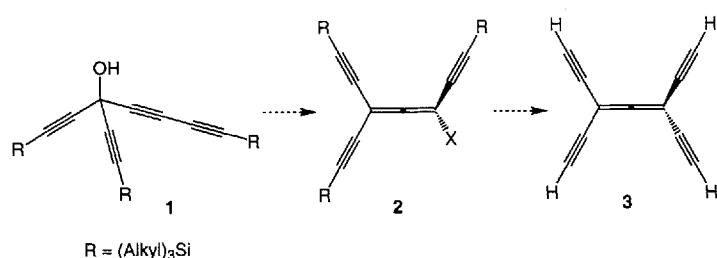


- [9] Es werden zu **4** analoge Komplexe erhalten, die Kristalle sind jedoch fehlgeordnet.
- [10] Kristallographische Daten [14] von **4** bei 293 K (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$): $P\bar{1}$, $a = 17.972(2)$, $b = 18.099(3)$, $c = 19.241(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.71(1)^\circ$, $\beta = 78.09(1)^\circ$, $\gamma = 69.76(1)^\circ$, $V = 5512(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.196 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 11.1 \text{ cm}^{-1}$, 14705 Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$, 1011 Parameter, $R = 0.0291$.
- [11] Kristallographische Daten [14] von **5** bei 293 K (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$): Raumgruppe $P6_3/m$, $a = 13.146(2)$, $c = 14.965(2)$, $V = 2239.7(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.989 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.7 \text{ cm}^{-1}$, 908 Reflexe mit $F > 4 \sigma(F)$, 60 Parameter, $R = 0.058$.
- [12] H. H. Karsch, R. Richter, A. Schier, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [13] a) H. H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly, G. Müller, *Organometallics* **1992**, *11*, 4238–4245; b) H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kaweck, P. Bissinger, *Organometallics*, **1993**, *12*, 2757–2766.
- [14] a) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56536, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden; b) Verwendete Programme: SHELXS-86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; SHELXL-93, G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.*, eingereicht.

Ein Tricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1,3,6,8-tetraen: Bildung eines bemerkenswert stabilen *para*-Chinodimethans in einer neuartigen Umlagerungsreaktion**

Von Jan-Dirk van Loon, Paul Seiler und François Diederich*

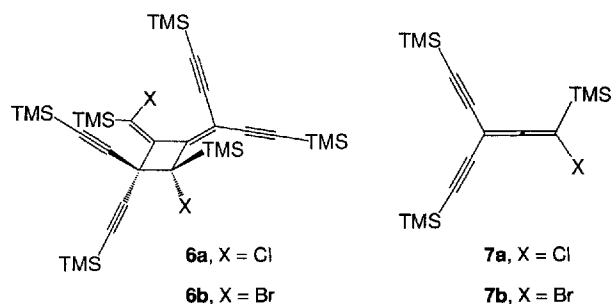
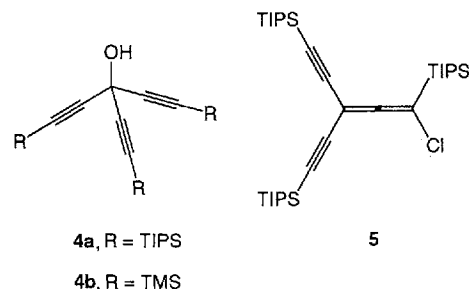
Im Rahmen unserer Arbeiten zur Entwicklung neuer Kohlenstoffnetzwerke^[1] begannen wir kürzlich, uns mit der Synthese peralkylierter Cumulene zu befassen^[2]. So war geplant, das Tetraethynyllallen **3**, ein möglicher Vorläufer für ein dreidimensionales Kohlenstoffnetzwerk^[1], durch Umwandlung des Alkohols **1** zum Halogen-substituierten Allen **2**, gefolgt von einer Palladium-katalysierten Kupplung mit einem silylgeschützten Acetylen und vollständiger Abspaltung der endständigen Schutzgruppen, darzustellen (Schema 1).



Schema 1. Eine potentielle Syntheseroute zum Tetraethynyllallen **3**.

Als Modellreaktion für den ersten Schritt untersuchten wir die Umwandlung der Trialkynylcarbinole **4a,b**, welche leicht durch Umsetzung der entsprechenden Dialkynylketone mit monogeschützten Lithiumacetylen in Hexan bei 20 °C erhältlich sind^[3]. So lieferte die Reaktion von Triisopropylsilyl(TIPS)-geschütztem **4a** mit SOCl_2 in CH_2Cl_2 innerhalb

20 min bei -78°C das Dialkynylchlorallen **5** in 86 % Ausbeute (Tabelle 1). In einer ähnlichen Untersuchung von Trimethylsilyl(TMS)-geschütztem **4b** wurde jedoch das entsprechende Chlorallen **7a** nicht erhalten, da dieses schnell in 76 % Ausbeute zu **6a** dimerisierte. In ähnlicher Weise lieferte



die Reaktion von **4b** mit HBr in Hexan bei 20 °C (5 h) in Gegenwart eines Äquivalents $\text{CuBr}^{[4]}$ das bromierte Dimer **6b** in 70 % Ausbeute. Die unterschiedliche Reaktivität von **4a** und **4b** läßt sich mit der Sperrigkeit der TIPS-Gruppen erklären, die die Dimerisierung des Chlorallens **5** verhindern. Zur Strukturaufklärung der Dimere wurde eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse an Kristallen von **6b** durchgeführt (Abb. 1)^[5]. Alle Bindungslängen und -winkel zeigen die erwartete Größe mit Ausnahme der sehr langen C(1)-C(2)-Bindung von $1.626(5) \text{ \AA}$ im Cyclobutanring^[6]. In dem

Tabelle 1. Ausbeuten und ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **5**, **6b**, **9**, **13** und **14**. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 500 bzw. 125.6 MHz aufgenommen [a].

5 : Ausb. 86%; gelbes Öl. IR (rein): $\tilde{\nu} = 2156 \text{ (C}\equiv\text{C)}$, $1917 \text{ cm}^{-1} \text{ (C=C=C)}$; ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 216.9 \text{ (s, =C=)}$, 97.9 , $96.1 \text{ (2 \times s, C}\equiv\text{C)}$, 96.8 (s, C=CCl) , $80.7 \text{ (s, C=C=CCl)}$, 18.5 , $18.3 \text{ (2 \times q, CH}_3\text{)}$, 11.5 , $11.3 \text{ (2 \times d, CH)}$.
6b : Ausb. 70%. Schmp. $125\text{--}126^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2166 \text{ cm}^{-1} \text{ (C}\equiv\text{C)}$; ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.65$, 0.57 , 0.19 , 0.18 , 0.15 , $0.13 \text{ (6 \times s, je 9H)}$; ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 157.1$, $147.4 \text{ (2 \times s, C=C-C=C)}$, 130.4 (Br-C=C) , $108.7 \text{ (s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{C=C)}$, 105.8 , 104.4 , 104.3 , $103.5 \text{ (4 \times s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 103.2 , $102.2 \text{ (2 \times s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{C=C)}$, 92.9 , $91.8 \text{ (2 \times s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{CC}_2\text{)}$, $62.5 \text{ (s, Br(TMS)CC}_2\text{)}$, $50.5 \text{ (s, (C}\equiv\text{C)}_2\text{CC}_2\text{)}$, 0.67 , 0.38 , 0.14 , -0.19 , -0.55 , $-0.57 \text{ (6 \times q, CH}_3\text{)}$.
9 : ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.60$, 0.24 , $0.17 \text{ (3 \times s, je 18H)}$; ^{13}C -NMR: $\delta = 153.2 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$, $107.6 \text{ (s, C=C-C=C)}$, 105.2 , $105.2 \text{ (2 \times s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 102.7 , $101.6 \text{ (2 \times s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 63.9 (s, CBr) , 0.72 , 0.40 , $-0.59 \text{ (3 \times q, CH}_3\text{)}$.
13 : Schmp. $219\text{--}220^\circ\text{C}$ (Zers.). ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.50$, 0.30 , $0.29 \text{ (3 \times s, je 18H)}$; ^{13}C -NMR: $\delta = 159.3 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$, $155.0 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 152.3 (Si-C=C) , $104.6 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$, $100.6 \text{ (s, C=C-C=C)}$, $99.2 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 62.2 (s, CBr) , 0.78 , -0.08 , $-1.36 \text{ (3 \times q, CH}_3\text{)}$; UV/VIS (Hexan): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}] = 399 \text{ sh}$ ($\epsilon = 21400$), 386 (27 500) , 373 sh (22400), 324 (6200) , 264 (20 500) , 231 (32 900) .
14 : ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.39$, 0.26 , $0.22 \text{ (3 \times s, je 18H)}$; ^{13}C -NMR: $\delta = 158.4 \text{ (s, C}\equiv\text{C-C=C)}$, $155.5 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 152.3 (Si-C=C) , $104.3 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$, $100.2 \text{ (s, C=C-C=C)}$, $99.1 \text{ (s, Si-C}\equiv\text{C)}$, 61.0 (s, CBr) , 0.53 , -0.07 , $-1.58 \text{ (3 \times q, CH}_3\text{)}$.

[a] Alle neuen Verbindungen mit Ausnahme der nicht isolierten Substanzen **9** und **14** wurden komplett (^1H - und ^{13}C -NMR-, IR- sowie UV-Spektroskopie, hochauflösende Massenspektrometrie und Elementaranalyse) charakterisiert.

* Prof. Dr. F. Diederich, Dr. J.-D. van Loon, P. Seiler
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

** Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. J.-D. v. L. dankt der Dutch National Science Foundation (NWO) für ein Postdoktorandenstipendium.

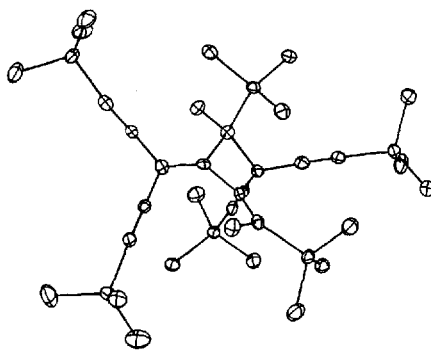
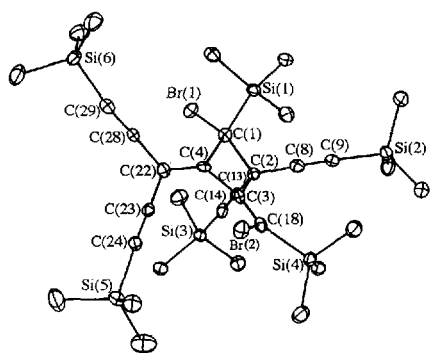
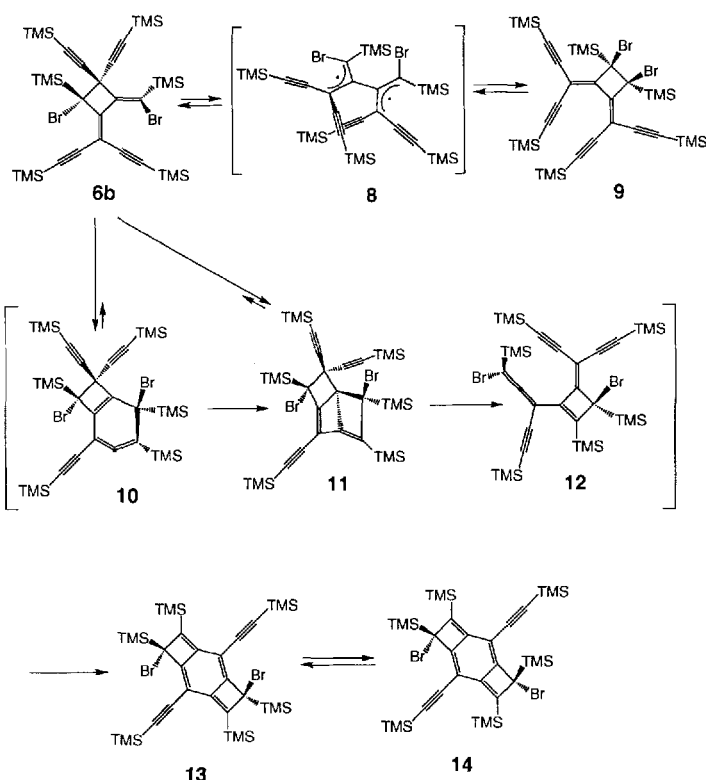


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-C(2) 1.626(5), C(1)-C(4) 1.505(5), C(2)-C(3) 1.564(6), C(2)-C(8) 1.471(6), C(2)-C(13) 1.464(5), C(3)-C(18) 1.336(6), C(4)-C(22) 1.363(5), C(8)-C(9) 1.203(6), C(13)-C(14) 1.215(5), C(22)-C(28) 1.432(5), C(22)-C(23) 1.431(6), C(23)-C(24) 1.200(6), C(28)-C(29) 1.213(5); C(1)-C(2)-C(3) 83.9(3), C(1)-C(2)-C(8) 116.8(3), C(1)-C(4)-C(3) 91.8(3), C(1)-C(4)-C(22) 134.5(4), C(2)-C(3)-C(4) 90.6(3), C(2)-C(3)-C(18) 130.8(4), C(2)-C(8)-C(9) 177.3(4), C(2)-C(13)-C(14) 178.9(4), C(4)-C(22)-C(28) 122.6(3), C(4)-C(22)-C(23) 121.6(4), C(22)-C(28)-C(29) 173.7(4), C(22)-C(23)-C(24) 179.2(4), Br(1)-C(1)-C(2) 114.7(3), Br(1)-C(1)-C(4) 116.8(3).

gefalteten viergliedrigen Ring beträgt der Torsionswinkel zwischen den beiden exocyclischen C=C-Bindungen 44.3° , was zu einer helicalen Anordnung des Dienin-Fragments C(18)=C(3)-C(4)=C(22)-C(23)≡C(24) führt, deren Händigkeit durch die Konfiguration am stereogenen Zentrum bestimmt wird. Die Bildung des racemischen Dimers **6b** läßt sich durch die Reaktion zweier in situ hergestellten Bromallene **7b**, die sich orthogonal in der sterisch günstigsten Orientierung einander nähern, erklären^[7-9].

Der Befund der sehr langen, vermutlich schwachen C(1)-C(2)-Bindung im Cyclobutanring von **6b** veranlaßte uns, die thermische Umlagerung von **6b** in das symmetrischere Cyclobutanderivat **9** (Schema 2), potentiell eine Ausgangsverbindung für die Synthese von Peralkinyl[4]radialenen durch zwei Peterson-Olefinierungsreaktionen, zu untersuchen.



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **9** und **13** aus **6b**.

Wurde eine Lösung von **6b** in $[D_8]$ Toluol auf 90°C erhitzt, so fand tatsächlich eine rasche Umlagerung in **9** statt, wie aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren hervorging (Tabelle 1).

Überraschend jedoch lagerte sich **6b**, bevor sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen **6b** und **9** einstellen konnte, über einen zweiten Reaktionskanal in das thermodynamisch stabilere *para*-Chinodimethan **13** um, und nach 45 min wurde fast ausschließlich die reine Verbindung **13** erhalten (Schema 2)^[9]. Die Kinetik beider Umlagerungsreaktionen wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung zu $k_{(6b \rightarrow 9)} = (5.7 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{(9 \rightarrow 6b)} = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{(6b \rightarrow 13)} = (9.8 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{(13 \rightarrow 6b)} \approx 0 \text{ s}^{-1}$ berechnet (Abb. 2)^[10].

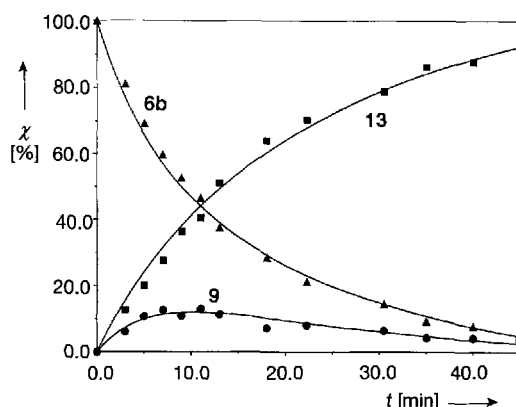


Abb. 2. Änderungen der Konzentrationen von **6b**, **9** und **13** beim Erhitzen einer Lösung von **6b** in Toluol auf 90°C als Funktion der Zeit. Gezeigt ist die Anpassung der aus der Kinetik berechneten Kurven an die experimentellen Datenpunkte (siehe [10]).

Der eindeutige Strukturnachweis für **13** wurde durch eine Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse erhalten^[5]. Die Bindungslängen und -winkel stützen klar das Vorliegen eines *para*-Chinodimethan-Bindungssystems. Die Innenwinkel in den viergliedrigen Ringen von **13** betragen nahezu 90° , wohingegen die Innenwinkel im sechsgliedrigen Ring signifikant von 120° abweichen; so wird für den Winkel C(4A)-C(11)-C(3) ein Wert von 110.5° beobachtet. Das tricyclische Ringsystem ist nahezu planar (innerhalb 0.06 Å), und die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß es sich bei **13** um das (*R,S*)- oder *meso*-Stereoisomer handelt, in dem die beiden Bromatome eine *trans*-Orientierung bezüglich des planaren Ringsystems einnehmen. Bei längerem Erhitzen von **13** wird auch das racemische Gemisch (*R,R*)- und (*S,S*)-**14**, in dem die Bromsubstituenten die *cis*-Anordnung einnehmen und dessen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren denjenigen von **13** sehr

ähneln, gebildet. Zersetzung von **13** und **14** findet erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 90 °C statt, was in Anbetracht der hohen Reaktivität von *para*-Chinodimethanen, die sich bisher nur als Übergangsmetallkomplexe stabil erwiesen, bemerkenswert ist^[11, 12]. Die Verbindungen **13** und **14** haben das seltene Tricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1,3,6,8-tetraen-Molekülgerüst, von dem bisher nur einige wenige polyarylsubstituierte Derivate beschrieben wurden^[13].

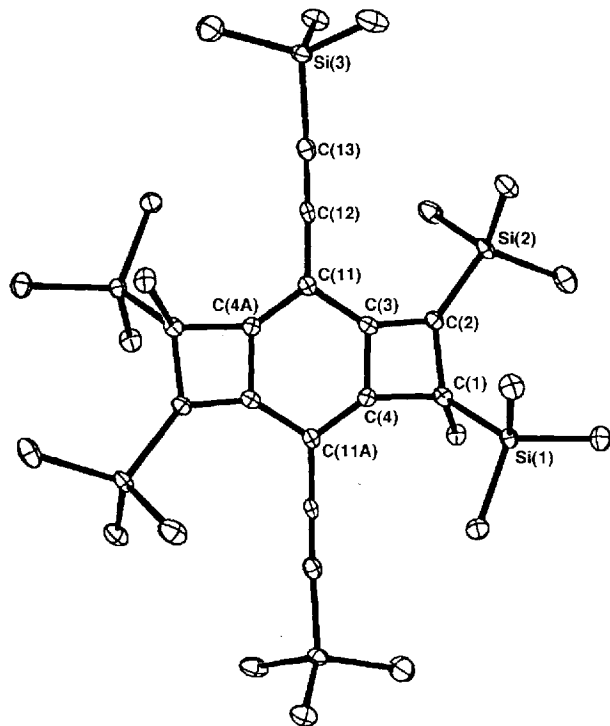


Abb. 3. Struktur von **13** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.552(4), C(1)–C(4) 1.523(4), C(2)–C(3) 1.376(4), C(3)–C(4) 1.445(4), C(3)–C(11) 1.458(4), C(4)–C(11A) 1.366(4), C(11)–C(12) 1.425(4), C(12)–C(13) 1.212(4); C(1)–C(2)–C(3) 90.9(2), C(1)–C(4)–C(3) 89.5(2), C(2)–C(1)–C(4) 84.6(2), C(2)–C(3)–C(11) 143.1(3), C(4)–C(3)–C(11) 122.3(3), C(1)–C(4)–C(11A) 143.4(3), C(3)–C(11)–C(4A) 110.5(2), C(11)–C(12)–C(13) 178.0(3), Br(1)–C(1)–C(2) 114.2(2), Br(1)–C(1)–C(4) 111.8(2).

Die reversible Isomerisierung von **6b** zu **9** verläuft wahrscheinlich über das orthogonale Diradikal **8**, das aus **6b** oder **9** durch konrotatorische Öffnung des Cyclobutanrings gebildet wird^[7], wobei eine der sperrigen TMS-Gruppen sich sterisch günstig nach innen orientiert (Schema 2). Das Diradikal **8** ist wahrscheinlich auch die Zwischenstufe bei der Dimerisierung von **7b** zu **6b**. Zur Erklärung der selektiven Bildung des *meso*-Stereoisomers **13** aus **6b** schlagen wir einen pericyclischen Kaskadenmechanismus vor: Im ersten Schritt reagiert **6b** in einer $[2\pi_s + 2\pi_a]$ -Cycloaddition unter Bildung der gespannten Zwischenstufe **11**. Alternativ dazu könnte **11**, ausgehend von **6b**, ebenfalls über eine 6π -elektrocyclische Umlagerung zum cyclischen Allen **10**^[14, 15], gefolgt von einem 4π -konrotatorischen Ringschluß, entstehen. Auf beiden Reaktionswegen wird die Stereochemie des neuzubildenden Stereozentrums in **11** durch die helicale Anordnung des Dieninsystems in **6b** kontrolliert, die wiederum (siehe oben) durch das Stereozentrum im Cyclobutanring induziert wird. Durch eine $[2\pi_s + 2\pi_a]$ -Retrocycloaddition der gespannten Zwischenstufe **11** bildet sich das chirale Allen **12**, dessen Konfiguration durch die des kondensierten Ringsystems in **11** bestimmt wird, und eine darauffolgende intramolekulare $[2\pi_s + 2\pi_a]$ -Cycloaddition des Allen-Teils in **12** an

eine der C≡C-Bindungen liefert die *meso*-Form **13**. Die Epimerisierung von **13** zu **14** erfolgt sehr wahrscheinlich durch heterolytische und nicht durch homolytische C-Br-Bindungsspaltung, da der Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zum polareren Dimethylformamid die Reaktion beträchtlich beschleunigt (etwa um den Faktor 3).

Eingegangen am 27. Juli 1993 [Z 6239]

- [1] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [2] J.-D. van Loon, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1235–1238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1187–1189.
- [3] A. H. Alberts, H. Wynberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 748–749.
- [4] S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Whiter, P. M. Greaves, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1223–1226.
- [5] Einkristalle von **6b** ($C_{32}H_{34}Si_4Br_2$, $M_r = 767.10$), die für die Tieftemperatur-Strukturanalyse zuerst bei 293 K aus Methanol gezüchtet wurden, streuten nur sehr schwach. Als weitere Komplikation fand ein Phasenübergang bei 265 K statt, und das Abkühlen unterhalb 260 K lieferte verzwilligte Kristalle mit einer großen Mosaikverteilung; bei weiterem Abkühlen zu sehr tiefen Temperaturen gingen die Kristalle in ein Pulver über. Es wurde deshalb ein erster Datensatz bei 295 K mit $Cu_K\alpha$ -Strahlung an einem nahezu sphärischen Kristall von 0.6 mm Durchmesser gemessen. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu $R(F) = 0.08$ verfeinert (weitere Einzelheiten dieser Strukturbestimmung sind hier nicht wiedergegeben). Wegen statischen und dynamischer Unordnung der TMS-Gruppen waren die abgeleiteten Atomparameter nur sehr ungenau. Um den Phasenübergang und das Problem der Unordnung zu umgehen, wurde ein Einkristall guter optischer Qualität (Größe ca. $0.25 \times 0.20 \times 0.25$ mm) aus Methanol etwas unterhalb der Phasenübergangstemperatur gezüchtet, ohne aufzuwärmen auf dem Diffraktometer fixiert und langsam auf 85 K abgekühlt. Ein neuer Datensatz wurde anschließend mit $Mo_K\alpha$ -Strahlung bis zu $H = 1.19 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen (7735 unabhängige Reflexe, 4389 Reflexe mit $I_o > 3\sigma(I_o)$). Kristalldaten: monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ber.}} = 1.20 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; $a = 11.3870(10)$, $b = 18.847(2)$, $c = 22.468(4) \text{ \AA}$, $\beta = 118.27(2)^\circ$, $V = 4247(1) \text{ \AA}^3$. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode (SHELXS 86) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL 92) unter Verwendung isotroper Extinktionskorrektur und experimenteller Gewichtungsfaktoren verfeinert: $R(F) = 0.024$, $wR(F^2) = 0.061$ für 416 Variablen und 4389 beobachtete Reflexe (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop mit auf stereochemischen Kriterien beruhenden Atompositionen, C–H = 0.96 \AA , H–C–H = 109.5°). Die im Haupttext diskutierten Ergebnisse stammen ausschließlich von der Tieftemperaturanalyse. – Einkristalle von **13** ($C_{32}H_{34}Si_4Br_2$, $M_r = 767.10$) wurden bei 293 K aus Toluol gezüchtet. Ein Kristall mit Abmessungen von etwa $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde genügend langsam (ca. 3 K h^{-1}) auf 85 K abgekühlt, um die Mosaikverteilung möglichst gering zu halten. Ein Datensatz wurde mit $Mo_K\alpha$ -Strahlung bis zu $H = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ (2803 unabhängige Reflexe, 2203 Reflexe mit $I_o > 3\sigma(I_o)$) gemessen. Kristalldaten: monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\rho_{\text{ber.}} = 1.26 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; $a = 12.868(3)$, $b = 12.519(3)$, $c = 12.905(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.15(3)^\circ$, $V = 2024(1) \text{ \AA}^3$. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL PLUS) unter Verwendung einer isotrophen Extinktionskorrektur und eines modifizierten Gewichtungsfaktors $r = 5 \text{ \AA}^2$ (J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1973**, *29*, 589–595) verfeinert: $R(F) = 0.027$, $wR(F) = 0.032$ für 210 Variablen und 2203 beobachtete Reflexe (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop mit auf stereochemischen Kriterien beruhenden Atompositionen, C–H = 0.96 \AA , H–C–H = 109.5°). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Großbritannien), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] In einem Siebenring-Allen-Dimer wurde eine noch viel längere C–C-Bindung von $1.652(5) \text{ \AA}$ im Cyclobutanring beobachtet; H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569–2575.
- [7] H. Hopf in *The Chemistry of the Allenes* (Hrsg.: S. R. Landor), Academic Press, New York, **1982**, S. 539.
- [8] A. J. Brattasani, E. Maverick, O. J. Muscio, Jr., T. L. Jacobs, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7346–7349.
- [9] K. G. Migliorese, S. I. Miller, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 385–392. Die Autoren beschreiben die stereospezifische thermische Isomerisierung eines **6a** sehr ähnlichen Tetraethyldimethylen-Cyclobutans. Unsere Ergebnisse legen nahe, daß als Produkt, anstelle des hergestellten isomerisierten Cyclobutans, ein *para*-Chinodimethan wie **13** isoliert wurde.
- [10] Die kinetischen Versuche wurden durch Zugabe einer Lösung von **6b** (100 mg) in $[D_8]$ Toluol zu 20 mL auf $90.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$ thermostatisiertem $[D_8]$ Toluol durchgeführt. Die bei dieser Temperatur entnommenen Proben (0.5 mL) wurden rasch abgekühlt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die Geschwindigkeitsgleichungen für die Kurvenanpassung wurden

unter Berücksichtigung des Gleichgewichts $9 \rightleftharpoons 6b \rightleftharpoons 13$ durch Lösen der entsprechenden kinetischen Matrize erster Ordnung

$$\begin{pmatrix} k_{(9 \rightarrow 6b)} & -k_{(6b \rightarrow 9)} & 0 \\ -k_{(9 \rightarrow 6b)} & k_{(6b \rightarrow 9)} + k_{(6b \rightarrow 13)} & -k_{(13 \rightarrow 6b)} \\ 0 & -k_{(6b \rightarrow 13)} & k_{(13 \rightarrow 6b)} \end{pmatrix}$$

erhalten und mit Hilfe des Programms „Maple“ gelöst. Wir danken Frau Tiziana Mordasini und Prof. Alfred Bauder, ETH Zürich, für ihre Unterstützung.

- [11] a) A. R. Koray, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 513–514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 521–522; b) D. T. Glatzhofer, Y. Liang, M. A. Khan, *Organometallics* **1993**, 12, 624–632.
- [12] M. Toda, M. Hattori, K. Okada, M. Oda, *Chem. Lett.* **1987**, 1263–1266.
- [13] a) F. Toda, K. Tanaka, T. Yoshioka, *Chem. Lett.* **1976**, 657–658; b) Y. Takehira, K. Tanaka, F. Toda, *ibid.* **1976**, 1323–1324.
- [14] 1,2,4-Cyclohexatriene: a) M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 473–476; b) R. Janoschek, *ibid.* **1992**, 104, 473–475 bzw. **1992**, 31, 476–478.
- [15] *cis*-1,3-Hexadien-5-in bildet bei 274 °C mit einer Halbwertszeit > 90 min Benzol, wobei 1,2,4-Cyclohexatrien als Zwischenstufe auftreten könnte (H. Hopf, H. Musso, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 680; wir danken einem Gutachter für den Hinweis auf diese Arbeit). Die Umlagerung $6b \rightarrow 10$ erfolgt viel schneller (bereits bei 90 °C), da das reagierende *cis*-Hexadien-5-in-Fragment in $6b$ für den 6 π -elektrocyclischen Ringschluß perfekt präorganisiert ist.

Bildung eines Hohlraums durch Dimerisierung selbstkomplementärer Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen**

Von René Wyler, Javier de Mendoza und Julius Rebek, Jr.*

Komplementarität von Form, Größe und Oberflächeneigenschaften steuert die molekulare Erkennung, und Selbstkomplementarität ist das Merkmal von biologischen Molekülen, die die Fähigkeit zur Selbstorganisation haben. Allosterische Enzyme, palindrome Nucleinsäuren und virale Capside^[1] – sie alle lassen ein ökonomisches System der Informationsübertragung erkennen^[2]; diese Strukturen bestehen aus identischen Untereinheiten, die durch schwache intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden. Die Organisation wird durch die Form der Untereinheiten und die Orientierung der einander erkennenden Oberflächen bestimmt^[3]. Wir haben nun eine Verbindung synthetisiert, deren einzelne Moleküle als Modell für die erwähnten strukturellen Eigenschaften und Vorstellungen dienen. Diese Moleküle dimerisieren reversibel unter Bildung eines geschlossenen Hohlraums.

Eine wenn auch sehr abstrakte Analogie findet dieses Dimer im makroskopischen Bereich im Tennisball. Entlang der Naht aufgeschnitten, liefert der Ball zwei gleiche Teile; die Form der Enden ist komplementär zur Form der Mitte; zugleich zeichnen sich die Untereinheiten durch Krümmungen aus, die die kugelförmige Gestalt des Dimers bestimmen (Abb. 1). Analoge Anforderungen sind an die Struktur der

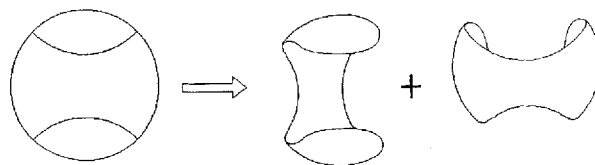


Abb. 1. Ein Tennisball und wie er aus zwei selbstkomplementären Untereinheiten zusammengesetzt ist.

molekularen Monomere zu stellen; um einen Hohlraum bilden zu können, muß neben einer gleichartigen räumlichen Einteilung auch die richtige Krümmung vorliegen.

Die Verbindung **1** zeigt diese Eigenschaften auf molekularer Ebene (Abb. 2). Die Lactamfunktionalitäten von **1** stel-

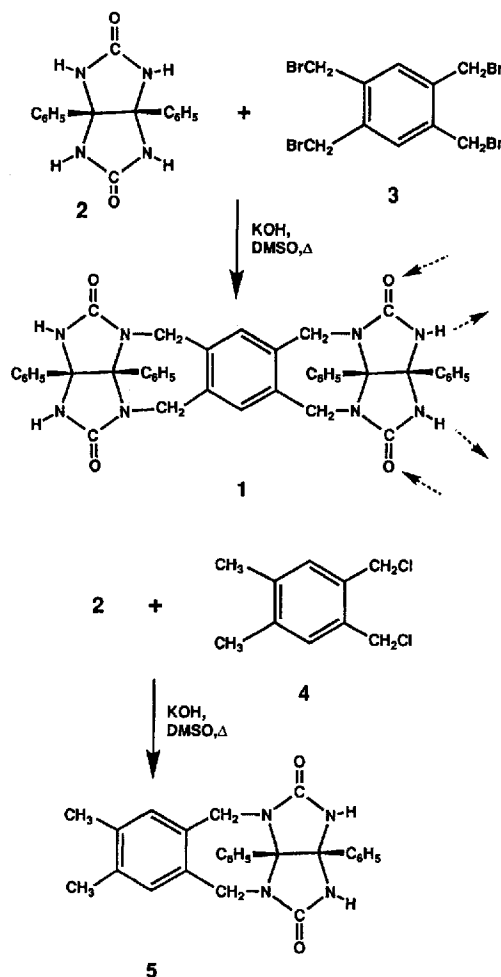


Abb. 2. Synthese der selbstkomplementären Verbindung **1** und der strukturell verwandten Verbindung **5**.

[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. R. Wyler

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-7929

Prof. J. de Mendoza

Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH), der Hoechst-Celanese Corporation und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Stipendium für R. W.) gefördert. Den Professoren R. Cohen und G. M. Whitesides (Harvard University) danken wir für die Bereitstellung eines Dampfdruckosmometers, Dr. C. Knobler und Dr. W. Davis für eine (vorläufige) Röntgenstrukturanalyse sowie Mr. E. Winter für die Illustrationen. Die massenspektrometrischen Daten wurden von der MIT-Massenspektrometrie-Abteilung erhalten (NIH-gefördert, Grant No. RR00317 an Prof. K. Biemann).

len selbstkomplementäre Donoren und Acceptoren für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung (durch Pfeile angedeutet). Die konkave Form des Moleküls entlang der Horizontalen ergibt sich aus der Faltung, die von den beiden siebengliedrigen Ringen verursacht wird, wenn die Phenylgruppen sich alle auf derselben Seite des Moleküls befinden. Die konkave Form entlang der Vertikalen wird durch die *cis*-Verknüpfung der fünfgliedrigen Ringe hervorgerufen. Die Darstellung der Verbindung erfolgte durch Verknüpfung zweier Moleküle Diphenylglykolluril **2**^[4] mit Duroltetrabromid **3** unter Verwendung von KOH in heißem Dimethylsulfoxid (DMSO)^[5]. Für spektroskopische Vergleiche wurde