

**1,2-Didehydrobenzol: ein gespanntes Alkin oder ein Cumulen? – NMR-spektroskopische Charakterisierung in einem molekularen Container\*\***

Ralf Warmuth\*

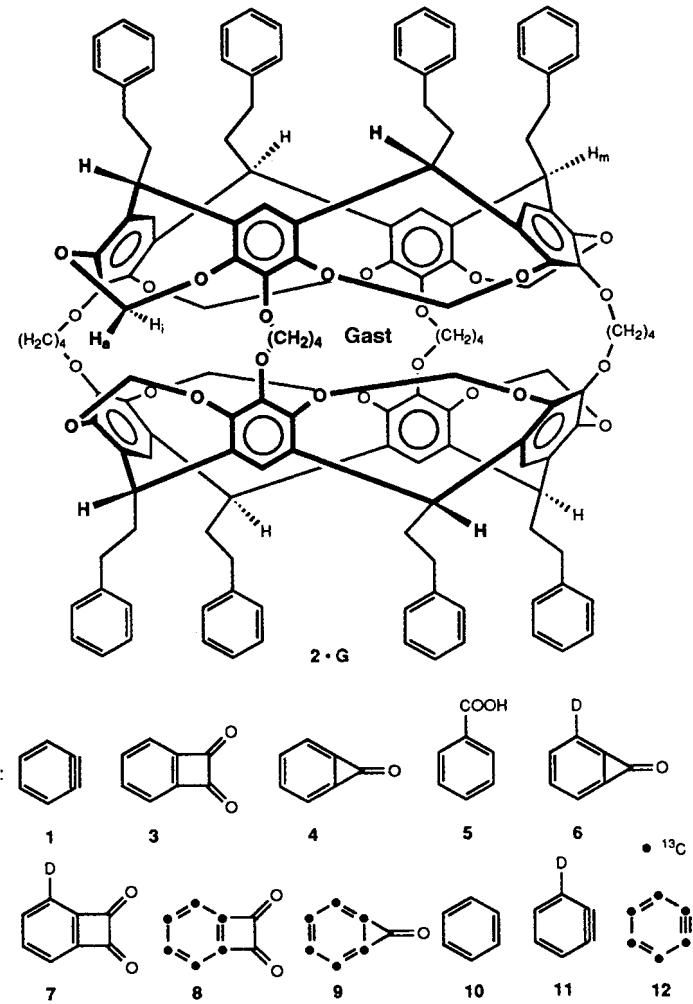
Seit Georg Wittig „Dehydrobenzol“ – so nannte er die Titelverbindung **1** – als instabiles Intermediat nucleophiler aromatischer Substitutionen postulierte<sup>[1]</sup> und John D. Roberts sowie Wittig später die Existenz dieses Moleküls durch <sup>14</sup>C-Markierungsexperimente bzw. durch Diels-Alder-Absfangreaktionen nachwiesen,<sup>[2, 3]</sup> sind große Anstrengungen unternommen worden, diese hochreaktive, kurzlebige Spezies zu charakterisieren. 1,2-Didehydrobenzol **1** existiert bisher nur unter kryogenen Bedingungen in einer Inertgasmatrix.<sup>[4]</sup> In einer Argonmatrix konnten bei 77 K ein UV/Vis- und ein IR-Spektrum sowie bei 20 K ein <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektrum von **1** gemessen werden.<sup>[4f, g, 5, 6]</sup> Eine detaillierte NMR-spektroskopische Charakterisierung von **1** war bisher jedoch nicht möglich.

Wir haben uns die Methode, Moleküle in molekulare Container einzusperren, zunutze gemacht, um **1** in Lösung zu stabilisieren. Molekulare Container, die von D. J. Cram entwickelt wurden,<sup>[7]</sup> eignen sich besonders zur Stabilisierung reaktiver Intermediate, was durch die Darstellung von Cyclobutadien im Innern eines Hemicarceranden gezeigt werden konnte.<sup>[8]</sup> Der umhüllende Wirt schützte Cyclobutadien vor einer Selbstzerstzung oder der Reaktion mit Reaktanten, die zu groß sind, um ins Innere durch eine der Wirtöffnungen zu gelangen. Cyclobutadien ist im molekularen Container bei Raumtemperatur stabil und wurde in Lösung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Hier berichten wir über die photochemische Erzeugung von 1,2-Didehydrobenzol **1** in dem bekannten Hemicarcerand **2**<sup>[9]</sup> sowie über sein <sup>1</sup>H- und sein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in Lösung.

