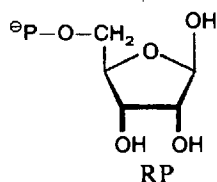
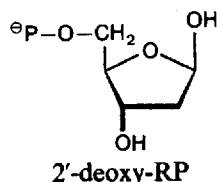


1 (CD-N7): $K_{rel} = 1$
2 (CD-N2): $K_{rel} = 1$

0.94
0.034



RP



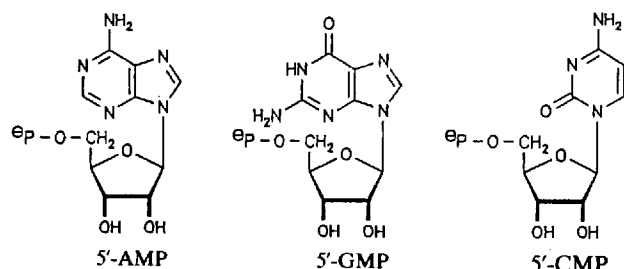
2'-deoxy-RP

1 (CD-N7): $10^{-3} \times K = 850$
2 (CD-N2): $10^{-3} \times K = 11.2$

815 M^{-1}
 2.4 M^{-1}

Schema 3. Diskriminierung von 2'-Oxy/2'-Desoxynucleotiden.

mit **1**, z.B. mit AMP, Overhauser-Effekte auf die Riboseprotonen von bis zu 6%, während alle anderen intermolekularen Effekte unter 0.3% liegen. Ebenso werden nur bei den innenliegenden CD-Protonen H-3 und H-5 Hochfeldverschiebungen bis zu $\Delta\delta = -0.16$ (umgerechnet auf 100% Komplexierung) beobachtet, während sie bei den übrigen Protonen weniger als $\Delta\delta = 0.1$ betragen. Die Ergebnisse be-



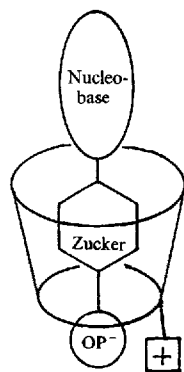
1 (CD-N7): $K_{rel} = 1$
2 (CD-N2): $K_{rel} = 1$

0.32

0.44

0.16

0.059



Bindungszentrum für

Nucleobase

2'-Oxy vs. 2'-Desoxy-Zucker

3'-vs. 5'-Phosphat

Primäres Bindungszentrum
(AMP vs. ATP etc.)

Schema 4. Oben: Diskriminierung der Nucleobasen. Unten: Schematische Darstellung der Bindungszentren.

weisen unseres Wissens erstmals auch den Einschluß von Zuckern *innerhalb* des an sich lipophilen CD-Hohlraums^[12].

Eingegangen am 2. April 1993 [Z 5972]

- [1] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990** *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990** *29*, 1304.
- [2] E. Kimura, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *128*, 131, 141.
- [3] M. P. Mertes, K. Bowman Mertes, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 413.
- [4] a) A. D. Hamilton, N. Pant, A. V. Muehldorf, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 533; b) *Bioorg. Chem. Front* **1991**, *2*, 115.
- [5] Nucleobasenbindung in Chloroform etc.: J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245.
- [6] Neuere Arbeiten über Wirtverbindungen für Nucleotide: a) T. K. Park, J. Schroeder, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5125; b) V. Kral, J. L. Sessler, H. Furuta, *ibid.* **1992**, *114*, 8704; c) H.-J. Schneider, T. Blatter, B. Palm, U. Pfingst, V. Rüdiger, I. Theis, *ibid.* **1992**, *114*, 7704; d) T. J. Murray, S. C. Zimmermann, *ibid.* **1992**, *114*, 4010; e) T. Motomura, Y. Aoyama, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7224; f) Z. Yang, H. B. Lin, C. M. Lee, H. M. Chang, H. N. C. Wong, *ibid.* **1991**, *57*, 7248; g) D. Y. Sasaki, K. Kurihara, F. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10994; h) A. Galán, E. Pueyo, A. Salmerón, J. de Mendoza, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 1827; i) G. Deslongchamps, A. Galán, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 61; j) T. Li, S. J. Krasne, B. Persson, H. R. Kaback, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 380.
- [7] Frühere Arbeiten zur Komplexierung von Nucleotiden und Nucleosiden mit Cyclodextrinen: a) T.-X. Xiang, B. D. Anderson, *Int. J. Pharm.* **1990**, *59*, 35; *ibid.* **1990**, *59*, 45; b) M. Komiyama, S. Sawata, Y. Takeshige, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1070, zit. Lit.
- [8] A. K. Yatsimirski, A. V. Eliseev, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 1769.
- [9] H.-J. Schneider, T. Schiestel, P. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7698.
- [10] Die in Wasser bei 25 °C durchgeführten Bestimmungen der Bindungskonstanten K wurden teilweise durch NMR-Messungen (in D_2O) ergänzt; die erhaltenen Anpassungen und Abweichungen zeigten meist Fehler < 10% in K . Die in der Regel etwa 10^{-3} M CD- und Nucleotidlösungen wurden in Gegenwart von etwa 0.1 M Natriumchlorid mit Salzsäure auf den für die potentiometrische Titration notwendigen Anfangs-pH-Wert gebracht. Details zusammen mit weiteren Messungen werden später publiziert [11].
- [11] A. V. Eliseev, H.-J. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Vgl. Y. Aoyama, Y. Nagai, J. Otsuke, K. Kobayashi, H. Toi, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 745.

