

Experimentelles

Die Cyclisierungsvorstufen werden folgendermaßen hergestellt: Eine Lösung von NIS (1.2 Äquiv.) und Alkoholkomponente [11,12] (1.2 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wird auf -30°C gekühlt. Der cyclische Enoether wird zugetropft und die resultierende Mischung auf -70°C gekühlt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur über ca. 15 h unter Rühren wird wäbrig aufgearbeitet und anschließend chromatographiert (Kieselgel). Man erhält die funktionalisierten, monocyclischen Acetale **3–5** (Schema 1) als Mischung der Diastereomere (1:1), welche sich mit Ausnahme von **4** trennen lassen.

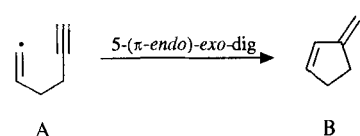
Cobaloxim-induzierte Cyclisierung; typische Vorschrift: Eine Lösung von **3b** (200 mg, 0.65 mmol) in wasserfreiem EtOH (5.6 mL) wird mit festem NaBH_4 (50 mg, 1.3 mmol) und 10 N NaOH (0.1 mL, 10 mmol) versetzt. Argon wird eingeleitet und fein gepulvertes Cobaloxim (14.6 mg, 0.033 mmol) wird während 1.5 h bei 40°C portionsweise zugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer versetzt man mit H_2O (10 mL) und extrahiert die wäbrige Phase mit Et_2O (3×10 mL). Die organische Phase wird mit H_2O (5 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den öligen Rückstand (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$, 1:10). Der Iod-freie Bicyclus **7b** (34 mg, 29%) kann durch wiederholte Chromatographie (PE/CHCl_3) vom Vinylidiod **6b** [36 mg, 18%, (*E/Z*) nicht zugeordnet, 2:1] getrennt werden (PE/CHCl_3). **6b** (Hauptisomer): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 6.28 (m, 1 H, *exo*- CH_2), 5.25 (d, 3J = 4 Hz, 1 H, H-1), 4.21 (m, 1 H, H-8), 3.89 (m, 1 H, H_α -3), 3.73 (m, 1 H, H_β -3), 2.77–2.58 (m, 3H), 2.42 (br. m, 1H), 2.09 (t, 4J = 2.5 Hz, H-3'), 1.67–1.24 (m, 4H, H-4/H-5). **6b** (Nebenisomer): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 6.13 (dd, 4J = 2 Hz, 4J = 2 Hz, 1 H, *exo*- CH_2), 5.24 (d, 3J = 4 Hz, 1 H, H-1), 4.56 (m, 1 H, H-8), 3.92 (m, 1 H, H_α -3), 3.50 (m, 1 H, H_β -3), 3.20 (ddd, J = 17 Hz, J = 2 Hz, 4J = 2 Hz, 1 H, H_γ -1'), 2.79 (ddd, J = 17 Hz, J = 10 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, H_γ -1'), 2.73 (m, 1 H, H-6), 2.09 (dd, 4J = 2.5 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, H-3'), 1.99–1.37 (m, 4H, H-4/H-5). **7b**: ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.29 (m, 1 H, *exo*- CH_2), 5.12 (d, 3J = 4 Hz, 1 H, H-1), 5.02 (m, 1 H, H_α -*exo*- CH_2), 4.68 (m, 1 H, H-8), 3.85 (dm, 1 H, H_α -3), 3.41 (dd, J = 11.8 Hz, J = 11 Hz, J = 2 Hz, 1 H, H_β -3), 2.73 (m, 1 H, H-6), 2.63 (ddd, J = 8 Hz, J = 7 Hz, 4J = 2.5 Hz, 2 H, H-1'), 2.06 (dd, 4J = 2.5 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, H-3'), 2.12–1.32 (m, 4H, H-4/H-5); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 149.63 (s, C-7), 105.43 (t, *exo*- CH_2), 100.79 (d, C-1), 81.47 (s, C-2'), 79.34 (d, C-8), 69.77 (d, C-3'), 64.45 (t, C-3), 43.07 (d, C-6), 27.21, 22.45, 20.45 (t, C-4, C-5, C-1').