Als Vorstufe für **1** wählten wir Benzocyclobutandion **3**, dessen Photolyse bei 77 K in einer Argonmatrix bereits untersucht wurde.<sup>[4a, f, 10]</sup> Bei der Bestrahlung von **3** ( $\lambda > 400$  nm) bildet sich ausschließlich das hochgespannte Benzocyclopropenon **4**.<sup>[10]</sup> Simon et al. gelang es in  $[D_6]$ Aceton bei  $-80^\circ\text{C}$  ein <sup>1</sup>H- und ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4** im Gemisch mit seinen Zersetzungprodukten zu messen.<sup>[10a]</sup> Durch weitere Bestrahlung ( $\lambda < 297$  nm) bei 77 K wird **4** in **1** umgewandelt.<sup>[4f]</sup>

Drei Gründe sprachen für die Wahl des Hemicarceranden **2** als Wirt für **1**. Erstens zeigen Kalottenmodelle, daß der Innenraum von **2** groß genug für **3** ist; zweitens sollte **1** den Innenraum bei Raumtemperatur nicht durch eine der vier äquatorialen Wirtöffnungen verlassen können. Drittens ermöglicht der steile Abfall der UV-Absorption von **2** oberhalb 275 nm die Gastmolekülephotolyse bei größeren Wellenlängen.

Bei Erwärmen von **2** in geschmolzenem **3** auf  $145^\circ\text{C}$  unter Feuchtigkeitsausschluß bildet sich der Hemicarceplex **2 · 3** in 30–35 % Ausbeute; er kann säulenchromatographisch von leerem **2** abgetrennt werden.<sup>[11]</sup> Photolysiert man eine Lösung von



**2 · 3** in entgastem  $\text{CDCl}_3$  in einem abgeschmolzenen Pyrex-NMR-Röhrchen, so erhält man als einziges Produkt den neuen Hemicarceplex **2 · 4**, der in Lösung bei Raumtemperatur stabil ist. In wassergesättigtem Chloroform reagiert der incarceratede Gast bei  $25^\circ\text{C}$  langsam innerhalb mehrerer Tage zum Benzoesäure-Hemicarceplex **2 · 5**, den wir durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachwiesen.<sup>[12]</sup> Beim Kontakt von **2 · 4** mit Kieselgel entsteht jedoch **2 · 5** spontan. Dies und die gute Übereinstimmung der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen des Gastes (Abb. 1 a und Tabelle 1) mit den für **4** publizierten Werten sprechen für **4** als neuen Gast.<sup>[10a]</sup> Die endgültige Bestätigung für das Vorliegen von **2 · 4** ergab eine Röntgenstrukturanalyse.<sup>[10b]</sup> In der Regel werden die <sup>13</sup>C-Signale durch Incarcerierung um  $\Delta\delta = 1\text{--}4$  hochfeldverschoben, wie auch der Vergleich der chemischen Verschiebungen von freiem und incarceratedem **3** deutlich zeigt (Abb. 1 b und Tabelle 1).

Im Raumtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2 · 4** findet man erwartungsgemäß ein AA'XX'-Spinsystem für die Gastprotonen. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale von **3** und **4** gelang mit den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der selektiv deuterierten Verbindungen **2 · 6** und **2 · 7** und durch heteronukleare <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY-Spektren von <sup>13</sup>C-angereichertem (99 % <sup>13</sup>C an C2, C2', C3, C3', C4, C4') Benzocyclobutendion **8** und dem Hemicarceplex **2 · 8** sowie von <sup>13</sup>C-angereichertem Benzocyclopropenon-Hemicarceplex **2 · 9** (99 % <sup>13</sup>C an C2, C2', C3, C3', C4, C4').<sup>[13]</sup>

Zur Synthese der Titelverbindung **1** aus Benzocyclopropenon **4** im Hemicarceranden **2** bestrahlten wir 88 h eine entgaste und in einem Quarz-NMR-Röhrchen eingeschmolzene Lösung von **2 · 4** in  $[D_8]\text{THF}$  (3 mM) bei 77 K mit einer 300-W-Xenon-Bo-

