Dr. R. Boese, Dr. J. Benet-Buchholz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen  
Universitätstraße 3–5, D-45117 Essen (Deutschland)  
Dr. D. S. Yufit, Prof. Dr. J. A. K. Howard  
Department of Chemistry, University of Durham  
Durham, South Road, DH1 3LE (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom EPSRC (Großbritannien) unterstützt. M.v.S. dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Die Autoren danken den Firmen BASF AG, Bayer AG, Chemetall GmbH, Degussa AG und Hüls AG für großzügige Chemikalienspenden sowie Prof. H. Butenschön, TU Hannover, für seine freundliche Hilfe bei den DSC-Messungen, Prof. Burkhard König, Universität Regensburg, für cyclovoltammetrische Messungen und Dr. Burkhard Knieriem, Universität Göttingen, für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.