

**Modellierung der ferngesteuerten Organisation von Teilchen in einem nanodimensionalen Hohlräum: Synthese und Eigenschaften von  $(Et_3NH)_3(tBuNH_3)_2Na_2[(H_2O)_2, N_3^- \subset V_{14}O_{22}(OH)_4(PhPO_3)_8] \cdot 6 H_2O \cdot 2 DMF$**

Achim Müller\*, Kai Hovemeier, Erich Krickemeyer und Hartmut Bögge

Professor F. Albert Cotton zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Zukunft der chemischen Forschung gehört unter anderem Experimenten, mit denen man aus einfachen Bausteinen Anordnungen höherer Komplexität – wenn möglich maßgeschneidert bezüglich Struktur und Funktionalität – herstellen kann. Entsprechenden Versuchen liegt die Intention zugrunde, die extreme Komplexität von Naturprozessen besser zu verstehen, aber auch molekulare Materialien mit gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang sind auch Reaktionen, bei denen die Organisation von schwach wechselwirkenden Spezies in einem abgeschlossenen System „von außen“ beeinflußt wird, von Interesse. Es handelt sich hierbei um aktuelle Aspekte der supramolekularen Chemie<sup>[1–3]</sup>.

Durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid mit *tert*-Butylamin, Triethylamin (beide als Deprotonierungsmittel) und Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel in Gegenwart von Natriumazid und Phenylphosphonsäure bildet sich in einem 2.5:1-Gemisch aus Wasser und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) die ungewöhnliche Wirt-Gast-Verbindung **1**.



**1**

Die Verbindung weist einen geschlossenen, nanodimensionalen Hohlräum und zwei aufgesetzte, offene, von Phenylringen gebildete Kegelstümpfe bzw. Ionenkanäle auf (Abb. 1a), wobei, und dies ist von grundlegender Bedeutung, der Austausch des Inhalts der Kegelstümpfe es ermöglicht, den resultierenden Einfluß auf die Organisation der Gäste im Hohlräum systematisch zu untersuchen. Verbindung **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup>, Bindungsvalenzsummenberechnungen<sup>[5]</sup>, magnetochemische Messungen, IR-, Raman-, UV/Vis/NIR-Spektroskopie, Elementaranalyse und manganometrische Titration der V<sup>IV</sup>-Zentren<sup>[4]</sup> charakterisiert. Als eingeschlossene Gäste (Teilmenge) von **1** sollen hier (nur) die Neutralmoleküle und Anionen angesehen werden, die sich im zentralen Hohlräum befinden und nicht die, die im Kegelstumpf und Coronanden – d. h. an der Außenwand des Wirts – positioniert sind. (Der aus vier (PhPO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten sowie vier Vanadiumatomen aufgebaute Coronand vom [16]Krone-8-Typ ist ein nucleophiles Schalenfragment des Hohlräums<sup>[6, 7]</sup>.) Im zentralen Hohlräum

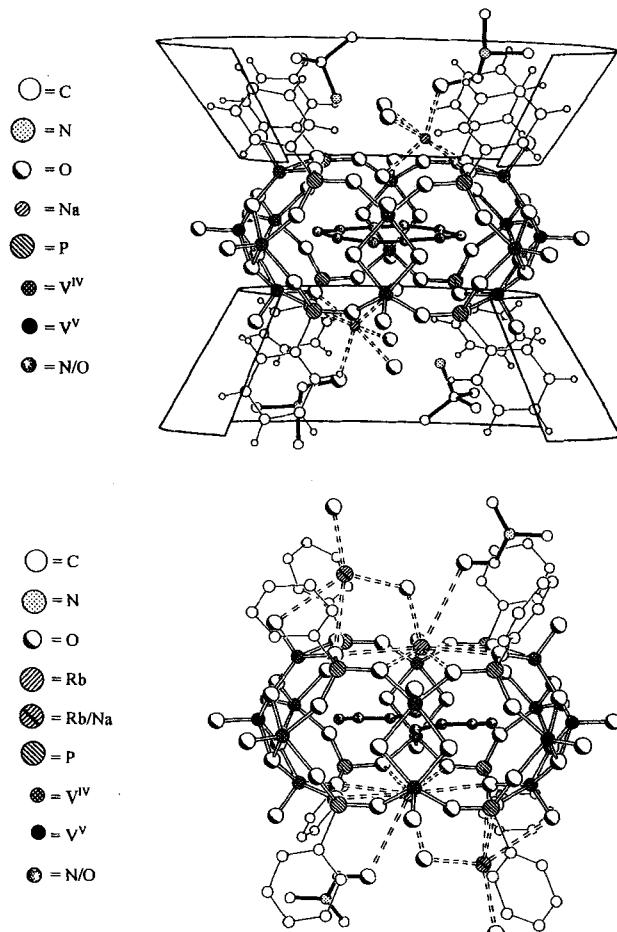


Abb. 1. a) Struktur des Anions in Kristallen von **1** mit zwei Na<sup>+</sup>-, zwei tBuNH<sup>+</sup>-Ionen sowie sechs H<sub>2</sub>O- und zwei DMF-Molekülen in den auch schematisch angedeuteten, aufgeschnittenen Kegelstümpfen. b) Struktur des Anions von **2** mit den entsprechenden Kationen (drei Rb<sup>+</sup>-, ein Na<sup>+</sup>-Ion) sowie vier H<sub>2</sub>O- und zwei DMF-Molekülen in den Kegelstümpfen. Die Blickrichtung ist bei beiden Anionen annähernd entlang einer idealisierten C<sub>2</sub>-Achse. Charakteristische Abstände [pm]: 1: Na-O(H<sub>2</sub>O) 227.9–298.5, Na-O(DMF) 232.5, N(tBuNH<sub>3</sub>)-O(H<sub>2</sub>O) 282.0, 285.9; 2: Rb-O (Coronand) 307.8–374.0, Rb-O(H<sub>2</sub>O) 292.2, Rb-O(DMF) 357.5, Rb-Na-O(H<sub>2</sub>O) 271.3, 287.8.

werden in der horizontalen Symmetrieebene zehn Elektronendichtemaxima, die etwa die Form einer Ellipse bilden, gefunden. Auf diesen zehn Positionen liegen zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle und ein N<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion fehlgeordnet vor (Abb. 1a). Eine Fehlordnung ist wegen der Größe des Hohlräums und der daraus resultierenden geringen Wechselwirkungen der Gäste mit dem Wirt folgerichtig (vgl. Interpretation des IR-Spektrums). In den beiden Kegelstümpfen findet man jeweils ein Na<sup>+</sup>-Ion mit zwei koordinierten H<sub>2</sub>O- und einem DMF-Molekül, wobei die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Na<sup>+</sup>-Ions durch zwei O-Atome des jeweiligen Coronanden sowie ein in dessen Zentrum positioniertes H<sub>2</sub>O-Molekül vervollständigt wird (Abb. 2).

Setzt man nun **1** mit einem etwa dreizehnfachen Überschuß an RbBr (der Durchmesser von Rb<sup>+</sup> entspricht etwa dem des

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. K. Hovemeier, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge  
Fakultät für Chemie der Universität  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Telefax: Int. + 521/106-6003

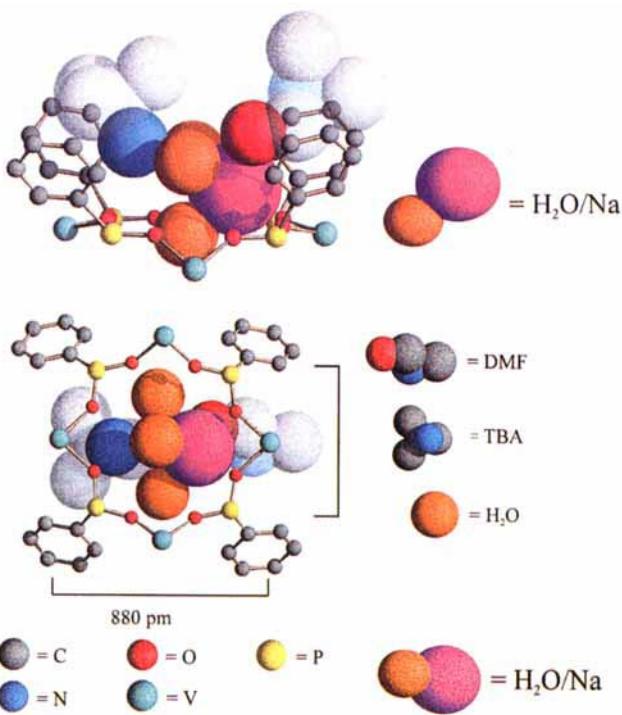
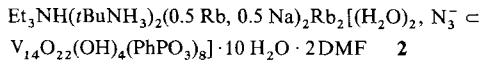


Abb. 2. Verdeutlichung der Anordnung der Teilchen in einem Kegelstumpf von **1**, wobei die austauschbaren Teilchen, die vor allem die Organisation im Hohlraum steuern ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$ ; in **2** ersetzt durch  $\text{Rb}^+$ ), hervorgehoben sind; Blickrichtung etwa parallel zur Coronandenebene (oben); senkrecht zu der von oben und vom Zentrum des Hohlraums in Richtung des Coronanden blickend (unten).

Coronanden) in einem 1:1:3-Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O}$  und DMF um, so erhält man die Verbindung **2** (Abb. 1 b). Es zeigt sich, daß der



Austausch der Gäste in den Kegelstümpfen von **1** zu einer Umorganisation und Wanderung der Teilchen im Hohlraum geführt hat. In der horizontalen Symmetrieebene befinden sich nämlich acht Elektronendichtemaxima, die sich in zwei annähernd L-förmige Gruppen aufteilen (Reproduktion durch mehrere unabhängige Messungen an verschiedenen Einkristallen! Abb. 1 b).

Im Zentrum der Coronanden von **2** befindet sich jetzt entsprechend der Erwartung statt des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls in **1** ein  $\text{Rb}^+$ -Ion, das in bezug auf seine Größe optimal „paßt“. Letzteres wird durch ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül mit einem zweiten  $\text{Rb}^+$ -Ion (Position ca. zur Hälfte von einem  $\text{Na}^+$ -Ion besetzt), das etwa die Position des  $t\text{BuNH}_3^+$ -Ions von **1** einnimmt, „verbrückt“, wobei eine etwa quadratisch-pyramidal Umgebung für das zweite  $\text{Rb}^+$ -Ion durch zwei  $\mu_2$ -O-Atome des Coronanden, ein terminales Sauerstoffatom der  $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Einheit sowie durch ein weiteres  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül vervollständigt wird. Die Lage des DMF-Moleküls bleibt im Vergleich zu der in **1** etwa erhalten.

Wichtig ist, daß der Austausch des Inhalts des Kegelstümpfs und vor allem des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls im Zentrum des Coronanden von **1** durch ein  $\text{Rb}^+$ -Ion in **2** zu einer signifikanten und begründbaren Umorganisation und Wanderung der Teilchen im zentralen Hohlraum führt. Bei der Reaktion wandert ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül von seiner Position in **1** zu der Position mit Brückenfunktion zwischen jeweils zwei V-Zentren in **2**. Das  $\text{N}_3^-$ -Ion „richtet sich“ darüber hinaus zwischen elektrophilen Zentren

( $\text{V}^{\text{V}}$ -Atom der  $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Einheit und  $\text{Rb}^+$ -Ion im Zentrum des Coronanden) aus (Abb. 1 b).

Die nur geringe Wechselwirkung des  $\text{N}_3^-$ -Ions mit dem Wirt bzw. die Anwesenheit im Hohlraum zeigt sich signifikant in der Halbwertsbreite der charakteristischen  $v_{\text{as}}(\text{NNN})$ -Bande der Verbindungen **1** und **2** bei 2043 bzw. 2044  $\text{cm}^{-1}$ , die etwa nur ein Zehntel derjenigen der entsprechenden Alkalimetallsalze beträgt. Auf die Möglichkeit, derartige Verbindungen als Ionenkäfige, z.B. für spektroskopische Untersuchungen zu nutzen, sei in dem Zusammenhang hingewiesen<sup>[8]</sup>.

Offensichtlich ist **1**, dessen Wirt-Einheit unzersetzt in organischen Lösungsmitteln löslich ist, eine geeignete Ausgangsverbindung für weitere Untersuchungen, da der Inhalt des Kegelstümpfes und vor allem das für den Coronanden etwas zu kleine  $\text{Na}^+$ -Ion leicht ausgetauscht werden kann. Das ambivalente Käfigsystem hat nämlich eine extrem hohe Bildungstendenz und nimmt wegen seiner Größe und des Vorhandenseins eines nucleophilen und elektrophilen Teils so unterschiedliche Gäste wie  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  und selbst Ausschnitte aus Ionengittern auf<sup>[6, 9]</sup>. Dies ermöglicht nach unserer Auffassung weitere grundlegende Untersuchungen zur Beeinflussung der Organisation verschiedenartiger Teilchen im Hohlraum von **1** unter der Einwirkung unterschiedlicher „externer Felder“, d.h. durch Steuerung aus dem Kegelstumpfbereich. Gesteuerte Wechselwirkungen des hier beschriebenen Typs haben Modellcharakter für Abläufe in Ionenkanälen in der belebten und unbelebten Natur. Sie sind aber auch relevant für Wechselwirkungen zwischen hydrophilen Bereichen von Proteinen, den zugehörigen aktiven (Cluster-)Zentren und ihren Liganden sowie Substraten. Da z.B. das  $\text{N}_3^-$ -Ion ein Substrat der Nitrogenase ist und einige  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle den Raum zwischen dem Homocitrat-Liganden des FeMo-Clusters und dem Protein ausfüllen<sup>[10]</sup>, besteht hier ein aktueller unmittelbarer Zusammenhang. Von grundlegender allgemeiner Bedeutung ist allerdings, daß hier die Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen, die beispielsweise für die molekulare Epigenese von Bedeutung sind, innerhalb kleiner Aggregate in einem quasi-abgeschlossenen System ermöglicht wird.

#### Experimentelles

1: Eine Mischung aus 1.10 g (6.1 mmol)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 1 mL  $t\text{BuNH}_2$ , 1 mL  $\text{Et}_3\text{N}$ , 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 mL DMF wird in einem 100-mL-Weithals-Erlenmeyerkolben bei 60 °C kräftig gerührt bis eine graugrüne Lösung vorliegt. Nach Zugabe von 1.00 g (15.4 mmol)  $\text{Na}_3\text{N}$ , 2.00 g (12.7 mmol)  $\text{PhPO}_3\text{H}_2$  und 0.18 mL (3.8 mmol)  $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$  wird die nunmehr dunkelgrüne Lösung unter Röhren bei 60 °C auf 50 mL eingeengt, filtriert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die langsam ausgefallenen grünen Kristalle, die außerhalb der Mutterlauge langsam verwittern aber in DMF und MeCN ohne Zersetzung löslich sind, werden nach 2–3 d abfiltriert (Ausbeute: 79 % bezogen auf V).

2: Eine Lösung von 520 mg (162  $\mu\text{mol}$ ) **1** und 340 mg (2055  $\mu\text{mol}$ )  $\text{RbBr}$  in einer Mischung aus 4.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 6 mL DMF wird unter Röhren für 10 min auf 80 °C erhitzt, filtriert, auf Raumtemperatur abgekühlt und im geschlossenen Gefäß unter Schutzgasatmosphäre zum Kristallisieren stehengelassen. Die ausgefallenen grünen Kristalle, die außerhalb der Mutterlauge langsam verwittern aber in DMF und MeCN ohne Zersetzung löslich sind, werden nach 3–4 d abfiltriert (Ausbeute: 53 % bezogen auf V).

Eingegangen am 7. Oktober 1994 [Z 7382]

**Stichworte:** Käfigverbindungen · Supramolekulare Chemie · Vanadiumverbindungen

[1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304; J.-M. Lehn, *From Coordination Chemistry to Supramolecular Chemistry in Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 447; R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375; F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**.

