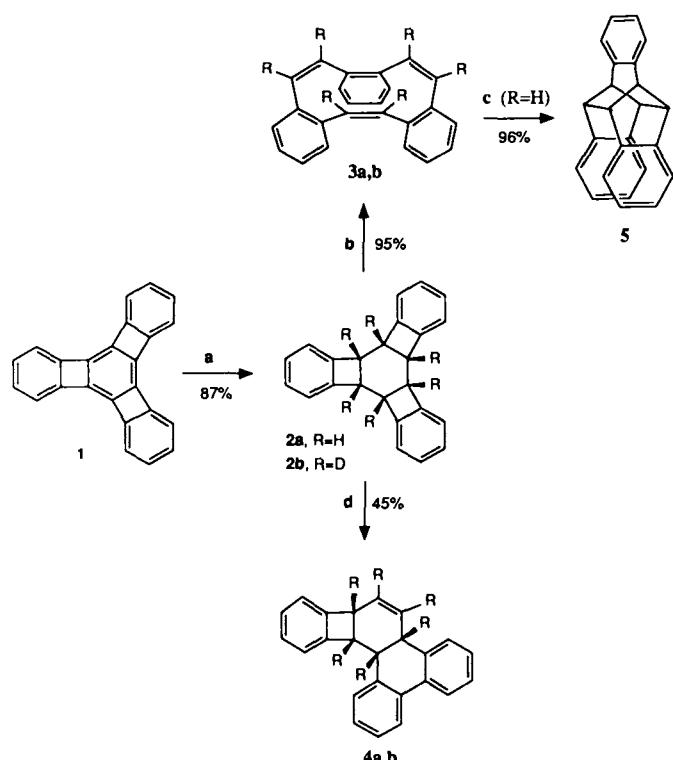


- [11] Eine 5'-Endmarkierung von Oligonucleotiden mit Metallchelaten wurde zuerst beschrieben von: B. C. F. Chu, L. E. Orgel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 963.
- [12] T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel, W. J. Randall, *Chem. Rev.* 65 (1965) 1.
- [13] Zur Bestimmung der  $T_m$ -Werte und Enthalpieänderungen siehe K. J. Breslauer, J. M. Sturtevant, I. Tinoco Jr., *J. Mol. Biol.* 99 (1975) 549.
- [14] I. Tazawa, S. Tazawa, P. O. P. Ts' O, *J. Mol. Biol.* 66 (1972) 115.
- [15] Nach Funktionalisierung mit dem Aminolink-2-Reagens, siehe *Applied Biosystems User Bulletin* 49 (1988).
- [16] I. Wieder in W. Knapp, K. Holubar, G. Wick (Hrsg.): *Immunofluorescence and Related Staining Techniques*, Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam 1978, S. 67.
- [17] L. E. Morrison, *Photochem. Photobiol.* 45 Suppl. (1987) 72 S.
- [18] a) R. Wu, N.-H. Wu, Z. Hanna, F. Georges, S. Narang in M. J. Gait (Hrsg.): *Oligonucleotide Synthesis. A Practical Approach*, IRL Press, Oxford 1984, S. 135; b) L. W. McLaughlin, N. Piel, *ibid.* S. 117.



## Leichte Hydrierung des zentralen Cyclohexatriens von Tris(benzocyclobutadieno)benzol: Synthese und Struktur sowie thermische und photochemische Isomerisierung von all-cis-Tris(benzocyclobuta)cyclohexan\*\*

Von Debra L. Mohler, K. Peter C. Vollhardt\*  
und Stefan Wolff

Wir beschreiben die erste chemische Reaktion des Kohlenwasserstoffs **1**<sup>[1]</sup>, nämlich seine leichte und stereoselektive Hydrierung zu **2**, das nach einer Röntgenstrukturanalyse einen ungewöhnlichen, bindungsfixierten, planaren Cyclohexanring hat. Durch stereospezifische thermische Retrocyclisierung entsteht aus **2** ausschließlich das Hexaen **3**. Dieser Befund lässt zusammen mit den dazugehörigen kinetischen Daten, auf einen bisher beispiellosen all-disrotatorischen Prozeß schließen<sup>[2]</sup>. Demgegenüber führt die Bestrahlung von **2** über eine Umlagerung zunächst zum neuen Kohlenwasserstoff **4** und schließlich zu Phenanthren und Naphthalin, wohingegen **3** zu **5** photoisomert (Schema 1). Die Ergebnisse erweitern wesentlich die Chemie des Benzocyclobuten-Gerüsts und des Tribenzo(CH)<sub>12</sub>-Systems.