BEt_3/O_2 -induzierte Cyclisierung; typische Vorschrift: Eine Lösung von **5b** (700 mg, 2.39 mmol) in wasserfreiem Toluol (2.4 mL) wird in einem ausgeheizten 10 mL-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, CaCl_2 -Trockenrohr und Septum vorgelegt und auf 100°C erwärmt. Eine Lösung von BEt_3 (1 M in Hexan, 3.6 mL, 1.5 Äquiv.) wird langsam (15 min) mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt, und nach 45 min wird eine weitere Portion BEt_3 (0.5 Äquiv.) zugesetzt. Nach vollständiger Reaktion (ca. 2.5 h) rotiert man das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt durch Chromatographie (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$, 1:6). Man erhält drei Fraktionen: F1 und F2, die durch weitere Chromatographie (PE/CHCl_3) gereinigt werden, und F3, die hauptsächlich Iod-freien Tricyclus, entstanden aus **10b**, und nicht identifizierte Verunreinigungen enthält. Nach Umkristallisieren ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$) erhält man **10b** als farblose Kristalle, 223 mg (32%), Fp = 90°C . ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 6.33 (m, 1 H, H-6), 5.69 (d, 1 H, J = 5.8 Hz, H-1), 4.03 (m, 1 H, H_α -11), 3.85 (ddd, 1 H, J = 12 Hz, 8 Hz, 5 Hz, H_β -11), 3.53 (ddd, 1 H, J = 10 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H-3), 2.96 (dm, 1 H, H_α -4), 2.71 (m, 1 H, H_β -4), 2.45 (m, 2 H, H-9, H_γ -7), 2.13–1.82 (m, 2 H, H_γ -7, H_α -10), 1.72 (m, 1 H, H_β -10), 1.48 (m, 1 H, H-8); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 136.81 (d, C-6), 109.05 (d, C-1), 92.34 (s, C-5), 78.42 (d, C-3), 66.88 (t, C-11), 47.73, 43.41 (d, C-8, 9), 45.48, 32.88, 30.58 (t, 3C). NOE-Effekte: H-8 mit H_α -7 (5.9%), H_β -4 (4.4%), H_γ -11 (5.4%); H-3 mit H-9 (2.1%), H_α -4 (4.4%), H-1 (3.9%); H-9 mit H_α -10 (10.4%), H-1 (5.3%), H-3 (2.4%); H-1 mit H-3 (3.4%), H-9 (5.2%). Nach Umkristallisieren ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$) erhält man **12** (F2) als farblose Kristalle, 17 mg (2.4%), Fp = 71°C . ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.96 (m, 1 H, H-12), 5.68 (d, 3J = 4.5 Hz, H-1), 4.63 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, H-3), 4.04–1.70 (m, 10H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 153.57 (s, C-5), 110.98 (d, C-1), 85.13 (d, C-12), 70.21 (d, C-3), 69.02 (t, C-10), 46.18, 43.66 (d, C-7, 8), 40.51, 37.20, 27.78 (t, 3C).

Eingegangen am 22. Januar 1992 [Z 5142]

- [1] Die neuesten Übersichtsartikel zu Radikalreaktionen: C. P. Jasperse, D. P. Curran, T. L. Fevig, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1237; W. B. Motherwell, D. Crich, *Best Synthetic Methods. Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1991**. Siehe auch B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417, 489; M. Ramaiah, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3541; D. J. Hart, *Science* **1984**, 223, 883; *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* Band E 19a (Hrsg.: M. Regitz, B. Giese), **1989**.
- [2] K. Last, H. M. R. Hoffmann, *Synthesis* **1989**, 901, zit. Lit.
- [3] J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* **1978**, 696.
- [4] Y. Ichinose, S. Matsunaga, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3155.
- [5] Atom-Transfer-Cyclisierung von Iod-substituierten Alkinen: D. P. Curran, M.-H. Chen, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6265.

- [6] Eine 5-(π -endo)-exo-digonale Cyclisierung wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die Umwandlung vom acyclischen Vinyl-Radikal **A** in das monocyclische Vinylradikal **B** wurde als günstig eingestuft: D. Crich, S. M. Fortt, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2895.



- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] T. V. RajanBabu, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 124, 139; Berechnungen und theoretische Vorhersagen: D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 595; Diskussion des Sesselübergangszustands: A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3925.
- [9] D. P. Curran in *Advances in Free Radical Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: D. Tanner), JAI, Greenwich, **1990**, S. 121; D. P. Curran, M.-H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4991.
- [10] Radikal-induzierte Darstellung von *trans*-Hydrindanen: S. Satoh, M. Sodeoka, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2278.
- [11] F. Sondheimer, Y. Amiel, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 270. Durch einige Änderungen im Reaktionsablauf konnte die Ausbeute von **1** von 54% auf 72% gesteigert werden [13].
- [12] A. Viola, J. H. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 90, 6141. Die Ausbeute an **2** konnte von 56% auf 83% gesteigert werden [13].
- [13] U. Albrecht, Dissertation, Universität Hannover, **1991**.