Bi[1,3-bis(dicyanmethylen)indan-2-yliden] – ein Ethylenderivat mit extrem starker Verdrillung der C=C-Bindung**

Von Albert Beck, Rudolf Gompper*, Kurt Polborn und H.-U. Wagner

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

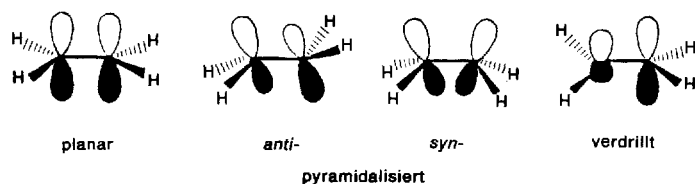
Die normalerweise recht großen Aktivierungsenergien der (Z)/(E)-Isomerisierung von Ethylenderivaten, z.B. $E_a = 64.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für Ethylen^[1], können durch eine Stabilisierung des Übergangszustandes oder durch eine Destabilisierung des Grundzustandes hervorgerufen durch sich gegenseitig behindernde voluminöse Substituenten (vgl. Lit.^[2]) oder durch Ringspannung (Bredt, vgl. Lit.^[3]), verkleinert werden. Die sterische Überfüllung an der C=C-Bindung läßt sich durch *syn*- oder *anti*-Pyramidalisierung der olefinischen C-Atome und/oder eine Verdrillung um die Verbindungsachse zwischen ihnen vermindern. Der Energie-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. A. Beck, Dr. K. Polborn, Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-420

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

inhalt des Moleküls steigt dabei mit abnehmender Überlappung der p_z -Orbitale (Tabelle 1), und der HOMO-LUMO-Abstand wird kleiner (π - π^* -Absorptionsenergie als Funktion der Spannung, vgl. Lit.^[14]).

Tabelle 1. Bildungswärmen H_f und HOMO/LUMO-Energien für verschiedene Geometrien des Ethylens (MINDO). θ = Verdrillungswinkel.



θ [°]	0	30	30	30
H_f [kcal mol ⁻¹]	15.4	28.5	32.4	44.2
E (LUMO) [eV]	1.3	1.0	0.9	0.4
E (HOMO) [eV]	-10.2	-10.2	-10.0	-8.9
ΔE	11.5	11.2	10.9	9.3

Eine Verdrillung von Ethylenderivaten des Typs $A_2C=CA_2$ (A = Acceptorrest) oder $Do_2C=CDo_2$ (Do = Donorrest) um 90° führt zu Diradikalen, die einen Singulettgrundzustand haben sollen^[5, 6]. Diese verdrillten Systeme entsprechen dem Übergangszustand der *cis/trans*-Isomerisierung von Alkenen. Eine entsprechende Verdrillung von Ethylenen des Typs $A_2C=CDo_2$ liefert 1,2-Dipole (vgl. Lit.^[7]). Verdrillte Olefinstrukturen spielen eine wichtige Rolle in der Photochemie, da die Rückkehr vom angeregten Zustand in den Grundzustand aus der um 90° verdrillten Struktur erfolgen dürfte (vgl. Lit.^[8]).