Die Hydrierung von **1** zu **2a** gelingt unter außergewöhnlich milden Bedingungen<sup>[3]</sup>, was dem hohen Grad der Bindungslokalisierung und der hohen Spannung in **1** zuzuschreiben ist. Das 2,3,6,7,10,11-Hexakis(trimethylsilyl)-Derivat von **1**<sup>[1]</sup> war hingegen sogar bei erhöhtem Wasserstoffdruck (80 atm, THF, Pd-C) inert.

Die Stereochemie von **2a** wurde zunächst NMR-spektroskopisch ermittelt; dabei waren das Signal für die Protonen am zentralen Ring (ein Singulett bei  $\delta = 4.19$ ) im <sup>1</sup>H-NMR- und die vier Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sowie die Analogie im Verhalten der entsprechenden angulären und linearen [3]Phenylene<sup>[4]</sup> besonders wichtig. Nach einer Röntgenstrukturuntersuchung (Abb. 1)<sup>[5]</sup> ist der zentrale Cyclohexanring planar, was durch die drei anellierten Benzocyclobuten-Einheiten verursacht wird. Der durchschnittliche Di-

Schema 1. a) H<sub>2</sub> oder D<sub>2</sub> (1 atm), Pd-C, THF, 18 h; b) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Bombenrohr, 125–160 °C; c) Et<sub>2</sub>O, hν (254 nm), –22 °C, 4.5 h; d) Et<sub>2</sub>O, hν (254 nm), –2 °C, 3.5 h.

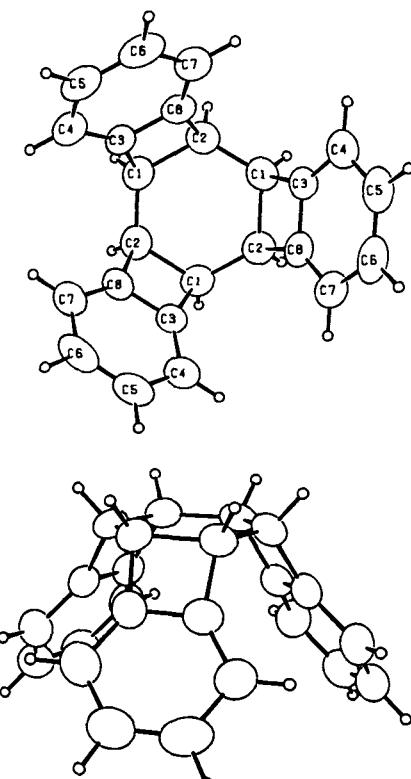


Abb. 1. Zwei Ansichten (von „oben“ und „von der Seite“) der Struktur von **2a** im Kristall (ORTEP). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 1.599(4), C1-C2' 1.511(4), C1-C3 1.516(3), C2-C8 1.526(3), C3-C4 1.393(4), C3-C8 1.379(4), C4-C5 1.394(4), C5-C6 1.379(5), C6-C7 1.391(4), C7-C8 1.376(3); C2-C1-C2' 119.8(2), C2-C1-C3 85.6(2), C1-C2-C8 86.0(2), C4-C5-C6 122.2(3), C5-C6-C7 121.9(2), C6-C7-C8 116.1(3), C2-C8-C3 93.5(2), C3-C8-C7 122.5(2).

