

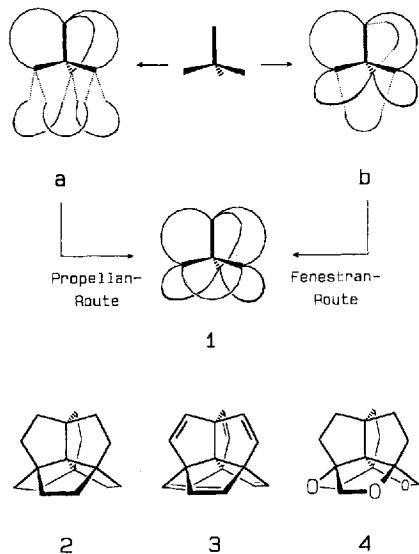
[12] D. V. Avila, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6576.  
 [13] M. P. Sommeling, P. Mulder, R. Louw, D. V. Avila, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8361.  
 [14] G. G. Jayson, D. A. Stirling, A. J. Swallow, *Int. J. Radiat. Biol.* **1971**, *19*, 143.  
 [15] E. Gilbert, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 492.  
 [16] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6835.  
 [17] K.-D. Asmus, A. Henglein, A. Wigger, G. Beck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 756.  
 [18] a) E. Gilbert, G. Wagner, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26*, 209; b) E. Gilbert, G. Wagner, *ibid.* **1972**, *27*, 644; c) E. Gilbert, C. Cristallini, *ibid.* **1973**, *28*, 615.  
 [19] a) J. E. Packer, R. L. Willson, D. Bahneemann, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 296; b) M. Lal, C. Schöneich, J. Möning, K.-D. Asmus, *Int. J. Radiat. Biol.* **1988**, *54*, 773.

## Synthese centrohexacyclischer Kohlenwasserstoffe über die Propellan-Route: Centrohexaindan und Tribenzocentrohexaquinan \*\*

Dietmar Kuck\*, Bernd Paisdor und Detlef Gestmann

Dr. Howard E. Simmons, Jr., zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Aufbau centrohexacyclischer Kohlenstoffgerüste der allgemeinen Struktur **1** (Centrohexacyclane<sup>[11]</sup>; Schema 1) ist nach wie vor eine Herausforderung der organischen Polycyclenche-

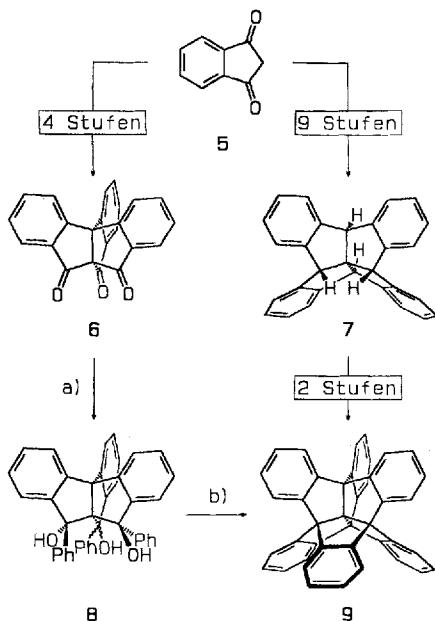


Schema 1.

mie. In derartigen Strukturen bilden sechs anellierte Carbocyclen mit fünf neopantanartig verknüpften quartären Kohlenstoffatomen ein Mikrogitter mit nichtplanarer Topologie<sup>[21]</sup>. Die Verbindungen mit sechs miteinander verschmolzenen Cyclopentanringen sollten vergleichsweise spannungsarm sein<sup>[1,3]</sup>; so enthält der noch immer unbekannte Grundkörper, das Centrohexaquinan **2**, weitgehend unverzerrt beispielsweise die Gerüste von Perhydrotriquinacen und von all-*cis*-[5.5.5.5]Fenestran und kann als Kondensationszentrum von vier Pentagon-Dodecahe-

