

Die Charakteristika der hier beschriebenen Reaktionen seien nochmals hervorgehoben:

1) Spezifität: Versucht man dieselbe Reaktion mit Aminophosphanen, so erhält man Additionsprodukte an die Pyrylium-Einheit analog zu der bekannten Addition von PPh_3 an Pyryliumsalze^[1,2]. 2) Das Substitutionsmuster der Pentamethiniumsalze ist über beide Reagentien variierbar:

Über die Arsane kann eine Vielzahl von Aminogruppen eingeführt werden; das Substitutionsmuster der C_5 -Einheit wird über das Pyryliumsalz gesteuert. Es ist uns mit der hier beschriebenen Methode gelungen, das erste phenylsubstituierte Pentamethiniumsalz (und 1,5-disubstituierte Derivate) herzustellen. Die Synthese neuer Pentamethiniumsalze ist für die Herstellung von Farbstoffen und auch präparativ (Zwischenprodukte bei der Azulen-Synthese^[1,5]) von besonderem Interesse. Weitere Anwendungsbereiche eröffnen sich in der Physik (Laser, nichtlineare Optik^[1,4]) und in der Biologie (Anthelmintica^[1,5]).

Experimentelles

1: Zu 0.540 g (1.32 mmol) 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat in 10 mL Acetonitril gibt man 0.162 mL (0.88 mmol) Tris(dimethylamino)arsan. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Fluoreszenz des Pyryliumsalzes verschwindet und die Lösung wird dunkelrot. As_2O_6 wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeengt. Es bleibt ein roter Feststoff zurück, der mit Pentan gewaschen wird (Ausbeute > 90%). Umkristallisation dieses Feststoffs aus reinem EtOH ergibt hellrote Kristalle ($F_p = 195^\circ\text{C}$), die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. **2-5** werden analog erhalten.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z 4456]

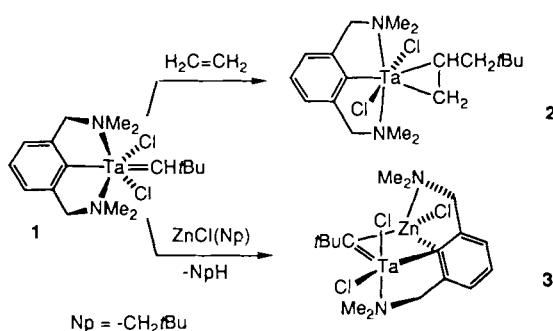
- [1] Übersicht: Y. Z. Huang, Y. C. Shen, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 115–157; Y. Z. Huang, L. Shi, S. Li, *Synthesis* 1988, 975–977; P. Chabert, C. Mioskowski, J. R. Falk, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2545–2548.
- [2] Übersicht: F. Kober, *Synthesis* 1982, 173–184.
- [3] a) H. Weingarten, W. A. White, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4041–4042; b) H. von Hirsch, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1289–1295; c) G. Manoussakis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 3100–3103.
- [4] A. T. Balaban, *Org. Synth. Mod. Trends Proc. IUPAC Symp.* 6th 1986 (1987), S. 263–274.
- [5] Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni, M. Simalty, Y. Madaule, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 1398–1403; *ibid.* 1971, 546–551.
- [6] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 458.
- [7] G. Märkl, S. Dielt, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 535–538.
- [8] a) Yu. L. Slominskii, S. V. Popov, I. V. Repyakh, M. I. Povolotskii, A. D. Kachkovskii, G. G. Dyadyusha, *Teor. Eksp. Khim.* 23 (1987) 687–692, zit. Lit.; b) S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812–3822; c) S. Dähne, B. Bornowski, B. Grimm, S. Kulpe, D. Leupold, M. Mäther, *J. Signalauzeichnungsmater.* 4 (1977) 277–284.
- [9] a) R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.* 315 (1973) 1121–1130; R. Radeglia, E. Gey, T. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl, S. Dähne, *ibid.* 316 (1974) 766–772; b) M. Honda, C. Katayama, J. Tanaka, *Acta Crystallogr.* B42 (1986) 90–95.
- [10] $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$; Raumgruppe: $Pca2_1$; Maße der Einheitszelle: $a = 17.905(2)$, $b = 8.849(1)$, $c = 15.890(2)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$, Strahlung: $\text{Cu-K}\alpha$, $2\theta_{\text{max.}} = 135^\circ$; Unabhängige Reflexe: 2501 ($R_{\text{int.}} = 4.6\%$). Beobachtete Reflexe: 1980 ($I > 2.5\sigma(I)$). Strukturbestimmung: SHELXS (Patterson) + DIRDIF; Strukturverfeinerung: SHELX76 (mit F); nach der letzten Verfeinerung: $R = 0.078$; $S = 1.44$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55339, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] a) Orange Kristalle, siehe [9b]; b) gelbe Kristalle: J. O. Seltzer, W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 631–635; F. Chentli-Benchikha, J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Cryst. Struct. Commun.* 6 (1977) 421–424.
- [12] V. T. Abaev, L. I. Kisarova, S. E. Emarmilidi, A. A. Bumber, I. E. Mikhailov, I. B. Blank, A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, O. Yu. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 1506–1515.
- [13] W. Flitsch, J. R. Alan, M. Hohenhorst, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4397–4398; K. Hafner, K. P. Meinhardt, *Org. Synth.* 62 (1984) 134–139.
- [14] J. Merski, C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3731–3742; S. H. Stevenson, D. S. Donald, G. R. Meredith, *Mater. Res. Symp. Proc.* 109 (Non-linear Opt. Prop. Polym.) (1988), 103–108.
- [15] D. L. Garnaise, G. Y. Paris, CA-A C4922713 (1973), Abbott Lab. Ltd.