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, D. L. Mohler, Dr. S. Wolff  
Department of Chemistry, University of California at Berkeley  
und

the Materials and Chemical Sciences Division  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Science Division of the U.S. Department of Energy (Contract No. DE-AC03-76 SF 00098) gefördert. S. W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium (1989/1990).

ederwinkel zwischen der Ebene des Cyclohexanrings und den Benzocyclobuten-Einheiten beträgt  $54.5^\circ$ , d. h. es liegt ein becherförmiges Molekül vor.

Die beiden folgenden Eigenschaften sind besonders bemerkenswert: 1. Das Cyclohexangerüst weist eine bisher nicht bekannte hohe Bindungsalternanz auf ( $C_1-C_2 1.60 \text{ \AA}$ ,  $C_1-C_2' 1.51 \text{ \AA}$ )<sup>[16]</sup>. 2. Die Struktur der Benzoringe ist kaum anders als die von **1**<sup>[11, 7]</sup>. Beide Eigenschaften ähneln denen einfacher Benzocyclobutene<sup>[8]</sup> (auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten). Die erste Eigenschaft könnte der Auslöser für das thermische Verhalten von **2** (siehe unten) sein, die zweite kann neueste theoretische Erkenntnisse stützen, nämlich daß  $\sigma$ -Effekte eine wichtige Rolle in der Bindungsfixierung von **1** – und vermutlich auch in anderen benzoiden Kohlenwasserstoffen dieser Art – spielen<sup>[9]</sup>.

Der Kohlenwasserstoff **2** kann als ein Trishomologes der ausgiebig untersuchten all-*cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole<sup>[10]</sup> angesehen werden und hat die notwendige Ringspannung ( $> 100 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>, um eine analoge Retro-[2+2+2]-Cycloaddition einzugehen, bei der der Cyclohexanring aufgebrochen werden sollte. Wie ungewiß diese Annahme aber ist, wird offensichtlich, wenn man berücksichtigt, daß 1. die Benzoanellierung in **2** eine disrotatorische Vierringöffnung, die im Übergangszustand die geringste Spannung haben sollte, unter Orbitalsymmetrie-Erwägungen<sup>[12]</sup> ungünstig erscheinen läßt, daß 2. jeder konzertierte Reaktionsweg durch die Entstehung des antiaromatischen [12]Annulensystems gehindert sein dürfte und daß 3. das gesättigte Debenzocyclobutene-Analogon von **2**, *cis*-Tris[2.2.2]- $\sigma$ -homobenzol **6** thermisch sehr stabil ist; erst bei hohen Temperaturen zerfällt es über radikalische Intermediate zu einem komplexen Produktgemisch<sup>[13d]</sup>. Ungeachtet dieser Vorbehalte ließ sich **2a** durch Erhitzen ( $C_6D_6$ , Bombenrohr,  $125-160^\circ\text{C}$ , mehrere Tage) sauber und stereospezifisch in einer Reaktion 1. Ordnung zu **3a**<sup>[31]</sup> isomerisieren [ $\Delta H^\ddagger = 29.4(4.7) \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -12.7(11.3) \text{ kcal mol}^{-1}$ ]. Insbesondere die NMR-Analyse

Für die Annahme eines konzertierten, all-disrotatorischen Mechanismus spricht: Stereochemie: **3** kann nicht aus seinen Doppelbindungsisomeren entstanden sein, da die mit (*E,E,E*)-<sup>[14]</sup> oder (*E,Z,Z*)-Konfiguration<sup>[2]</sup> unter den Reaktionsbedingungen inert sind, ferner wurde gezeigt, daß das (*E,E,Z*)-Isomer über eine Homo-Diels-Alder-Cycloaddition der *cis*- $\pi$ -Bindung an die anderen beiden Doppelbindungen das stabile **5** bildet (siehe unten)<sup>[14]</sup>. Konzertiertheit: Sowohl direkte kompetitive als auch unabhängige kinetische Messungen, wobei **2a** und sein  $D_6$ -Analogon **2b** eingesetzt wurden [ $k_H(125^\circ\text{C}) = 3.11(\pm 0.08) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_D(125^\circ\text{C}) = 1.98(\pm 0.06) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ], ergaben den gleichen  $\alpha$ -sekundären Deuterium-Isotopeneffekt von  $k_H/k_D(D_6) = 1.57$ ! Dieser Wert entspricht  $k_H/k_D(D_1) = 1.08$ ; der gleiche Wert wurde auch für konzertierte Cyclobuten-Öffnungen beobachtet<sup>[15]</sup>. Die Abwesenheit jeglicher relativ langlebiger Zwischenprodukte wurde durch die Umwandlung von **2a** in **3a** in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid ( $160^\circ\text{C}$ , 7 d) – unverändertes Reaktionsergebnis – sichergestellt.