Eine Käfigverbindung mit einem Rh^{I} -Zentrum mit selektiven katalytischen Eigenschaften**

Von Hein K. A. C. Coolen, Piet W. N. M. van Leeuwen und Roeland J. M. Nolte*

Die Entwicklung synthetischer Katalysatoren, die nach dem Prinzip von Enzymen funktionieren, ist von großem Interesse. Während des letzten Jahrzehnts sind einige wenige solcher „Synzyme“ beschrieben worden^[1]. Nach dem Vorbild der Enzyme sollte ein Synzym durch Kombination eines synthetischen Wirtmoleküls mit einem organischen oder anorganischen Katalysator entstehen, vorausgesetzt, ein Substrat wird selektiv vom Wirtmolekül gebunden und in der korrekten Ausrichtung relativ zum katalytischen Zentrum fixiert.

Hier beschreiben wir eine Käfigverbindung mit einem Rh^{I} -Zentrum, die vorzugsweise Allyldihydroxybenzole bindet und diese durch Isomerisierung und Hydrierung in die entsprechenden Styrole bzw. Propylderivate überführt. Die Verbindung **1a** bildet eine Spalte, in der Brenzcatechin und Resorcin gebunden werden können^[2]. Die Bindung erfolgt durch π - π -Stapelung und Wasserstoffbrücken (Abb. 1). Als katalytisches Zentrum wird ein Triphenylphosphittrhodium-Komplex eingebaut. Der Komplex $[\text{RhH}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]$ katalysiert Hydroformylierungen und Isomerisierungen^[3]. Wir haben kürzlich festgestellt, daß $[\text{RhH}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$ sowohl Isomerisierungen als auch als Hydrierungen katalysieren kann. Wir haben nun diese Komplexe über dem Hohlraum der Verbindung **1** fixiert und so einen substratselektiven Katalysator erhalten.

- [*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, H. K. A. C. Coolen
Nijmegen SON Forschungszentrum
Universität Nijmegen
Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)
Prof. Dr. P. W. N. M. van Leeuwen
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Niederlande)
- [**] Diese Arbeit wurde von Shell Research B. V. gefördert.

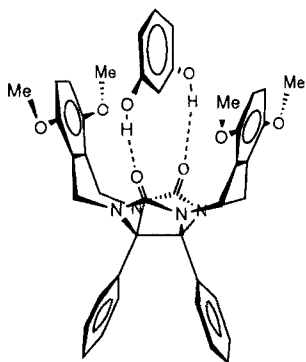
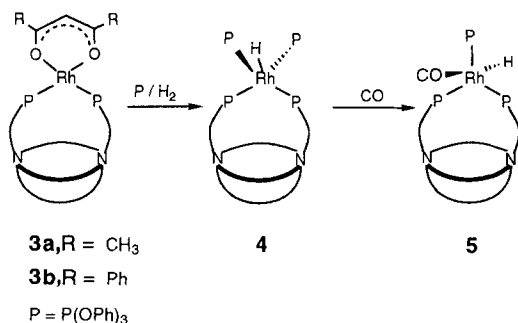
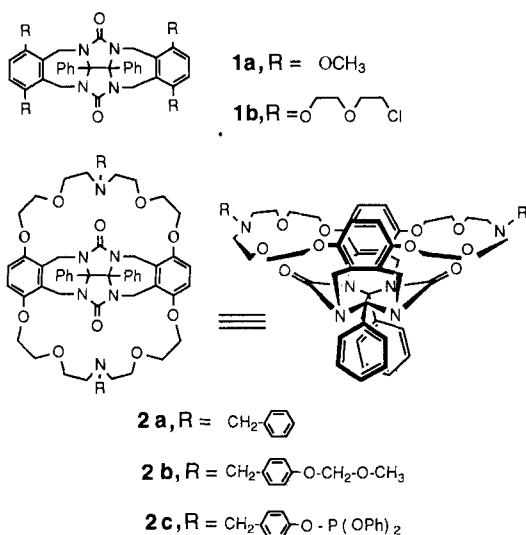


Abb. 1. Struktur des Komplexes von **1a** mit Resorcin.

Die Synthese der Metallocäfigverbindung ging vom Diphenylglycolurilderivat **1b** aus^[4]. Doppelte Ringschlußreaktion von **1b** mit zwei Äquivalenten *para*-Methoxymethoxybenzylamin^[5] in Acetonitril ergab die Verbindung **2b** mit einer Korbstruktur (71 %). Abspaltung der Methoxymethyl-Schutzgruppe im Säuren und nachfolgende Reaktion mit ClP(OPh)_2 in Dichlormethan führte zum Bis(triarylphosphit)-Derivat **2c** in 94 % Ausbeute. Die Verbindung **2c** wurde vollständig durch Elementaranalyse und spektroskopisch (Tabelle 1) charakterisiert.