dran-Einheiten aufgefaßt werden<sup>[11]</sup>. Nichtsdestotrotz müssen Synthesewege zu **2** oder zum erstmals 1978 vorgeschlagenen Centrohexaquinacen **3**<sup>[14]</sup> erhebliche sterische Kompression und/oder Fragmentierungen zwischen den zusammenzufügenden Molekülsegmenten umgehen. So ist es nicht verwunderlich, daß centrohexacyclische Kohlenwasserstoffe<sup>[5,6]</sup> und auch die entsprechenden Heterocyclen<sup>[7-9]</sup> bisher äußerst selten sind. Der gezielte Aufbau eines centrohexacyclischen Kohlenstoffgerüsts gelang bisher nur einmal, nämlich bei der Synthese des sechsfach benzoanellierten Derivats von **2**, Centrohexaindan **9**<sup>[5]</sup>. Wir haben nun einen neuen Zugang zu **9** und zu centrohexacyclischen Triethern vom Typ des „Simmons-Paquette-Moleküls“ **4**<sup>[8,9]</sup> entdeckt und eine Synthese neuer Tribenzocentrohexaquinane entwickelt.

Bei unserer ersten Synthese von **9** wurde das bereits hochkondensierte und daher gegen Fragmentierung geschützte Fenestrindan **7** zweifach überbrückt (Weg **b** zu **1** in Schema 1 und Weg **5** → **7** → **9** in Schema 2). Eine neuere, alternative Synthese zu dieser Fenestran-Route, die Propellan-Route, geht von 9,10,11-Triptindantrion **6**<sup>[10]</sup> aus, einem in nur vier Stufen aus 1,3-Indandion **5** gut zugänglichen [3.3.3]Propellan (Weg **a** zu **1** in Schema 1 und Weg **5** → **6** → **8** → **9** in Schema 2).



Schema 2. Synthese von Centrohexaindan **9** über die Propellan-Route und über die Fenestran-Route. **5** → **6**: Lit. [10]; **5** → **9**: Lit. [5]. a) PhLi (20 Mol) in Benzol/Et<sub>2</sub>O/c-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, H<sub>2</sub>O; b) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Xylool, Δ; Ausb. 40% von **6**.

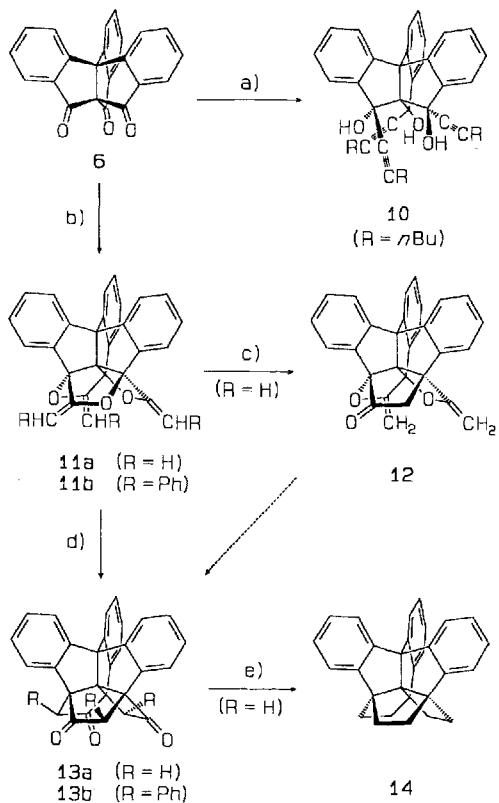
Triptindantrion **6** addiert überraschend gut drei Äquivalente aliphatischer Grignardverbindungen wie CH<sub>3</sub>MgBr und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>MgBr ohne Ringöffnung. Phenylmagnesiumbromid reagiert mit **6** nur mit zwei Äquivalenten<sup>[10]</sup>; verwendet man jedoch Phenyllithium in schlecht solvatisierendem Medium, so läßt sich auch die dreifache Addition erzwingen. Nach der Hydrolyse erhält man ein Gemisch isomerer Triole **8**, die sich unter Säurekatalyse zu **9** cyclodehydratisieren lassen. Mit diesen beiden Schritten, in denen insgesamt sechs C-C-Bindungen geknüpft werden, ist Centrohexaindan **9** in nurmehr sechs Stufen und in Gesamtausbeuten bis zu 24% aus **5** zugänglich<sup>[11]</sup>.

