

- [10] M. R. Arkin, E. D. A. Stemp, R. E. Holmlin, J. K. Barton, A. Hörmann, E. J. C. Olson, P. F. Barbara, *Science* **1996**, 273, 475.
- [11] R. E. Holmlin, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5236.
- [12] S. O. Kelley, R. E. Holmlin, E. D. A. Stemp, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9861.
- [13] S. O. Kelley, J. K. Barton, *Chem. Biol.* **1998**, 5, 413.
- [14] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3656.
- [15] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10383.
- [16] T. J. Meade, J. F. Kayyem, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 352.
- [17] S. J. Atherton, P. C. Beaumont, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12025.
- [18] P. Lincoln, E. Tuite, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1454.
- [19] F. D. Lewis, T. Wa, Y. Zhang, R. L. Letsinger, S. R. Greenfield, M. R. Wasielewski, *Science* **1997**, 277, 673.
- [20] K. Fukui, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 158.
- [21] E. Meggers, D. Kusch, M. Spichthy, U. Wille, B. Giese, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 460.
- [22] a) H.-W. Park, S.-T. Kim, A. Sancar, J. Deisenhofer, *Science* **1995**, 268, 1866; b) T. Tamada, K. Kitadokoro, Y. Higuchi, K. Inaka, A. Yasui, P. E. de Ruiter, A. P. M. Eker, K. Miki, *Nature Struct. Biol.* **1997**, 11, 887.
- [23] a) S. Priyadarshy, D. N. Beratan, S. M. Risser, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 60, 1789; b) S. Priyadarshy, S. M. Risser, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17678; c) D. N. Beratan, S. Priyadarshy, S. M. Risser, *Chem. Biol.* **1997**, 4, 3.
- [24] A. K. Felts, W. T. Pollard, R. A. Freisner, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2929.
- [25] S. K. Mukamel, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1241.
- [26] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- [27] A. Harriman, V. Heitz, M. Ebersole, H. van Willigen, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4982.
- [28] L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 111, 111.
- [29] P. Fromherz, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5361.
- [30] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8154.
- [31] Der höhere Wert von λ bei kürzeren Abständen läßt vermuten, daß die Reaktanten in diesem Fall Lösungsmittelmolekülen stärker ausgesetzt sind und sich in einer weniger starren Umgebung befinden.
- [32] Einige β -Werte (in $\text{\AA}^{-1}$) für das Tunneln von Elektronen in DNA oder kurzen synthetischen Doppelsträngen: 0.88^[14], 0.73^[17], 0.64^[19], 1.42^[20], 1.00^[21], <0.2^[9], <0.2^[10]. Für den lichtinduzierten Elektronenaustausch (d.h. die gleichzeitige Übertragung eines Elektrons und eines Lochs an zwei Stellen) wurde ein β -Wert von 1.9 $\text{\AA}^{-1}$ angegeben.^[15]
- [33] S. M. Risser, D. N. Beratan, T. J. Meade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2508.
- [34] a) J. E. Hearst, *Science* **1995**, 268, 1858; b) A. Sancar, *Biochemistry* **1994**, 33, 2.

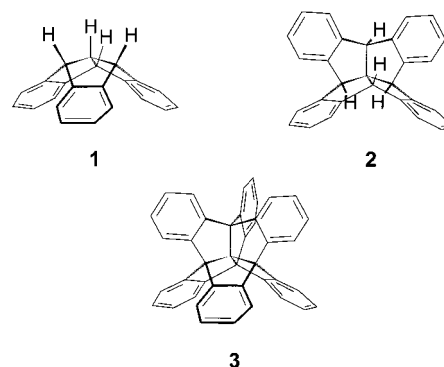
Tribenzotriquinacene mit sechsfacher peripherer Funktionalisierung – potentielle Bausteine für neuartige organische Netze**

Jörg Tellenbröcker und Dietmar Kuck*

Professor Kurt Heyns zum 90. Geburtstag gewidmet

Die phantasievolle Weiterentwicklung polycyclischer Grundkörper und die konsequente Anwendung organisch-chemischer Synthesemethoden hat in den letzten Jahren zu neuen Perspektiven für den Aufbau dreidimensionaler Käfigmoleküle und Netze geführt.^[1] Eindrucksvolle Beispiele sind nicht nur in der Fullerenchemie^[2] und bei den Fulleren-segmenten wie Corannulen und den Semifullerenen,^[3] sondern auch in den Familien der Sphäriphane,^[4] Cyclophane,^[5] Cyclacene^[6] und Propellane^[7] zu finden. Desgleichen sind in der Chemie der zweidimensionalen Netze (Graphitausschnitte) erhebliche Fortschritte zu verzeichnen.^[8] Von besonderem Interesse sind hier aber auch polycyclische Ringsysteme mit „gebogenen“, also konvex-konkaven oder sattelförmigen Flächen, wie dies etwa bei den $[n]$ Circulenen ($n=5$: Corannulen,^[9] $n=7$: Pleiadannulen^[10]) der Fall ist.

