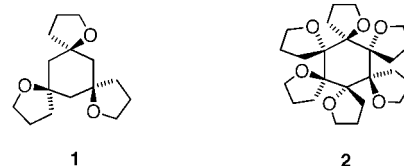


- inositol (S. J. Angyal, D. Greeves, V. A. Pickles, *Carbohydr. Res.* **1974**, 35, 165) gefunden.
- [9] Bifaciale Ionophore sind nahezu unbekannt, siehe a) W. Y. Lee, C. H. Park, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7149; b) L. A. Paquette, J. Tae, B. M. Branan, S. W. E. Eisenberg, J. E. Hofferberth, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1412.
- [10] Dieses Zwischenprodukt wurde aus 3,5-Dimethoxybenzoesäure in folgender Sequenz hergestellt: Birch-Reduktion, Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, O-Benzilylierung, Behandlung mit einer katalytischen Menge Schwefelsäure in Isobutanol, Kupplung an das Normant-Reagens (ClMg(CH₂)₃OMgCl), Hydrolyse mit 4-Methylbenzolsulfonsäure (TsOH) in CH₂Cl₂, eine weitere Maskierung mit dem Normant-Reagens und chromatographische Trennung der Diastereomere.
- [11] Kristallstrukturdaten von **9**: C₁₅H₂₄O₃, *M_r* = 252.34, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 5.9063(6), *b* = 16.716(2), *c* = 13.8555(14) Å, β = 96.378(2)°, *V* = 1359.5(2) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.233 Mg m⁻³, *F*(000) = 552, μ(MoKα) = 0.084 mm⁻¹, *T* = 173(2) K. Insgesamt wurden 8504 Reflexe gemessen, 3517 davon waren unabhängig (*R*_{int} = 0.056), 1623 wurden berücksichtigt [*I* > 2σ(*I*)]. Die Verfeinerung konvergierte gegen *R*1 = 0.092, *wR*2 = 0.214 und *S* = 1.045. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111932“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Struckler, T. Kaneda, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3553.
- [13] D. J. Cram, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3657.
- [14] J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700.
- [15] Im Fall von (**9**)₂·NaBF₄ wurde ein CH₂Cl₂-Solvat untersucht.
- [16] Die Rechnungen erfolgten mit dem CHEM-3D-PLUS-Softwarepaket für Macintosh, mit dem die freien Elektronenpaare sowohl des freien Liganden (die besetzten Orbitale sind nahezu coplanar mit den C-C-Bindungen des Cyclohexans) als auch der Komplexe (ein Elektronenpaar jedes Sauerstoffatoms für Bindungszwecke zentral ausgerichtet) korrekt ausgerichtet werden konnten. Die Metallkationen wurden entfernt, ohne dabei die räumliche Anordnung der nunmehr „verzerrten“ Liganden zu stören. Diese wurden dann ohne weitere Bearbeitung mit CHEM-3D und MODEL auf ihre Energien (MM2) hin untersucht. Die angegebenen Werte können höher als die tatsächlichen sein, denn die Kristallstrukturen zeigen, daß die freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen nicht wirklich auf das Metallion weisen. Eine Line, die von einem Sauerstoffatom zum Metallzentrum gezogen wird, teilt vielmehr den Winkel zwischen dem einen freien Elektronenpaar, dem Sauerstoffatom und dem zweiten freien Elektronenpaar annähernd in zwei Hälften. Dies führt zu einer Verringerung der Spannung des Liganden. Derartige Anpassungen erniedrigen den Wert von 3.4 kcal mol⁻¹ auf nur 0.57 kcal mol⁻¹.

Synthese und konformative Eigenschaften des sterisch überladenen, *D*_{3d}-symmetrischen all-*trans*-Hexa(spirotetrahydrofuranyl)-cyclohexans**

Leo A. Paquette,* Jinsung Tae, Bruce M. Branan, Shawn W. E. Eisenberg und John E. Hofferberth

In der vorangehenden Arbeit^[1] stellten wir den gürtelförmigen Trispiroether **1** als einen Liganden vor, der mit Alkalimetallionen supramolekulare Komplexe bilden kann. Dieser Ionophor weist eine ausgeprägte Selektivität für Li⁺-Ionen auf, die gut von dem Konformer von **1** eingeschlossen



werden, dessen Sauerstoffatome sich in *syn*-axialer Stellung befinden. Sehr ähnliche räumliche Gegebenheiten liegen in **2** vor, wobei diese funktionalisierte molekulare Anordnung in ihrer O-axialen Konformation ein Metallion auf beiden ihrer elektronenreichen Oberflächen binden kann. Bifaciale, d.h. zweiseitig komplexierende Kronenether sind nahezu unbekannt.^[2]