Von einigen sterisch gehinderten Ethylenderivaten kennt man die Molekülstrukturen im Kristall: Die C-Atome der zentralen Doppelbindungen von thermochromem Bixanthron^[9], von Bixanthyliden^[10] und Heptafulvalen^[11] sind *anti*-pyramidalisiert. Fünfringsysteme wie perhalogenierte Fulvalene^[12] und 9,9'-Bifluorenyliden^[13] sind um die zentrale Doppelbindung verdrillt.

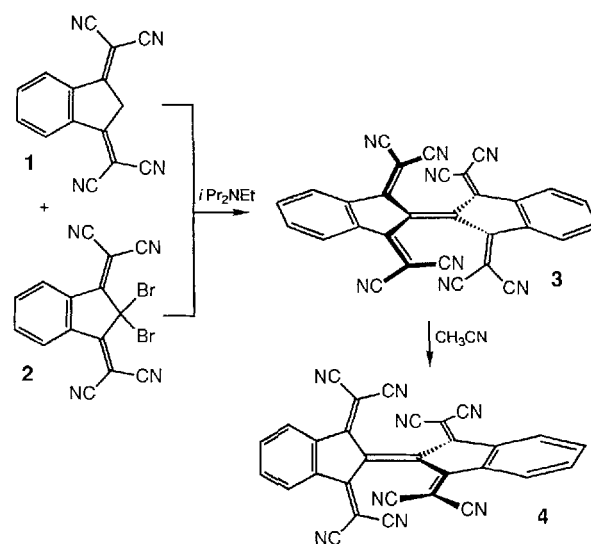
Tetra-*tert*-butylethylen, für das durch Kraftfeldrechnungen ein Verdrillungswinkel von 44° ermittelt wurde^[14], wäre das am stärksten gespannte acyclische Olefin. Es konnte aber bis jetzt nicht synthetisiert werden^[15]. Bei einigen sterisch gehinderten Tetrakis(trialkylsilyl)-substituierten Alkenen wurden die bisher größten Verdrillungswinkel von 48.7^[16] und 49.6^[17] nachgewiesen.

Aus Tabelle 1 folgt, daß die Verdrillung um eine (symmetrisch substituierte) C=C-Bindung zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums führt (vgl. auch Lit.^[4, 18]). In der Literatur finden sich jedoch nur wenige Daten über einen derartigen Effekt. *N,N'*-Dialkylindigo-Derivate z.B. absorbieren mit zunehmender Raumerfüllung der Alkylgruppen erheblich längerwellig als die Stammverbindung^[19]. Quantenmechanische Rechnungen am Fulvalen sagen darüber hinaus voraus, daß die durch Verdrillung verursachte Bathochromie von einer Abnahme der Bandenintensität begleitet ist^[20].

Die Verfügbarkeit von Halbleiterlasern mit Emissionswellenlängen zwischen 780 und 840 nm hat einen Bedarf an Farbstoffen geschaffen, die im Nahen Infrarot (NIR) absorbieren. Die Synthese von verdrillten Ethylenderivaten könnte einen Beitrag zum Fortschritt auf diesem aktuellen Gebiet liefern^[21]. Voraussetzung ist, daß die Systeme langwellig absorbierende Teilchromophore enthalten; eine Verdrillung könnte dann zur Absorption im NIR führen. Solche Verbin-

dungen hätten den zusätzlichen Vorteil, daß man nicht nur durch Kristallstrukturanalysen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse im Festkörper erhielte, sondern zudem aus den Elektronenspektren auch über die Struktur in Lösung.

Wir wählten 1,3-Bis(dicyanomethylen)indan **1**^[22] als Ausgangsmaterial, da es sterisch anspruchsvoll ist und mit donorsubstituierten Benzaldehyden oder *p*-Nitrosodialkylanilinen tiefgefärbige Merocyanine liefert^[23], deren Molekülstrukturen allerdings unbekannt sind. **1** reagiert mit dem Dibromderivat **2** in Gegenwart von Hünig-Base (intermediär taucht die blaue Farbe des Anions von **1** auf) zu dem schwerlöslichen, gelben „Dimer“ **3**, das sehr empfindlich gegen Nucleophile ist. Das längstwellige Absorptionsmaximum von **3** bei 405 nm läßt auf eine planar oder schwach pyramidalisiert umgebene C=C-Bindung schließen. Beim strukturverwandten Bi(indandionyliden) liegt eine vergleichbare Bande bei 348 nm^[24].