Angesichts der obigen Erkenntnisse könnte man naiv erwarten, daß die photochemische Aktivierung von **2** über einen all-conrotatorischen Weg (wobei anfangs entweder eines oder beide der (*E,E,E*)- oder (*E,Z,Z*)-Isomere von **3** entstehen sollten) zu **5** führt<sup>[14]</sup>. Jedoch wurde bei der Photolyse von **2a** und **2b** mit UV-Licht (Rayonet-Reaktor,  $\lambda = 254 \text{ nm}$   $Et_2O$ ,  $-2^\circ\text{C}$ , 3.5 h) **4a** bzw. **4b** mit einer Ausbeute von 45% gebildet; neben Ausgangsmaterial (32%) können ferner Phenanthren (bzw. 9,10-Dideuteriophenanthren) und Naphthalin (bzw.  $[D_4]Naphthalin$ , wobei die Position der Markierung nicht sichergestellt wurde) in geringer Ausbeute isoliert werden. Die neue Verbindung **4a** wurde spektroskopisch<sup>[3]</sup> und röntgenstrukturanalytisch (Abb. 2)<sup>[16]</sup> charakterisiert.

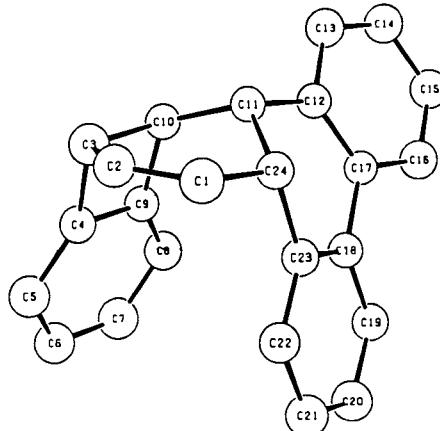


Abb. 2. Struktur von **4a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C1-C2 1.351(5), C1-C24 1.526(6), C2-C3 1.512(6), C3-C4 1.542(6), C3-C10 1.590(6), C4-C5 1.392(5), C4-C9 1.376(5), C5-C6 1.426(6), C6-C7 1.413(6), C7-C8 1.407(6), C8-C9 1.401(5), C9-C10 1.539(5), C10-C11 1.527(5), C11-C12 1.514(5), C11-C24 1.549(5), C12-C17 1.386(5), C17-C18 1.482(5), C18-C23 1.415(6), C23-C24 1.525(5); C2-C1-C24 123.1(4), C1-C2-C3 122.3(4), C2-C3-C4 112.9(3), C2-C3-C10 116.2(3), C4-C3-C10 85.8(3), C3-C4-C5 142.3(4), C3-C4-C9 94.1(3), C5-C4-C9 123.6(4), C4-C5-C6 114.8(4), C5-C6-C7 121.2(4), C6-C7-C8 122.6(4), C7-C8-C9 114.7(4), C4-C9-C8 123.1(4), C4-C9-C10 93.8(3), C8-C9-C10 143.1(4), C3-C10-C9 86.2(3), C3-C10-C11 113.9(3), C9-C10-C11 122.7(3), C10-C11-C12 113.2(3), C10-C11-C24 113.8(3), C12-C11-C24 109.2(3), C11-C12-C13 118.4(4), C11-C12-C17 121.3(4), C12-C17-C18 119.4(4), C17-C18-C19 121.5(4), C17-C18-C23 118.9(4), C18-C23-C24 117.8(4), C22-C23-C24 122.5(4), C1-C24-C11 110.6(3), C1-C24-C23 113.3(4), C11-C24-C23 110.9(3).