Bei Zugabe einer äquimolaren Menge $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ zu einer Lösung von **2c** in Chloroform erfolgte ein quantitativer Austausch der beiden Carbonylliganden im Rhodiumkomplex durch die Phosphite von **2c**, wobei die Metallocäfigverbindung **3a** entstand. Die Käfigverbindung **3b** wurde analog mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{dbm})]$ (Hdbm = Dibenzoylmethan) synthetisiert^[6]. Kalottenmodelle zeigen, daß Verbindungen des Typs

3 in mehreren Konformationen vorliegen können, die durch die quadratisch-planare Koordination des Metalls und die Steifigkeit der Spacer geprägt werden. Im Komplex **3a** kann sich der Acetylacetonatoligand *oberhalb*, *innerhalb*, *teilweise innerhalb* oder *neben* dem Hohlraum befinden. Dem entsprechend weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von **3a** vier Dubletts bei $\delta = 120.2, 121.2, 121.3$ und 121.4 auf ($J_{\text{Rh,P}} = 304$ Hz); das Intensitätsverhältnis hängt von den Bedingungen ab. Bei voluminöseren Substituenten R paßt der Diketonatoligand nicht *in* den Hohlraum. Daher hat das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **3b** lediglich drei Dubletts bei $\delta = 119.1, 120.5$ und 120.7 ($J_{\text{Rh,P}} = 304$ Hz). **3a** und **3b** können durch Ausfällen in Hexan isoliert werden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der neuen Verbindungen. Ar = Aryl. Korrekte Elementaranalysen liegen vor.

2c: Ausbeute: 94%; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $(\text{MeO})_3\text{PO}$): $\delta = 125.9$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.37\text{--}7.07$ (m, 38 H; ArH), 6.70 (s, 4 H), 5.66 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16$ Hz, 4 H; Ar-CHH-N), 4.23–4.06 (m, 4 H; N-CH₂-Ar), 3.94–3.67 (m, 28 H; -CH₂O, Ar-CHH-N), 2.88 (t, $^2J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 8 H; -CH₂-N); IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1712$ (N-C(O)-N), 1197 (P-O-Ph), 504 (P(OR)₃); MS (FAB, *m*-Nitrobenzylalkohol): m/z 1522 ($M^+ + \text{H}$).

3a: Ausbeute nach Isolierung: 85%; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $(\text{MeO})_3\text{PO}$): $\delta = 121.4, 121.3, 121.2, 120.2$ (d, $^1J(\text{Rh,P}) = 304$ Hz); ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.33\text{--}7.00$ (m br, 38 H; ArH), 6.67–6.63 (m br, 4 H; ArH), 5.65 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16$ Hz, 4 H; Ar-CHH-N), 5.07 (s, 1 H; Me-C-CH-C-Me), 4.11–3.50 (m br, 32 H; N-CH₂-Ar, -CH₂-O, Ar-CHH-N), 2.88–2.75 (m br, 8 H; -CH₂-N), 1.51–1.50 (m, 6 H; -CH₃); IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1715$ (N-C(O)-N), 1580 (C-C, Diketon), 1197 (P-O-Ph), 596 (Diketon).

3b: Ausbeute nach Isolierung: 85%; ^{31}P -NMR (80 MHz, CDCl_3 , 25 °C, $(\text{MeO})_3\text{PO}$): $\delta = 120.7, 120.5, 119.1$ (d, $^1J(\text{Rh,P}) = 304$ Hz); ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.56\text{--}6.92$ (m br, 48 H; ArH), 6.64–6.49 (m br, 5 H; ArH, Ar-C-CH-C-Ar), 5.64 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16$ Hz, 4 H; Ar-CHH-N), 4.07–3.62 (m br, 32 H; N-CH₂-Ar, -CH₂-O, Ar-CHH-N), 2.95–2.63 (m br, 8 H; -CH₂-N); IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1712$ (N-C(O)-N), 1542 (C-O, Diketon), 1194 (P-O-Ph), 592 (Diketon).