Eine Suspension von **3** in wasserfreiem Acetonitril wandelt sich bei Raumtemperatur langsam in die schwarzglänzende Verbindung **4** um; dieser Prozeß ist nach etwa sechs Monaten abgeschlossen. Von der überstehenden, dunkelroten Lösung des schwerlöslichen, leicht zersetzlichen Produktes konnte ein qualitatives Elektronenspektrum aufgenommen werden. Das längstwellige Absorptionsmaximum ist gegenüber dem von **3** um 105 nm bathochrom verschoben ($\lambda_{\max} = 510$ nm).

Die Isomere **3** und **4** haben unterschiedliche physikalische Eigenschaften und lassen sich durch Erhitzen in Substanz nicht ineinander umwandeln. Kristallstrukturanalysen^[26] zeigen, daß es sich bei **3** um ein planares, nur schwach pyramidalisiertes Ethylenderivat (Abb. 1 oben), bei **4** hingegen um ein stark verdrilltes System handelt (Abb. 1 unten).

Die C-Atome der zentralen Doppelbindung von **3** sind schwach *anti*-pyramidalisiert; der Pyramidalisierungswinkel (Definition vgl. Lit.^[25]) von C2 und C2a beträgt 8.0°. Die C=C-Bindungslänge stimmt mit 134.1(3) pm innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Standardwert von 133.0(9) pm^[27] überein. Die sterische Hinderung zwischen den Y-förmigen Dicyanomethylengruppen führt zu einer schmetterlingsartigen Anordnung dieser Gruppen, die paarweise einen Winkel von 47.2 bzw. 47.8° mit der C=C-Bindungsebene bilden. Hiermit ist eine ungewöhnliche Faltung des Fünfringes um 32.0° verbunden, die einer starken Pyramidalisierung der Atome C1 und C3 der Dicyanomethylengruppen entgegen-

wirkt. Die C-Atome der Dicyanmethylengruppen sind *syn*-pyramidalisiert und die zugehörigen C=C-Bindungen um 4.4 bzw. 3.7° verdreht (Definition vgl. Lit.^[28]). Die Pyramidalisierungswinkel der endocyclischen C-Atome C1 und C3 betragen 9.5 bzw. 9.1°, die der exocyclischen C-Atome C10 und C13 5.8 bzw. 6.9°. Die C=C-Bindungslängen der Dicyanmethylgruppen (134.8 und 134.9 pm) stimmen mit Literaturangaben überein^[29].