Der Einfluß intramolekularer Koordination auf Alkylidentantal-zentrierte Reaktionen: Synthese und Struktur eines Tantal-Olefin-Addukts sowie eines Tantal-Zink-Alkyldidenkomplexes**

Von Hendrikus C. L. Abbenhuis, Nantko Feiken, Henk F. Haarman, David M. Grove, Ernst Horn, Huub Kooijman, Anthony L. Spek und Gerard van Koten*

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit kurzem untersuchen wir den Einfluß von intramolekularen Lewis-Basen auf die Reaktivität von Tantal-Alkyldenkomplexen. Der potentiell dreizähnige, monoanionische Ligand $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^\ominus$ erschien für diese Studien aufgrund seiner Fähigkeit zur Stabilisierung von Übergangsmetallzentren in hohen Oxidationsstufen wie Fe^{III} ^[1] und Ni^{III} ^[2] sowie von ungewöhnlichen Übergangsmetallkomplex-Intermediaten^[3] sehr gut geeignet. Der Tantal-Alkyldenkomplex **1**, der diesen Liganden enthält, wurde von uns hergestellt^[4]. Hier berichten wir nun über die Alkylden-zentrierten Reaktionen von **1** mit einem Olefin (Ethen) und mit einer starken Base (Neopentylzinkchlorid). Diese Reaktionen (Schema 1) führen zur Bildung eines Tantal-Olefin-Addukts bzw. eines neuartigen zweikernigen Tantal-Zink-Komplexes.



Schema 1. Alkylden-zentrierte Reaktivität von **1**.

Wird der Alkyldenkomplex **1** bei 20°C in Pentan mit Ethen im Überschuß umgesetzt, so bildet sich das Neopentylethen-Addukt **2**, das spektroskopisch^[5] und röntgenstrukturanalytisch^[6] charakterisiert wurde. Die Strukturbestimmung (Abb. 1) zeigt, daß es sich bei **2** um einen einkernigen, verzerrt pentagonal-bipyramidal koordinierten Tantalkomplex handelt. In diesem Komplex sind die beiden Chloratome $\text{Cl}(1)$ und $\text{Cl}(2)$ axial (*trans*) angeordnet. In den äquatorialen Positionen befinden sich die Atome $\text{C}(13)$ und $\text{C}(14)$ der koordinierten Olefin-Einheit sowie die Atome $\text{C}(1)$, $\text{N}(1)$ und $\text{N}(2)$ des dreizähnigen Aryldiamin-Liganden. Die beiden fünfgliedrigen Chelatringe $\text{Ta}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ sind gewellt. Die mit der Koordination an Tantal einhergehende deutliche Verlängerung der C-C-Doppelbindung der Olefin-Einheit ($\text{C}(13)\text{-C}(14) = 1.436(10)$ Å) und die kurzen Ab-

[*] Prof. Dr. G. van Koten, H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, H. F. Haarman, Dr. D. M. Grove
Debye Research Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

Dr. E. Horn, H. Kooijman, Dr. A. L. Spek
Vakgroep Kristal-en Structuurchemie, University of Utrecht

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil (Stipendium für H. C. L. A. und A. L. S.) von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) mit finanzieller Unterstützung der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) gefördert.

ständen von C(13) und C(14) zum Tantal (2.200(7) bzw. 2.211(7) Å) legen eine Beschreibung der Struktur als ein Tantalacyclopropan (mit Tantal in der Oxidationsstufe v) nahe.