Tribenzotriquinacene **1**^[11] und Fenestrindan **2**^[12] sind alicyclische Varianten dieses Prinzips, wobei sie selbst Ausschnitte aus dem dreidimensionalen „Molekülgitter“ des Centrohexaids **3**^[13] sind.^[14] Die Erweiterung des hütchenförmigen **1** und des sattelförmigen **2** durch kondensierte Arene würde



schließlich zu neuartigen Graphitausschnitten führen, bei denen die alicyclischen „Störungen“ zu gezielten Verformungen der ansonsten ebenen Fläche führen, wie es für den Fall von **1** an einem hypothetischen Beispiel gezeigt wird (Abbildung 1).

Im folgenden stellen wir Ergebnisse erster Studien über die systematische Funktionalisierung der sechs peripheren Arenepositionen des Tribenzotriquinacens vor, die auch für andere

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Kuck,^[+] Dipl.-Chem. J. Tellenbröcker
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 25, D-33501 Bielefeld
Fax: (+49) 521-106-6417
E-mail: kuck@chema.uni-bielefeld.de

[+] Weitere Adresse:
Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule, Warburger Straße 100, D-33098 Paderborn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

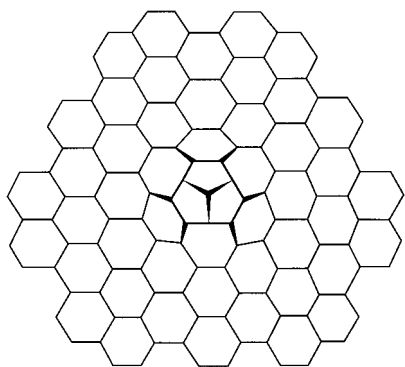
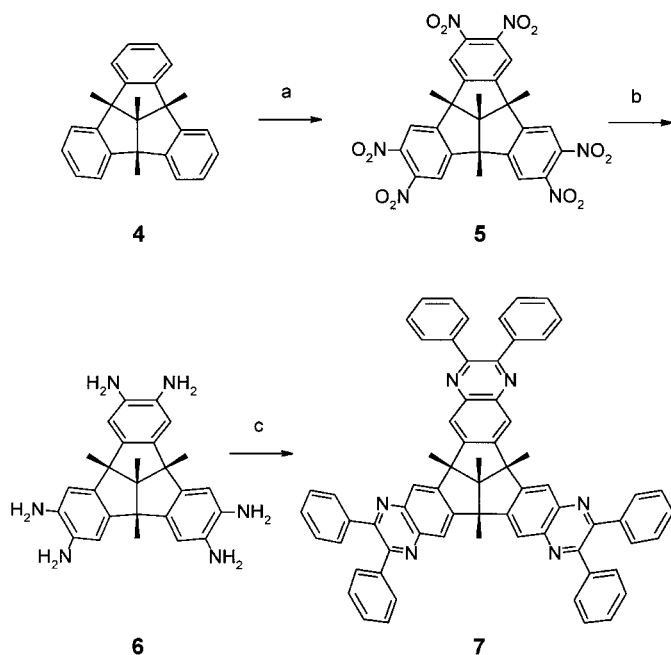


Abbildung 1. Ein hypothetisches Triquinacen mit geschlossener Aren-Peripherie (schematisch).

Arbeitsfelder der modernen organischen Chemie von Interesse sein können.^[15] Für diese Modellstudien wurde im wesentlichen das 1,4,7,10-Tetramethyltribenzotriquinacen **4**^[16] eingesetzt, weil es nicht nur am zentralen, sondern auch an den drei bei **1** sehr reaktiven benzhydrylischen Brückenkopfpositionen inert ist. Daneben erwarteten wir aber, daß auch die sechs *ortho*-Stellungen der Benzolkerne aus sterischen Gründen passiviert sind. In der Tat isoliert man bei der Nitrierung von **4** mit 100proz. HNO₃ und 98proz. H₂SO₄ (5/7) die 2,3,6,7,10,11-Hexanitroverbindung **5** in 90 % Ausbeute (Schema 1, Tabelle 1). Hier bestätigt sich also bereits die sehr effiziente sterische Abschirmung der *ortho*-Positionen in den Centropolyindanen gegenüber einem elektrophilen Angriff.^[17]