Die Propellan-Route konnten nun auch erstmals zum Aufbau von Centrohexaquinanen mit *partieller* Benzoanellierung genutzt werden. Schema 3 zeigt den Syntheseweg zum Tribenzocentrohexaquinan **14**. Zu diesem Zweck mußte ein C<sub>2</sub>-Synthon gefunden werden, mit dem sich analog der Sequenz **6** → **8** → **9**

[\*] Dr. D. Kuck, Dr. B. Paisdor, Dipl.-Chem. D. Gestmann

Fakultät für Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld  
 Telefax: Int. + 521/106-6146

[\*\*] Benzoanellierte Centropolyquinane, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 17. Mitteilung: [7b].



Schema 3. a)  $n\text{BuCCH}/n\text{BuLi}$ , THF,  $20^\circ\text{C}$ , dann  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , b)  $\text{C}_3\text{H}_2$  oder  $\text{PhCCH}/n\text{BuLi}$ , THF,  $T = -80^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$  bzw.  $T = 20^\circ\text{C}$ , dann  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , c) Decalin,  $300^\circ\text{C}$ , 4 h; d) Decalin,  $300^\circ\text{C}$ , 24 h; e)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Diethyleenglycol (DEG), KOH,  $T = 140 \rightarrow 210^\circ\text{C}$ .

durch dreifache nucleophile Addition an **6** und anschließende Cyclisierung das zum [3.3.3]Propellan komplementäre Triquinacen-Gerüst anellieren lässt. Die Übertragung der von Simmons III und Maggio<sup>[8]</sup> und von Paquette et al.<sup>[9]</sup> verfolgten Strategien (z.B. Umlagerung eines Trispiro[[3.3.3]propellantris(oxirans)] zu **4**) auf das Triptindan-System sowie weitere eigene Versuche waren nicht erfolgreich<sup>[10, 12, 13]</sup>. Ein überraschend direkter Zugang zu **14** und interessanten Derivaten eröffnet sich nun durch dreimalige Reaktion von **6** mit Lithiumacetyliden.

Setzt man Triptindantrion **6** mit drei Äquivalenten Lithiumacetylid in THF um, so erhält man überraschenderweise anstelle des Triols **10** ( $\text{R} = \text{H}$ ) den Tris(enolether) **11a**, das erste Derivat des „Simmons-Paquette-Moleküls“ **4**. Offensichtlich begünstigt hier die sterische Überfrachtung des Neopentankerns des Triptindangerüsts die nucleophile Addition der intermediär entstehenden Alkoholate an die jeweils *syn*-1,3-ständige Ethinylgruppe<sup>[14]</sup>. Die intramolekulare Addition kann durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit wäßrigem Natriumcarbonat vervollständigt werden; allerdings beträgt die Ausbeute an **11a** nur 25 %. Mit Phenylacetylen erhält man analog den Tris(enolether) **11b** in 27 % Ausbeute; 1-Hexin dagegen ergab bisher lediglich das Triol **10** ( $\text{R} = n\text{Bu}$ ).

Die Tris(enolether) **11** sind durch Massenspektrometrie sowie IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 1). Die hohe Molekülsymmetrie führt zu sehr linienarmen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren; besonders charakteristisch ist das AB-Spektrum der olefinischen Methylenprotonen von **11a** mit  $^2J = 2.8 \text{ Hz}$ . Die Massenspektren der Enolether zeigen im oberen Massenbereich bis zu drei CO-Eliminierungen. Dies wies darauf hin, daß die heterocyclische Struktur von **11a** und **11b** nicht nur unter massenspektrometrischen Bedingungen, sondern auch präpara-

