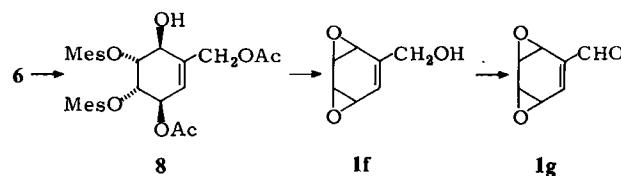


die nucleophile Additionen an die Doppelbindung unterdrückt. **1d** isomerisiert in siedendem Tetrachlormethan während 24 h praktisch vollständig zur 1,4-Dioxocin-6-carbonsäure **2d** ($F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$). In Methanol entsteht sowohl aus **1d** als auch aus **2d** beim Erhitzen ein Gleichgewichtsgemisch, das die Valenztautomere im Verhältnis 32 : 68 enthält.

Für die Derivatisierung der Säure **2d** zum Methylester oder Säureamid eignet sich vorteilhaft das mit Sulfinylchlorid bereitete Säurechlorid **2e**, denn dieses läßt sich durch Umkristallisation leicht als einheitliches Valenztautomer gewinnen ($F_p = 32^\circ\text{C}$, 90%).



Schema B. **6** → **8**: CH_2Cl_2 , $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$, RT, 3 h; **8** → **1f**: MeOH, $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$, $-10^\circ\text{C}/\text{RT}$, 30 min; **1f** → **1g**: Aceton, MnO_2 , RT, 45 min.

Die Reduktion des Aldehyds **6** mit NaBH_4 ergibt wider Erwarten nicht den entsprechenden Alkohol, sondern – unter einer das Synthesekonzept nicht störenden Acylwanderung – den isomeren Alkohol **8** ($F_p = 109\text{--}110^\circ\text{C}$, 75%). Diese Umlagerung geht offenbar vom Alkoholat aus, das durch Angriff eines Hydridions an der Aldehydfunktion in **6** zunächst gebildet wird. Wie durch das Verhalten von **7** vorgezeichnet, führt auch bei **8** Basebehandlung glatt zum Epoxid-Ringschluß; dabei wird zudem die primäre OAc-Gruppe hydrolysiert, so daß man als Reaktionsprodukt **1f** isoliert ($F_p = 93^\circ\text{C}$, 60%). **1f** wird mit MnO_2 leicht zu **1g** oxidiert ($F_p = 40^\circ\text{C}$, 50%). Aus **1g** bildet sich schließlich beim Erwärmen in Aceton quantitativ der relativ flüchtige 1,4-Dioxocin-6-carbaldehyd **2g**, der NMR-spektroskopisch als einheitliches Valenztautomer ausgewiesen wurde (Kurzwegdestillation, 70°C Badtemp., 0.2 Torr, 94%).

2e und **2g** bieten sich als Ausgangsverbindungen für die Synthese des Naturstoffs LL-Z1220 **1c** an.

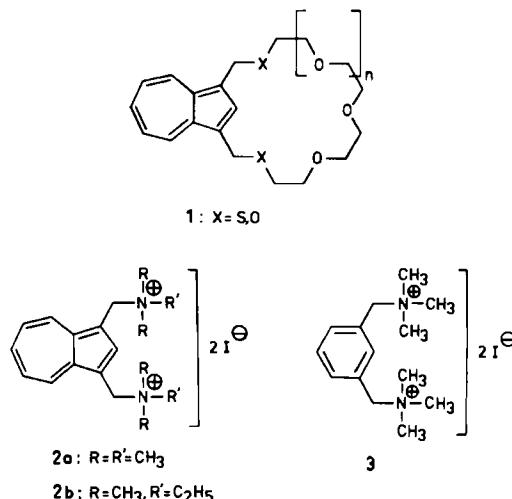
Eingegangen am 28. Dezember 1982 [Z 236]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 571–582