Tabelle 1. Aktivierungsenergie  $E_\ddagger$  [kcal mol $^{-1}$ ] für thermische Ringöffnungsreaktionen ausgewählter Modellverbindungen [a].

	34.3 <sub>con</sub> [13a]
	36.8 <sub>dis</sub> [13c]
	43.18 <sub>con</sub> [13b]
	26.88 <sub>dis</sub> [13b]
	45.51 <sub>dis</sub> [13b]
	ca. 50-52 <sub>dis</sub> [13d]
	X = $\text{CH}_2$ ca. 22 <sub>dis</sub> [13e] X = O 38 <sub>dis</sub> [13e] X = $\text{NCH}_3$ 25.6 <sub>dis</sub> [13e]

[a] Die Stereochemie der Reaktion – disrotatorisch (dis) oder conrotatorisch (con) – wird durch Indizes angezeigt.

verdeutlichte nicht nur die Symmetrie des Produktes, sondern auch den Unterschied zum (*E,E,E*)-Isomer<sup>[14]</sup> (**2a**:  $J_{cis} = 12 \text{ Hz}$ , (*E,E,E*)-Isomer:  $J_{trans} = 18 \text{ Hz}$ , erhalten aus den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale). Die Leichtigkeit und Spezifität der Bildung von **3a** aus **2a** sprechen stark für einen konzertierten, all-disrotatorischen Mechanismus. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die Aktivierungsparameter einiger Modellsysteme aufgeführt.

Ein Kontrollexperiment ergab, daß die Bestrahlung von **3a** mit 254 nm-UV-Licht bei  $-22^\circ\text{C}$  während 4.5 h fast quantitativ zu **5** führt. Die Photochemie von **2** ist kompli-

ziert<sup>[14]</sup>, aber topologisch analoge Transformationen sind bekannt<sup>[12b, c, 17]</sup>.

Eingegangen am 29. Juni 1990 [Z 4046]