tiv zu den entsprechenden Carbocyclen **13a** und **13b** umgelagert werden könnte. Allerdings waren Versuche mit Brønsted- und Lewis-Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ ,  $\text{AlBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sowie mit  $\text{LiClO}_4/\text{Ether}$ <sup>[15]</sup> erfolglos. Dagegen liefert die Thermolyse<sup>[16]</sup> von **11a** in Decalin bei  $300^\circ\text{C}$  das gewünschte Trion **13a** in 30 % Ausbeute, und **11b** ergibt das Triphenyllderivat **13b** in sogar 60 % Ausbeute als einheitliches Diastereomer<sup>[17]</sup>. Die Massenspektren der beiden Trione **13** sind denen der Verbindungen **11** erwartungsgemäß sehr ähnlich; dagegen zeigen die IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Merkmale der gesättigten Cyclopentanonringe, z.B. ein AB-Spektrum mit  $^2J = -19.6 \text{ Hz}$  (**13a**). Bei kürzeren Reaktionszeiten läßt sich ausgehend von **11a** auch das einfache umgelagerte Monoketon **12** isolieren. Den Stammkörper der neuen Centrohexacyclen, Tribenzohexaquinan **14**, erhält man durch Wolff-Kishner-Reduktion von **13a**. Diese Verbindung ist ebenfalls spektroskopisch zweifelsfrei charakterisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **11**, **13** und **14**.

<b>11a</b> :	Farblose Kristalle, Schmp. $>360^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 4.61, 4.67$ (AB-Spektrum, $^2J = 2.8 \text{ Hz}$ , 6H), 7.38 (m, 6H), 7.54 (d, 3H), 7.78 (d, 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1656 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{C}$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z: 414 (M^+, 36)$ , 386 (36), 358 (42), 330 (100); Massenfeinbestimmung: ( $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) ber. 414.1256; gef. 414.1265
<b>11b</b> :	Farblose Kristalle, Schmp. $272^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 5.97$ (s, 3H), 7.14 (t, 3H), 7.30 (t, 6H), 7.41 (m, 6H), 7.66 (d, 6H), 7.74 (m, 3H), 7.80 (m, 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1671 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{C}$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z: 642 (M^+, 100)$ , 614 (20), 586 (35), 558 (16); Massenfeinbestimmung: ( $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_3$ ) ber. 642.2195; gef. 642.2186
<b>13a</b> :	Farblose Kristalle, Schmp. $>360^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 2.84, 3.27$ (AB-Spektrum, $^2J = 19.6 \text{ Hz}$ , 6H), 7.30 (m, 9H), 7.84 (d, 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{O}$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z: 414 (M^+, 49)$ , 386 (41), 358 (39), 330 (100); Massenfeinbestimmung: ( $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) ber. 414.1256; gef. 414.1257
<b>13b</b> :	Farblose Kristalle, Schmp. $298^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 4.74$ (s, 3H), 6.34 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 3H), 6.50 (br. d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H), 6.90 (td, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , $^4J = 0.8 \text{ Hz}$ , 3H), 7.05 (t, $^3J \approx 7.5 \text{ Hz}$ , 6H), 7.14 (d, $^3J \approx 7.4 \text{ Hz}$ , 3H), 7.27 (td, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , $^4J = 0.9 \text{ Hz}$ , 3H), 7.82 (d, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 3H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1741 \text{ cm}^{-1}$ ( $\text{C}=\text{O}$ ); MS (EI, 70 eV): $m/z: 642 (M^+, 100)$ , 614 (53), 586 (75), 558 (32); Massenfeinbestimmung: ( $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_3$ ) ber. 642.2195; gef. 642.2194
<b>14</b> :	Farblose Kristalle, Schmp. $264^\circ\text{C}$ ; $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 1.93, 2.17$ (AA'BB'-Spektrum, 12H), 7.10–7.25 (m, 9H), 7.67 (d, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 6H); MS (EI, 70 eV): $m/z: 372 (M^+, 100)$ , 358 (13), 343 (15), 329 (13), 316 (15); $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 39.83$ (t, $\text{CH}_2$ ), 65.88 [s, $\text{C}(\text{C})(\text{Ar})(\text{CH}_2)_2$ ], 77.22 [s, $\text{C}(\text{Ar})_3$ ], 123.58 (t), 124.25 (t), 127.58 (t), 127.63 (t), 148.36 (s), 150.34 (s), das Signal des centro-C-Atoms fehlt; Massenfeinbestimmung: ( $\text{C}_{29}\text{H}_{24}$ ) ber. 372.1878; gef. 372.1879

