

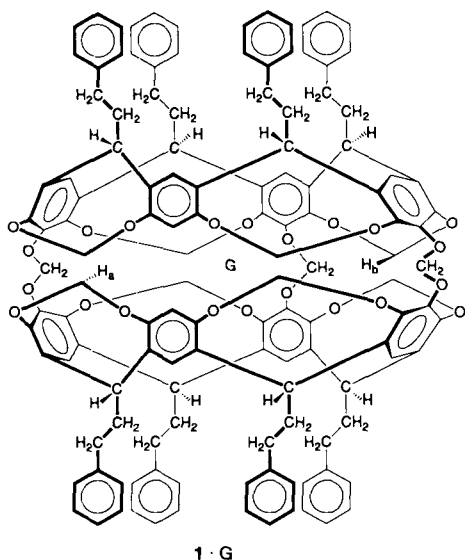
$\beta = 90.748(15)$ ,  $\gamma = 92.856(17)^\circ$ ,  $V = 1052.4(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.708 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 54.2 \text{ cm}^{-1}$ . Ein blockförmiger Kristall (ca.  $0.6 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$ ) von **2**, montiert auf einer Glaskapillare, wurde auf eine Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer bei 100 K mit Zr-gefilterter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\theta_{\text{max}} = 30.26^\circ$ ) vermessen. Strukturlösung mit Patterson-Methoden und Peak-Optimierung (SHELXS-86). H-Atome in berechneten Positionen (C-H =  $0.98 \text{ \AA}$ ). 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**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{TaZn}$ ,  $M = 613.11$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 9.725(2)$ ,  $b = 10.436(2)$ ,  $c = 20.766(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2107.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.932 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 66.8 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\theta_{\text{max}} = 29.4^\circ$ ) vermessen. Strukturlösung mit Patterson- und Fourier-Methoden (SHELXS-86). H-Atome in berechneten Positionen (C-H =  $0.98 \text{ \AA}$ ). 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  $(\text{CH})_4$  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-

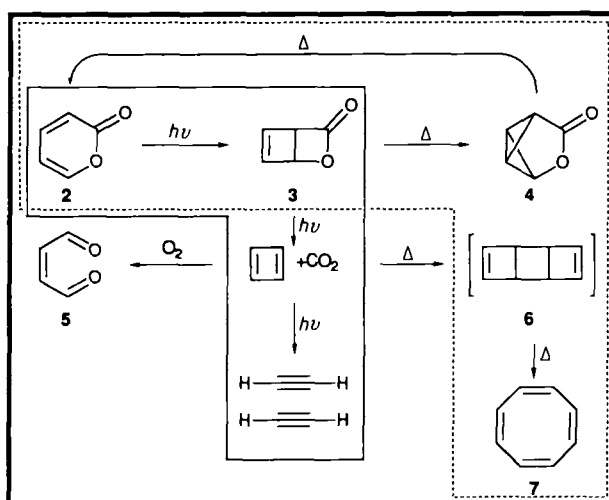


[\*] Prof. Dr. D. J. Cram, Dr. M. E. Tanner, Dr. R. Thomas  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California at Los Angeles  
Los Angeles, CA 90024 (USA)

[\*\*] 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<sup>[1-3]</sup>.