- [2] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153.  
[3] A. Müller, *Nature (London)* **1991**, *352*, 115.  
[4] 1: Elementaranalyse: C<sub>80</sub>H<sub>146</sub>N<sub>10</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>60</sub>P<sub>8</sub>V<sub>14</sub>, gef. (ber.): C 28.5 (29.9); H 4.8 (4.6); N 4.3 (4.4) (Kjehldahl); V<sup>IV</sup> 19.6 (19.0); V 22.7 (22.2); Na 1.5 (1.4); H<sub>2</sub>O 5.1 (4.5). Kristallstrukturanalyse: C2/c, *a* = 2697.9(5), *b* = 2144.6(4), *c* = 2292.4(5) pm,  $\beta$  = 100.88(3) $^\circ$ ,  $V$  = 13025(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.639 g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta_{\text{max.}}$  = 54 $^\circ$ ; Lösung mit Direkten Methoden,  $R$  =  $\sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum |F_o|$  = 0.081 für 8809 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). Die Verbindung ( $\text{Me}_2\text{NH}_2$ )<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>[ $2\text{NH}_4^+$ ,  $2\text{Cl}^-$ ]  $\subset$  V<sub>14</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(PhPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> · 5 H<sub>2</sub>O · 4 DMF [7] hat eine ähnliche Basisstruktur, aber einen Inhalt im Kegelstumpf (bzw. Ionenkanal), der nicht entsprechend austauschbar ist [7]. 2: Kristallstrukturanalyse: P2<sub>1</sub>/n, *a* = 1703.5(3), *b* = 2105.0(4), *c* = 2032.2(4) pm,  $\beta$  = 92.42(3) $^\circ$ ,  $V$  = 7281(11)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 2;  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.489 g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta_{\text{max.}}$  = 40 $^\circ$ ; Lösung mit Direkten Methoden,  $R$  =  $\sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum |F_o|$  = 0.134 für 2608 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). Das Kationengitter außerhalb des Wirt/Gast-Gefüges weist einen großen Fehlordnungsgrad auf. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Verwitterung wurden die Kristalle aus der Mutterlauge in Silicium eingebettet und die Messungen bei  $-80^\circ\text{C}$  (1) und  $-85^\circ\text{C}$  (2) durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von 1 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58689, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[5] Charakterisierung von 1: IR (KBr, einige charakteristische Banden):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2043 (m,  $\nu_{as}$ , NNN), 1661 (m,  $\delta$ , H<sub>2</sub>O und  $\nu$ , CO), 1474 (w,  $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>), 1095 (vs,  $\nu$ , PO<sub>3</sub>), 998 (vs,  $\nu$ , V=O<sub>term</sub>). Charakteristische Bande im Raman-Spektrum (Festkörper, rotierender Probenpreßling/ $\lambda_e$  = 488.0 nm):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 992 (w,  $\nu$ , V=O<sub>term</sub>). UV/Vis/NIR (in DMF):  $\lambda$  [10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>] = 33.0, 25.9 ( $\pi(\text{O}) \rightarrow \text{d}(\text{V}) - \text{CT}$ ), 14.3 ( $\text{d}(\text{V}) \rightarrow \text{d}(\text{V})$ ). Magnetismus (Raumtemperatur):  $\mu_{eff}/\text{Anion}$  = 5.19  $\mu_B$  bzw.  $\mu_{eff}/\text{V}^{IV}$  = 1.49  $\mu_B$ . Die Bindungswalenzsumme  $\sum \exp(-(\mathcal{R} - \mathcal{R}_0)/B)$  ( $\mathcal{R}$  = V-O-Abstand [pm],  $\mathcal{R}_0$  = 179 pm,  $B$  = 31.9 pm) beträgt für die beiden V<sup>V</sup>-Zentren 4.9 und für die zwölf V<sup>IV</sup>-Zentren 4.1 (nach I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II* (Hrsg.: M. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, 1981); vgl. hierzu Abb. 1a. Charakterisierung von 2: IR (KBr, einige charakteristische Banden):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2044 (m,  $\nu_{as}$ , NNN), 1661 (m,  $\delta$ , H<sub>2</sub>O und  $\nu$ , CO), 1473 (w,  $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>), 1094 (vs,  $\nu$ , PO<sub>3</sub>), 998 (vs,  $\nu$ , V=O<sub>term</sub>). Charakteristische Bande im Raman-Spektrum (Festkörper, rotierender Probenpreßling/ $\lambda_e$  = 488.0 nm):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 992 (w,  $\nu$ , V=O<sub>term</sub>). UV/Vis/NIR (in DMF):  $\lambda$  [10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>] = 33.1, 25.9 ( $\pi(\text{O}) \rightarrow \text{d}(\text{V}) - \text{CT}$ ), 14.0 ( $\text{d}(\text{V}) \rightarrow \text{d}(\text{V})$ ). Die Bindungswalenzsumme beträgt für die beiden V<sup>V</sup>-Zentren 4.9 und für die zwölf V<sup>IV</sup>-Zentren 4.1.  
[6] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlffing, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1192.  
[7] Die Verbindung ( $\text{Me}_2\text{NH}_2$ )<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>[ $2\text{NH}_4^+$ ,  $2\text{Cl}^-$ ]  $\subset$  V<sub>14</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·(PhPO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> · 5 H<sub>2</sub>O · 4 DMF schließt im zentralen Hohlraum und Coronanden einen Ausschnitt aus dem Ionengitter von NH<sub>4</sub>Cl ein, der Kegelstumpf darüber hinaus drei Neutralmoleküle (2 H<sub>2</sub>O, 1 DMF).  
[8] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che, *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 77.  
[9] M. I. Khan, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 760. Bei der hier beschriebenen Verbindung sind die PhPO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden durch PhAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Einheiten und die {V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>}<sup>3+</sup>-Einheit durch den {V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(PhAsO<sub>3</sub>)<sup>4+</sup>}-Baustein ersetzt.  
[10] J. B. Howard, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 235; siehe auch A. Müller, E. Krahn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, Nr. 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 10; B. K. Burgess, *Nitrogenase Structure, Function and Genetics in Molybdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems (ACS Symp. Ser.* **1993**, *535*, 144).