Wir versuchen gegenwärtig, aus den Centrohexaquinantrionen **13** die entsprechenden (ungesättigten) Tribenzocentrohexaquinacene herzustellen. Für derartige Triquinantrione und Triquinacene mit vollständig abgeschirmter konkavem Molekülseite<sup>[18, 19]</sup> würden sich neue, vielversprechende Ansätze zur Erzeugung von Pentagon-Dodecahedranen aus zwei Triquinacen-Bausteinen ergeben<sup>[18c, 18d, 20–22]</sup>.

Abschließend sei bemerkt, daß die hier beschriebene Propellan-Route zum Aufbau centrohexacyclischer Kohlenwasserstoffe als Beispiel dazu dienen kann, wie die eingangs erwähnten, a priori nachteiligen sterischen Verhältnisse in derart kompakten Strukturen auch Vorteile bringen können: Die erstaunlich leichte Bildung der Tris(enolether) **11** beruht offenbar auf einem Proximitäteffekt, und die anschließende, konsekutiv ablaufende Umlagerung bietet keine Möglichkeit zur Fragmentierung des Molekülgerüsts. Daher ist es nun eine besondere Herausforderung zu prüfen, ob die neue Propellan-Route zu benzoanellierten Centrohexaquinanen wie **9** und **14** auch zur erstmaligen Synthese des Stammkörpers, Centrohexaquinan **2**, nutzbar sein wird.

## Experimentelles

**9:** Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 3.36 g (10 mmol) **6** in 250 mL Benzol suspendiert. Dazu gibt man 100 mL einer 2 M Lösung von Phenyllithium in Diethylether/Cyclohexan und erwärmt 12 h auf 40 °C. Nach Hydrolyse wird die organische Phase getrocknet, eingeengt und entstandenes Biphenyl durch Kugelrohr-Destillation abgetrennt. Das so gewonnene Triol **8** wird in 250 mL Xylool gelöst, mit 5 mL Orthophosphorsäure versetzt und 24 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abkühlen wird die organische Phase abdekantiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der braune Rückstand wird durch Kieselgel filtriert (CHCl<sub>3</sub>) und aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.07 g (40%) reines **9** (MS, NMR [5]) als farblose Nadeln.

**11a** und **11b:** Zu einer auf -90 °C gekühlten Lösung von 1.06 g (33.0 mmol) Lithiumacetylid [23] in 200 mL THF tropft man innerhalb von 30 min eine Suspension von 3.36 g (10.0 mmol) **6** in 200 mL THF. Die Temperatur darf dabei -80 °C nicht übersteigen. Nach beendeter Zugabe wird die rotbraune Lösung noch 60 min gerührt, bevor man auf Raumtemperatur erwärmen lässt. Nach Zugabe von 80 mL Wasser gibt man festes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hinzu, bis die wässrige Phase breiig wird, und röhrt noch weitere 12 h. Die organische Phase wird abdekantiert und der Rückstand zweimal mit 200 mL CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Nach Säulenchromatographie (CHCl<sub>3</sub>/Hexan) an Kieselgel erhält man 1.04 g (25%) **11a**. Bei Verwendung von Lithium(phenyl)acetylid (3.57 g, 33.0 mmol) und Reaktionsführung bei Raumtemperatur erhält man nach analoger Aufarbeitung 1.73 g (27%) **11b**.

**13a** und **13b:** Eine Mischung aus **11a** (200 mg, 480 µmol) oder **11b** (200 mg, 310 µmol), 8 mg Hydrochinon und 10 mL wasserfreiem Decalin wird unter Stickstoff in eine starkwändige Glasampulle eingeschmolzen und im Bölbrenrohrofen 24 h auf 300 °C erhitzt. Aus der erkaltenen hellbraunen Reaktionslösung wird das Produkt mit Pentan als beiges Pulver gefällt, mit Pentan gewaschen und säulenchromatographisch (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester 60:1) gereinigt. Man erhält 60 mg (30%) **13a** bzw. 120 mg (60%) **13b**.

