

Nach den zwischen  $+50^{\circ}\text{C}$  und  $-100^{\circ}\text{C}$  gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liegt **1** als fixiertes Norcaradien-**1a** und **3** als Cycloheptatrien-Derivat **3c** vor. **2** besteht aus einem Gemisch von **2a**, **2b** und **2c** (Gleichgewichtsverhältnis bei  $-90^{\circ}\text{C}$  52:41:7); bei Raumtemperatur ist die Gleichgewichtseinstellung  $\mathbf{2a} \rightleftharpoons \mathbf{2c} \rightleftharpoons \mathbf{2b}$  bezüglich der NMR-Zeitskala schnell ( $\Delta G^+$ -Werte zwischen 10 und 14 kcal/mol). Die spektroskopische Zuordnung wird durch die Folgereaktionen von **1**, **2** und **3** bestätigt. Die Hydrolyse der Enoletherfunktionen von **1** führt nur zurück zu **8**. Aus **2** und **3** erhält man dagegen nur die aus **2c** und **3c** gebildeten, offenen Diketone **7** bzw. **10**. Im Norcaradien **1a** findet demnach weder unter den Bildungs- noch Hydrolysebedingungen die in den anderen Systemen **2a** und **3a** rasche Valenzisomerisierung statt. Dies beruht auf dem destabilisierenden Effekt des im Cycloheptatrien-Derivat **1c** anellierten Cyclobutadienrings.

Eingegangen am 5. Juni 1981 [Z 975a]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 331–337

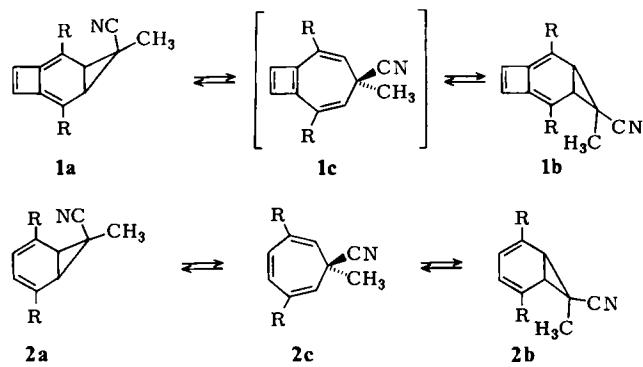
- [1] Übersicht: T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.  
[3] F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, *Chem. Ber.* 110 (1977) 107.  
[5] G. Simchen, W. Kober, *Synthesis* 1976, 259.

### Zum Problem der Antiaromatizität von 1,3-Cyclobutadien: Thermische Valenzisomerisierung des Tricyclo[5.2.0.0<sup>3,5</sup>]nona-1,6,8-trien-Systems\*\*

Von Frank-Gerrit Klärner\*, Eckhart K. G. Schmidt,  
Mahmoud A. Abdel Rahman und Herbert Kollmar

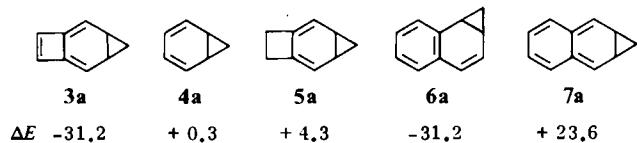
Ein Kriterium der Antiaromatizität ist die negative Resonanzenergie. Für Cyclobutadien wurden Werte zwischen 0 und  $-33$  kcal/mol berechnet<sup>[2a]</sup>; die aus Experimenten abgeleiteten Daten differieren zwischen  $-11$  und  $-16$  kcal/mol<sup>[2b]</sup>. Wir berichten über die negative Resonanzenergie des Cyclobutadiens, die sich aus einer Studie der Gleichgewichte  $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1c} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$  und  $\mathbf{2a} \rightleftharpoons \mathbf{2b} \rightleftharpoons \mathbf{2c}$  ergibt. Das Norcaradien-Derivat **1a** lagert sich – anders als **2a**<sup>[4]</sup> – erst beim Erhitzen ( $60^{\circ}\text{C}$ ) in das Diastereoisomer **1b** bis zum Gleichgewichtsverhältnis (70:30) um. Die für die Isomerisierung  $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Aktivierungsparameter geben noch keine direkte Information über die Lage der Gleichgewichte  $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1c}$  und  $\mathbf{1b} \rightleftharpoons \mathbf{1c}$ . Für die gleichartigen Valenzisomerisierungen  $\mathbf{1c} \rightarrow \mathbf{1a}$  und  $\mathbf{1c} \rightarrow \mathbf{1b}$  sowie  $\mathbf{2c} \rightarrow \mathbf{2a}$  und  $\mathbf{2c} \rightarrow \mathbf{2b}$  können in 1. Näherung ähnliche Aktivierungsbarrieren angenommen werden. Aus den in Schema 1 angegebenen kinetischen Daten kann man dann abschätzen, daß die Norcaradiene **1a** und **1b** um jeweils ca. 14 kcal/mol stabiler sind als das Cycloheptatrien-Derivat **1c**.