Die Bindungseigenschaften der Metallocäfigverbindung **3b** wurden durch ^1H -NMR-Titration bestimmt, bei der die Verschiebung von Käfig- und Gastsignalen verfolgt wurde^[7]. Titration mit Resorcin ergab eine Assoziationskonstante K_a von $2850 \pm 300 \text{ M}^{-1}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Werten für die Vergleichsverbindungen **1a** ($K_a = 2600 \pm 400 \text{ M}^{-1}$)^[2] und **2a** ($K_a = 2900 \pm 300 \text{ M}^{-1}$)^[8]. Im Fall von Brenzcatechin konnten Verschiebungen nicht direkt beobachtet werden, weil die Signale sehr stark überlappten. Die Assoziationskonstante dieser Gastverbindung wurde daher durch ein Konkurrenzexperiment mit Resorcin ermittelt. Der gefundene Wert, $K_a = 200 \pm 100 \text{ M}^{-1}$, ist auch mit dem der Bindung von Brenzcatechin in **1a** ($K_a = 60 \pm 10 \text{ M}^{-1}$)^[2] und **2a** ($K_a = 70 \pm 30 \text{ M}^{-1}$)^[8] vergleichbar.

Zugabe von P(OPh)_3 (geringer Überschuß) zu **3** in Chloroform in der Gegenwart von H_2 ergab den Hydridokomplex **4**. In dieser Verbindung koordinieren die Phosphitliganden das Rh-Zentrum tetraedrisch, und die Hydridposition ist auf einer der trigonalen Achsen^[3c, 9]. Die zwei P-Atome der P(OPh)_3 -Liganden einerseits und die des Liganden **2c** andererseits haben beinahe den gleichen δ - und J -Wert (Rh,P). Daher weist das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4** ein Dublett bei $\delta = 127.6$ mit einigen Charakteristika zweiter Ordnung ($J_{\text{Rh,P}} = 229$ Hz) auf (Abb. 2 links). Diese Nichtäquivalenz und die Tatsache, daß die vier Tetraederflächen paarweise ungleich sind, verbreitern das Dublett der Quintetts des Hydridsignals im Hochfeld- ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = -11.0$, $J_{\text{P,H}} = 44$ Hz) (Abb. 2 rechts). Selbst wenn P(OPh)_3 im großen Überschuß vorliegt,

wurde kein ^{31}P -NMR-Signal für nicht koordinierte Phosphitgruppen von **2c** gefunden, was den starken Chelateffekt von **2c** zeigt^[10].

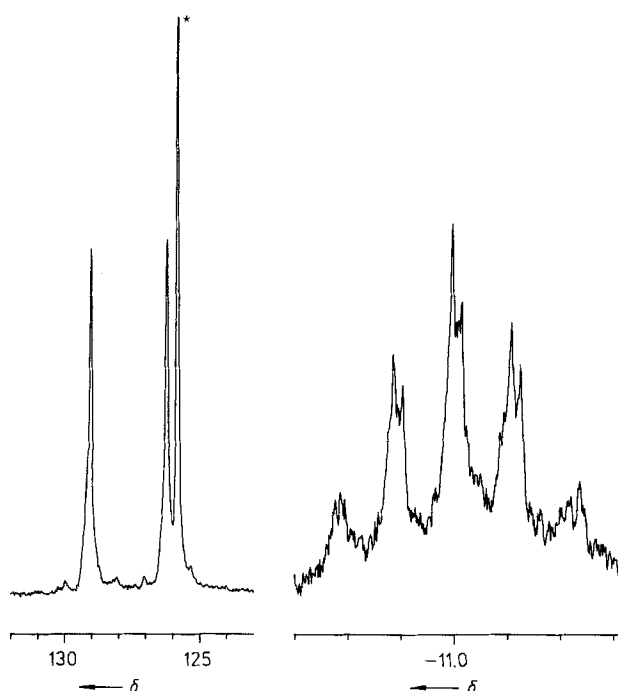


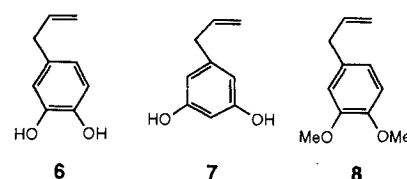
Abb. 2. Links: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4**. Das mit einem Sternchen markierte Signal rührt von freiem $\text{P}(\text{OPh})_3$ her. Rechts: Die Hydridregion des ^1H -NMR-Spektrums von **4**.

Der Carbonylhydrido-Käfigkomplex **5** wurde synthetisiert, indem CO durch eine Lösung von **4** in Chloroform geleitet wurde. **5** entsteht auch, wenn man **3a** oder **3b** mit $\text{P}(\text{OPh})_3$ im kleinen Überschuß und einer Mischung von CO und H_2 umsetzt. Die Modellverbindung $[\text{RhH}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]$ hat eine trigonal-bipyramidale Struktur; ihr ^{31}P -NMR-Spektrum weist nur ein Dublett auf. Dies ist auf die Äquivalenz der P-Atome und auf die sehr schwache *cis*-P-H-Kopplung zurückzuführen^[3c]. Im Falle von **5** zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein komplexes Dublett bei $\delta = 138.6$ ($J_{\text{Rh,P}} = 239$ Hz), eine Folge wohl der Nicht-äquivalenz der P-Atome.