**14:** Das Triketon **13a** (16.0 mg, 38.6 µmol) wird mit 5 mL Diethenglycol, 1 mL Hydrazinhydrat und 50 mg KOH 3 h auf 140 °C, dann 4 h auf 210 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 5 mL Wasser hinzu und extrahiert zweimal mit 10 mL CHCl<sub>3</sub>. Nach Filtration durch Kieselgel (CHCl<sub>3</sub>) erhält man 3.0 mg (21%) **14**.

Eingegangen am 26. Januar 1994 [Z 6645]

- [1] P. Gund, T. M. Gund, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4458–4465.
- [2] Topologisch nicht planar bedeutet graphentheoretisch nichtplanar. a) D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3161–3212; b) F. Harary in *Chemical Applications of Graph Theory* (Hrsg.: A. T. Balaban), Academic Press, London, **1976**, Kap. 2; c) J. Simon in *Graph Theory and Topology in Chemistry* (Hrsg.: R. B. King, D. H. Rouvray), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 43.
- [3] a) O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Baur, München, **1981**, Kap. 4.6.3; b) W. Luef, R. Kesse, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 543–553.
- [4] L. A. Paquette, R. A. Snow, J. L. Muthard, T. Cynkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1600–1602.
- [5] a) D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1222–1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1192–1194; b) D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, unveröffentlicht.
- [6] R. Eckrich, D. Kuck, *Synlett* **1993**, *4*, 344–347.
- [7] a) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3472–3475; b) D. Kuck, A. Schuster, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 609–610.
- [8] a) H. E. Simmons III, J. E. Maggio, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 287–290; b) H. E. Simmons III, PhD Thesis, Harvard University, **1980**; c) S. A. Benner, J. E. Maggio, H. E. Simmons III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1581–1582; d) J. E. Maggio, H. E. Simmons III, *ibid.* **1981**, *103*, 1579–1581.
- [9] a) L. A. Paquette, M. Vazeux, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 291–294; b) L. A. Paquette, R. V. Williams, M. Vazeux, A. R. Browne, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2194–2197.
- [10] B. Paisdor, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4753–4759.
- [11] Eine dritte Synthese von **9** wurde von uns erst kürzlich entwickelt; siehe Lit. [5b, 7b].
- [12] Triketon **6** addiert in guten Ausbeuten drei Äquivalente 2-(Trimethylsilyl)vinylmagnesiumbromid; Versuche, das so erhaltene Triptindiantriole unter Eliminierung zu cyclisieren, blieben jedoch ohne Erfolg: B. Paisdor, Dissertation, Universität Bielefeld, **1989**.
- [13] Versuche, mehrere Benzolringe von **9** mit dem Ziel der Umwandlung **9** → **2** (oder **3**) oxidativ abzubauen, sind bisher gescheitert; siehe Lit. [5b].
- [14] Für ähnliche intramolekulare Additionen siehe: J. S. Swenton, A. Callinan, S. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 78–85.
- [15] a) P. A. Grieco, *Aldrichimica Acta* **1991**, *24*, 59–66; b) P. A. Grieco, J. D. Clark, C. T. Jagoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5488–5489.
- [16] a) Beispiele für die thermische Umlagerung von Enolethern zu Ketonen: S. Wang, G. W. Morrow, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5364–5371, zit. Lit.; b)  $\beta$ -Phenyl-Substitution der Enolether erleichtert die [1,3]-Umlagerung, siehe Lit. [16a].