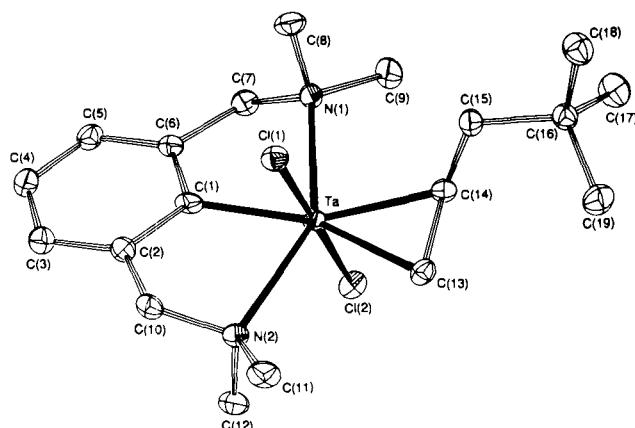


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ta-Cl(1) 2.3702(18), Ta-Cl(2) 2.3608(18), Ta-C(1) 2.165(7), Ta-N(1) 2.353(6), Ta-N(2) 2.372(6), Ta-C(13) 2.200(7), Ta-C(14) 2.211(7); Cl(1)-Ta-Cl(2) 178.76(7), N(1)-Ta-N(2) 145.0(2), N(1)-Ta-C(14) 88.5(2), C(13)-Ta-C(14) 38.0(3).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2**^[5] zeigt, zumindest bis 80°C, keine Temperaturabhängigkeit, d. h. **2** weist in Lösung eine starre Struktur auf. Charakteristisch für die dreizähnige Koordination des Aryldiamin-Liganden sind die vier anisochronen Resonanzsignale für die NMe_2 -Gruppen bei δ = 2.35, 2.42, 3.27 und 3.45; die zu hohem Feld verschobenen Multipletts für die Protonen der Doppelbindung bei δ = 3.10, 4.06 und 4.22 sind ein eindeutiger Hinweis auf die η^2 -Koordination der Neopentylethen-Einheit. $^1\text{J}_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}}$ für die C-Atome der Doppelbindung beträgt nur 34 Hz (gemessen in einem INADEQUATE- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment) und liegt damit eher im Bereich einer $^1\text{J}_{\text{sp}^3\text{-C}/\text{sp}^3\text{-C}}$ -Kopplung in Alkanen und Cyclopropanen als im Bereich einer $^1\text{J}_{\text{sp}^2\text{-C}/\text{sp}^2\text{-C}}$ -Kopplung in Alkenen^[7]. Dieser Befund stützt die Beschreibung von **2** als Tantalacyclopropan.

Die Umsetzung von **1** mit Neopentylzinkchlorid in Et_2O liefert den zweikernigen Komplex **3**, der spektroskopisch^[5] und röntgenstrukturanalytisch^[8] charakterisiert wurde. Laut Strukturbestimmung (Abb. 2) handelt es sich bei **3** um einen Tantal-Zink-Alkyldienkomplex mit einem verbrückenden Aryldiamin-Liganden, der so positioniert ist, daß er die Koordinationssphäre beider Metallzentren vervollständigt. Daraus resultiert für das Zinkatom eine verzerrt tetraedrische und für das Tantalatom eine zwischen trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidal liegende Ligandanordnung (70% entlang der Reaktionskoordinate für eine Berry-Pseudorotation in Richtung quadratisch-pyramidal). Der Aryl-Ligand bildet über C(9) eine bisher noch nicht beobachtete asymmetrische Brücke zwischen Zink und Tantal: Der Winkel zwischen dem Ta-Zn-Vektor und der besten Ebene durch die Aren-Kohlenstoffatome beträgt 65.2(2)° und weicht damit deutlich von den für eine symmetrisch verbrückende Einheit erwarteten 90° ab. Nach den Strukturdaten nimmt diese Bindung eine Mittelstellung zwischen einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung und einer Kombination aus einer Ta-C- σ - und einer koordinativen C → Zn-Bindung ein, wobei Elektronendichte aus dem gefüllten p-Orbital von C(9) in Richtung Zn verschoben ist. Die letztere Betrachtungsweise entspricht dem Bindungstyp, der bei einem elektrophilen Angriff eines Zink-Kations auf das *ipso*-Kohlenstoffatom der Tantal-Aren-Einheit resul-