- [1] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3150.  
[2] Über die Umsetzung von **1** zu **2a** und schließlich **3a** wurde von uns zum ersten Mal am 6. April 1987 beim 193. ACS National Meeting (5.-10. April 1987), Denver, Colorado, berichtet. Während der Weiterarbeit an diesem Projekt wurde über eine andere Synthese von **2a** und über dessen thermische Umsetzung zu **3a** berichtet, jedoch fehlten die wesentlichen Strukturuntersuchungen sowie mechanistische und photochemische Studien, die hier ausführlich dargelegt werden: M. Iyoda, Y. Kuwatanai, T. Yamauchi, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 65.  
[3] Alle Verbindungen geben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten. Zum Beispiel **2a**: farblose Kristalle,  $F_p = 192\text{--}195^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  306 ( $M^+$ , 100), 305(86), 191(61);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.19$  (s, 6 H), 6.84 (AA' m, 6 H), 6.92 (BB' m, 6 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.6$ , 123.7, 126.4, 147.2; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2930$ , 1455, 1210, 1110  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Hexan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 268(3.27), 274(3.24) nm. **2b**: MS (70 eV):  $m/z$  312 ( $M^+$ , 84), 311(63), 194(72). **3a**: farblose Kristalle,  $F_p = 185\text{--}186^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  306 ( $M^+$ , 100), 305(52), 191(55);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.56$  (s, 6 H), 6.77 (AA' m, 6 H), 7.08 (BB' m, 6 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 126.1$ , 130.1, 132.5, 136.6; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2990$ , 2920, 1460, 1440, 1260, 1085, 800, 740, 650  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Hexan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 218(4.43), 268(3.43) nm. **3b**: MS (70 eV):  $m/z$  312 ( $M^+$ , 100). **4a**: farblose Kristalle,  $F_p = 145\text{--}147^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  306 ( $M^+$ , 70), 305(47), 178(100), 128(75);  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.24$  (dd,  $J = 5.8$ , 5.8 Hz, 1 H), 3.81 (dd,  $J = 6.2$ , 6.2 Hz, 1 H), 3.87 (dd,  $J = 5.3$ , 5.3 Hz, 1 H), 4.03 (dd,  $J = 5.2$ , 5.2 Hz, 1 H), 5.96 (dd,  $J = 7.4$ , 1 Hz, 1 H), 6.37 (ddd,  $J = 10.1$ , 6.7 Hz, 1 H), 6.44 (dd,  $J = 10.1$ , 5.5 Hz, 1 H), 6.48 (ddd,  $J = 7.4$ , 7.4, 2 Hz, 1 H), 6.70–6.80 (m, 2 H), 6.99 (dddd,  $J = 7.0$ , 7.0, 2, 1 Hz, 1 H), 7.29–7.41 (m, 3 H), 7.55 (b d,  $J = 7.7$  Hz, 1 H), 7.84 (b d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.86$ , 41.59, 42.61, 46.82, 120.08, 123.09, 123.42, 123.51, 125.70, 126.03, 126.24, 126.53, 127.23, 127.36, 127.65, 128.88, 129.25, 129.72, 133.70, 134.56, 138.01, 138.35, 145.83, 146.15; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3063$ , 3028, 2913, 2838, 1482, 1450, 1243, 747  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (Hexan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 234 sh(3.13), 269(3.12), 305(2.65) nm.  
[4] a) B. C. Beris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5670; b) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 266.  
[5] Kristallgröße 0.19  $\times$  0.22  $\times$  0.27 mm<sup>3</sup>, trigonale Laue-Symmetrie, Raumgruppe *R3*, 20-Meßbereich  $3^\circ\text{--}45^\circ$ ,  $a = 14.9760(18)$ ,  $b = 14.9760(18)$ ,  $c = 6.1680(6)$  Å,  $\alpha = 90.0$ ,  $\beta = 90.0$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$ ,  $V = 1198.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.27$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.7$  cm<sup>-1</sup>, 1034 bei Raumtemperatur gesammelte Reflexe, von denen 346 beobachtet [ $F^2 > 3\sigma(F^2)$ ], und ohne Absorptionskorrektur benutzt wurden,  $R = 0.0395$ ,  $R_w = 0.0556$ . Wasserstoffatome wurden idealisierte Positionen zugewiesen. Die idealen Wasserstoffpositionen an den Kohlenstoffatomen im gespannten Cyclohexangerüst wurden über die Restmaxima der Differenz-Fourier-Analyse während der letzten Verfeinerungsschleife bestimmt [18].  
[6] G. McMullen, M. Lutterbeck, H. Fritz, H. Prinzbach, C. Krüger, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 19.  
[7] Wir stellen die Struktur von **2a** der des hexasilylierten Derivats von **1** gegenüber. Die (geringe) Störung durch die Substituenten beim letzteren kann durch den Vergleich ähnlicher Daten des 4,5-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dihydrocyclobutabenzols [K. P. Moder, E. N. Duesler, N. J. Leonard, *Acta Crystallogr. B* **37** (1981) 289] mit denen des 1,2-Dihydrocyclobutabenzols eingeschätzt werden [8].  
[8] R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **100** (1988) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 304.  
[9] A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4889.  
[10] a) W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücke, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1348; b) D.-R. Handreck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *ibid.* **101** (1989) 1386 bzw. **28** (1989) 1351 zit. Lit.  
[11] a) W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, H. Hermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3892; b) W. R. Roth, B. P. Scholz, *ibid.* **114** (1981) 3741.  
[12] a) J. F. Liebman, A. Greenberg: *Structure and Reactivity*, VCH Publishers, New York 1988; b) J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981; c) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.  
[13] a) R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7557; b) D. S. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4001; c) F. v. Rantwijk, H. v. Bekkum, *ibid.* **1976**, 3341; d) M. Maas, M. Lutterbeck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2143; e) B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach *Chem. Ber.* **121** (1988) 757.