Unter Argon (1 atm) und in Gegenwart von $\text{P}(\text{OPh})_3$ (geringer Überschuß) kann eine Lösung von **5** in CHCl_3 eine äquimolare Menge an 4-Allylbrenzcatechin **6** isomerisieren^[11], was die entsprechenden *cis*- und *trans*-Methylstyrole im Verhältnis von etwa 1:3 ergibt. Allylbenzol wird unter

den gleichen Bedingungen wesentlich langsamer umgesetzt (^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle; siehe Abb. 3). Innerhalb von 2 h hatten 68 % des Allylbrenzcatechins **6** reagiert, aber erst 12 % des Allylbenzols. Die Umsetzung von **6** setzt sofort ein, während bei Allylbenzol eine Verzögerungsphase von etwa 10 min auftritt. In Übereinstimmung mit der Literatur^[2e] nehmen wir an, daß das Hydrid **4** der eigentliche Katalysator ist. Dieser wird wahrscheinlich durch das Substrat selbst produziert: Im ersten Schritt wird der CO-Ligand durch den olefinischen Liganden ersetzt. Dies erklärt auch die Induktionszeit der Reaktion beim nichtbindenden Substrat. Aus diesen Ergebnissen können wir schließen, daß die Isomerisierung bevorzugt *innerhalb* des Hohlraums von **5** stattfindet.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion wirklich katalytisch verläuft, und um mögliche elektronische Effekte der Substituenten des Substrats auszuschließen, haben wir ein Konkurrenzexperiment mit **4** und den Substraten **6–8** (vierfacher Überschuß) in Chloroform durchgeführt. Das Substrat **8** wird von **2** nicht im Hohlraum gebunden. Die Assoziationskon-



stanten von **2a** für **6** und **7**^[12] wurden durch ^1H -NMR-Titration bestimmt: $K_a = 90 \pm 20 \text{ M}^{-1}$ bzw. $K_a = 2200 \pm 200 \text{ M}^{-1}$. In einer Wasserstoffatmosphäre ($p(\text{H}_2) = 1.2 \text{ atm}$) wurden die Substrate vollständig umgesetzt, und zwar hauptsächlich zu Propylderivaten. Die Umwandlung der Edukte und die Produktbildung wurde gaschromatographisch verfolgt. Es wurde eine deutliche Korrelation zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit und der Assoziationskonstante des Substrats gefunden: $t_{1/2}$ der Umwandlung von **7**, **6** und **8** betrug 5, 10 bzw. 38 min. Unter den gleichen Bedingungen wurden die Substrate **6–8** in Einzelerperimenten mit $[\text{RhH}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$ mit etwa gleicher Geschwindigkeit umgesetzt ($t_{1/2} = 25 \text{ min}$). Nach diesen Befunden wird die Umsetzung des Substrats durch **4** beschleunigt, wenn es gebunden wird, und verzögert, wenn es nicht gebunden wird.

Die Tatsache, daß **4** immer noch mit **8** reagieren kann, zeigt, daß das Rhodiumzentrum nicht ganz abgeschirmt ist. Derzeit versuchen wir, den oberen Teil von **4** mit einer Kappe zu funktionalisieren, um die Selektivität des Katalysators weiter zu verbessern.

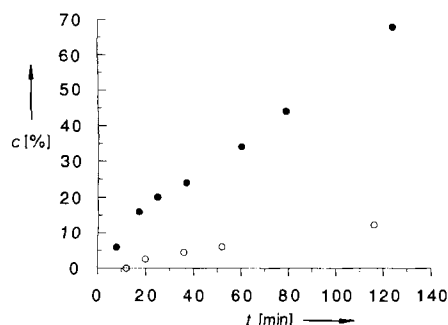


Abb. 3. Isomerisierung von 4-Allylbrenzcatechin (●) und Allylbenzol (○) durch **5** in getrennten Experimenten.

Eingegangen am 24. Januar 1992 [Z 5147]

- [1] a) D. R. Benson, R. Valentekovich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 191; b) D. J. Cram, P. Y.-S. Lam, S. P. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 839; c) K. D. Cramer, S. C. Zimmerman, *ibid.* **1990**, *112*, 3680; d) M. W. Hosseini, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, *ibid.* **1990**, *112*, 3896; e) J. T. Groves, L. A. Baron, *ibid.* **1989**, *111*, 5442; f) E. Anslyn, R. Breslow, *ibid.* **1989**, *111*, 8931; g) F. Diederich, H.-D. Lutter, *ibid.* **1989**, *111*, 8438.
- [2] R. P. Sijbesma, A. P. M. Kentgens, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3199.
- [3] a) A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.* **1983**, *19*, 41; b) *ibid.* **1986**, *34*, 213; c) A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, S. Aygen, R. van Eldik, *ibid.* **1986**, *34*, 337; d) A. M. Trzeciak, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 105; e) A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.* **1988**, *43*, 335.