- [1] D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6523; D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, P. Saltzman-Nirenberg, S. Udenfriend, *ibid.* **90** (1968) 6525; J. W. Daly, D. M. Jerina, B. Witkop, *Experientia* **28** (1972) 1129.
- [2] E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76** (1964) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 510; E. Vogel, H. Günther, *ibid.* **79** (1967) 429 bzw. **6** (1967) 385.
- [3] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach, D. Cremer, *Angew. Chem.* **84** (1972) 983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 935; b) H.-J. Altenbach, E. Vogel, *ibid.* **84** (1972) 985 bzw. **11** (1972) 937.
- [4] D. B. Borders, P. Shu, J. E. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2540; D. B. Borders, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 435; US-Pat. 3 770 773 (1973), American Cyanamid Co.
- [5] Vgl. die Synthesen von Kondurit-D: R. Criegee, P. Becher, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2516; Shikimisäure: R. McCrindle, K. H. Overton, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1560; E. E. Smissman, J. T. Suh, M. Oxman, R. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1040; Pseudozucker: G. E. McCasland, S. Furuta, L. J. Durham, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2835; vgl. auch die Synthese von *syn*-Naphthalin-1,2:3,4-dioxid: R. R. Schmidt, R. Angerbauer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 304.

Ein neuartiger Typ ionischer Clathranden für zahlreiche Einschlußverbindungen**

Von **Fritz Vögtle***, **Hans-Gerd Löhr**, **Heinrich Puff** und **Willi Schuh**

Für Untersuchungen an Farbstoff-Ionophoren^[1] interessieren uns Kronenether mit Azulen-Bausteinen wie **1**, bei deren Synthese^[1] sich *N,N'*-[1,3-Azulenyl-bis(methylen)]bis(trimethylammonium)diiodid **2a**^[2] bewährte.



Bei der Herstellung von **2a** durch Alkylierung von *N,N'*-[1,3-Azulenyl-bis(methylen)]bis(dimethylamin)^[2] mit Iodmethan im Überschuß und Kristallisieren aus Ethanol verbleiben unterschiedliche Anteile Iodmethan und Ethanol in **2a**. Sie entweichen auch bei mehrtagigem Trocknen bei $25^\circ\text{C}/0.1$ Torr nicht. Umkristallisationsversuche zeigen, daß **2a** viele Arten von Solvensmolekülen in meist stöchiometrischem Verhältnis einschließt (vgl. Tabelle 1). **2a** ist daher ein – wegen der ionischen Struktur und des fargebenden Azulen-Bausteins – einzigartiges Beispiel der noch recht raren Clathratbildner (vgl. ^[3]).

Tabelle 1 zeigt die bisher erhaltenen violetten bis roten stöchiometrischen Einschlußverbindungen des farbigen

Tabelle 1. Clathrate des neuen Clathranden **2a** und der Vergleichsverbindungen **2b** und **3** (Auszug).

Clathrand	Molverhältnis Wirt/Gast	Gastmoleküle
2a	1:1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $1\text{-C}_5\text{H}_11\text{OH}$, $1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$,
	1:2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, CHCl_3 , CCl_4 , CH_3I ,
	1:3	$\text{C}_2\text{H}_3\text{I}$, CH_3NO_2 , $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, $c\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}$
	3:2	CH_3COOH
	unstöchiom.	BrCCl_3
2b	ca. 1:2	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
	1:1	H_2O , CH_2Cl_2
3	unstöchiom.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	1:1	CH_3OH
	unstöchiom.	CH_3CN , CH_3COOH

$\lambda_{\text{max}} = 624$ (sh), 567 (sh), 537 nm; in EtOH ^[2] „Clathranden“ **2a**^[4]. Die Gastselektivität geht aus der Reihe der ho-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, H.-G. Löhr
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. H. Puff, Dr. W. Schuh
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn

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

mologen Alkohole hervor: Während Methanol keine stabile Einschlußverbindung mit **2a** bildet, erhält man von Ethanol bis 1-Pentanol stöchiometrische Clathrate. Noch höhere primäre *n*-Alkohole werden ebensowenig wie sekundäre und verzweigte – abgesehen von 2-Propanol, 2-Butanol und 2-Methyl-1-propanol – eingeschlossen. Die neuen Clathrate zersetzen sich erst weit oberhalb der Siedepunkte der Gastverbindungen. Dies dürfte ebenso wie die Kristallisationsneigung der Clathrate auf das Ionengitter von **2a** zurückzuführen sein.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[5] des Iodmethan-Addukts von **2a** bestätigte, handelt es sich um einen Gittereinschluß, ein Clathrat. Iodmethan befindet sich in einem Kristallgitterhohlraum zwischen den beiden Trimethylammonium-Gruppen, den beiden Iodid-Ionen und den in fischgrärtartig abwechselnden Stapeln geschichteten Azulenringen (Fig. 1).

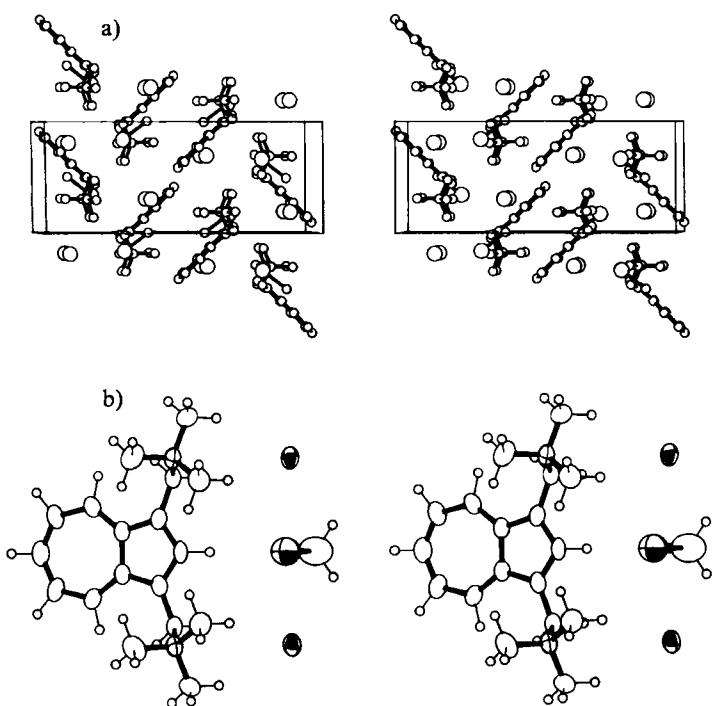


Fig. 1. Struktur des Iodmethan-Clathraten **2a**·CH₃I im Kristall (Stereobilder): a) Packung im Kristall, Blick in Richtung der Azulenring-Ebene, b) Azulenring in der Papierebene.

Es lag nahe zu untersuchen, ob Abwandlungen der Wirtstruktur **2a** das Einschlußvermögen verändern. Die *m*-Phenylen-bis(methylen)-Verbindung **3** ergab unter analogen Bedingungen in der Tat Einschlußverbindungen, jedoch mit geringerer Stabilität und mit anderer Gastselektivität (Tabelle 1).

Die durch Reaktion von Iodethan mit *N,N'*-[1,3-Azulenylen]-bis(methylen)]bis(dimethylamin) in Methanol hergestellte Bis(ethyldimethylammonium)verbindung **2b** ist schwierig kristallisierbar; lediglich mit Ethanol wurde bisher ein Einschluß erhalten (Tabelle 1).

Eingegangen am 10. Januar,
ergänzt am 2. März 1983 [Z 232]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 527–536

- [1] F. Vögtle, G. Hollmann, H.-G. Löhr, 8. Int. Farbensymp., 26–30. Sept. 1982, Baden-Baden; H.-G. Löhr, Diplomarbeit, Universität Bonn 1982.
- [2] M. Mühlstädt, W. Treibs, J. Mohr, *Chem. Ber.* 94 (1961) 808; K. Hafner, W. Senf, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 656 (1962) 34; A. G. Anderson, Jr., R. D. Breazeale, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2379.
- [3] Übersicht: F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 109.

