

den Anfang eines Übergangs vom Metall zum Isolator kennzeichnet. Das Clustersystem, in dem die Reaktivität verstärkt ist, scheint einem System zu entsprechen, in dem die Cluster nicht wirklich metallisch sind. Diese Beobachtung ist für die heterogene Katalyse von Bedeutung, wo die auf Oxidträgern dispergierten Metalle generell aus Clustern von 100–200 Atomen bestehen.

Eingegangen am 20. Januar 1992 [Z 5135]

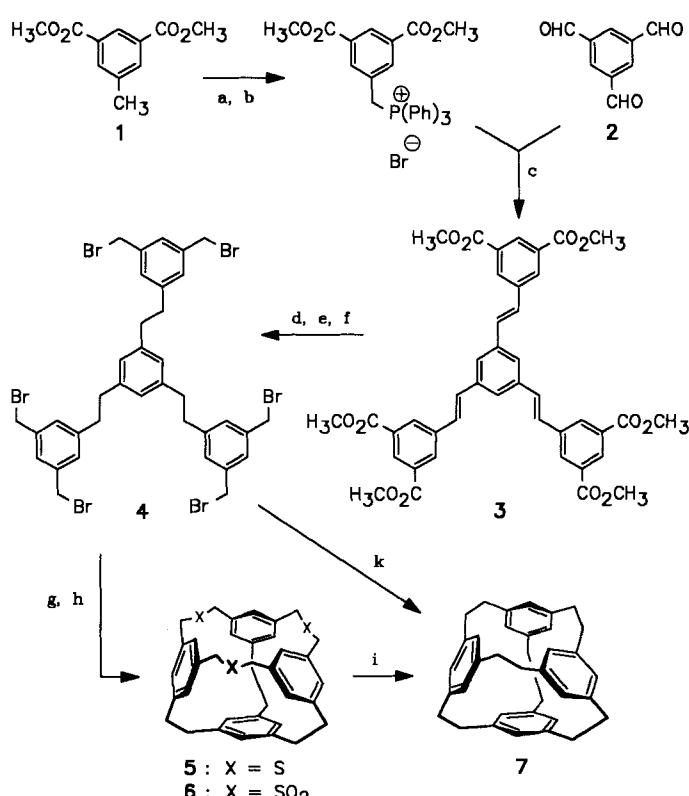
- [1] T. P. Martin, T. Bergmann, T. Lange, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6421.
- [2] M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3898.
- [3] V. Vijayakrishnan, C. N. R. Rao, *Surf. Sci. Lett.* **1991**, *255*, L516.
- [4] A. F. Carley, M. W. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1978**, *363*, 403.
- [5] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 374.
- [6] M. K. Rajumon, K. Prabhakaran, C. N. R. Rao, *Surf. Sci. Lett.* **1990**, *233*, L237.
- [7] C. N. R. Rao, K. Prabhakaran, M. K. Rajumon, *Rev. Solid State Sci.* **1990**, *4*, 843.
- [8] C. N. R. Rao, G. Ranga Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 557.
- [9] R. C. Baetzold, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6116.
- [10] R. C. Baetzold, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2189.
- [11] M. Grunze, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 409.

C₃₆H₃₆ – tetraedrische Verklammerung von vier Benzolringen in einem kugelförmigen Kohlenwasserstoffgerüst

Von *Fritz Vögtle**, *Jens Groß*, *Christian Seel* und *Martin Nieger*

Moleküle mit ganz oder weitgehend geschlossenem sphärischem Gerüst sind von aktuellem Interesse. Dies belegen beispielsweise die erste Laborsynthese von Fullerenen, die binnen kurzer Zeit einen neuen Forschungszweig eröffnet hat^[11], der von der Umgebung abgeschottete Innenraum von Carceranden, der eingeschlossene Gastmoleküle gleichsam in einem neuen Phasenzustand beläßt^[12], und platonische Kohlenwasserstoffe wie das Dodecahedran, die abgesehen von ihrem ästhetischen Reiz auch eine Herausforderung für die Synthesechemie sind^[13]. Unser Ziel war es, aufbauend auf Erkenntnissen der Cyclophan- und Wirt/Gast-Chemie^[14], als potentiellen π -Liganden einen annähernd kugelförmigen Kohlenwasserstoff mit weitgehend (aber nicht vollständig) geschlossener Moleküloberfläche und intramolekularem Hohlraum zu synthetisieren.