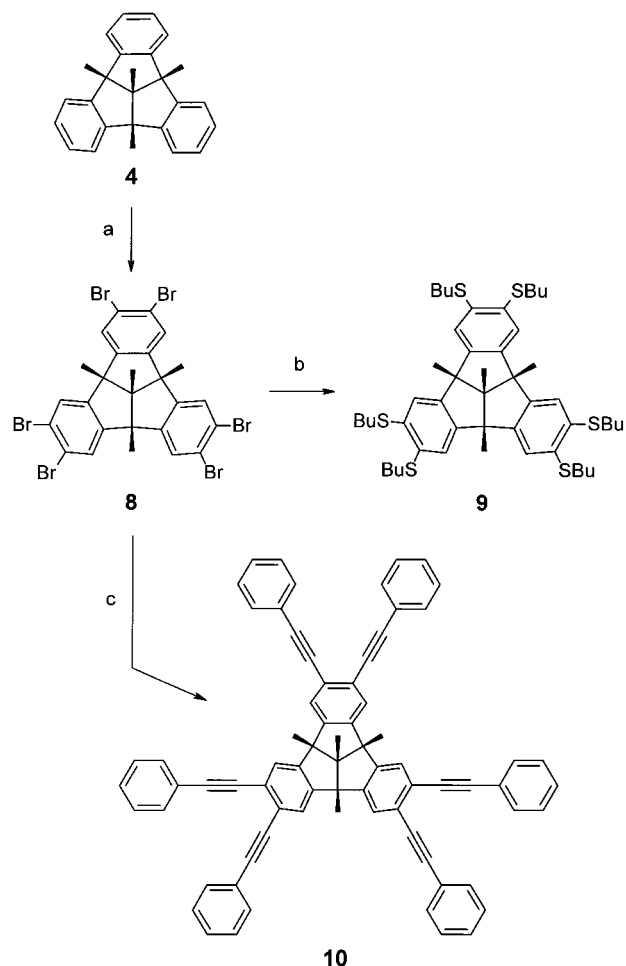


Schema 1. a) HNO₃ (100proz.), H₂SO₄ (98proz.) (5/7), 0 → 20 °C, 6 h, Ausb. 90 %; b) H₂, Pd/C, EtOH, 4 bar, 20 °C, 24 h; c) (PhCO)₂, EtOH/AcOH/H₂O (10/4/1), 120 °C, 4 h, Ausb. 43 %.

Die Reduktion der Hexanitroverbindung **5** gelingt am besten durch katalytische Hydrogenolyse mit Palladium/Kohle in Ethanol.^[18] Allerdings ist das dabei entstehende dreifache *ortho*-Phenylendiamin **6** außerordentlich oxidationsempfindlich, so daß es nach Abtrennen der anorganischen Kompo-

nenten in Lösung weiterverarbeitet werden muß. Im Unterschied zu anderen 1,2-Diketonen läßt sich **6** mit Benzil zum dreifachen Chinoxalin **7** umsetzen,^[19] das angesichts der Empfindlichkeit des Hexaamins in recht guter Ausbeute isoliert wird.

Auch die Bromierung der sechs peripheren Positionen von **4** gelingt unter geeigneten Bedingungen (Schema 2, Tabelle 1).^[20] Beste Ergebnisse erzielt man, wenn mit einem Überschuß



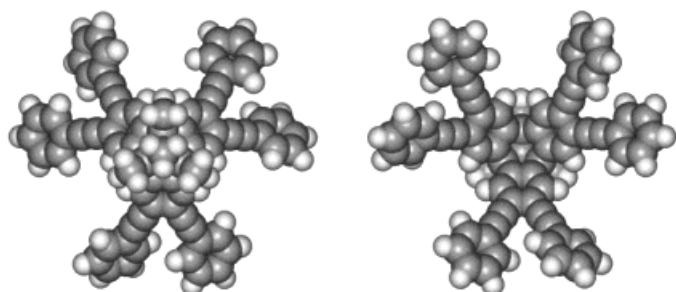
Schema 2. a) Br₂, Fe (kat.), I₂ (kat.), CCl₄, 60 °C, 24 h, Ausb. 93 %; b) CuSnBu, Pyridin, Chinolin, 170 °C, 24 h, Ausb. 94 %; c) Phenylacetylen, NEt₃, [(Ph₃P)₂PdCl₂], CuI, Ph₃P, 120 °C, 48 h, Ausb. 87 %.

(10%) von Brom in Gegenwart katalytischer Mengen an Eisen und Iod gearbeitet wird. Das Hexabromtribenzotriquinacen **8** läßt sich in 93 % Ausbeute isolieren und bildet die Grundlage für die Synthese einer Reihe anderer sechsfach funktionalisierter sowie C-C-verknüpfter Derivate. So lassen sich der sechsfache Thioether **9** und das dreifache *ortho*-Ditolan **10** in sehr guten Ausbeuten herstellen.^[21, 22] Abbildung 2 illustriert die ausgeprägte Wölbung des durch die sechs Phenylethinyleinheiten stark vergrößerten konvex-konkaven Molekülgerüsts von **10**.

Die Iodierung von **4** mit Kaliumiodid/Periodsäure^[23] führt in Analogie zur Bromierung zum Hexaiod-Derivat **11** (Schema 3, Tabelle 1). Dieses sechsfach funktionalisierte Tribenzotriquinacen kommt als wichtige Schlüsselverbindung zum Aufbau höher kondensierter benzenoider Arene in Betracht,

Tabelle 1. Analytische und spektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen.^[28]

5 (4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexanitro-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): amorpher, farbloser Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 606 (7) [<i>M</i>⁺], 591 (100), 546 (16), 499 (5), 407 (4), 315 (5); ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.76 (s, 6H), 1.80 (s, 9H), 1.38 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 152.6 (s), 143.0 (s), 121.4 (d), 71.2 (s), 63.5 (s), 23.9 (q), 15.0 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3049, 2974, 1593, 1545, 1478, 1453, 1440, 1398, 1365, 1143, 916, 862, 853, 756, 742 cm⁻¹	11 (4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexaiod-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): amorpher, farbloser Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; MS (DEI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 1092 (76) [<i>M</i>⁺], 1077 (100), 966 (5), 965 (4), 951 (8), 950 (4), 823 (22), 696 (2), 681 (4); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (s, 6H), 1.51 (s, 9H), 1.24 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 149.5 (s), 133.6 (d), 107.1 (s), 70.7 (s), 61.5 (s), 25.1 (q), 15.7 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2967, 2926, 1474, 1453, 1440, 1392, 1375, 1335, 1267, 1251, 1090, 1030, 891, 860 cm⁻¹
7 (5b,11b,17b,18b-Tetramethyl-2,3,8,9,14,15-hexaphenyl-5b,11b,17b,18b-tetrahydropyrazino[2'',3'':5',6']indeno[1',2',3':3,4]chinoxalino[6',7':5,6]pentaleno[1,2-<i>g</i>]chinoxalin): lange, farblose Nadeln (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; LSI-MS (3-Nitrobenzylalkohol (NBA)): <i>m/z</i> (%): 949 (100) [<i>M</i>⁺], 933 (31); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.37 (s, 6H), 7.46 (d, ³<i>J</i> = 7.9 Hz, 12H), 7.29 (m, 18H), 2.02 (s, 9H), 1.59 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.8 (s), 152.5 (s), 141.3 (s), 138.9 (s), 129.8 (d), 128.7 (d), 128.2 (d), 123.0 (d), 70.8 (s), 62.8 (s), 27.2 (q), 16.5 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061, 2970, 1551, 1466, 1438, 1403, 1392, 1342, 1261, 1188, 1076, 1056, 1023, 971, 893, 766 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂, <i>c</i> = 5.43 × 10⁻⁶ mol L⁻¹): λ_{max} (lg ε) = 257 (5.13), 368 (4.79) nm	12 (4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexaphenyl-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): farblose Nadeln (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 792 (69) [<i>M</i>⁺], 777 (100), 716 (16), 701 (27), 389 (18); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (s, 6H), 7.18 (m, 18H), 7.08 (d, ³<i>J</i> = 7.6 Hz, 12H), 1.86 (s, 9H), 1.54 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.2 (s), 141.8 (s), 140.6 (s), 130.0 (d), 127.7 (d), 126.3 (d), 125.0 (d), 71.3 (s), 62.7 (s), 26.1 (q), 16.3 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3029, 2968, 1600, 1493, 1477, 1446, 1393, 1229, 1073, 1023, 897, 887, 781, 765, 697, 621 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂, <i>c</i> = 5.23 × 10⁻⁶ mol L⁻¹): λ_{max} (lg ε) = 248 (4.94) nm
8 (4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexabrom-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): amorpher, farbloser Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 810 (41) [<i>M</i>⁺], 795 (100), 730 (6), 715 (18), 635 (7); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.49 (s, 6H), 1.55 (s, 9H), 1.28 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.6 (s), 128.0 (d), 124.3 (s), 71.2 (s), 62.0 (s), 25.5 (q), 16.0 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3001, 2978, 2962, 2955, 2927, 2899, 2870, 1477, 1469, 1461, 1446, 1391, 1377, 1365, 1349, 1272, 1248, 1204, 1179, 1121, 1104, 1083, 1034, 887, 874, 772, 763, 684, 640 cm⁻¹	13 (5b,15b,25b,30c-Tetramethyl-5b,15b,25b,30c-tetrahydro-benzo[<i>l</i>]-benzo[9',10']phenanthro[2',3':5',6']phenanthro[9'',10'':5',6']indeno-[1',2',3':3,4]-pentaleno-[1,2-<i>b</i>]phenanthren): amorpher, farbloser Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 786 (5) [<i>M</i>⁺], 771 (5); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 6H), 8.78 (d, ³<i>J</i> = 8.2 Hz, 6H), 8.55 (d, ³<i>J</i> = 8.1 Hz, 6H), 7.69 (t, ³<i>J</i> = 7.6 Hz, 6H), 7.59 (t, ³<i>J</i> = 7.4 Hz, 6H), 2.07 (s, 9H), 1.61 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 148.9 (s), 129.8 (s), 129.4 (s), 129.2 (s), 127.2 (d), 127.0 (d), 123.2 (d), 122.9 (d), 117.2 (d), 71.4 (s), 62.8 (s), 26.8 (q), 16.3 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077, 2966, 2922, 2854, 1493, 1447, 1434, 1261, 1092, 1049, 1030, 885, 753, 720, 710 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂, <i>c</i> = 4.07 × 10⁻⁶ mol L⁻¹): λ_{max} (lg ε) = 262 (5.33), 312 (4.43), 332 (3.99), 348 (3.89) nm