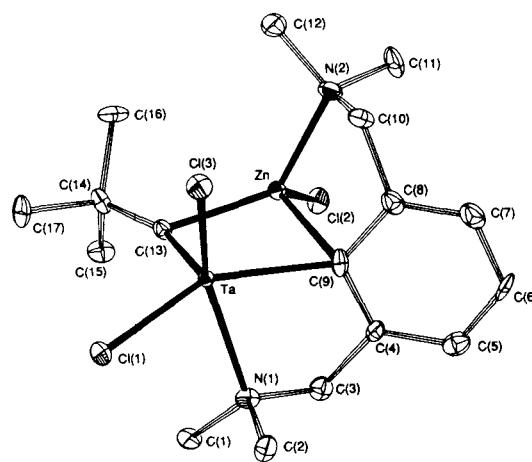


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. (ORTEP, thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ta-Cl(1) 2.3830(15), Ta-Cl(2) 2.3628(16), Ta-C(9) 2.321(6), Ta-C(13) 1.862(6), Ta-N(1) 2.313(6), Ta-Zn 2.7286(9), Zn-Cl(2) 2.2143(16), Zn-C(9) 2.258(6), Zn-C(13) 2.114(6), Zn-N(2) 2.101(5); Cl(1)-Ta-Cl(3) 91.90(5), Cl(1)-Ta-C(13) 103.04(18), Cl(3)-Ta-C(9) 98.79(16), N(1)-Ta-C(9) 75.0(2), N(2)-Zn-Cl(2) 108.49(15), Cl(2)-Zn-C(9) 117.71(17), Cl(2)-Zn-C(13) 118.51(15).

tieren würde^[10]. Der sehr kurze Ta-C_{Alkyldien}-Abstand (Ta-C(13) = 1.862(6) Å) in Kombination mit der langen Zn-C-Bindung in der Alkyldien-Einheit (Zn-C(13) = 2.114(6) Å) lässt auch eine Beschreibung des Komplexes als ein durch eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung mit einem Zinkchlorid-Kation stabilisiertes Tantal-Alkyldien-Komplexfragment zu. Ähnlich wurde auch die Struktur von $\{[\text{TaCl}_2(\mu\text{-C}_t\text{Bu})(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2\}$ ^[11] beschrieben.

Experimentelles

2: Eine bei 20°C mit Ethen gesättigte purpurne Suspension von 4.03 mmol **1** [4] in Pentan (100 mL) wird 24 h gerührt. Die resultierende grüne, trübe Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt. Auf diese Weise erhält man 3.23 mmol smaragdgrünes **2** (80%). Der Komplex kann aus wenig Pentan umkristallisiert werden. Korrekte C,H,N-Analyse.

3: Eine purpurne Suspension von 12.3 mmol **1**, 7.12 mmol ZnCl_2 und 6.16 mmol $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{C}_t\text{Bu})_2]$ in Et_2O (100 mL) wird bei 20°C 5 d gerührt. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der klebrige Rückstand mit Hexan behandelt. Das resultierende rote Pulver wird mit 150 mL warmem (50°C) Benzol extrahiert. Das Extrakt wird im Vakuum auf ca. 50 mL eingeengt und mit Pentan (200 mL) überschichtet. Nach 3 d bei 20°C können große rote Kristalle von **3** (9.70 mmol, 79%) isoliert werden. Korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 29. Januar 1991 [Z 4409]