Um daraus die Antiaromatizität des unsubstituierten Cyclobutadiens zu ermitteln, müssen noch die Effekte der in **1a** bzw. **1b** und in **1c** auftretenden konjugierten Systeme (3,4-Dimethylcyclobuten und 1,2-Divinylcyclobutadien) berücksichtigt werden. Nach einer ab-initio-SCF-Berechnung (5.2/2, minimale Basis)<sup>[2a,b]</sup> hat das 3,4-Dimethylcyclobuten eine geringe negative Resonanzenergie ( $-2.7$  kcal/mol), während das 1,2-Divinylcyclobutadien durch Resonanz um ca. 4 kcal/mol im Vergleich zu den Komponenten Cyclobutadien und 1,3,5-Hexatrien begünstigt ist.



Schema 1. Thermische Valenzisomerisierungen der Norcaradien-Derivate **1a** und **2a**.  $k_{1a,1b}$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ) =  $(3.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^+ = 26.3$  kcal/mol;  $k_{1b,1a}$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ) =  $(8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^+ = 25.8$  kcal/mol;  $2a \rightarrow 2c$  ( $-54^{\circ}\text{C}$ ):  $\Delta G^+ = 11.5$ ;  $2c \rightarrow 2a$  ( $-54^{\circ}\text{C}$ ):  $\Delta G^+ = 10.7$ ;  $2b \rightarrow 2c$  ( $-15^{\circ}\text{C}$ ):  $\Delta G^+ = 13.3$ ;  $2c \rightarrow 2b$  ( $-15^{\circ}\text{C}$ ):  $\Delta G^+ = 12.4$ .

Mit diesen Korrekturfaktoren ergibt sich eine negative Resonanzenergie des Cyclobutadiens von ca.  $-21$  kcal/mol, ein Wert, der etwa so groß ist wie die positive Resonanzenergie des Benzols.



Schema 2. ab-initio-SCF-Energiewerte ( $\Delta E$  in kcal/mol) der Norcaradiene **3a** bis **7a** (relativ zu den entsprechenden, nicht abgebildeten Cycloheptatrienen **3c** bis **7c**) [2a, b].

Der Vergleich der experimentellen und berechneten Energiewerte von **1a** und **3a** sowie von **6a**<sup>[7b]</sup> zeigt, daß der Einfluß der Antiaromatizität ähnlich wie der der Aromatizität von der Rechnung überschätzt wird.

Eingegangen am 5. Juni 1981 [Z 975b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 338–344

- [2] a) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4832; b) *ibid.* 102 (1980) 2617; c) Übersicht: T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36 (1980) 343.  
[4] F.-G. Klärner, E. K. G. Schmidt, M. A. Abdel Rahman, *Angew. Chem.* 94 (1982) 136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2.  
[7] b) E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 443.