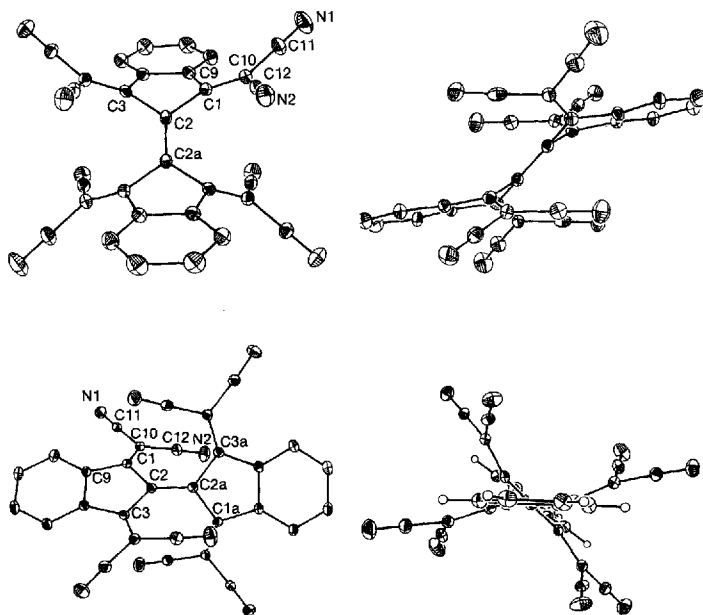


Abb. 1. Strukturen von **3** (oben) und **4** (unten) im Kristall (ORTEP). Links: Blick auf die zentrale Doppelbindung. Rechts: Seitenansicht (**3**) bzw. Blick entlang der zentralen Doppelbindung (**4**). – **3**: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Pyramidalisierungswinkel [°]: C1–C2 148.7(2), C1–C9 147.2(2), C1–C10 134.9(3), C2–C2a 134.1(3), C10–C11 143.9(3), C10–C12 143.6(3), C11–N1 113.4(3), C12–N2 113.9(3); C2–C2a: C1–C2–C3 8.0, C1–C10: C2–C1–C9 9.5, C1–C10: C11–C10–C12 5.8. – **4**: Ausgewählte Bindungslängen [pm], Torsions- und Pyramidalisierungswinkel [°]: C1–C2 146.8(2), C1–C9 146.7(3), C1–C10 136.2(3), C2–C2a 140.2(3), C10–C11 143.7(3), C10–C12 143.8(3), C11–N1 113.6(3), C12–N2 113.9(3); C1–C2–C2a–C3a 49.9, C3–C2–C2a–C1a 49.9; C1–C10: C2–C1–C9 9.7, C1–C10: C11–C10–C12 3.7.

Bei **4** ist die zentrale C=C-Bindung sehr stark verdreht (um 49.9°). Die Folge ist eine starke Verlängerung dieser Bindung auf 140.2 pm (134.1 bei **3**). Dieser Wert entspricht einem Doppelbindungscharakter von etwa 50%. Bei den von Sakurai et al. synthetisierten Tetrasilylethylenen sind die C=C-Bindungen mit 136.9 pm (48.7°)^[16] und 137.0 pm (49.6°)^[17] bei ähnlicher starker Verdrehung etwas kürzer.

Die übrigen Bindungslängen von **3** und **4** sind einander sehr ähnlich. Mit der Torsion bei **4** geht eine Planarisierung des Indangerüsts einher. Zur Verminderung der sterischen Belastung an der zentralen Doppelbindung sind auch bei **4** die Dicyanmethylengruppen *syn*-pyramidalisiert (C1 9.7, C3 13.9, C10 3.7, C13 5.1°) und schwach verdreht (7.8°).

4 dürfte das am stärksten verdrehte symmetrisch substituierte Ethylenderivat sein, das bis heute synthetisiert worden ist. Sakurai et al.^[16] berichten zwar über eine Verdrehung um 50.2°, der Verdrehungswinkel ist jedoch definitionsgemäß^[28] aus dem Mittelwert beider Torsionswinkel (50.2, 47.1°) zu berechnen und beträgt dann bei dem von ihnen untersuchten *anti*-pyramidalisierten Alken tatsächlich 48.7°. Ballester et al.^[30] geben für Perchlorbifluorenyliden einen Verdrehungswinkel von 67° an; die Kristallstruktur-

analyse ist aber bis heute nicht veröffentlicht worden. In einer weiteren diesbezüglichen Arbeit^[31a] ist nur von einer hohen Ungenauigkeit der Strukturdaten die Rede, so daß dieser Verdrehungswinkel als nicht bestätigt anzusehen ist.

Mit der Synthese von **3** und **4** ist es erstmals gelungen, ein Alken im Kristall und in Lösung in zwei Konformationen zu erhalten, die sich durch eine Teilrotation um die C=C-Bindung unterscheiden, um damit die Änderungen der Bindungsverhältnisse bei einer Torsion quantitativ zu ermitteln^[31b].

Die mit einem MNDO-CI-Programm^[32] unter Verwendung der Röntgenstrukturdaten berechneten Elektronenspektren von **3** und **4** ergaben längstwellige π - π^* -Übergänge bei 353 nm (Oszillatorstärke $f = 0.368$) für **3** und 566 nm ($f = 0.087$) für **4**. Die berechneten Anregungsenergien stimmen befriedigend mit den experimentellen λ_{max} -Werten von **3** (405 nm) und **4** (510 nm) überein.