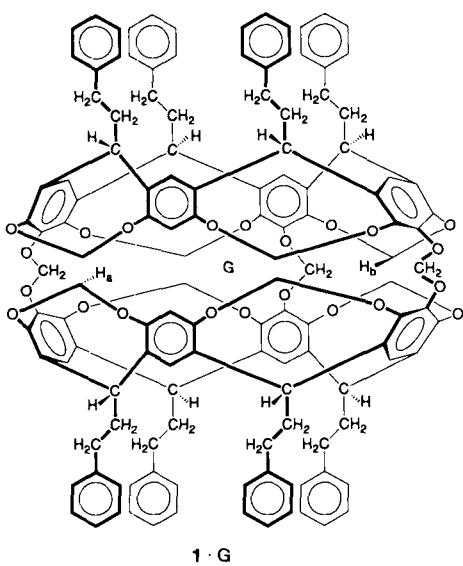
- [1] A. de Koster, J. A. Kanters, A. L. Spek, A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, K. Vrieze, *Acta Crystallogr. C* 41 (1985) 893.
- [2] D. M. Grove, G. van Koten, R. Zoet, N. W. Murrall, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1379.
- [3] G. van Koten, J. Terheijden, J. A. M. van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Müller, C. H. Stam, *Organometallics* 9 (1990) 903.
- [4] H. C. L. Abbenhuis, D. M. Grove, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. van Koten, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 109 (1990) 446.
- [5] ^1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): **2**: δ = 1.33 (s, 9 H; *t*Bu), 2.12, 2.97 (jeweils dd, 2 H; $\text{CH}_2\text{C}_t\text{Bu}$), 2.35, 2.42, 3.27, 3.45 (jeweils s, 12 H; NCH_3), 3.10, 4.06 (jeweils m, 2 H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 4.22 (m, 1 H; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 3.64, 3.68, 4.49, 4.61 (jeweils d, $^2\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 12 Hz, 4 H; CH_2N), 7.10 (dd, 2 H; $\text{o-C}_6\text{H}_3$), 7.27 (t, 1 H, $p\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}$); **3**: δ = 1.55 (s, 9 H; *t*Bu), 1.75, 1.94, 2.42, 2.71 (jeweils s, 12 H; NCH_3), 2.26, 2.33, 4.43, 5.03 (jeweils d, $^2\text{J}(\text{H}, \text{H})$ = 13 Hz, 4 H; CH_2N), 6.62 (dd, 2 H; $\text{o-C}_6\text{H}_3\text{N}$), 6.97 (t, 1 H; $p\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, C_6D_6 , 25°C, TMS): **2**: δ = 30.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.6, 52.8, 54.5, 55.8 (NCH_3), 58.6 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 78.3, 78.8 (CH_2N), 87.8 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 95.2 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$), 204.7 (Ar, *ipso*-C); **3**: δ = 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.4, 47.9, 48.1, 54.0 (NCH_3), 67.0, 71.6 (CH_2N), 175.2 (Ar, *ipso*-C), 295.4 (*t*Bu).
- [6] Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ta}$, M = 541.34, triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, a = 8.3199(14), b = 9.041(2), c = 14.054(3) Å, α = 94.531(19),

- $\beta = 90.748(15)$, $\gamma = 92.856(17)^\circ$, $V = 1052.4(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.708 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 54.2 \text{ cm}^{-1}$. Ein blockförmiger Kristall (ca. $0.6 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$) von 2, montiert auf einer Glaskapillare, wurde auf eine Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer bei 100 K mit Zr-gefilterter Mo_{Kα}-Strahlung ($\theta_{\text{max}} = 30.26^\circ$) vermessen. Strukturlösung mit Patterson-Methoden und Peak-Optimierung (SHELXS-86). H-Atome in berechneten Positionen (C-H = 0.98 Å). Absorptionskorrektur (Korrekturfaktoren zwischen 1.69 und 4.51). Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop, alle H-Atome isotrop verfeinert bis $R(R_w) = 0.043 (0.051)$; $w^{-1} = \sigma^2(F)$ für 5267 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ [9].
- [7] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, in: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1988, S. 549.
- [8] Kristalldaten für 3: $C_{18}H_{26}Cl_3N_2TaZn$, $M = 613.11$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 9.725(2)$, $b = 10.436(2)$, $c = 20.766(3) \text{ \AA}$, $V = 2107.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.932 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 66.8 \text{ cm}^{-1}$. Ein rotbrauner, blockförmiger Kristall (ca. $0.37 \times 0.63 \times 0.80 \text{ mm}$) von 3, montiert auf einer Glaskapillare, wurde mit einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer bei 100 K mit Zr-gefilterter Mo_{Kα}-Strahlung ($\theta_{\text{max}} = 29.4^\circ$) vermessen. Strukturlösung mit Patterson- und Fourier-Methoden (SHELXS-86). H-Atome in berechneten Positionen (C-H = 0.98 Å). Empirische Absorptionskorrektur (DIFABS). Verfeinerung bis $R(R_w) = 0.034 (0.054)$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0017(F)^2$ für 4746 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ [9].
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] Neuere Beispiele für verbrückende Arylgruppen: G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* 400 (1990) 283; P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, P. van der Sluis, A. L. Spek, *ibid.* 393 (1990) 315.
- [11] A. W. Gal, H. van der Heijden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 420.