### Neuartige Chlorooxoaluminat-Anionen\*\*

Von Ulf Thewalt\* und Friederike Stollmaier

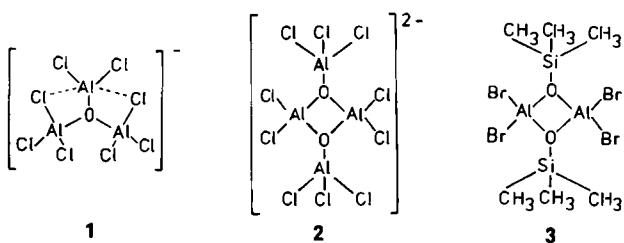
Bei der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese von Aren-Übergangsmetall-Komplexen entstehen im allgemeinen salzartige Verbindungen mit Aren-Metall-Kationen und Chlorooxoaluminat-Anionen<sup>[1]</sup>. Durch Röntgen-Strukturanalysen haben wir nun auch Produkte mit Chlorooxoaluminat-Ionen charakterisiert. Die stark hydrolyseempfindlichen Komplexverbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)\text{Cr}]^+[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}]^- \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[2a]</sup> und  $[(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)_2\text{Nb}_2\text{Cl}_4]^{2+}[\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2]^{2-} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>[4a]</sup> enthalten die neuartigen Anionen **1** und **2**, in denen die O-Atome

[\*] Prof. Dr. U. Thewalt, F. Stollmaier  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[+] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Priv.-Doz. Dr. E. K. G. Schmidt,  
M. A. Abdel Rahman, Priv.-Doz. Dr. H. Kollmar  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



nahezu trigonal-planar von Al-Atomen umgeben sind. In **1** ist für eines der Al-Atome eine verzerrte trigonal-bipyramidal Koordination realisiert. Die axialen Al—Cl-Abstände (2.63 und 2.73 Å) sind deutlich größer als die äquatorialen Al—Cl-Abstände (2.07 und 2.07 Å). **2** ist analog wie das röntgenographisch charakterisierte<sup>[6]</sup> Aluminosiloxan **3** gebaut.

Eingegangen am 19. Juni 1981 [Z 991]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 209–213

- [1] E. O. Fischer, H.-P. Fritz, *Angew. Chem.* 73 (1961) 353.
- [2] a) Die Verbindung entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten aus CrCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Al und C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> in Benzol im Bombenrohr bei 120°C (13 h).  
b) Die Verbindung entsteht neben anderen Produkten, wenn man das in der Schmelze aus NbCl<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, AlCl<sub>3</sub> und Al hergestellte Produkt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> löst und die Lösung kurzzeitig mit Luft in Kontakt bringt.
- [3] M. Bonamico, G. Dessa, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1786.

## Selektiver Einschluß ungeladener Gastmoleküle durch neutrale Wirtmoleküle mit Zaun-bildenden Seitenarmen\*\*

Von *Fritz Vögtle\** und *Walter M. Müller*

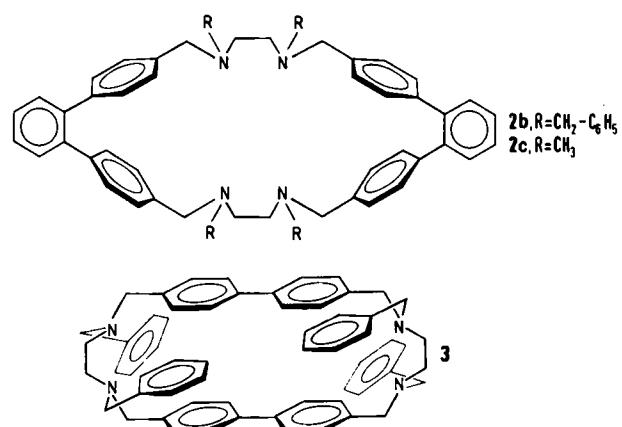
*Professor Heinrich Puff zum 60. Geburtstag gewidmet*

Wie schon vor mehr als 25 Jahren bemerkt wurde<sup>[1]</sup>, scheinen Benzol und andere lipophile Gastmoleküle in Hohlräume synthetischer Wirtmoleküle eingelagert zu werden; eine Verallgemeinerung derartiger Wirt-Gast-Kombinationen<sup>[2–4]</sup> ist bisher jedoch nicht gelungen.

Wir haben vielgliedrige Monocyclen so mit Seitenarmen ausgestattet, daß ein allseitig eingegrenzter molekularer Hohlräum zur Aufnahme organischer Gastmoleküle entstehen kann. Die Substituenten haben die Funktion eines molekularen Zauns<sup>[5]</sup>; ihre Zahl und Größe ist mit der Ringgliederzahl abgestimmt. Das Kalottenmodell solcher Verbindungen wie **1b** zeigt, daß nach diesem allgemeinen Konzept große ballförmige Moleküle erhältlich sein sollten. Vorteile gegenüber polycyclischen Großring-Käfigverbindungen<sup>[4]</sup> sind die einfache Synthese von Monocyclen und die durch die konformative Beweglichkeit des Gerü-

stes sowie seiner Arme erleichterte Anpassung an potentielle Gastmoleküle.