9 (4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexa(<i>n</i>-butylthio)-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): glasartig erstarrendes, farbloses Öl (aus CHCl₃); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 864 (100) [<i>M</i>⁺], 849 (23), 810 (16), 776 (59), 761 (17); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.21 (s, 6H), 2.86 (okt., ³<i>J</i> = 7.3 Hz, 12H), 1.63 (sext., ³<i>J</i> = 7.6 Hz, 12H), 1.60 (s, 9H), 1.46 (sext., ³<i>J</i> = 7.5 Hz, 12H), 1.30 (s, 3H), 0.92 (t, ³<i>J</i> = 7.3 Hz, 18H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 146.8 (s), 136.8 (s), 123.6 (d), 70.7 (s), 62.2 (s), 33.4 (t), 30.9 (t), 25.6 (q), 22.1 (t), 16.0 (q), 13.7 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015, 2996, 2982, 2966, 2948, 2932, 2919, 2894, 2867, 2854, 2840, 2816, 1587, 1474, 1468, 1460, 1452, 1433, 1402, 1387, 1373, 1355, 1259, 1217, 1187, 1121, 1103, 1084, 1040, 905, 889, 865, 846, 778, 733 cm⁻¹	15 (12d-Methyl-4b,8b,12b-trihydroxy-2,3,6,7,10,11-hexaiod-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): amorpher, farbloser Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. 314 °C (Zersetzung); MS (DEI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 1098 (19) [<i>M</i>⁺], 1081 (3), 1049 (3), 972 (4), 128 (100); ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.18 (s, 6H), 6.07 (s, 3H), 1.08 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 146.6 (s), 134.7 (d), 109.4 (s), 88.1 (s), 77.2 (s), 12.1 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3533, 3422, 3375, 3365, 2987, 2977, 2934, 1790, 1618, 1577, 1442, 1335, 1237, 1183, 1078, 1034, 970, 927, 886, 755, 726, 681, 618 cm⁻¹
10 (4b,8b,12b,12d-Tetramethyl-2,3,6,7,10,11-hexa(phenylethynyl)-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): amorpher, brauner Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. > 360 °C; MS (DEI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 936 (100) [<i>M</i>⁺], 921 (94) [<i>M</i>⁺ - CH₃], 468 (10) [<i>M</i>²⁺], 461 (20) [<i>M</i>²⁺ - CH₃], 178 (45); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (m, 18H), 7.31 (m, 18H), 1.68 (s, 9H), 1.35 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.4 (s), 131.7 (d), 128.3 (d), 126.4 (d), 125.7 (s), 123.3 (s), 93.3 (s), 88.6 (s), 70.5 (s), 62.6 (s), 25.7 (q), 16.0 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058, 2966, 2925, 1596, 1492, 1473, 1452, 1442, 1405, 1392, 1081, 1068, 1025, 903, 749, 687 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂, <i>c</i> = 4.38 × 10⁻⁶ mol L⁻¹): λ_{max} (lg ε) = 288 (5.22) nm	16 (12d-Methyl-4b,8b,12b-tribrom-2,3,6,7,10,11-hexaiod-4b,8b,12b,12d-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-<i>ab</i>]inden): amorpher, farbloser Feststoff (aus CHCl₃), Schmp. 254 °C (Zersetzung); MS (APCI (chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck)): <i>m/z</i> (%): 1206 (100) [<i>M</i>⁺ - Br], 1158 (23), 1128 (22), 1047 (12); ¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.08 (s, 6H), 2.17 (s, 3H); ¹³C[¹H]-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 143.7 (s), 136.0 (d), 111.4 (s), 79.5 (s), 75.6 (s), 36.5 (q); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070, 2990, 2958, 2947, 2941, 2929, 1573, 1562, 1453, 1441, 1433, 1425, 1420, 1378, 1347, 1341, 1267, 1240, 1214, 1208, 1083, 1061, 921, 867, 856, 846, 838, 823, 815, 755, 699, 674 cm⁻¹

Abbildung 2. Molekülgestalt des Hexatolans **10** (MM+-Rechnung); Blickrichtung auf die konvexe (links) und auf die konkave Seite (rechts).

deren Ringsysteme an der zentralen Triquinaceneinheit zueinander nahezu orthogonal fixiert sind. So führen C-C-Verknüpfungen z.B. mit Phenylboronsäure unter Suzuki-

Bedingungen^[24] in sehr guten Ausbeuten zum Hexaphenyltribenzotriquinacen **12**, aus dem durch Photocyclodehydrierung unter Mallory-Bedingungen^[25] das Tris(triphenylen) **13** entsteht.