## Die Reaktivität der 1,3-Butadiin-Einheiten in den „explodierenden“ [n]Rotanen – eine Krone aus Thiophenen\*\*

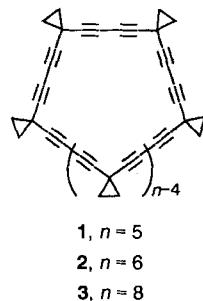
Sergei Kozhushkov, Thomas Haumann, Roland Boese, Burkhardt Knieriem, Stefan Scheib, Peter Bäuerle und Armin de Meijere\*

Professor Martin Klessinger zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren ist eine Vielfalt von cyclischen, makrocyclischen und oligocyclischen Polyacetylenen hergestellt worden<sup>[1–5]</sup>. Über die interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften hinaus sollten solche Verbindungen wegen der hohen Reaktivität ihrer Acetyleneinheiten gegenüber Elektrophilen, Nucleophilen und Metallkomplexen eine reichhaltige Chemie eröffnen<sup>[4–6]</sup>. Insbesondere Moleküle mit 1,3-Diin-Einheiten<sup>[7]</sup> sollten durch Reaktionen mit verschiedenen Reagentien zu solchen mit interessanten neuen Strukturen führen. Unter diesem Aspekt fallen die kürzlich erhaltenen makrocyclischen Dehydrooligomere von 1,1-Diethinylcyclopropan mit Spirocyclopropanringen zwischen je zwei 1,3-Diin-Einheiten wie 1–3<sup>[8, 9]</sup> ins Auge, weil jede sauber verlaufende Umwandlung all ihrer Diin-Einheiten neuartige Makrocyclen mit alternierenden Spirocyclopropan-Einheiten und anderen Gruppen ergeben sollte. In Anbetracht der bekannten Heterocyclisierung von 1,3-Diinen zu Thiophenen<sup>[10]</sup> haben wir die „explodierenden“ [n]Rotane 1–3 auf solche Reaktionen hin untersucht.

Um die besten Reaktionsbedingungen für Substrate mit Cyclopropanringen zu finden, wurde zunächst die Thiocyclisierung von Dicyclopropylacetylen 5<sup>[3]</sup>, das unschwer aus (Trimethylsilylithiin)cyclopropan 4<sup>[11]</sup> durch oxidative Kupplung mit CuCl und Cu(OAc)<sub>2</sub><sup>[12]</sup> (Schema 1) hergestellt wurde, als Modellsystem eingesetzt. Die besten Ergebnisse erzielte man mit Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O unter stark basischen Bedingungen (KOH/DMSO)<sup>[13]</sup>, wobei man 2,5-Dicyclopentyliothiophen 6 in 79 % Ausbeute erhielt<sup>[14]</sup>.

Unter den gleichen Bedingungen reagieren die „explodierenden“ [n]Rotane 1–3 innerhalb einer Stunde zu den entsprechenden Makrocyclen 7–9 mit alternierenden Thiophen- und Spirocyclopropan-Ringen in überraschend guten Ausbeuten (bis zu 59 % für  $n = 6$ , Schema 1). Die relativ niedrige Ausbeute an dem [5.5]-Makrocyclus 7<sup>[15]</sup> geht auf dessen Instabilität zurück, denn bei der versuchten Reinigung durch Säulen-chromatographie und Umkristallisieren trat bereits teilweise Zersetzung ein. Der [6.6]-Makrocyclus 8 ist signifikant stabiler und kann durch Kristallisation aus Chloroform rein erhalten werden, doch der [8.8]-Makrocyclus 9 ist wiederum weniger stabil. Bei Raumtemperatur polymerisiert 7 sowohl im festen Zu-



[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Kozhushkov, Dr. B. Knieriem  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/39-9475

Dipl.-Chem. T. Haumann, Prof. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen  
Dipl.-Chem. S. Scheib, Prof. Dr. P. Bäuerle  
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/15-3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen BASF, Bayer, Degussa, Hoechst und Hüls für großzügige Chemikalienspenden.