Der Befund, daß die Verdrehung der zentralen Doppelbindung von **4** um ca. 50° im Vergleich zur fast planaren Struktur **3** zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um 105 nm führt, ist der erste direkte experimentelle Beleg für die Ursache der Thermo- und Photochromie einiger Ethylenderivate^[33]. Eine Verdrehung wurde schon früher bei dieser Substanzklasse für die Farbänderung beim Erhitzen oder Belichten verantwortlich gemacht; die Torsion konnte bis jetzt aber nur indirekt durch quantenmechanische Rechnungen und NMR-Experimente gestützt werden^[34].

Experimentelles

3: 0.48 g (2 mmol) **1** und 0.88 g (2 mmol) **2** wurden in 15 mL wasserfreiem Dichlormethan suspendiert. Nach Zugabe von 0.70 mL (4 mmol) Ethyldiisopropylamin färbte sich die hellgelbe Suspension sofort tief dunkelblau; nach 15 min begannen sich gelbe Mikrokristalle abzuscheiden. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Festkörper abgesaugt, mit Dichlormethan gewaschen, bis das Filtrat farblos abließ, und anschließend noch mit heißem Eisessig und mit Ether gewaschen. Ausbeute 0.17 g (85%). Korrekte Elementaranalyse. – Gelbe Prismen, Schmp. > 350 °C (aus CH₃CN); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2253 (m, C≡N), 2235 (s, C≡N), 2230 (m, C≡N), 1603 (s, C=C), 1575 (s, C=C); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 278 (42 700), 293 (43 100), 405 (8900); MS (325 °C): m/z (%) = 480 (100, M^+), 454 (15, $M^+ - \text{CN}$), 453 (11, $M^+ - \text{HCN}$). – Ein für die Kristallstrukturanalyse geeigneter, quaderförmiger Kristall wurde durch Umkristallisieren aus wasserfreiem Aceton bei 4 °C erhalten.

4: Man ließ die Suspension der umkristallisierten Verbindung **3** in wasserfreiem Acetonitril etwa sechs Monate unter Stickstoff bei Raumtemperatur stehen. Die Lösung färbte sich langsam tief dunkelrot, und schwarze Kristalle wuchsen auf Kosten der gelben. Korrekte Elementaranalyse. – Schwarzglänzende Kristalle, Schmp. 280–282 °C (Zers.); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2228 (s, C≡N), 2220 (m, C≡N), 2211 (m, C≡N), 1584 (m, C=C), 1556 (s, C=C), 1510 (s, C=C), 1502 (s, C=C); UV/VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] = 242, 293 (sh), 329, 510; MS (155 °C): m/z (%) = 482 (100, $M^+ + 2\text{H}$), 480 (34, M^+), 454 (13, $M^+ - \text{CN}$), 418 (40), 390 (10).

Eingegangen am 10. April 1993 [Z 5991]

- [1] W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H. W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1263.
- [2] W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochem.* **1991**, *20*, 231–318.
- [3] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 464; D. Lenoir, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, *27*, 762.
- [4] T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1855; A. Krebs, B. Kaletta, R. M. Frank, *ibid.* **1986**, *42*, 1693.
- [5] J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7559; siehe auch V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170.
- [6] O. Takahashi, O. Kikuchi, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3803.
- [7] J. Sandström, *Top. Stereochem.* **1983**, *14*, 83.
- [8] a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92; b) B. R. Brooks, H. F. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 307; c) R. J. Buenker, V. Bonačić-Koutecký, L. Pigliani, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1836.

- [9] E. Harnik, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3295.
 [10] J. F. D. Mills, S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc.* **1963**, 308, 927.
 [11] R. Thomas, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect B* **1972**, **28**, 1800.
 [12] H. L. Ammon, G. L. Wheeler, *Tetrahedron* **1973**, **29**, 2695; L. Fallon, H. L. Ammon, R. West, V. N. M. Rao, *Acta Crystallogr. Sect B* **1974**, **30**, 2407.
 [13] J.-S. Lee, S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr. Sect C* **1985**, **41**, 560.
 [14] A. Krebs, W. Rüger, W.-U. Nickel, M. Wilke, U. Burkert, *Chem Ber.* **1984**, **117**, 310.
 [15] J. Dannheim, W. Grahn, H. Hopf, C. Parrodi, *Chem Ber.* **1987**, **120**, 871.
 [16] H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1987**, 301.
 [17] H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, **104**, 4288.
 [18] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung, Grundlagen und Handhabung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**, S. 315.
 [19] G. Miehe, P. Susse, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, **103**, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, **30**, 964.
 [20] A. Y. Meyer, H. Yinnon, *Tetrahedron* **1972**, **28**, 3915.
 [21] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, **101**, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, **28**, 677.
 [22] E. Y. Gudriniece, P. V. Pastors, A. F. Ievins, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1972**, **204**, 874; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1972**, **204**, 471.
 [23] K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1987**, 815.
 [24] F. Campagna, A. Carotti, G. Casini, M. Ferappi, *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, **113**, 507.
 [25] W. V. Volland, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, **101**, 533.
 [26] Kristallstrukturanalyse von **3**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.769 \text{ cm}^{-1}$, Einkristall $0.13 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$, $T = 294 \text{ K}$. Kristalldaten: $M_r = 562.56$, $\rho_{\text{ber}} = 1.294 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1053.6(3)$, $b = 956.7(2)$, $c = 1439.9(4) \text{ pm}$, $\beta = 96.01(2)^\circ$, $V = 1.4433 \text{ nm}^3$, $Z = 2$. ω -Datensammlung: $2\theta = 4-46^\circ$, maximale Meßzeit 150 s, Scan-Breite $0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$. 2248 gemessene ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), 2101 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1762 als beobachtet eingestuft [$I > 2\sigma(I)$]. Verfeinerte Parameter: 199. Strukturlösung: SHELXS 86, Verfeinerung SHELXTL-Plus. Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome nach Reitermodell auf berechneten Positionen isotrop. $R = 0.0384$, $R_w = 0.0363$; größte Restelektronendichte $+0.17$ und $-0.19 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle Acetonitril. – Kristallstrukturanalyse von **4**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.834 \text{ cm}^{-1}$, Einkristall $0.13 \times 0.27 \times 0.27 \text{ mm}^3$, $T = 294 \text{ K}$. Kristalldaten: $M_r = 480.45$, $\rho_{\text{ber}} = 1.409 \text{ g cm}^{-3}$, rhombisch, Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60), $a = 1761.4(4)$, $b = 731.5(2)$, $c = 1757.6(5) \text{ pm}$, $V = 2.2646 \text{ nm}^3$, $Z = 4$. ω -Datensammlung: $2\theta = 4-46^\circ$, Scan-Breite $0.90^\circ + 0.35 \tan \theta$. 1842 gemessene ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), 1440 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1250 als beobachtet eingestuft [$I > 2\sigma(I)$]. Verfeinerte Parameter: 172. Strukturlösung: MULTAN, Verfeinerung SHELXTL-Plus. Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome nach Reitermodell auf berechneten Positionen isotrop. $R = 0.0307$, $R_w = 0.0261$; größte Restelektronendichten $+0.13$ und $-0.15 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57256, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [27] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. Guy Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1.
 [28] O. Ormer, *Angew. Chem.* **1974**, **86**, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, **13**, 604.
 [29] B. Rosenau, C. Krieger, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1985**, **26**, 2081; K. Maruyama, H. Imahori, K. Nakagawa, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, **62**, 1626.
 [30] M. Ballester, J. Castaner, J. Riera, G. de la Fuente, M. Camps, *J. Org. Chem.* **1985**, **50**, 2287.
 [31] a) F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr. Sect B* **1991**, **47**, 288; b) Anmerkung bei der Korrektur (14. Juli 1993): Das Donor-Acceptor-substituierte 2-(Thioxanthan-9-yliden)indan-1,3-dion kristallisiert in einer gefalteten und einer gefaltet-verdrillten Konformation (Verdrillungswinkel 11.1°); in Lösung zeigen die beiden Konformere das gleiche UV/VIS-Spektrum (J. J. Stezowsky, P. U. Biedermann, T. Hildenbrand, J. A. Dorsch, C. J. Eckhardt, I. Agranat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 213).
 [32] J. Fabian, Universität Dresden, persönliche Mitteilung (MNDO-Cl mit 148 einfach und doppelt angeregten Konfigurationen, Programm SCAMP 4.30 (basierend auf AMPAC 1.0 und MOPAC 4.0)).
 [33] G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, **78**, 391; E. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* **1975**, **9**, 85.
 [34] R. Korenstein, K. A. Muszkat, S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, **95**, 6177.