- [14] a) M. W. Tausch, M. Elian, A. Bucur, E. Cioranescu, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1744; b) H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner, A. Nissen, *ibid.* **104** (1971) 1159.  
[15] a) J. J. Gajewski in E. Buncel, C. C. Lee (Hrsg.): *Isotopes in Organic Chemistry. Secondary and Solvent Isotope Effects*, Vol. 7, Elsevier, New York 1987, S. 160–162; b) siehe auch J. J. Gajewski, K. B. Peterson, J. R. Kagel, Y. C. J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9078.  
[16] Kristallgröße 0.25  $\times$  0.30  $\times$  0.40 mm<sup>3</sup>, orthogonale Laue-Symmetrie, Raumgruppe *Pbca*, 20-Meßbereich  $3^\circ\text{--}45^\circ$ ,  $a = 7.522(2)$ ,  $b = 15.009(3)$ ,  $c = 28.858(7)$  Å,  $\alpha = 90.0$ ,  $\beta = 90.0$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 3257.7(23)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.25$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.7$  cm<sup>-1</sup>, 2474 bei Raumtemperatur gesammelte Reflexe, von denen 1312 beobachtet [ $F^2 > 3\sigma(F^2)$ ] und ohne Absorptionskorrektur benutzt wurden;  $R = 0.104$ ,  $R_w = 0.123$  [18].  
[17] G. I. Fray, R. G. Saxton: *The Chemistry of Cyclooctatraene and Its Derivatives*, Cambridge University Press, New York 1978; J. D. Coyle (Hrsg.): *Photochemistry in Organic Synthesis*, The Royal Society of Chemistry, London 1986. Siehe auch: J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 270.  
[18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54806, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Struktur einer an zwei Kupfer(I)-Zentren koordinierten Kleeblattknoten-Verbindung \*\*

Von Christiane O. Dietrich-Buchecker, Jean Guilhem, Claudine Pascard\* und Jean-Pierre Sauvage\*

Obwohl verknottete Formen der DNA relativ verbreitet sind, wie Ergebnisse der Molekularbiologie gezeigt haben<sup>[1, 2]</sup>, wurden Knoten-Verbindungen in der Chemie bis vor einem Jahr lediglich als hypothetische Objekte diskutiert<sup>[3–5]</sup>. Damals wurde über die erste synthetische Knoten-Verbindung mit Kleeblattstruktur berichtet<sup>[6]</sup>. Die Synthese dieses topologisch neuen Moleküls wurde durch Nutzung eines doppelten dreidimensionalen Templateffekts möglich. Zwei Molekülketten waren so verschlungen an zwei Kupfer(I)-Zentren koordiniert, daß sich eine Doppelhelix, die Vorstufe eines verknotteten Systems, bildete.

Obwohl massenspektrometrische und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen überzeugende Belege für die Knoten-Topologie des Moleküls lieferten, wobei für die NMR-Untersuchungen vor allem die Chiralität des kleeblattartigen Knotens ein besonderer Vorteil war, war es äußerst wichtig, die Struktur dieses Moleküls durch Röntgenbeugungsanalyse zu bestimmen. Diese Studie beseitigt die letzte Unsicherheit hinsichtlich der Knotenstruktur der synthetisierten Verbindung und liefert interessante Daten über die Feinstruktur und die Konformation. Ferner ergab sich eine spontane Racemattrennung der verknotteten Verbindung, was auf eine künftige Trennung in rechts- und linksgeknotete Enantiomere<sup>[7]</sup> hoffen läßt.

Abbildung 1 gibt oben die Strukturformel des Moleküls wieder. Das organische Gerüst wird von einer aus 86 Gliedern bestehenden Molekülkette gebildet, deren Enden unter Bildung eines kleeblattartigen Knotens verknüpft sind. Das

[\*] Dr. C. Pascard, Dr. J. Guilhem  
Laboratoire de Cristallochimie  
Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS  
F-91198 Gif-sur-Yvette (Frankreich)  
Dr. J.-P. Sauvage, Dr. C. O. Dietrich-Buchecker  
Laboratoire de Chimie Organico-Minérale, UA 422 du CNRS  
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur  
F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert.