

Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 60°C) der Hemicarceplexe $1 \cdot 2$, $1 \cdot 3$ und $1 \cdot 4$. Die mit Sternchen markierten Signale röhren von Gastmolekülen her.

Abkühlen mit Hexan ausfällt. Das Wirt/Gast-Verhältnis von $1 \cdot \alpha$ -Pyron wurde durch Elementaranalyse und anhand des ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 1) bestimmt. Lösungen von $1 \cdot \alpha$ -Pyron in entgastem CDCl_3 (ca. 3 mM) oder in THF (ca. 1 mM) wurden in abgeschmolzenen Standard-NMR-Röhrchen aus Borosilikatglas mit einer 75 W-Xenon-Bogenlampe 30 min bei 25°C bestrahlt. Die 500 MHz- ^1H -NMR-Spektren der erhaltenen 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 $[\text{D}_8]\text{THF}$ ($\delta = 5.38^{[21]}$) ist das Signal bei $\delta = 2.35$ um $\Delta\delta = 3.03$ hochfeldverschoben, was auf Abschirmeffekte des Wirts 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 C_6H_6 in CDCl_3 (22°C) um $\Delta\delta = 3.49$ hochfeldverschoben ist. Die nach innen zeigenden Protonen H_a und H_b des Wirtes (vgl. Formel $1 \cdot \text{G}$) ergeben im ^1H -NMR-Spektrum von $1 \cdot (\text{CH})_4$ scharfe Doublets bei $\delta = 4.27$ und 4.36, ein direkter Beweis dafür, daß das Cyclobutadien im Singulett-Grundzustand vorliegt (Abb. 2). Tripllett- $(\text{CH})_4$ würde zu einer enormen Verbreiterung und zu einer Verschiebung der Wirtssignale führen, wie dies für Tripllett- O_2 im Spektrum von $1 \cdot \text{O}_2$ ^[4] der Fall ist.

Die Schärfe der H_a - und 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 CO_2 -Molekül, welches bei der Photolyse ebenfalls entsteht, sofort den Hohlraum verläßt. In anderen Untersuchungen fanden wir, daß CO_2 bei 25°C in CDCl_3 sehr schnell in den Hohlraum von **1** ein- und aus ihm auch wieder austritt^[5]. 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 ^1H -NMR-Zeitskala so auszumitteln, daß man für die H_a - und H_b -Protonen des Wirtes scharfe Doublets erhält. Analog zu diesem CO_2 -Ausstoß findet man in einem $1 \cdot (\text{CH})_4 \cdot \text{CO}_2$ entsprechenden Komplex

mit zwei CH_3CN -Molekülen als Gästen, daß unter Erhitzen *nur eines* der beiden Moleküle abgegeben wird^[14].

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 $1 \cdot 3$ (^1H -NMR), welches unter Weiterbestrahlung in $1 \cdot (\text{CH})_4$ übergeht. Bei noch längerer Bestrahlung nimmt im ^1H -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 $1 \cdot \alpha$ -Pyron nicht vorhanden. Das ^1H -NMR-Spektrum der entsprechenden Blindprobe (Acetylen in 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 C_2H_2 (nach der Bestrahlung) führt zu der tiefroten Farbe, die für Kupferacetylid typisch ist^[15]. Dagegen kann in Lösungen von $1 \cdot \alpha$ -Pyron vor der Bestrahlung oder in Lösungen von freiem **1** in 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 $1 \cdot \alpha$ -Pyron in CDCl_3 zeigt für α -Pyron **2** Banden bei 1733, 1719, 1539 und 1246 cm^{-1} , die bei unkomplexiertem **2** in CDCl_3 bei 1737, 1719, 1546 und 1247 cm^{-1} liegen. Diese Banden sind im Spektrum von $1 \cdot (\text{CH})_4$ verschwunden (keine Carbonylbanden im Bereich von 1650 – 1850 cm^{-1}). Die bei 1233 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 cm^{-1} absorbiert^[9]. Die anderen $(\text{CH})_4$ -Signale sind von Banden des Wirtes überlagert.