Carbene in räumlich begrenzten Systemen I. 1,3-C-H-Insertionsreaktion von Adamantyliden im β -Cyclodextrin-Hohlraum**

Von Udo H. Brinker*, Rüdiger Buchkremer,
Margaret Kolodziejczyk, René Kupfer, Murray Rosenberg,
Mark D. Poliks, Mario Orlando und Michael L. Gross

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von reaktiven Zwischenstufen (Gästen) in begrenzten Räumen von anderen Verbindungen (Wirten) bietet interessante Möglichkeiten zur Entdeckung neuer Reaktionen^[1]. Es ist anzunehmen, daß sich das Reaktionsverhalten von Carbenen in räumlich begrenzten Systemen erheblich von dem freier Carbene in Lösung oder in der Gasphase unterscheidet. Die enge Anpassung der Strukturen von Wirt und Gastcarben aneinander sollte sowohl inter- als auch intramolekulare Reaktionen verändern. Außerdem werden geeignete Hohlraumgrößen die Beweglichkeit der eingeschlossenen Carbene so einschränken, daß diese voraussichtlich selektiver reagieren.

In den letzten Jahrzehnten wurde die Carbenchemie in einer Reihe von Reaktionsmedien eingehend untersucht^[2]. Über Carbene, die in räumlich begrenzten Systemen erzeugt wurden, ist jedoch fast nichts bekannt. Bisher wurden als Wirtmoleküle nur α - und β -Cyclodextrin (CD) verwendet^[3], wobei Carbene oder die entsprechenden Carbenoide als Zwischenstufen nicht sicher nachgewiesen werden konnten^[3].

Als Vorstufe für das Gastcarben wurde das relativ stabile, von Adamantan abgeleitete Diazirin **1**^[4,5] und als molekulares Reaktionsgefäß β -CD gewählt (siehe Schema 1). Die Verbindung **1** wurde nach Literaturangaben^[6] synthetisiert und war nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel) unter Lichtausschluß ¹H-NMR-spektroskopisch rein. Der β -CD-Komplex von **1** ($1 \cdot \beta$ -CD) wurde hergestellt (Verhältnis Wirt: Gast ca. 3:1) und charakterisiert. Um einen Austausch der im β -CD-Hohlraum eingeschlossenen Gastmoleküle durch Lösungsmittelmoleküle zu verhindern, wurden zur Charakterisierung Festkörper-NMR-Spektren aufgenommen. Die ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren lieferten überzeugende Beweise dafür, daß sich ein Einschlußkomplex gebildet hatte^[7]. Gestützt wird dies ferner durch die Pulver-Röntgenbeugungsspektren von **1**, β -CD, $1 \cdot \beta$ -CD sowie einem physikalischen Gemisch aus **1** und β -CD. Unter den Bedingungen der FAB-Massenspektrometrie (FAB = Fast Atom Bombardment) ist der lose gebundene Komplex jedoch nicht beständig; es tritt nur das $(M - H)^+$ -Signal von β -CD auf^[8].

Weiterhin wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt, um Informationen über die räumliche Anpassung von **1** an den CD-Hohlraum und seine mögliche Position in ihm zu gewinnen^[9]. Berechnungen mit dem SYBYL-Kraftfeld unter Verwendung vorgegebener Parameter zeigten, daß **1** nahezu

* Prof. U. H. Brinker, Dr. R. Buchkremer, M. Kolodziejczyk, Dipl.-Chem. R. Kupfer, M. Rosenberg
Department of Chemistry
State University of New York at Binghamton
Binghamton, NY 13902-6000 (USA)
Telefax: Int. + 607/777-4478
Dr. M. D. Poliks
IBM Corporation
1701 North Street, Endicott, NY 13760 (USA)
Dr. M. Orlando, Prof. M. L. Gross
Department of Chemistry, University of Nebraska
Lincoln, NE 68588-0304 (USA)

** Carbene Rearrangements, 41. Mitteilung. Wir danken der American Maize-Products Company, Hammond, IN, für die in dieser Untersuchung verwendeten Cyclodextrine. – 40. Mitteilung: L. Xu, G. Lin, F. Tao, U. H. Brinker, *Acta Chem. Scand.* **1992**, **46**, 650.