Kraftfeldrechnungen (MM3) zufolge entspricht das Konformer äq-**2** dem globalen Energieminimum dieses relativ überladenen Moleküls, wobei ax-**2** im Vergleich dazu um 4.6 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist (Abbildung 1a). Die räumlichen Eigenschaften einer Triade von Sauerstoffatomen in 1-, 3- und 5-Position oberhalb und unterhalb des sesselartigen Cyclohexangerüsts in ax-**2** begünstigen eine bifaciale Komplexierung. Es gab vorläufige Anzeichen dafür, daß der Zugang zu Leiterpolymeren, die aus ax-**2** und Alkalimetallionen bestehen, ein realistisches Ziel sein könnte. Der hypothetische Komplex (**2**)₃·4Li⁺ **3** ist in Abbildung 1b gezeigt.

Auf der Grundlage einer beträchtlichen Zahl von Versuchen wurde klar, daß das funktionalisierte Cyclohexanon **4**^[3, 4] mit metallorganischen Reagentien 1,2-Additionen eingeht, die aus der *syn*-Richtung in bezug auf die Methylenkohlenstoffatome erfolgen. Der äquatoriale Angriff auf **4** in der Konformation, in der alle Sauerstoffatome äquatorial stehen, ist daher eindeutig kinetisch bevorzugt^[5] (Schema 1). Aus diesem Grund muß das Sauerstoffatom an diesem Zentrum zuletzt eingeführt werden. Daher wurde der tertiäre Alkohol

[*] Prof. L. A. Paquette, J. Tae, Dr. B. M. Branan, Dr. S. W. E. Eisenberg, J. E. Hofferberth
Evans Chemical Laboratories
The Ohio State University
Columbus, OH 43210 (USA)
Fax: (+1) 614-292-1685
E-mail: paquette.1@osu.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Paquette Research Fund gefördert. Wir danken Prof. R. D. Rogers (University of Alabama) für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse.

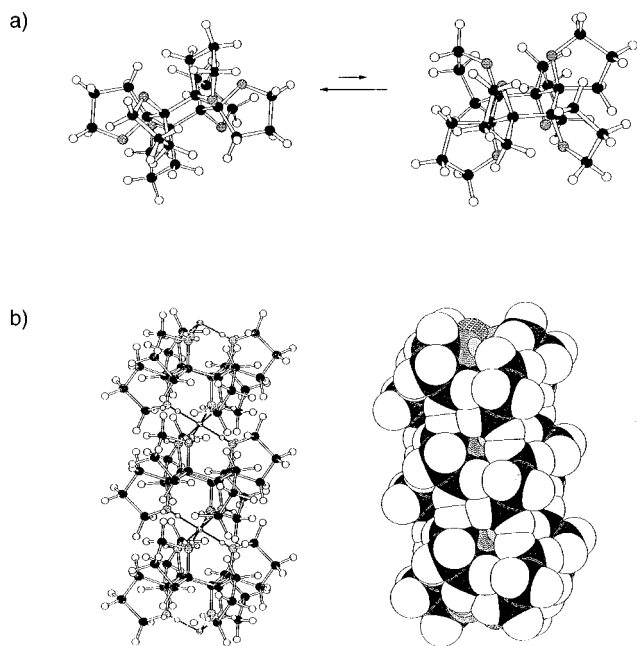
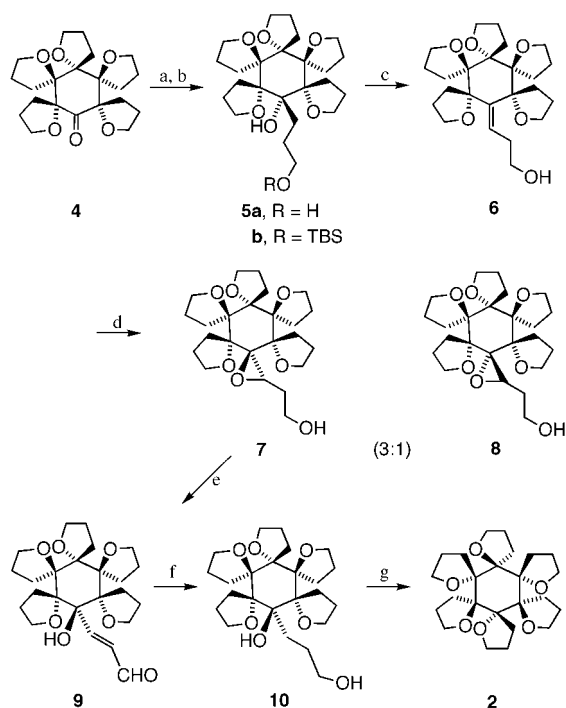


Abbildung 1. a) Kugel-Stab-Modelle von äq-2 (links) und ax-2 (rechts). b) Stab- (links) und Kalottenmodell (rechts) von 3, dem hypothetischen Komplex $(2)_3 \cdot 4\text{Li}^+$.



Schema 1. Synthese von 2: a) $\text{CCIMg}(\text{CH}_2)_3\text{OMgCl}$, THF, -78°C , 10 min, 91 %; b) TBSCl, Et_3N , DMAP, CH_2Cl_2 , 20°C , 18 h, 92 %; c) SOCl_2 , Pyridin, 0°C , 40 min; TBAF, THF, 20°C , 15 h, 90 % (über 2 Stufen); d) MCPBA, NaHCO_3 , CH_2Cl_2 , 20°C , 2 h, 97 %; e) TPAP, NMO, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (9:1), 20°C , 1 h, Et_3N , 30 min; f) 5 % Pd/C, H_2 (1 atm), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 10°C , 1 h; LiAlH_4 , THF, 20°C , 3 h; g) TsCl, Et_3N , DMAP, CH_2Cl_2 , 10 h bei 20°C , dann 13 h unter Rückfluß, 42 % (über 5 Stufen). DMAP = 4-Dimethylaminopyridin, MCPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure, NMO = *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid, TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid, TBSCl = *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, TPAP = Tetrapropylammoniumperruthenat, TsCl = *para*-Toluolsulfonylchlorid.

5b dehydriert und in Gegenwart von Fluoridionen zum Homoallylalkohol **6** umgesetzt. Nach der Epoxidierung von **6** wurde das leicht abzutrennende Oxiran **7** mit Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat^[6] zum Aldehyd oxidiert und mit Triethylamin behandelt, um eine β -Eliminierung durchzuführen. Die Umwandlung von **9** in das Diol **10** wurde durch Hydrierung und nachfolgende Reduktion mit Hydrid erreicht. Der vorläufigen Bildung des primären Monotosylates folgte die In-situ-Cyclisierung,^[7] woraufhin **2** als farbloser, kristalliner Feststoff (Schmp. $249\text{--}251^\circ\text{C}$, Zers.) erhalten wurde. Die Kristallstrukturanalyse von **2** bestätigte das Vorliegen eines leicht abgeflachten Cyclohexangerüsts sowie die äquatoriale Anordnung aller sechs C-O-Bindungen, wie dies von den Kraftfeldrechnungen (MM3) für das Modell äq-2 auch weitgehend vorhergesagt worden war. Abbildung 2 zeigt eine Ansicht des Polyethers von oben, die eine visuelle Untersuchung der Konformationen der peripheren Heterocyclen ermöglicht.^[8] Die sehr einfachen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (ausgewählte Signale sind in Tabelle 1 aufgeführt) belegen die inhärent hohe Symmetrie der Verbindung.

Als vollständig substituiertes Cyclohexan ist **2** ein Beispiel einer Verbin-

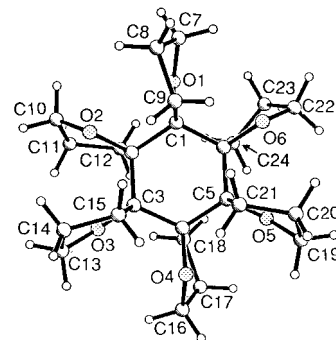


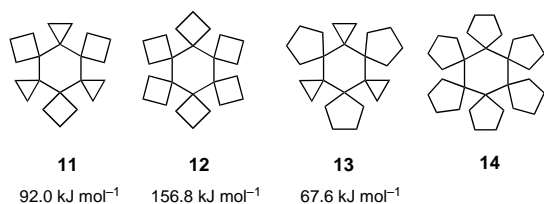
Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1-C1 1.455(2), O2-C2 1.447(2), O3-C3 1.446(3), O4-C4 1.449(2), O5-C5 1.446(2), O6-C6 1.448(3), C1-C2 1.571(3), O1-C7 1.431(3), C1-O1-C7 110.41(15), O1-C7-C8 104.85(8), C7-C8-C9 100.78(18), C8-C9-C1 105.53(7), C9-C1-C2 113.55(17), C6-C1-C2 112.51(16).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **2**, **4**, **5a** und **7**.^[a]

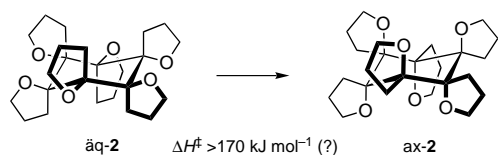
2 : ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.58$ (t, $J = 6.7$ Hz, 12H), 2.49 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H), 1.88 (quint., $J = 6.9$ Hz, 12H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 92.5$, 67.7, 30.4, 29.3; HR-MS: m/z : ber.: 420.2512 [M^+]; gef.: 420.2485
4 : IR (Film): $\tilde{\nu} = 1715\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.99$ (ddd, $J = 7.8$, 7.8, 4.7 Hz, 1H), 3.82 (ddd, $J = 7.8$, 7.8, 2.3 Hz, 1H), 3.78–3.51 (m, 7H), 3.50–3.45 (m, 1H), 3.25 (ddd, $J = 12.5$, 8.1, 6.7 Hz, 1H), 2.78–2.71 (m, 1H), 2.70–2.60 (m, 2H), 2.55–2.39 (m, 3H), 2.31–2.15 (m, 1H), 2.11–1.91 (m, 3H), 1.77–1.45 (m, 8H), 1.12 (ddd, $J = 12.6$, 8.6, 2.8 Hz, 1H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 207.4$, 94.9, 93.2, 92.2, 90.5, 88.8, 69.6, 69.3, 68.9, 68.1, 67.3, 32.5, 31.0, 30.7, 30.5, 29.3, 28.9, 28.2, 27.1, 26.4, 25.4; HR-MS: m/z : ber.: 378.2042 [M^+]; gef.: 378.2030
5a : ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.68\text{--}3.49$ (m, 13H), 3.01–2.93 (m, 2H), 2.81–2.71 (m, 2H), 2.56–2.47 (m, 3H), 2.40–2.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.95–1.82 (m, 8H), 1.80–1.63 (m, 4H), 1.60–1.48 (m, 4H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 93.6$, 92.4 (2C), 81.6, 68.0, 67.4, 67.3, 64.0, 31.5, 30.7, 30.6, 30.5, 29.3, 28.2 (1 nicht detektiertes C-Atom); HR-MS: m/z : ber.: 438.2618 [M^+]; gef.: 438.2614
7 : ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.28$ (s, 1H), 3.96 (dd, $J = 9.0$, 2.7 Hz, 1H), 3.73–3.46 (m, 12H), 2.69–2.52 (m, 2H), 2.50–2.35 (m, 6H), 2.14–1.90 (m, 10H), 1.89–1.73 (m, 4H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 92.12$, 92.08, 91.1, 89.3, 88.3, 68.9, 68.8, 67.9, 67.5, 67.4, 63.4, 62.3, 33.5, 32.8, 31.8, 30.6, 30.5, 30.4, 30.3, 29.4, 28.93, 28.86, 27.9, 27.4; HR-MS: m/z : ber.: 436.2461 [M^+]; gef.: 438.2494

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 300 MHz (^1H) und 75 MHz (^{13}C) aufgenommen. Korrekte Elementaranalysen wurden für die meisten Verbindungen erhalten.

dungsklasse, die für ihre anomalen topologischen Eigenschaften und ungewöhnlich hohen Barrieren bezüglich einer konformativen Isomerisierung bekannt ist.^[9] Im Hinblick auf **2** schienen die Barrieren der Sessel → Sessel-Umwandlung bei **11–13**^[9, 10] von größter Bedeutung zu sein. Diesen Daten zufolge sollte das Gleichgewicht $\text{ax-2} \rightleftharpoons \text{äq-2}$ wegen der



konstanten Spiro-Substitution und der Anwesenheit fünfgliedriger spirocyclischer Ringe durch eine Barriere gekennzeichnet sein, die deutlich höher ist als die bei **13**. Angesichts der Tatsache, daß beim Übergang von **11** zu **12** die Inversionsbarriere sehr deutlich ansteigt, sollte dies auch für den Übergang von **13** zu **14** gelten, einem Modell für **2**. Ergebnisse von MM3-Rechnungen an **12** und **14**^[11] deuten klar in diese Richtung. Demzufolge war es keineswegs sicher, daß eine Inversion von äq-2 zu ax-2 (Schema 2), die eine unabdingbare Voraussetzung für eine bifaciale Komplexierung ist, überhaupt stattfinden würde.



Schema 2. Inversion von äq-2 unter Bildung von ax-2 .