- [4] J. W. H. Smeets, R. P. Sijbesma, L. van Dalen, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3710.
- [5] *para*-Methoxymethoxybenzylamin wurde durch Reaktion von *para*-Hydroxybenzonnitril mit Chlordimethylether (F. R. van Heerden, J. J. van Zyl, G. J. H. Rall, E. V. Brandt, D. G. Roux, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 661) und nachfolgende Reduktion mit AlH_3 (N. M. Yoon, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2927) hergestellt.
- [6] $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{dbm})]$ wurde aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Dibenzoylmethan in DMF hergestellt: Yu. S. Varshavskii, T. G. Cherkasova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1967**, *12*, 899.
- [7] J. Granot, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 216.
- [8] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3122.
- [9] Diese Struktur wurde auch bei dem Phosphanderivat $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3]$ gefunden, siehe: J. J. Levison, S. D. Robinson, *Chem. Commun.* **1968**, 1405; M. R. McLean, R. C. Stevens, R. Bau, T. F. Koetzle, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 173.
- [10] C. G. Spike, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2726.
- [11] 4-Allylbrenzcatechin wurde durch Demethylierung von Eugenol hergestellt: R. E. Ireland, D. M. Walba, *Org. Synth.* **1977**, *56*, 44.
- [12] 5-Allylresorcin wurde durch Pd-katalysierte Kupplung von Allylbromid mit der Grignard-Verbindung von 5-Chlor-1,3-dimethoxybenzol mit nachfolgender Demethylierung des Produktes mit AlI_3 hergestellt.

Materialeigenschaften und Reinheit von C_{60} **

Von Harald Werner, Daniela Bublak, Ulrich Göbel, Bettina Henschke, Wolfgang Bensch und Robert Schlögl*

Das Lichtbogensyntheseverfahren zur Gewinnung größerer Mengen an Fullerenen^[1,2] hat das Interesse an dieser neuen allotropen Form des Kohlenstoffs sprunghaft wachsen lassen^[3]. Sowohl für verlässliche Forschungsergebnisse als auch für mögliche technische Anwendungen ist die Verfügbarkeit von C_{60} in reproduzierbarer Qualität und die Kenntnis der Materialeigenschaften der Fullerenfestkörper wesentlich. C_{60} bildet van-der-Waals-Kristalle mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur^[5,6], in deren Lücken Atome eingelagert werden können, die dem Kristall zum Beispiel Supraleitereigenschaften^[7] verleihen. Man kann Fullerene als molekulare Analoga von mikroporösen Kohlenstoffen auffassen, die wegen der hohen inneren Oberfläche als Adsorbentien vielfältig verwendet werden^[8]. Für die Handhabung, Lagerung und Herstellung von Fullerenen erhebt sich daher die Frage, ob auch diese allotrope Form von Kohlenstoff Stoffe aus der Umgebung adsorbieren kann und sich dadurch Eigenschaftsänderungen der Kristalle ergeben.

Ein Hinweis auf solche Effekte ist zum Beispiel die Tatsache, daß von uns und anderen eine zu große experimentelle Dichte der Kristalle ($1.72\text{--}1.78\text{ g cm}^{-3}$ ^[4,6,9] ermittelt wurde. (Die röntgenographische Dichte aus der Kristallstrukturanalyse von C_{60} beträgt nur 1.68 g cm^{-3} .) Bemerkenswert sind auch Berichte über ein paramagnetisches Verhalten^[10], paramagnetische Verunreinigungen^[11] oder einen „Excess“-Paramagnetismus^[12] von reinem C_{60} . Verschiedentlich finden sich Mitteilungen über vermutete Modifikationsänderungen von C_{60} beim Umkristallisieren^[13] oder über eine Adduktbildung mit Donoren^[3b,14]. Aus gelösten Fullerenen können in Gegenwart von Sauerstoff und Licht^[15] oder durch Reaktion mit Sauerstoffüberträgern^[16] Fullerenoxide mit epoxidartiger Struktur entstehen. Im Ultrahochvakuum (UHV) reagierten Filme von C_{60} unterhalb von

Raumtemperatur mit geringen Mengen Sauerstoff zu Kohlendioxid^[17]. Massenspektrometrische Messungen ergaben Hinweise auf stabile Addukte aus Fullerenen und OH oder $(\text{CH}_2)_x$ ($x = 1\text{--}7$)^[18].