- [17] Die erhebliche Verschiebung dreier *ortho*-Protonen des Triptindan-Gerüsts zu höherem Feld (auf  $\delta$  = 6.34) von **13b** neben der der sechs *ortho*-Protonen der Phenylgruppen (auf  $\delta$  = 6.50) belegt eindeutig deren „*exo*“-Orientierung in bezug auf die Perhydrotriquinaceneinheit.
- [18] Centrosubstituierte Triquinacene: a) A. K. Gupta, G. S. Lannoye, G. Kubiak, J. Schkeryantz, S. Wehrli, J. M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2169–2179; b) A. K. Gupta, U. Weiss, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2535–2538; c) X. Fu, J. M. Cook, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5121–5128; d) X. Fu, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3409–3412; e) B. Bengtson, Dissertation, Universität Hamburg, **1986**; f) siehe auch Lit. [6]; g) X. Fu, J. M. Cook, *Aldrichimica Acta* **1992**, *25*, 43–54.
- [19] Centrosubstituierte Tribenzotriquinacene: a) A. Schuster, D. Kuck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1717–1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1699–1702; b) D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449–1460, zit. Lit.
- [20] a) D. M. Müller, *Chem. Weekbl.* **1963**, *59*, 334; b) R. B. Woodward, T. Fukunaga, R. C. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3162–3164; c) I. T. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2235–2246.
- [21] E. Carceller, M. L. García, A. Moyano, M. A. Pericás, F. Serratosa, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1831–1839.
- [22] Übersichten: a) *Cage Hydrocarbons* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley, New York, **1990**; b) L. A. Paquette in [22a], Kap. 9, S. 331–335; c) W. D. Fessner, H. Prinzbach in [22a], Kap. 10, S. 355–357; d) L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1051–1065; e) P. E. Eaton, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2189–2223.
- [23] M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2250–2252.

## Die Bindungsfähigkeit von Imidokomplexfragmenten der 5.–7. Gruppe im Hinblick auf Isolobalbeziehungen\*\*

Jörg Sundermeyer\* und Diane Runge

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Bindungstheoretisch zeigen Organoimido- und Cyclopentadienyliganden überraschende Parallelen<sup>[21]</sup>. Betrachtet man diese als anionische Liganden, so stellen beide maximal sechs Elektronen für Bindungen mit einem Metall-Kation zur Verfügung<sup>[3]</sup>. Beide sind  $\sigma,2\pi$ -bindende Liganden<sup>[4]</sup>, wobei Metallorbitale der gleichen Symmetrie zu  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen herangezogen werden<sup>[5]</sup>. Koordiniert das Anion C<sub>5</sub>R<sub>5</sub><sup>-</sup> an ein Metallzentrum d<sup>n</sup>-M (z.B. d<sup>0</sup>-W<sup>6+</sup>) und das Dianion NR<sup>2-</sup> an ein isovalenzelektronisches Metallzentrum d<sup>n</sup>-M' aus der im Periodensystem folgenden Gruppe (z.B. d<sup>0</sup>-Re<sup>7+</sup>), so resultieren zwei Baueinheiten mit gleicher Elektronenbilanz und vergleichbaren Grenzorbitalen (beispielsweise [W( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> bzw. [Re(NR)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Von Schrock et al.<sup>[6]</sup> wurde bereits auf Parallelen in der Chemie von Komplexen mit der Baueinheit [M(NAr)<sub>2</sub>] (M = Mo, W; Ar = 2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und solchen mit der Metalloceneinheit [Cp<sub>2</sub>M] (M = Ti, Zr, Hf; Cp =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) hingewiesen. Gibson et al. erweiterten diese Beziehung um die Bindeglieder [CpM(NR)] (M = Nb, Ta) und belegten durch quantenmechanische Rechnungen<sup>[7]</sup> und Reaktivitätsstudien<sup>[8]</sup> den isolobalen Charakter dieser drei Komplexfragmente (Schema 1 oben). Kürzlich berichteten wir über M-M'-Kupplungsreaktionen der beiden homoleptischen Imidoyl-Kationen [Re(NR)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Mo(NR)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (R = tBu) mit Carbonylmetallaten [Cp<sub>n</sub>M(CO)<sub>m</sub>]<sup>-</sup> der 6.–8. Gruppe<sup>[9]</sup>. Es wurde gezeigt, daß zwi-

[\*] Dr. J. Sundermeyer, Dipl.-Chem. D. Runge  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605

[\*\*] Höhervaleente Derivate der d-Metall-Säuren, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) gefördert. Professor Helmut Werner danken wir für seine Unterstützung, der Firma H. C. Starck, Goslar, für eine Spende hochreiner Metallocide und -chloride. – 10. Mitteilung: Lit. [1].