Mit diesen Beispielen wird belegt, daß sich Tribenzotriquinacene neben der vielfältigen Chemie an den Brückenkopf-atomen^[11a, 14, 16, 26] auch als Baustein für verschiedenste Aufbau-reaktionen zu komplexen Ringsystemen eignen. Untersuchungen zur Synthese höherer Analoga von **12** und **13** sind zur Zeit im Gange. Auch die gemeinsame Funktionalisierung an den Brückenkopf-atomen und den peripheren Positionen ist in ausgewählten Fällen möglich. So läßt sich statt **4** auch das leicht zugängliche Trihydroxytribenzotriquinacen **14**^[16a, 27] in das entsprechende Trihydroxyhexaiodtribenzotriquinacen **15** und dieses in das Tribromhexaiod-Derivat **16** überführen

(Schema 4, Tabelle 1). Diese erstmals an neun Positionen funktionalisierten Tribenzotriquinacene bieten sich für weitere interessante Aufbaureaktionen an.

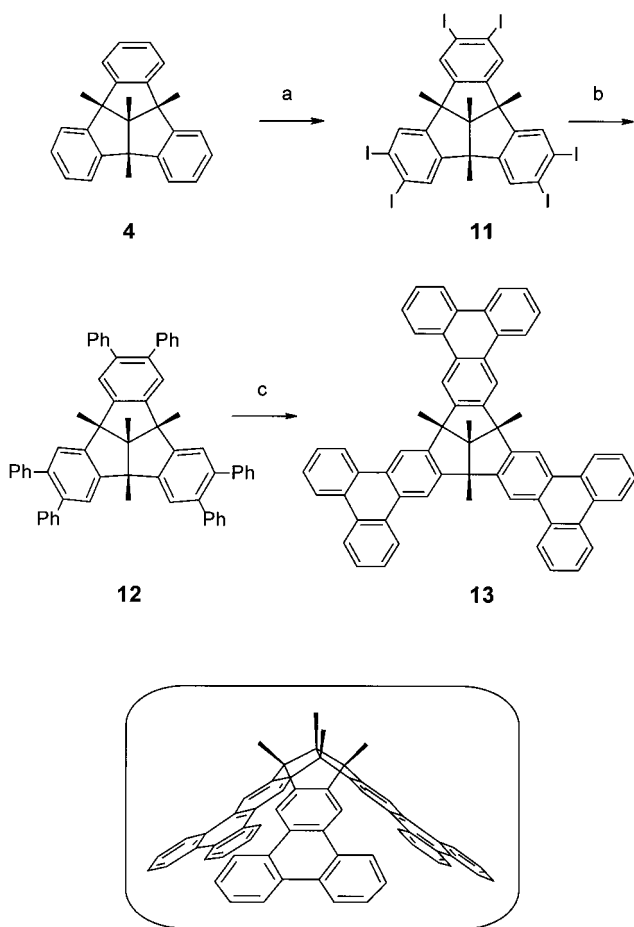
Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird nicht nur eine Vielzahl neuartiger konvex-konkaver polycyclischer Kohlen-

wasserstoffgerüstezugänglich. Die periphere Funktionalisierung verspricht auch den Aufbau von Komplexliganden mit drei möglicherweise kooperativen Ligandensphären, wie dreifachen Kronenethern, Cryptanden und Dendrimern auf der Basis von Tribenzotriquinacenen.^[15] Die vorgestellten Untersuchungen können mit guter Aussicht auf Erfolg auf Fenestrindan **2** und z.T. auf Centrohexasindan **3** übertragen werden, so daß auch benzoaniellierte Fenestrane als ungewöhnliches Bauelement in ausgedehnte carbocyclische Gerüste eingebaut oder als Kern der genannten polyfunktionalen Wirtmoleküle genutzt werden können.

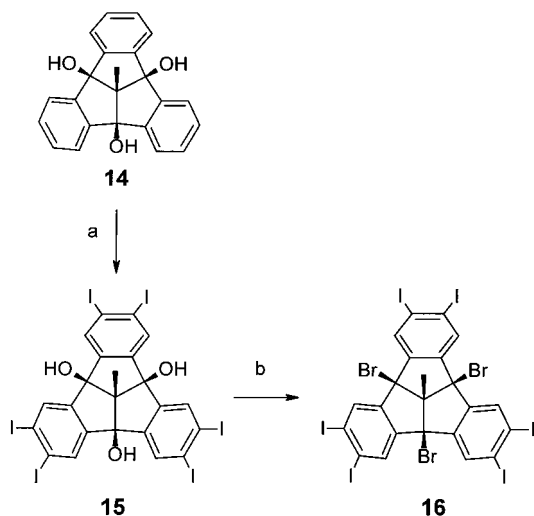
Eingegangen am 19. Oktober 1998 [Z12536]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 919–922

Stichwörter: Carbocyclen • Polycyclen • Triquinacene



Schema 3. a) KI, H₅IO₆, konz. H₂SO₄, 0→20°C, 12 h, Ausb. 76%; b) PhB(OH)₂, [Pd(dba)₂], KOH, PPh₃, PhNO₂/H₂O, 100°C, 24 h, Ausb. 90%; c) I₂, PhH, hν, 20°C, 18 h, Ausb. 47%. – dba = Dibenzylidenacetone. Eingehrahmt dargestellt ist eine schematische räumliche Formel von **13**.



Schema 4. a) KI, H₅IO₆, konz. H₂SO₄, 0→20°C, 12 h, Ausb. 63%; b) THF, PBr₃, 0→20°C, 12 h, Ausb. 55%.

- [1] a) Z. Wu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 320–322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 297–299; b) Y. Rubin, T. C. Parker, S. J. Pastor, S. Jalisatgi, C. Boulle, C. L. Wilkins, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1353–1356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1226–1229; c) M. M. Haley, S. C. Brand, J. J. Pak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 864–866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 836–838; d) C. Eickmeier, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2194–2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2103–2108.
- [2] a) F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1732–1734; b) R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636–1647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566–1576; c) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1648–1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 39, 1578–1593; d) R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1666–1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594–1601.
- [3] S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 407–409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 406–407.
- [4] J. Groß, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 523–526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 481–484.
- [5] a) H. Meier, K. Müller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1598–1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1437–1439; b) Y. Sakamoto, N. Miyoshi, T. Shinmyozu, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 585–586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 549–550; c) G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2221–2224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2085–2088; d) S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2317–2319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2200–2202; e) H. Kawai, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 827–829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 817–819.
- [6] a) F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 892–894; b) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 966–969; c) A. Schröder, H.-B. Meikelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 172, 179–201; d) R. M. Cory, C. L. McPhail, A. J. Dikmans, J. J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1983–1986; e) R. M. Cory, C. L. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1987–1990.
- [7] „Propellanes“: Y. Tobe in *Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, New York, **1992**, S. 125–153.
- [8] a) M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1751–1754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1583–1586; b) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1609–1611; c) M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 947–950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 886–888; d) F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 647–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 631–634; e) V. S. Iyer, M. Wehmeier,

- J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676–1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604–1607; f) M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607–1610.
- [9] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380–381; b) R. G. Lawton, W. E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730–1745; c) J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1147–1153; d) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082–7084.
- [10] a) K. Yamamoto, T. Harada, Y. Okamoto, H. Chikamatsu, M. Nakazaki, Y. Kai, T. Takano, M. Tanaka, S. Harada, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3578–3584; b) K. Yamamoto, Y. Saitoh, D. Iwaki, T. Ooka, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1202–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1173–1174; c) K. Yamamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 157–163; d) K. Yamamoto, H. Sonobe, H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto, K. Kitaura, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 69–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 69–70; e) J. S. Siegel, T. J. Seiders, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 313–316.
- [11] 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; c) D. Kuck, E. Neumann, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 151–164.
- [12] a) D. Kuck, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 409–425; b) D. Kuck, H. Bögge, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8107–8109; c) D. Kuck, R. A. Krause, D. Gestmann, F. Posther, A. Schuster, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5247–5258; d) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3472–3475.
- [13] a) D. Kuck, B. Paisdor, D. Gestmann, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1326–1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1251–1253; b) D. Kuck, A. Schuster, B. Paisdor, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, *1*, 721–732; c) D. Kuck, A. Schuster, D. Gestmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 609–610; d) D. Kuck, A. Schuster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1222–1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1192–1194.
- [14] Neuere Übersichten zu Centropolyindanen: a) „Carbon Rich Organic Compounds I“: D. Kuck, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *196*, 167–220; b) D. Kuck in *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 4 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI Press, Greenwich, London, **1998**, S. 81–155; c) D. Kuck, *Liebigs Ann.* **1997**, 1043–1057; d) D. Kuck, *Synlett* **1996**, 949–965.
- [15] Tribenzotriquinacen-Derivate können möglicherweise unter anderem als Bausteine für supramolekulare Aggregate eingesetzt werden.
- [16] a) A. Schuster, Dissertation, Universität Bielefeld, **1991**; b) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stahlke, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10474–10485.
- [17] J. Tellenbröcker, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1995**.
- [18] a) B. Kohn, K. Praefcke, T. Derz, T. Gondro, F. Frolow, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 627–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 650–651; b) B. Kohn, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 265.
- [19] B. Kohn, K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 522–528.
- [20] E. Klingsberg, *Synthesis* **1972**, 29–30.
- [21] R. Adams, W. Reifschneider, A. Ferretti, *Org. Synth.* **1962**, *42*, 22–25.
- [22] K. Praefcke, B. Kohn, D. Singer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 200–202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 177–179.
- [23] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4772–4773.
- [24] M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578–4593.
- [25] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React. (NY)* **1984**, *30*, 1–456; b) T. Sato, Y. Goto, K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1994–1995.
- [26] D. Kuck, A. Schuster, B. Ohlhorst, V. Sinnwell, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 595–597.
- [27] D. Kuck, A. Schuster, C. Fusco, M. Fiorentino, R. Curci, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2375–2381.
- [28] Für die neuen Verbindungen **5**, **8**, **9** und **11** liegen korrekte Elementaranalysen und/oder Feinmassenbestimmungen vor. Die Verbindung **16** neigt zum Einschluß von Lösungsmitteln.

Natrium-Salze des Bipyridin-Dianions: Polymer $[(bpy)^{2-}\{Na^+(dme)\}_2]_\infty$, Cluster $[(Na_8O)^{6+}Na_6^+(bpy)_6^{2-}(tmeda)_6]$ und Monomer $[(bpy)^{2-}\{Na^+(pmdta)\}_2]^{**}$

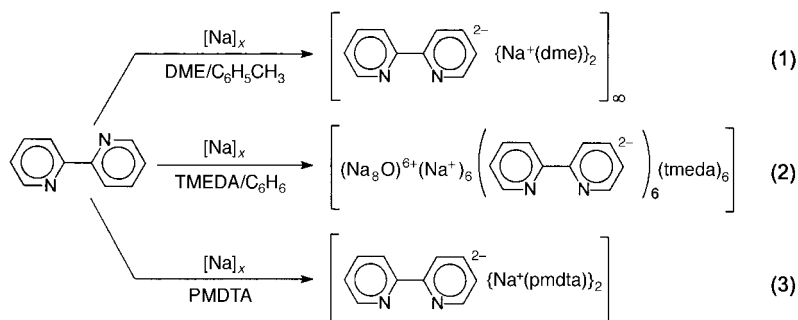
Hans Bock,* Jean-Marie Lehn,* Jochen Pauls,
Sven Holl und Volker Krenznel

Professor Gottfried Huttner gewidmet

Polypyridine $H_4NC_5-(C_5NH_3)_n-C_5NH_4$ sind vorzügliche Chelatliganden für Metall-Kationen, und die entstehenden Komplexe eignen sich als Modellsustanzen für das Studium der supramolekularen Selbsterkennung und der Ionenpaar-Aggregation zu Ketten, Leitern oder Netzwerken.^[1,2] Trotz der Vielzahl bekannter Metallkationen-Bipyridyl-Komplexe sind nach Recherche in der Cambridge Structural Database (Version 5.10) Strukturen von Alkalimetall-Salzen mit Bipyridin-Liganden noch unbekannt. Die Darstellung und Kristallisation von Kontaktionenpaaren mit dem hierfür bestgeeigneten Na^+ -Ion^[3] gelingt mit der für organische Verbindungen vielfach bewährten Reduktion in aprotischer Lösung an einem Natrium-Metallspiegel.^[3,4] Bei den Reaktionen (1)–(3) entstehen Kontaktionen-Multipel, deren Strukturen entscheidend von der Kationen-Solvatation durch das Lösungsmittel beeinflusst werden.^[5]

Aus Dimethoxyethan (DME) und Toluol kristallisiert ein Polymer [Reaktion (1)], aus *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) und Benzol ein neuartiger $(Na_8O)^{6+}$ -Cluster [Reaktion (2)] und aus reinem Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) ein monomeres Natrium-Salz des Bipyridin-Dianions [Reaktion (3)].

Das polymere Kontaktionentripel kristallisiert in tiefroten Plättchen, deren Strukturbestimmung^[6] in der Elementarzelle



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. J. Pauls, Dipl.-Chem. S. Holl,
Dipl.-Chem. V. Krenznel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Fax: (+49) 69-7982-9188

Prof. Dr. J.-M. Lehn
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire
Institut le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8841-1020

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 141. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 140. Mitteilung: H. Bock, Z. Havlas, D. Heß, C. Näther, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 502.