Alle diese Berichte können als Hinweise auf die Relevanz der Analogie von Fullerenen und Aktivkohle angesehen werden und geben Anlaß, die Materialeigenschaften von „reinem“^[19] C_{60} unter diesem Gesichtspunkt zu untersuchen. Mögliche Verunreinigungen sind Lösungsmittel und/oder Bestandteile der Luft. Die folgenden Experimente sollen deren Anwesenheit im C_{60} -Kristallpulver belegen.

In Abbildung 1 sind Pulverdiffraktogramme unterschiedlich vorbehandelter C_{60} -Proben gezeigt. Nur die sublimierte Probe weist ein Diffraktogramm auf, das dem aus Einkristalldaten simulierten Beugungsmuster^[6] genau entspricht. Lagen, Intensitäten und Breiten der Zusatzreflexe der umkristallisierten Proben korrelieren mit der IR-spektroskopisch detektierbaren Menge an Lösungsmittel. Die Lage der Hauptreflexe (kubisch flächenzentriertes Gitter mit $a = 1415.2\text{ pm}$) unterscheidet sich nur wenig in den verschiedenen Proben. Die Zusatzreflexe deuten die Bildung teilkristalliner Solvensaddukte an.

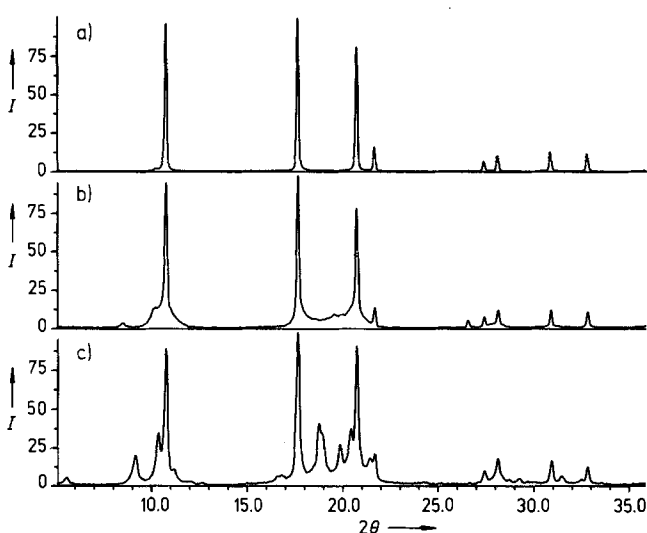


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme von elementaranalytisch reinen ($\text{C } 99\%$) C_{60} -Proben. Die Aufnahmen erfolgten in Markröhrchen unter Argon in fokussierender Guinier-Geometrie mit monochromatischer Kupferstrahlung. a) Nach Sublimation, b) aus Benzol kristallisiert, c) aus Toluol kristallisiert. Die Sublimation wurde im Quarzrohr bei $1 \times 10^{-7}\text{ mbar}$ und 900 K durchgeführt. I = relative Intensität.

Durch Trocknen im Ölpumpenvakuum bei etwa 350 K kann das Lösungsmittel so weit entfernt werden, daß im IR-Spektrum keine C-H-Schwingungen mehr zu erkennen sind. Dafür treten jedoch im Fingerprintbereich Schwingungen bei 1627 , 1537 ^[20] und besonders bei 1384 cm^{-1} auf.

Die Schwingung bei 1384 cm^{-1} ist bei sublimierten Proben intensiv und wird bei Lagerung der Proben an Luft und Licht zur intensivsten Bande im Spektrum, ohne daß weitere Banden entstehen oder sich die C_{60} -Banden deutlich verändern. Lage und isoliertes Auftreten können auf eine C-O-Einfachbindung hindeuten, wie sie in Arylethern gefunden wird. Die Röntgenstrukturanalyse eines durch Sublimation gewonnenen Einkristalls zeigte klar Elektronendichtemaxima außerhalb des C_{60} -Perimeters, die statistisch besetzten Sauerstoffpositionen über acht Sechsringflächen zugeordnet wurden^[6].

[*] Prof. Dr. R. Schlögl, Dipl.-Chem. H. Werner, D. Bublak, Dipl.-Chem. U. Göbel, Dipl.-Chem. B. Henschke, Dr. W. Bensch, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hermann-Wilkom-Stiftung und von der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. Wir danken den Herren Prof. G. Quinkert und Prof. H. Bock für die Unterstützung bei der Aufnahme der IR- bzw. ESR-Spektren.