Eine Vielzahl von Messungen ergab in der Tat, daß äq-2 selbst unter drastischen Bedingungen (LiBF_4 in Benzol/Acetonitril (1:1) bei 175 °C, geschlossenes Reaktionsgefäß) keine meßbare Fähigkeit zur Komplexierung von Lithiumionen aufweist. Daher wurden dynamische NMR-Untersuchungen durchgeführt, um die Möglichkeit einer Äquilibrierung mit ax-2 bei hoher Temperatur zu prüfen. Überraschenderweise blieben jedoch die ^1H - (500 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (125 MHz) von äq-2 in 1,3-(OCD_3)₂C₆H₄ beim Erwärmen auf bis zu 300 °C in einem geschlossenen NMR-Röhrchen unverändert. Es bleibt eine offene Frage, ob dies an einer in dieser Höhe unbekannten Energiebarriere für die Inversion von äq-2 liegt, oder ob die Inversion zwar stattfindet, aber wegen einer unzureichenden Population von ax-2 im untersuchten Temperaturbereich nicht nachweisbar ist. Bis zur Herstellung von [6.5]- und [6.6]Rotan weist äq-2 sehr wahrscheinlich die höchste derzeit bekannte Rotationsbarriere auf. Die sterische Überladung in **2** hat sich damit als ungünstig für eine bifaciale Komplexierung erwiesen.

Eingegangen am 16. November 1998 [Z12664]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1412–1414

Stichwörter: Ionophore • Kronenverbindungen • Molecular Modeling • O-Liganden • Spiroverbindungen

- [1] L. A. Paquette, J. Tae, E. R. Hickey, R. D. Rogers, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1409.
- [2] W. Y. Lee, C. H. Park, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1184.
- [3] L. A. Paquette, M. Stepanian, B. M. Branan, S. C. Edmondson, C. B. Bauer, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4504.
- [4] L. A. Paquette, B. M. Branan, M. Stepanian, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1721.
- [5] L. A. Paquette, M. Stepanian, U. V. Mallavadhani, T. D. Cutarelli, T. B. Lowinger, H. J. Klemeyer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7492.
- [6] a) W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 13; b) S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, 639.
- [7] a) L. A. Paquette, J. T. Negri, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3947; b) S. Fukuzawa, A. Nakanishi, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1669; c) B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5321.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2**: C₂₄H₃₆O₆, $M_r = 420.53$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $a = 8.4842(5)$, $b = 16.0451(9)$, $c = 14.9716(8)$ Å, $\beta = 93.964(1)^\circ$, $V = 2035.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.372 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 912$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.097 \text{ mm}^{-1}$, $T = 173(2) \text{ K}$. Insgesamt wurden 12 601 Reflexe gesammelt, von denen 4732 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.0370$). Die Verfeinerung konvergierte gegen $R1 = 0.0641$, $wR2 = 0.1248$ und $S = 1.072$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111 933“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] B. Rissom, L. Fitjer, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7529.
- [10] a) D. Wehle, H.-J. Scheuermann, L. Fitjer, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3127; b) L. Fitjer, M. Giersig, D. Wehle, M. Dittmer, G.-W. Koltermann, N. Schormann, E. Egert, *Tetrahedron* **1988**, 44, 393; c) L. Fitjer, K. Justus, P. Puder, M. Dittmer, C. Hassler, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 436; d) L. Fitjer, U. Klages, W. Kühn, D. S. Stephenson, G. Binsch, M. Noltemeyer, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron* **1984**, 40, 4337.
- [11] L. Fitjer, C. Steenek, S. Gaini-Rahimi, U. Schröder, K. Justus, P. Puder, M. Dittmer, C. Hassler, J. Weiser, M. Noltemeyer, M. Teichert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 317.

Reversible Fixierung von Ethylen an einem Calixpyrrol-Samarium(II)-Komplex**

Tiffany Dubé, Sandro Gambarotta* und Glenn P. A. Yap

Die Chemie der Lanthanoide ist seit den 80er Jahren zu einem sehr bedeutenden Gebiet der Anorganischen Chemie geworden, da in dieser Zeit durch mehrere Berichte über die einzigartig vielfältigen Reaktivitäten von Sm^{II}-Verbindungen^[1] das Interesse an diesen wiederbelebt wurde.^[2] Bei der Entwicklung der Sm^{II}-Chemie wurden zumeist Cyclopentadienyl(Cp)- und weitere ähnliche Liganden verwendet.^[3] Angesichts der vielen Umsetzungen, die mit $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}]$

[*] Prof. S. Gambarotta, T. Dubé, Dr. G. P. A. Yap
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)
Fax: (+1) 613-562-5170
E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Council (NSERC) und von der NATO (Reisemittel) gefördert.