- [4] E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* 1 (1983), im Druck.

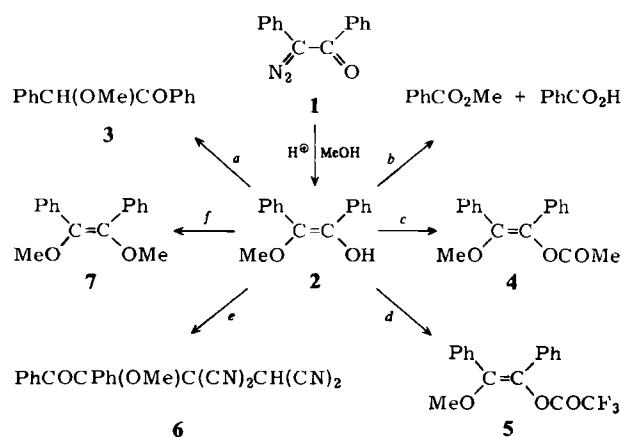
- [5] **2a**·CH₃I kristallisiert in violetten Pyramiden mit rechteckigen Grundflächen; Elementarzelle: orthorhombisch, $a = 1900.7(3)$, $b = 1730.5(8)$, $c = 755.5(3)$ pm; $Z = 4$; Pnma (Nr. 62); unabhängige Reflexe: 2098: $R = 0.059$ ($R_{\text{gew.}} = 0.070$). Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50339, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(Z)-2-Methoxy-1,2-diphenylvinylalkohol, ein bemerkenswert stabiles Enol**

Von John F. McGarry*, Alex Cretton,
Alan A. Pinkerton, Dieter Schwarzenbach und
Howard D. Flack

Isolierung und Strukturbestimmung einfacher Enole sind noch immer von Interesse^[1,2]. Die bisher rein gewonnenen Enole sind durch elektronenziehende oder sehr sperrige Substituenten stabilisiert. Einfache Enole wie z. B. Vinylalkohol^[3] wurden zwar als Zwischenstufen in Lösung beobachtet, doch machte die schnelle Tautomerisierung zum stabileren Keton ihre Isolierung unmöglich. Wir beschreiben hier Herstellung und Charakterisierung von (Z)-2-Methoxy-1,2-diphenylvinylalkohol **2**, der in kinetisch kontrollierter Reaktion stereoselektiv gebildet wird.

Die säurekatalysierte Methanolysen von Benzoyl- α -azidotoluol **1** zum 2-Methoxy-1,2-diphenylethanon **3** verläuft über eine Zwischenstufe, die direkt aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert. Den spektroskopischen Daten [IR: $\nu_{\text{max}} = 3515 \text{ cm}^{-1}$ (Enol-OH); UV: $\lambda_{\text{max}} = 301 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4940$); ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 3.45$ (s, 3 H), 5.91 (s, 1 H), 7.13 (s, 10 H)] zufolge (komplette Entfernung des Solvens) handelt es sich dabei um das Enol **2**; diese Zuordnung wird durch eine Reihe charakteristischer Umsetzungen (Schema 1) und durch eine Röntgenstrukturanalyse bei –40 °C (Fig. 2) gestützt.



Schema 1. Charakteristische Umsetzungen von **2**. a: Et₃N, 10⁻² M in Tetrahydrofuran (THF), –30 °C; b: O₂, THF; c: Ac₂O, BF₃·Et₂O, –50 °C; d: (CF₃CO)₂O, Et₃N, THF, –30 °C; e: Tetracyanethylen, CH₂Cl₂; f: NaH, THF, (CH₃)₂SO₂.

[*] Dr. J. F. McGarry, A. Cretton

Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dr. A. A. Pinkerton
Institut de Chimie Minerale et Analytique, Université de Lausanne

Prof. Dr. D. Schwarzenbach
Institut de Cristallographie, Université de Lausanne

Prof. Dr. H. D. Flack
Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Prof. H. Dahn danken wir für Diskussionsbeiträge.