Die Zähmung von Cyclobutadien**

Von Donald J. Cram*, Martin E. Tanner und Robert Thomas

Cyclobutadien (CH_4) ist die Mona Lisa der Organischen Chemie: Es vermag Erstaunen hervorzurufen, die Phantasie anzuregen und fordert zu Interpretationen heraus. Für keine andere derart kurzlebige organische Verbindung wurden so viele Synthesen ausgearbeitet, keine andere zeigt so viele ver-

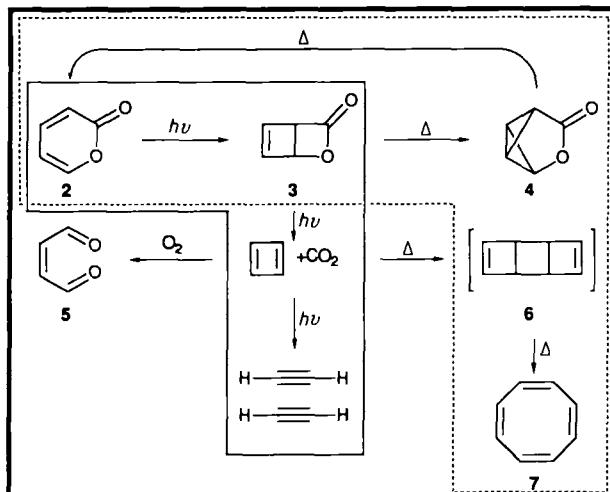


* Prof. Dr. D. J. Cram, Dr. M. E. Tanner, Dr. R. Thomas
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
Los Angeles, CA 90024 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem U.S. Public Health Service (Grant GM-12640) und durch ein SERC/NATO-Stipendium (für R. T.) gefördert.

schiedenartige chemische Reaktionen und für keine andere gibt es so viele Rechnungen zur Struktur^[1–3].

Wir berichten hier über Synthese und Reaktionen von Cyclobutadien im Innern des Hemicarceranden 1, dessen Hohlraum groß genug ist, um kleine Gastmoleküle wie Dimethylacetamid, Benzol oder Tetrahydrofuran (THF) aufzunehmen, und durch dessen Öffnung Gäste G oberhalb 100°C ein- und austreten können. Die acht $C_6H_5CH_2CH_2$ -Gruppen von 1 · G dienen zur Erhöhung der Löslichkeit^[4, 5]. In 1 · (CH)₄ schützt die Hülle des Wirtes den Guest (CH)₄ vor einer Dimerisierung^[2, 3] und vor Reaktanten, die zu groß sind, um durch die Öffnung von 1 zu gelangen. Folglich ist 1 · (CH)₄ selbst bei Raumtemperatur und noch darüber (!) stabil. Die hier beschriebene Synthese und die Reaktionen von (CH)₄ im fett gezeichneten Kasten in Schema 1 sind die ersten, die in der *inneren Phase* eines Hemicarceranden^[4] durchgeführt wurden. Reaktionen, die früher von Corey et al.^[6, 7] in normalen Lösungen (2 → 3 → 4) sowie von Maier et al. und Schweig et al.^[8] (4 → 2, Blitzpyrolyse) durchgeführt wurden, sind durch den gestrichelten Rahmen gekennzeichnet. Reaktionen, die noch früher von Chapman et al.^[9] und Kranz et al.^[10] in einer Argonmatrix bei 8 K durchgeführt wurden, sind durch den kleinsten Rahmen in Schema 1 gekennzeichnet. Von Maier et al.^[11] wurden die



Schema 1. Thermische und photochemische Transformationen von α -Pyron 2. Die drei Rahmen zeigen Reaktionen, die früher in Lösung und in der Gasphase (---) oder bei 8 K in einer Argonmatrix durchgeführt wurden (—), und Reaktionen, die jetzt in der inneren Phase des Hemicarceranden 1 gelangen (—); einzige die Bildung von Cyclooctatetraen findet außerhalb von 1 statt.

stabilen Cyclobutadien-Derivate 8^[11] und 9^[12a] und von Masamune et al. 9^[12b] dargestellt und charakterisiert. In diesen Verbindungen wird das Cyclobutadien-System durch sterische Effekte der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen stabilisiert.



Den Hemicarceplex 1 · α -Pyron (1 · 2) erhält man, wenn man den leeren Hemicarceranden 1^[4, 5] mit C_6H_5Cl/α -Pyron (3:1) unter Rückfluß erhitzt und den Komplex nach