Aus 5-Methylisophthalsäuredimethylester **1**^[15] erhält man in sechs Syntheseschritten die Cyclisierungskomponente **4**. Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (a in Schema 1), Phosphorylierung (b) und dreifache Wittig-Reaktion (c) mit dem Trialdehyd **2**^[6] liefert das „Tristilben“ **3** als Isomerengemisch. Dieses wird nach Hydrierung (d) sowie Esterreduktion und Acetylierung (e) durch Reaktion mit Bromwasserstoff/Eisessig in das Hexabromid **4** übergeführt (f). Durch die bewährte Sulfidcyclisierung mit Natriumsulfid^[14a] ist der Makrotricyclus **5** mit einer Ausbeute von 18% zugänglich (g). Die pyrolytische Desulfurierung (i)^[17] des aus **5** oxidativ leicht erhältlichen Trisulfons **6** (h) liefert den hochschmelzenden heptacyclischen Kohlenwasserstoff **7** in Mengen von 25 mg pro Ansatz^[8]. Als günstigerer alternativer Syntheseweg erwies sich die direkte Cyclisierung von **4** durch dreifache intramolekulare Wurtz-Kupplung mit Phenyllithium (k), die



Schema 1. a) NBS, Azobisisobutyronitril (AIBN), CH_2Cl_2 , $h\nu$, Rückfluß, 69%; b) PPh_3 , CHCl_3 , 2 h Rückfluß, 99%; c) Li, MeOH/THF , Argon, 12 h bei Raumtemperatur, 64%; d) 3 bar H_2 , Pd/C (5%). Toluol, 99%; e) LiAlH_4 , THF , Argon, 2 h Rückfluß, dann Ac_2O , 4 h Rückfluß, 89%; f) $\text{HBr}/\text{Eisessig}$ (30%), 8 h bei 60°C, 77%; g) Verdünnungsprinzip, 3 Äquiv. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 20 Äquiv. Cs_2CO_3 , Benzol/EtOH (1:1), Argon, 16 h Rückfluß, 18%; h) 12 Äquiv. *m*-Chlorperoxybenzoësäure, CHCl_3 , 24 h bei Raumtemperatur, 73%; i) 10^{-2} Torr, 570°C, 45%; k) Verdünnungsprinzip, 15 Äquiv. PhLi , THF/Ether , Argon, 8 h bei Raumtemperatur, 11%.

in kürzerer Zeit und mit weniger Aufwand etwa die doppelte Ausbeute erbringt.

Die hohe Symmetrie des Sphäriphans **7**, des Tetramers von 1,3,5-Trimethylenbenzol, zeigt sich in den linienarmen Spektren: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist nur je ein Signal für die aromatischen und die benzyliischen Protonen auf und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum insgesamt nur drei Signale^[9]. Auch unterhalb -90°C ist die Flexibilität des Molekülerüstes so groß, daß die Verdrillung der Ethanobrücke um die C_3 -Symmetrieachsen nicht konformativ eingefroren wird und so kein Aufspalten der Signale zu beobachten ist^[10].

Die Kristallstrukturanalyse des 1:1-Chloroform-Addukts von **7** ergibt eine (ausschließlich)^[11] *P*-helicale Konformation des sphärischen Molekülerüstes (Abb. 1)^[12]. Die Schwerpunkte der vier Benzolringe bilden einen entlang der C_3 -Symmetrieachse um 4 pm gestauchten Tetraeder. Der Hohlraum des Moleküls bietet mit einem Radius von 284 pm (mittlerer Abstand der Benzolschwerpunkte vom Molekülschwerpunkt; unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien ergibt sich ein Radius von 114 pm) hinreichend Platz für die Einlagerung von Metall-Kationen wie Ag^+ ^[13] und Ga^+ ^[14]. (Zum Vergleich: Der Radius von C_{60} beträgt ca. 351 pm^[15] und der von Dodecahedran 216 pm^[16].) Die Eintrittsöffnungen auf der Moleküloberfläche, die von [2.2.2]-Metacyclophan-Struktureinheiten begrenzt werden, haben einen Radius von etwa 193 pm (Abstand der Arenwasserstoffatome von der C_3 -Achse, ca. 90 pm bezüglich der van-der-Waals-Radien). Das Lösungsmittelmolekül liegt auf der dreizähligen Achse und ist durch attraktive Wasserstoff- π -Wechselwirkungen an einen der Arenringe gebunden^[17]. Der Idealabstand des Kohlenstoffatoms von CHCl_3 vom

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. J. Groß, Dr. C. Seel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1
Dr. M. Nieger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn

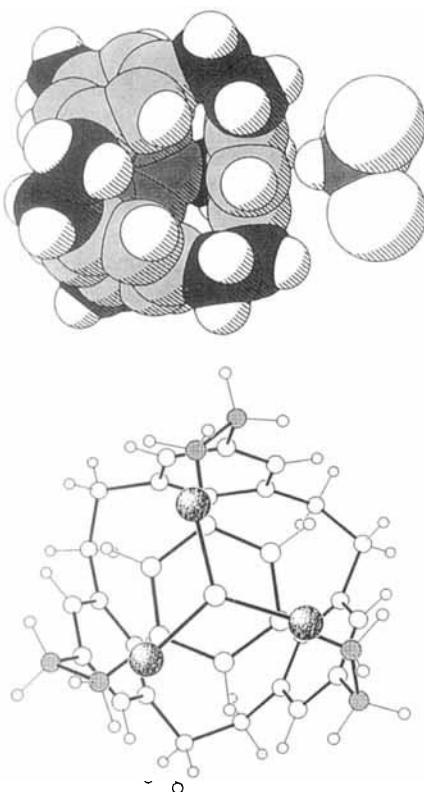


Abb. 1. Struktur des 1:1-Chloroform-Addukts von 7 im Kristall. Oben: Die Seitenansicht zeigt die Koordination des Chloroformmoleküls an einen der Benzolringe und die kompakte Gestalt des Sphäriphans. Unten: Beim Blick auf das CHCl_3 -Molekül entlang der Symmetrieachse erkennt man die chirale Verdrillung des Kohlenwasserstoffgerüsts. Die Kohlenstoffatome dreier Ethanobrücke sind zur Verdeutlichung der *P*-Helix gerastert.

Schwerpunkt des Benzolrings in einem Chloroform-Benzol-Komplex wurde mit 336 pm berechnet^[11a]; beim Addukt von 7 ist dieser Wert mit nur 323 pm deutlich geringer (für das Wasserstoffatom von CHCl_3 227 pm). Die Chloratome stehen annähernd ecliptisch über den quartären Kohlenstoffatomen, die Abweichung beträgt 5.9° (Abb. 1 unten).

Bei Komplexierungsversuchen mit Silbertriflat (Trifluormethansulfonat) in THF bildet sich innerhalb weniger Minuten ein farbloser Niederschlag mit 1:1-Stöchiometrie^[19]. Der Feststoff ist in wenig polaren Lösungsmitteln schwerlöslich und dissoziiert in Methanol/Dichlormethan-Gemischen in die Einzelkomponenten. Im Gegensatz hierzu sind die Silbertriflat-Komplexe von [2.2.2]Paracyclophan^[13a] und [2₆](1,2,4,5)Cyclophan (Deltaphan)^[13b] in THF und Chloroform gut löslich. Die Struktur von 7 · AgO_3SCF_3 konnte spektroskopisch bisher nicht aufgeklärt werden, so daß es unklar ist, ob das Kation im Hohlrauminnern plaziert oder wie beim Deltaphan-Komplex vor einem der [2.2.2]Metacyclophan-Fenster positioniert ist^[20].

Während Experimente zur Dehydrierung von 7 mit Palladium/Kohle (10 %) bei 500°C keinen nennenswerten Umsatz ergeben, kommt es bei höheren Temperaturen sowie in einer $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze bei 140°C zur Zersetzung von 7^[21]. Platinkatalysierte Reduktion mit Wasserstoff in Dioxan/Eisessig (2:1) führt zur sukzessiven Hydrierung der vier Benzolringe bis hin zur Perhydrierung ($\text{C}_{36}\text{H}_{60}$).

Die neu entwickelte Synthesestrategie ermöglicht auch die Herstellung ähnlicher sphärischer Cyclophane mit größerem Molekülgerüst, die entweder Brücken mit mehr Gliedern oder größere Bausteine mit mehr aromatischen Einheiten enthalten und als potentielle Wirtverbindungen mit großem hydrophobem Hohlraum von Interesse sind^[22].

Eingegangen am 17. Februar 1992 [Z 5194]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358; R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* **1991**, *265*(10), 32–41; *Spektrum d. Wissenschaft* **1991**, Nr. 12, S. 88–98; H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111–131; H. Schwarz, *ibid.* **1992**, *104*, 301–305 bzw. **1992**, *31*, 293–298.
- [2] M. E. Tanner, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Chem. Soc.* **1992**, *57*, 40–46, zit. Lit.
- [3] R. Pinkos, J.-P. Meider, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 102–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 92–95; L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1051–1065, zit. Lit.
- [4] a) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**; b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**.
- [5] M. M. Grysziewicz-Trochimovsky, W. Schmidt, O. Grysziewicz-Trochimovsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, 593–597.
- [6] W. Ried, F.-J. Königstein, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2532–2542; H.-E. Höglberg, O. Wannerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1982**, *36*, 661–667.
- [7] A. Dohm, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 69–106.
- [8] $R_t = 0.5$ (Petrolether 40–60/CH₂Cl₂ 2:1); $F_p > 350^\circ\text{C}$; IUPAC-Name: Heptacyclo[13.13.2^{1,15}.2^{8,22}.1^{3,27}.1^{6,10,11,13,17}.1^{20,24}]hexatriaconta-1,3(33),6,8,10(34),13,15,17(35),20,22,24(36),27-dodecaen; „Halbtrivialname“: Hexaethylentetra-(1,3,5-benzol).
- [9] Spektroskopische Daten von 7 · CHCl_3 : ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.47$ (s, 12 H; Ar-H), 2.89 (s, 24 H; CH₂); ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): $\delta = 138.67$ (12 C; Ar-C), 126.48 (12 C; Ar-CH), 33.25 (12 C; CH₂); MS (70 eV): m/z 468.2831 (M^+ , 100%, ber.: 468.2817), 234 (M^{2+} , 16).
- [10] Als Lösungsmittel bei den Tieftemperaturexperimenten mußte THF eingesetzt werden, da unterhalb von -10°C die Löslichkeit von 7 in Chloroform und Dichlormethan nur sehr gering ist.
- [11] Es ist nicht auszuschließen, daß der vermessene Kristall aus einem Konglomerat von Kristallen beider enantiomerer Konformationen „herausgefischt“ wurde.
- [12] Kristallstrukturanalyse von 7: farblose Kristalle, rhomboedrisch, Raumgruppe *R*3 (Nr. 146); $a = 932.4(1)$ pm, $\alpha = 100.80(1)^\circ$; $V = 761.1(2) \times 10^6$ pm³; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.281$ g cm⁻³; $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å); $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.325$ mm⁻¹; $F(000) = 310$; $T = 193$ K; Kristallabmessungen: $0.45 \times 0.50 \times 0.55$ mm³; CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius); $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$; hkl -Bereiche: $-11 \leq h \leq 10$; $-11 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 11$; 1670 gemessene, unabhängige Reflexe, davon 1646 mit $|F| > 3\sigma(F)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELLXTL-Plus verfeinert: $R = 0.022$ ($R_w = 0.024$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$), anisotrop verfeinert für Nicht-H-Atome, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Die absolute Struktur wurde durch η -Verfeinerung bestimmt, $\eta = 1.11(9)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56227, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] In Olefin-Silber-Komplexen beträgt die Bindungslänge zwischen 240 und 260 pm [siehe c)]. Beispiele für solche Ag-Komplexe: a) J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986–2988; C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1346–1349; b) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Bockelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985; c) J. E. McMurry, G. J. Harley, J. R. Matz, J. C. Clardy, J. Mitchell, *ibid.* **1986**, *108*, 515–516.
- [14] a) H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 338–340; b) C. Elschensbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 177–183.
- [15] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Lofen, F. J. Hollander, *Science* **1991**, *252*, 312–313.
- [16] J. C. Gallucci, C. W. Doecke, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1343–1344.
- [17] Kürzlich berichteten wir über eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen Acetonitril und einem bicyclischen Wirtmolekül: R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1364–1366.
- [18] W. L. Jorgenson, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774.
- [19] $\text{C}_{36}\text{H}_{36} \cdot \text{AgO}_3\text{SCF}_3$; korrekte C,H,Ag-Analyse.
- [20] Im Deltaphan- und [2₃]Paracyclophan-Komplex ist das Anion jeweils an das Silber-Ion koordiniert. Die Schwerlöslichkeit könnte im Falle des Komplexes von 7 bei einem Einschluß des Ag^+ im Hohlrauminnern durch das dann nackte Triflat-Ion verursacht werden.
- [21] Massenspektrometrische Untersuchungen deuten aufgrund der Fragmentierungsmuster unter anderem auf die Bildung substituierter Naphthalin-, Anthracen- und Phenanthrenderivate hin.
- [22] Heteroanaloge Sphäriphane mit drei Ether- oder drei Aminobrücken könnten wir bereits synthetisieren und werden an anderer Stelle darüber berichten.