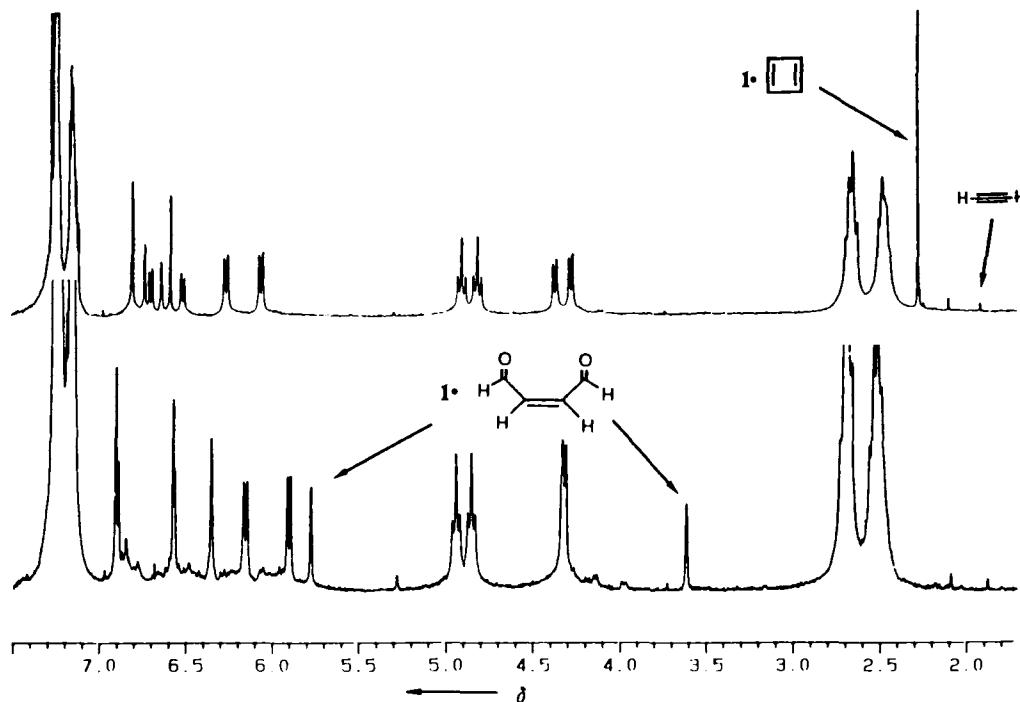


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3 , 60°C) der Hemicarceplexe $1 \cdot (\text{CH})_4$ und $1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH}=\text{CHCHO}$.

Wird eine Lösung von $1 \cdot (\text{CH})_4$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 5 min auf 220°C erhitzt, so tritt ein volliger Austausch des Gastes unter Bildung von $1 \cdot (\text{CD}_2)_4\text{O}$ ein. Die ^1H -NMR-Signale des Wirtes entsprechen denen von früher dargestelltem $1 \cdot (\text{CH}_2)_4\text{O}$ ^[5]. 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°C in einer Reaktion mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min zu 7 um^[16].

In einer Lösung von $1 \cdot (\text{CH})_4$ in CDCl_3 reagiert das Gastmolekül Cyclobutadien rasch mit O_2 zu einem Produkt, bei dem es sich wahrscheinlich um $1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH}=\text{CHCHO}$ handelt. Wurde ein kräftiger O_2 -Strom 10 min durch eine Lösung von $1 \cdot (\text{CH})_4$ in CDCl_3 bei 25°C geleitet, so wurden 50% des Eduktes zu einem neuen Komplex umgesetzt; die Umsetzung war nach weiteren 30 min unter O_2 -Atmosphäre vollständig. Das 500 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Maleinaldehyd^[17]-Komplexes (Abb. 2) weist für den Gast breite Singulette 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 $1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH}=\text{CHCHO}$ 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^[5]. Wie beim Gast, so sind auch mehrere Signale des Wirtes bei 25°C sehr breit (kein Verlust von Symmetrie). Für den Wirt erhält man jedoch scharfe Signale, wenn die Lösung erwärmt wird. Die Linienerweiterung 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 cm^{-1} , die auf einen ungesättigten Aldehyd hinweist. Aufgrund der Spektren kann die Bildung von $1 \cdot (\text{E})\text{-OHCCH}=\text{CHCHO}$ anstelle des entsprechenden (Z) -Komplexes nicht ausgeschlossen werden. Eine $1 \cdot (\text{CH})_4 + \text{O}_2 \rightarrow 1 \cdot (\text{Z})\text{-OHCCH}=\text{CHCHO}$ entsprechende Reaktion ist die von Tetra-*tert*-butylcyclobutadien 8 mit O_2 , bei der $(\text{Z})\text{-tBuCOC(tBu)}=\text{C(tBu)CO(tBu)}$ ^[18] entsteht. Auf die Bildung von Maleinaldehyd 5 in der Reaktion von gasförmigem $(\text{CH})_4$ mit O_2 wurde bereits von Hedaya et al. hingewiesen, die massenspektrometrisch ein Addukt mit m/z 84 nachwiesen^[19].

Ein Vergleich der UV-Spektren von 1 und $1 \cdot \alpha\text{-Pyron}$ in 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 $1 \cdot 2$ verbleibt. Bestrahlungen von 2–4 mm Lösungen von $1 \cdot 2$ in CDCl_3 bei 25°C mit einer Xenon-Bogenlampe und Verwendung eines < 300 nm-Filters (wässrige Lösung von SnCl_2/HCl) führten zur quantitativen Umsetzung von $1 \cdot 2$ zu $1 \cdot 3$ (vgl. Schema 1). Die Reaktion wurde ^1H -NMR-spektroskopisch (500 MHz) verfolgt und war nach 1 h beendet. Abbildung 1 zeigt die Spektren von $1 \cdot 2$ und $1 \cdot 3$ bei 60°C. Bei $1 \cdot 2$ sind bei 25°C mehrere Signale des Wirtes wegen der eingeschränkten Beweglichkeit des Gastes breit. Im Spektrum von $1 \cdot 3$ sind die Signale des Wirtes bei 25°C (und auch noch bei 60°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°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 ^1H - ^1H -COSY-Technik identifiziert. Es koppelt mit den Signalen bei $\delta = 2.98$ und 2.10. Die δ -Werte für 3 in $1 \cdot 3$ sind

unter Berücksichtigung der Abschirmeffekte des Wirtes mit jenen von unkomplexiertem **3** in CCl_4 ^[6] ($\delta = 6.73, 6.59, 5.30$ und 4.40) in Einklang.

Ein weiterer Beweis für die Existenz von **1 · 3** wurde durch FT-IR-Spektroskopie (CDCl_3) erhalten. Die Carbonyl-Streckschwingung von unkomplexiertem **2** erscheint als aufgespaltene Doppelbande bei 1719 und 1737 cm^{-1} . Für komplexiertes **2** erhält man eine Doppelbande bei 1719 und 1733 cm^{-1} . Die Absorptionsfrequenz wird also durch die Komplexierung kaum verändert. Bei Bestrahlung verschwinden diese Signale und stattdessen tritt eine starke Absorption bei 1847 cm^{-1} und eine schwache bei 1823 cm^{-1} auf. Dies ist in Einklang mit den früher beobachteten Carbonyl-Absorptionen von freiem **3** (Doppelbande bei 1848 und 1818 cm^{-1} in CCl_4)^[6]. Bei der Dünnenschichtchromatographie (Silicagel, Hexan/ CHCl_3 , 3:7) hat das Photolyse-Produkt einen größeren R_f -Wert als **1 · 2**. Wahrscheinlich röhrt 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 CDCl_3 -Lösung wird bei 25°C innerhalb 24 h keine Dekomplexierung oder Umlagerung beobachtet.

Nach 17 h Erhitzen von **1 · 3** auf 90°C erhielt man 80% **1 · 4**, 7% reagierten zu **1 · 2** zurück und 13% wurden nicht umgesetzt. Das $500 \text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 60°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°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 CDCl_3 beobachtet werden ($\delta = 4.72$ (1 H), 3.50 (2 H), 2.45 (1 H))^[7]. Auch die Kopplungskonstanten von **4** in **1 · 4** sind mit jenen von **4** in CDCl_3 in Einklang. Die Fernkopplung zwischen den Protonen auf beiden Seiten der Carboxybrücke von **4** in **1 · 4** beträgt 5.0 Hz im Vergleich zu 5.2 Hz für **4** in CDCl_3 bei Raumtemperatur^[7]. Obwohl die H_2 -Signale von **1 · 4** bei 25°C verbreitert sind, ist die Symmetrie zwischen der Nord- und Südhalbkugel des Wirtes deutlich erkennbar. Das FT-IR-Spektrum von **1 · 4** in CDCl_3 zeigt eine starke Absorption bei 1821 cm^{-1} und weicht damit nur geringfügig von den Absorptionen von **4** in CDCl_3 bei 1818 und 1795 cm^{-1} ab^[7]. Das dünnenschichtchromatographische 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** \rightarrow **1 · 2** durch Erhitzen von **1 · 4** (20 h bei 140°C) gesichert werden. Die Zusammensetzung aller Komplexe blieb also während der drei Umwandlungen erhalten. Die Umsetzung **4** \rightarrow **2** gelang früher durch Vakuum-Blitzpyrolyse von **4** bei 600°C ^[8].

Wir haben hier über folgende neue Phänomene berichtet: 1) Ein Edukt, z. B. α -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** \rightarrow **3** \rightarrow $(\text{CH})_4 \rightarrow 2(\text{CH})_2$ und **2** \rightarrow **3**. Eine interessante Frage ist dabei, wie das kurzwellige Licht (200 – 250 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°C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ treten die folgenden Transformationen ein: $1 \cdot (\text{CH})_4 \rightarrow 1 + (\text{CH})_4$, $2(\text{CH})_4 \rightarrow [\text{Dimer}] \rightarrow \text{Cyclooctatetraen}$ und $1 + (\text{CD}_2)_4 \text{O} \rightarrow 1 \cdot (\text{CD}_2)_4 \text{O}$. 5) Wenn Sauerstoff und $1 \cdot (\text{CH})_4$ zusammen in CDCl_3 gelöst werden, dringt Sauerstoff in die innere Phase des Hemicarceplexes ein und löst eine bimolekulare Reaktion aus: $\text{O}_2 + 1 \cdot (\text{CH})_4 \rightarrow 1 \cdot (Z)-\text{OHCC}=\text{CHCHO}$. 6) Zwei thermische Reaktionen wurden in der inneren Phase durchgeführt, wobei die Hemicarceplex als Feststoff eingesetzt wurden: $1 \cdot 3 \rightarrow 1 \cdot 4$ (bei 90°C) und $1 \cdot 4 \rightarrow 1 \cdot 2$ (bei 120°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^[20]. 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 Hemicarceplex können als Feststoff, in Lösung und sogar in der Gasphase, z. B. im Massenspektrometer^[5], 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. Münnel, 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. Alzérec, *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) 1113.
- [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: *Monographs in Statistical Physics*, Vol. 2, Interscience Publ., New York 1961, S. 153.