Wir berichten hier über Synthese und Reaktionen von Cyclobutadien im Innern des Hemiacarceranden **1**, dessen Hohlraum groß genug ist, um kleine Gastmoleküle wie Dimethylacetamid, Benzol oder Tetrahydrofuran (THF) aufzunehmen, und durch dessen Öffnung Gäste **G** oberhalb  $100^\circ\text{C}$  ein- und austreten können. Die acht  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen von **1 · G** dienen zur Erhöhung der Löslichkeit<sup>[4, 5]</sup>. In  $1 \cdot (\text{CH})_4$  schützt die Hülle des Wirtes den Gast  $(\text{CH})_4$  vor einer Dimerisierung<sup>[2, 3]</sup> und vor Reaktanten, die zu groß sind, um durch die Öffnung von **1** zu gelangen. Folglich ist  $1 \cdot (\text{CH})_4$  selbst bei Raumtemperatur und noch darüber (!) stabil. Die hier beschriebene Synthese und die Reaktionen von  $(\text{CH})_4$  im fett gezeichneten Kasten in Schema 1 sind die ersten, die in der inneren Phase eines Hemiacarceranden<sup>[4]</sup> durchgeführt wurden. Reaktionen, die früher von Corey et al.<sup>[6, 7]</sup> in normalen Lösungen ( $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ ) sowie von Maier et al. und Schweig et al.<sup>[8]</sup> ( $4 \rightarrow 2$ , Blitzpyrolyse) durchgeführt wurden, sind durch den gestrichelten Rahmen gekennzeichnet. Reaktionen, die noch früher von Chapman et al.<sup>[9]</sup> und Kranz et al.<sup>[10]</sup> in einer Argonmatrix bei 8 K durchgeführt wurden, sind durch den kleinsten Rahmen in Schema 1 gekennzeichnet. Von Maier et al.<sup>[11]</sup> wurden die



Schema 1. Thermische und photochemische Transformationen von  $\alpha$ -Pyrone **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 Hemiacarceranden **1** gelangen (···); einzig die Bildung von Cyclooctatetraen findet außerhalb von **1** statt.

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



Den Hemiacerplex **1 ·  $\alpha$ -Pyrone** (**1 · 2**) erhält man, wenn man den leeren Hemiacarceranden **1**<sup>[4, 5]</sup> mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}/\alpha$ -Pyrone (**3:1**) unter Rückfluß erhitzt und den Komplex nach

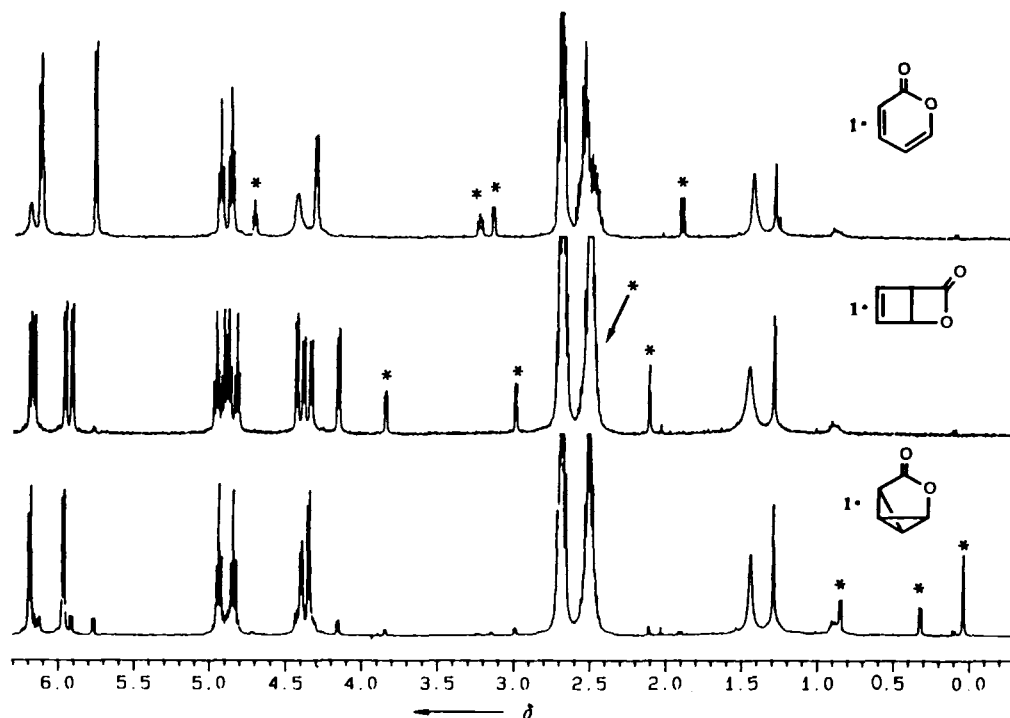


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) der Hemiacetale  $1 \cdot 2$ ,  $1 \cdot 3$  und  $1 \cdot 4$ . Die mit Sternchen markierten Signale rühren von Gastmolekülen her.

Abkühlen mit Hexan ausfällt. Das Wirt/Gast-Verhältnis von  $1 \cdot \alpha$ -Pyrone wurde durch Elementaranalyse und anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (Abb. 1) bestimmt. Lösungen von  $1 \cdot \alpha$ -Pyrone in entgastem  $\text{CDCl}_3$  (ca. 3 mM) oder in THF (ca. 1 mM) wurden in abgeschmolzenen Standard-NMR-Röhrchen aus Borosilicatglas mit einer 75 W-Xenon-Bogenlampe 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der erhaltenen  $\text{CDCl}_3$ - bzw. THF-Lösungen (Abb. 2) zeigen bei  $\delta = 2.27$  bzw.  $2.35$  ein scharfes Singulett für eingeschlossenes  $(\text{CH})_4$ . Im Vergleich zum Signal des Ringprotons in **9** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $\delta = 5.38^{[12]}$ ) ist das Signal bei  $\delta = 2.35$  um  $\Delta\delta = 3.03$  hochfeldverschoben, was auf Abschirmeffekte des Wirtes in  $1 \cdot (\text{CH})_4$  zurückgeführt werden muß. Ähnlich erhält man für  $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  ein Singulett, welches im Vergleich zu nicht komplexiertem  $\text{C}_6\text{H}_6$  in  $\text{CDCl}_3$  ( $22^\circ\text{C}$ ) um  $\Delta\delta = 3.49$  hochfeldverschoben ist. Die nach innen zeigenden Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  des Wirtes (vgl. Formel **1** · **G**) ergeben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  scharfe Dubletts bei  $\delta = 4.27$  und  $4.36$ , ein direkter Beweis dafür, daß das Cyclobutadien im Singulett-Grundzustand vorliegt (Abb. 2). Triplett- $(\text{CH})_4$  würde zu einer enormen Verbreiterung und zu einer Verschiebung der Wirtssignale führen, wie dies für Triplett- $\text{O}_2$  im Spektrum von  $1 \cdot \text{O}_2^{[14]}$  der Fall ist.

Die Schärfe der  $\text{H}_a$ - und  $\text{H}_b$ -Signale weist darauf hin, daß der Gast in  $1 \cdot (\text{CH})_4$  bezüglich des Wirtes in der NMR-Zeitskala sehr schnell um all seine Achsen rotiert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das  $\text{CO}_2$ -Molekül, welches bei der Photolyse ebenfalls entsteht, sofort den Hohlraum verläßt. In anderen Untersuchungen fanden wir, daß  $\text{CO}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$  sehr schnell in den Hohlraum von **1** ein- und aus ihm auch wieder austritt<sup>[5]</sup>. Nach Corey-Pauling-Koltun (CPK)-Molekülmodellen von  $1 \cdot (\text{CH})_4 \cdot \text{CO}_2$  ist die Bewegung beider Gäste im Hohlraum zu langsam, um ihre Orientierungen bezüglich der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala so auszumitteln, daß man für die  $\text{H}_a$ - und  $\text{H}_b$ -Protonen des Wirtes scharfe Dubletts erhält. Analog zu diesem  $\text{CO}_2$ -Ausstoß findet man in einem  $1 \cdot (\text{CH})_4 \cdot \text{CO}_2$  entsprechenden Komplex

mit zwei  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekülen als Gästen, daß unter Erhitzen nur eines der beiden Moleküle abgegeben wird<sup>[14]</sup>.

Durch eine Änderung der Bestrahlungszeit lassen sich sowohl Vorläufer als auch Produkte von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  erhalten. Kürzere Bestrahlung führt unter Isomerisierung (60% Umsatz) von  $1 \cdot 2$  zu gebundenem Photopyron  $1 \cdot 3$  ( $^1\text{H}$ -NMR), welches unter Weiterbestrahlung in  $1 \cdot (\text{CH})_4$  übergeht. Bei noch längerer Bestrahlung nimmt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Intensität des Signals bei  $\delta = 1.91$  zu – in Abbildung 2 kaum zu erkennen –, was auf nicht komplexiertes Acetylen zurückzuführen ist. Dieses Signal war in der ursprünglichen Lösung von  $1 \cdot \alpha$ -Pyrone nicht vorhanden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der entsprechenden Blindprobe (Acetylen in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt ebenfalls ein Signal bei  $\delta = 1.91$ . Werden die durch Bestrahlung erhaltene  $1 \cdot (\text{CH})_4$ -Lösung und die Blindprobe mit Xenon gespült, so verschwindet in beiden Fällen das Signal bei  $\delta = 1.91$ . Die Zugabe von ammoniakalischem Kupferchlorid zu einer Lösung von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  (nach der Bestrahlung) führt zu der tiefroten Farbe, die für Kupferacetylid typisch ist<sup>[15]</sup>. Dagegen kann in Lösungen von  $1 \cdot \alpha$ -Pyrone vor der Bestrahlung oder in Lösungen von freiem **1** in  $\text{CDCl}_3$  vor oder nach der Bestrahlung kein Acetylen nachgewiesen werden. Also muß das Acetylen durch die Photolyse des eingeschlossenen Cyclobutadiens entstehen; die gleiche Reaktion findet auch in einer Argonmatrix bei 8 K statt.

Das FT-IR-Spektrum von  $1 \cdot \alpha$ -Pyrone in  $\text{CDCl}_3$  zeigt für  $\alpha$ -Pyrone 2 Banden bei  $1733$ ,  $1719$ ,  $1539$  und  $1246 \text{ cm}^{-1}$ , die bei unkomplexiertem **2** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $1737$ ,  $1719$ ,  $1546$  und  $1247 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Diese Banden sind im Spektrum von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  verschwunden (keine Carbonylbanden im Bereich von  $1650$ – $1850 \text{ cm}^{-1}$ ). Die bei  $1233 \text{ cm}^{-1}$  neu auftretende Bande ist ein weiterer Hinweis für die Bildung von Cyclobutadien. Sie wird der C-C-Streckschwingung zugeordnet, welche bei  $(\text{CH})_4$  in der Argonmatrix bei  $1240 \text{ cm}^{-1}$  absorbiert<sup>[9]</sup>. Die anderen  $(\text{CH})_4$ -Signale sind von Banden des Wirtes überlagert.

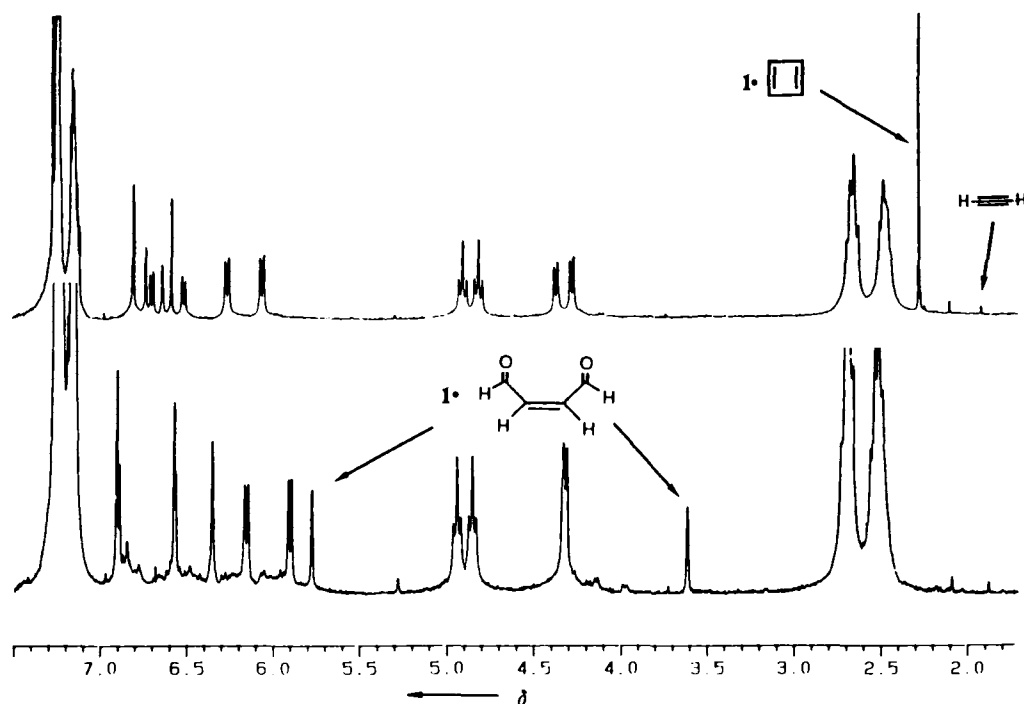


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) der Hemiacetale  $1 \cdot (\text{CH})_4$  und  $1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH=CHCHO}$ .

Wird eine Lösung von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 5 min auf  $220^\circ\text{C}$  erhitzt, so tritt ein völliger Austausch des Gastes unter Bildung von  $1 \cdot (\text{CD}_2)_4\text{O}$  ein. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Wirtes entsprechen denen von früher dargestelltem  $1 \cdot (\text{CH}_2)_4\text{O}$ <sup>[5]</sup>. Ein neues Singulett im Spektrum bei  $\delta = 5.71$  kann auf freies Cyclooctatetraen **7** zurückgeführt werden, dessen charakteristischer stechender Geruch beim Öffnen des NMR-Röhrchens keinen Zweifel an der Identität der Verbindung läßt. Bei Zugabe von **7** zur Lösung im NMR-Röhrchen nimmt die Intensität des Signals bei  $\delta = 5.71$  zu. Das freigesetzte Cyclobutadien muß also zu **6** dimerisiert sein, welches thermisch zu **7** umlagert. Das intermediäre Auftreten von Cyclobutadien-Dimeren steht, obwohl nicht direkt nachgewiesen, außer Frage. Diese Dimere lagern sich bei  $140^\circ\text{C}$  in einer Reaktion mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min zu **7** um<sup>[16]</sup>.

In einer Lösung von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  in  $\text{CDCl}_3$  reagiert das Gastmolekül Cyclobutadien rasch mit  $\text{O}_2$  zu einem Produkt, bei dem es sich wahrscheinlich um  $1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH=CHCHO}$  handelt. Wurde ein kräftiger  $\text{O}_2$ -Strom 10 min durch eine Lösung von  $1 \cdot (\text{CH})_4$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  geleitet, so wurden 50% des Eduktes zu einem neuen Komplex umgesetzt; die Umsetzung war nach weiteren 30 min unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre vollständig. Das 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Maleinaldehyd<sup>[17]</sup>-Komplexes (Abb. 2) weist für den Gast breite Singuletts bei  $\delta = 5.77$  und  $3.61$  auf. Durch selektive Entkopplung konnte gezeigt werden, daß die beteiligten Kerne miteinander koppeln. Das Signal bei  $\delta = 5.77$  ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Signale der Aldehyd-Protonen von ihrer normalen Lage um  $\Delta\delta \approx 4$  hochfeldverschoben sind. CPK-Modelle von  $1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH=CHCHO}$  lassen erkennen, daß sich diese Protonen in den stark abschirmenden, polaren Bereichen des Wirtes befinden. Das Signal bei  $\delta = 3.61$  ist typisch für olefinische Protonen<sup>[5]</sup>. Wie beim Gast, so sind auch mehrere Signale des Wirtes bei  $25^\circ\text{C}$  sehr breit (kein Verlust von Symmetrie). Für den Wirt erhält man jedoch scharfe Signale, wenn die Lösung erwärmt wird. Die Linienverbreiterung der Maleinaldehyd-Signale kann auf die eingeschränkte Beweglichkeit dieses Moleküls im Komplex

zurückgeführt werden (es ist etwas größer als Cyclobutadien).

Das FT-IR-Spektrum dieses neuen Komplexes zeigt eine breite Bande bei  $1696\text{ cm}^{-1}$ , die auf einen ungesättigten Aldehyd hinweist. Aufgrund der Spektren kann die Bildung von  $1 \cdot (\text{E})\text{-OHCCH=CHCHO}$  anstelle des entsprechenden (Z)-Komplexes nicht ausgeschlossen werden. Eine  $1 \cdot (\text{CH})_4 + \text{O}_2 \rightarrow 1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH=CHCHO}$  entsprechende Reaktion ist die von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien **8** mit  $\text{O}_2$ , bei der  $(\text{Z})\text{-}t\text{BuCOC}(t\text{Bu})=\text{C}(t\text{Bu})\text{CO}t\text{Bu}$ <sup>[18]</sup> entsteht. Auf die Bildung von Maleinaldehyd **5** in der Reaktion von gasförmigem  $(\text{CH})_4$  mit  $\text{O}_2$  wurde bereits von Hedaya et al. hingewiesen, die massenspektrometrisch ein Addukt mit  $m/z$  84 nachwiesen<sup>[19]</sup>.

Ein Vergleich der UV-Spektren von **1** und  $1 \cdot \alpha\text{-Pyron}$  in  $\text{CDCl}_3$  zeigt, daß zwischen Wirt und Gast keine elektronische Wechselwirkung auftritt. Die starke Absorption, die auf die aromatischen Ringe des Wirtes zurückzuführen ist, fällt bei 300 nm abrupt ab, so daß ein sehr enger UV-Bereich für die selektive Photolyse von  $\alpha\text{-Pyron}$  in **1**·**2** verbleibt. Bestrahlungen von 2–4 mM Lösungen von **1**·**2** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  mit einer Xenon-Bogenlampe und Verwendung eines  $< 300\text{ nm}$ -Filters (wäßrige Lösung von  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$ ) führten zur quantitativen Umsetzung von **1**·**2** zu **1**·**3** (vgl. Schema 1). Die Reaktion wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch (500 MHz) verfolgt und war nach 1 h beendet. Abbildung 1 zeigt die Spektren von **1**·**2** und **1**·**3** bei  $60^\circ\text{C}$ . Bei **1**·**2** sind bei  $25^\circ\text{C}$  mehrere Signale des Wirtes wegen der eingeschränkten Beweglichkeit des Gastes breit. Im Spektrum von **1**·**3** sind die Signale des Wirtes bei  $25^\circ\text{C}$  (und auch noch bei  $60^\circ\text{C}$ ) ziemlich scharf. Man erhält jedoch einen doppelten Signalsatz, was darauf hinweist, daß die Längsachsen von **3** und **1** ungefähr zusammenfallen und daß **3** bezüglich der NMR-Zeitskala keine schnelle Rotation um seine kürzere Achse vollzieht. Drei der Signale von komplexiertem **3** ( $60^\circ\text{C}$ ) findet man bei  $\delta = 3.84$ ,  $2.98$  und  $2.10$  (je ein Proton). Das vierte Signal bei  $\delta = 2.46$  wurde mit der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Technik identifiziert. Es koppelt mit den Signalen bei  $\delta = 2.98$  und  $2.10$ . Die  $\delta$ -Werte für **3** in **1**·**3** sind

unter Berücksichtigung der Abschirmeffekte des Wirtes mit jenen von unkomplexiertem **3** in  $\text{CCl}_4$  [ $\delta = 6.73, 6.59, 5.30$  und  $4.40$ ] in Einklang.

Ein weiterer Beweis für die Existenz von **1** · **3** wurde durch FT-IR-Spektroskopie ( $\text{CDCl}_3$ ) erhalten. Die Carbonyl-Streckschwingung von unkomplexiertem **2** erscheint als aufgespaltene Doppelbande bei  $1719$  und  $1737\text{ cm}^{-1}$ . Für komplexiertes **2** erhält man eine Doppelbande bei  $1719$  und  $1733\text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsfrequenz wird also durch die Komplexbildung kaum verändert. Bei Bestrahlung verschwinden diese Signale und stattdessen tritt eine starke Absorption bei  $1847\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache bei  $1823\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies ist in Einklang mit den früher beobachteten Carbonyl-Absorptionen von freiem **3** (Doppelbande bei  $1848$  und  $1818\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ )<sup>[6]</sup>. Bei der Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Hexan/ $\text{CHCl}_3$ , 3:7) hat das Photolyse-Produkt einen größeren  $R_f$ -Wert als **1** · **2**. Wahrscheinlich rührt dies daher, daß die Carbonylgruppe von **1** · **2** im Gegensatz zu der des bicyclischen Lactons (durch die Öffnung im Sphäranden) mit der äußeren Umgebung wechselwirkt. Der Komplex **1** · **3** zeigt als Feststoff nach zwei Wochen keinerlei Zersetzung und in einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung wird bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb 24 h keine Dekomplexierung oder Umlagerung beobachtet.

Nach 17 h Erhitzen von **1** · **3** auf  $90^\circ\text{C}$  erhielt man 80% **1** · **4**, 7% reagierten zu **1** · **2** zurück und 13% wurden nicht umgesetzt. Das 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) von **1** · **4** (Abb. 1) weist bei  $\delta = 0.84$  (1 H),  $0.31$  (1 H) und  $0.03$  (2 H) Signale für den Gast auf, die durch Entkopplungsexperimente eindeutig zugeordnet werden können. Die Signale sind bei  $25^\circ\text{C}$  etwas verbreitert. Ihre Hochfeldverschiebung ist ein Indiz dafür, daß sie nicht von olefinischen Protonen herrühren. Unter Berücksichtigung der Abschirmeffekte des Wirtes in **1** · **4** stimmen diese chemischen Verschiebungen mit jenen überein, die für freies **4** in  $\text{CDCl}_3$  beobachtet werden ( $\delta = 4.72$  (1 H),  $3.50$  (2 H),  $2.45$  (1 H))<sup>[7]</sup>. Auch die Kopplungskonstanten von **4** in **1** · **4** sind mit jenen von **4** in  $\text{CDCl}_3$  in Einklang. Die Fernkopplung zwischen den Protonen auf beiden Seiten der Carboxybrücke von **4** in **1** · **4** beträgt  $5.0\text{ Hz}$  im Vergleich zu  $5.2\text{ Hz}$  für **4** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur<sup>[7]</sup>. Obwohl die  $\text{H}_a$ -Signale von **1** · **4** bei  $25^\circ\text{C}$  verbreitert sind, ist die Symmetrie zwischen der Nord- und Südhalbkugel des Wirtes deutlich erkennbar. Das FT-IR-Spektrum von **1** · **4** in  $\text{CDCl}_3$  zeigt eine starke Absorption bei  $1821\text{ cm}^{-1}$  und weicht damit nur geringfügig von den Absorptionen von **4** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $1818$  und  $1795\text{ cm}^{-1}$  ab<sup>[7]</sup>. Das dünn-schichtchromatographische Verhalten von **1** · **4** gleicht dem von **1** · **2**.

Die für **1** · **2**, **1** · **3** und **1** · **4** vorgeschlagenen Strukturen konnten durch die Isomerisierung von **1** · **4** → **1** · **2** durch Erhitzen von **1** · **4** (20 h bei  $140^\circ\text{C}$ ) gesichert werden. Die Zusammensetzung aller Komplexe blieb also während der drei Umwandlungen erhalten. Die Umsetzung **4** → **2** gelang früher durch Vakuum-Blitzpyrolyse von **4** bei  $600^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>.

Wir haben hier über folgende neue Phänomene berichtet: 1) Ein Edukt, z. B.  $\alpha$ -Pyron, kann in die innere Phase eines leeren Hemicarceranden wie **1** mit komplementären Dimensionen eingeschleust werden (unter Berücksichtigung von Massenwirkungsgesetz und Enthalpie), so daß sich ein Hemicarceplex, z. B. **1** · **2**, bildet. „Einschnürungsbindung“ (constrictive binding) trägt enorm zur Stabilität eines solchen Komplexes bei. 2) In der inneren Phase wurden drei photochemische Reaktionen durchgeführt: **2** → **3** →  $(\text{CH})_4$  →  $2(\text{CH})_2$  und **2** → **3**. Eine interessante Frage ist dabei, wie das kurzwellige Licht ( $200\text{--}250\text{ nm}$ ), welches für die Bildung von Cyclobutadien (und seine Reaktion zu Acetylen) notwendig ist, durch die „Arylhülle“ des Wirtes ins Innere gelangt (ein Photosensibilisierungsprozeß?). 3) Cyclobutadien ist in der inneren Phase bei normalen Temperaturen stabil

und liegt im Singulett-Zustand vor. 4) Durch Erhitzen auf  $220^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  treten die folgenden Transformationen ein: **1** ·  $(\text{CH})_4$  → **1** +  $(\text{CH})_4$ , **2** ·  $(\text{CH})_4$  → [Dimer] → Cyclo-octatetraen und **1** +  $(\text{CD}_2)_4\text{O}$  → **1** ·  $(\text{CD}_2)_4\text{O}$ . 5) Wenn Sauerstoff und **1** ·  $(\text{CH})_4$  zusammen in  $\text{CDCl}_3$  gelöst werden, dringt Sauerstoff in die innere Phase des Hemicarceplexes ein und löst eine bimolekulare Reaktion aus:  $\text{O}_2 + \textbf{1} \cdot (\text{CH})_4 \rightarrow \textbf{1} \cdot (\text{Z})\text{-OHCC}=\text{CHCHO}$ . 6) Zwei thermische Reaktionen wurden in der inneren Phase durchgeführt, wobei die Hemicarceplexe als Feststoffe eingesetzt wurden: **1** · **3** → **1** · **4** (bei  $90^\circ\text{C}$ ) und **1** · **4** → **1** · **2** (bei  $120^\circ\text{C}$ ). Diese Umsetzungen waren innerhalb der  $^1\text{H}$ -NMR-Detektionsgrenzen quantitativ. Wir erwarten, daß viele hochreaktive Spezies wie gebogene Alkine, Allene und aromatische Ringe sowie Radikale, Carbene etc. in der inneren Phase von Hemicarceranden dargestellt und untersucht werden können.

Wir glauben, daß es realistisch und nützlich ist, die „innere Phase“ von Carceranden und Hemicarceranden als einen *neuen Zustand der Materie* zu betrachten<sup>[20]</sup>. Sie unterscheidet sich grundsätzlich von den inneren Phasen der Clathrate und Zeolithe, denn *jedes einzelne Wirtmolekül weist eine diskrete molekulare innere Phase auf*. Hemicarceranden und Hemicarceplexe können als Feststoff, in Lösung und sogar in der Gasphase, z. B. im Massenspektrometer<sup>[5]</sup>, eingesetzt werden. Ihre inneren Phasen sind daher vom makroskopischen Zustand des umgebenden äußeren Mediums unabhängig. Wir haben hier über Reaktionen in der inneren Phase berichtet, bei denen der Komplex als Feststoff vorlag oder gelöst war. Die inneren Phasen von Clathraten verschwinden dagegen, wenn man sie auflöst, und Zeolithe sind unlösliche, polymere Feststoffe.

Eingegangen am 3. Mai 1991 [Z 4609]

- [1] M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic, New York 1967.
- [2] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **36** (1980) 343.
- [3] G. Maier, *Angew. Chem.* **100** (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 309.
- [4] M. E. Tanner, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1659.
- [5] D. J. Cram, M. E. Tanner, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), im Druck.
- [6] E. J. Corey, J. Streith, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 950.
- [7] E. J. Corey, W. H. Pirkle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5255.
- [8] G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5645; J. Kreile, N. Münzel, A. Schweig, H. Specht, *Chem. Phys. Lett.* **124** (1986) 140.
- [9] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 614.
- [10] C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1111.
- [11] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **90** (1978) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 520.
- [12] a) G. Maier, A. Alzérreca, *Angew. Chem.* **85** (1973) 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 1015; b) S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8481.
- [13] Elementaranalyse für  $\text{C}_{136}\text{H}_{116}\text{O}_{24}$ : Ber.: C 76.53, H 5.48; Gef.: C 76.48, H 5.48.
- [14] J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 113.
- [15] F. Feigl: *Spot Tests in Organic Analysis*, 7. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1966, S. 404.
- [16] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam, C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **97** (1964) 382.
- [17] D. L. Hufford, D. S. Tarbell, T. R. Koszalka, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3014.
- [18] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 211.
- [19] E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo, P. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1875.
- [20] „Every closed surface which lies wholly within a phase contains a region of space which may itself be regarded as a phase.“ P. T. Landsberg: *Mono-graphs in Statistical Physics*, Vol. 2, Interscience Publ., New York 1961, S. 153.