Zur Synthese von **1** bzw. der analogen Hohlräummoleküle **2** und **3** wurden *N,N'*-Dibenzyl- oder *N,N'*-Dimethyl-ethylendiamin nach dem Verdünnungsprinzip mit den entsprechenden Dicarbonsäuredichloriden (Terephthal-, 4,4'-Biphenyl-, *o*-Terphenyl-4,4'') zu den Hexa- bzw. Tetracarbonsäureamiden umgesetzt, die sich mit B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> zu den Polyaminen reduzieren lassen. Neben dem Trimer **1b** (20% Ausbeute, Fp = 176–178°C), dem Dimer **2b** (12%, 163–165°C), **2c** (18%, 158–162°C) oder **3** [30%, glasig, δ(Benzyl-H) = 3.55, δ(Ethano-H) = 2.61, in CDCl<sub>3</sub>] entstehen niedrigere und höhere Oligomere, die chromatographisch getrennt wurden.



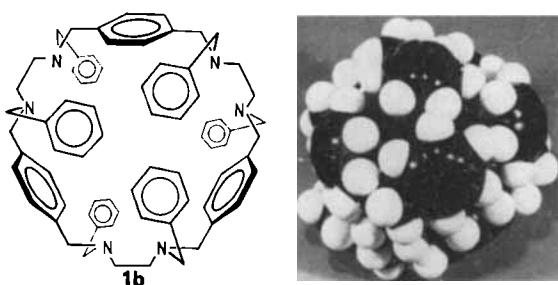
Während Versuche, ungeladene organische Gastmoleküle mit **1b** einzuschließen, bisher erfolglos blieben, erhielten wir beim Umkristallisieren der 32gliedrigen Ringverbindung **2b** aus Cyclohexan lösungsmittelhaltige Kristalle, die nach 24 h Trocknen bei 50°C/12 Torr als 1:1-Komplex (93% Ausbeute, Fp = 84–90°C und 163–165°C) vorliegen (<sup>1</sup>H-NMR, Elementaranalyse). Das Cyclohexan wird ebenso wie *Dioxan*, *Tetrahydropyran* und *Morpholin* selbst nach längerem Trocknen (15 h) bei 50°C/12 Torr beharrlich festgehalten.

Dagegen werden die im Raumbedarf zum Teil nur geringfügig abweichenden Moleküle Methylcyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Dekalin, Tetralin sowie Benzol und Toluol nicht in ähnlicher Weise festgehalten. Umkristallisation von **2b** aus einem 1:1-Gemisch *Benzol/Cyclohexan* ergibt nur den Cyclohexan-Komplex, wodurch sich eine Trennungsmöglichkeit für Benzol und Cyclohexan eröffnet. *Mesitylen* haftet gleichfalls weniger gut als Cyclohexan: bei 20°C im Vakuum nur einige Stunden, nach langerer Zeit wird es restlos entfernt.

Obwohl erst Röntgen-Strukturanalysen einen „intramolekularen“ Gasteinschluß – oder den nicht minder interessanten Einschluß im Wirtsgitter – beweisen, deutet die exakte Stöchiometrie und die Selektivität der Gastaufnahme auf die erstgenannte Wirt-Gast-Komplexierung.

Komplexierungsversuche mit **2c**, wo die Benzyl- durch Methylgruppen ersetzt sind, führten zu keinen Einschlußverbindungen. Dies zeigt den Einfluß passender Seitenarme auf die Wirt-Gast-Wechselwirkung.

Um zu untersuchen, ob die Stettterschen Komplexe<sup>[11]</sup> der Anfang einer systematischen Wirt-Gast-Chemie sein können, studierten wir die ebenfalls 28gliedrige und zwei Biphenyleinheiten enthaltende Ringverbindung **3**, in der aber CH<sub>2</sub> und N ihren Platz getauscht haben und – im Sinne unseres Konzepts – Substituenten am Stickstoff vorhanden sind. Dieses Wirtmolekül vermag *Penta*- und *He-*



[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Fr. U. Werner für experimentelle Mitarbeit.