[\*] Dr. R. Warmuth  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)  
Telefax: Int. + 310/825-7213  
E-mail: warmuth@xenon.chem.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Public Health Service (Grant GM-12640 an D. J. Cram) gefördert. Ich danke Prof. D. J. Cram für die Ermöglichung dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis sowie für viele Diskussionen. Weiterhin danke ich Prof. F. A. L. Anet, Prof. K. N. Houk und Dr. R. C. Helgeson für hilfreiche Diskussionen und Dr. J. M. Strouse für ihre Unterstützung bei der NMR- und EPR-Spektroskopie sowie der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium. Prof. F. A. L. Anet danke ich für die Bereitstellung der Programme MIMIR und IGOR.

a)

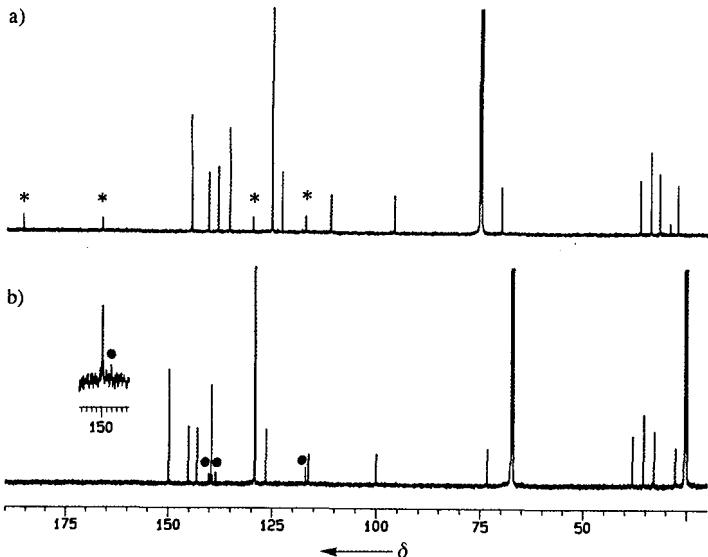


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125.76 MHz, 25 °C) a) des Hemicarceplexes **2 · 3** (in  $\text{CDCl}_3$ ) und b) des Photolyseprodukts von **2 · 3** (in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ). Die  $^{13}\text{C}$ -Signale der incarcerateden Gäste sind mit einem Stern oder einem schwarzen Punkt markiert.

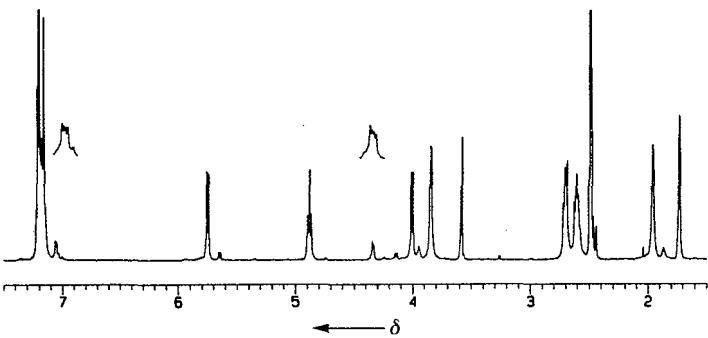
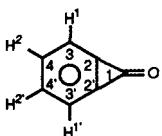
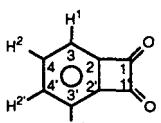


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500.133 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ; 25 °C) des Photolyseprodukts von **2 · 3**.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen [δ-Werte] und Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta = \delta(\text{frei}) - \delta(\text{incarceriert})$  von freiem und incarceratedem Benzocyclobutendion **3** und Benzocyclopropenon **4**.



3



4

	incarceriert δ [a]	frei δ [b, d]	Δδ	incarceriert δ [c]	frei δ [c]	Δδ
H1	7.05	8.28	1.23	5.76	8.05	2.29
H2	4.34	7.82	3.48	5.27	7.79	2.52
C1/C1'	149.74	154.90	5.16	190.76	194.68	3.92
C2/C2'	140.20	141.72	1.52	170.83	173.35	2.52
C3/C3'	116.89	117.89	1.00	120.13	122.50	2.37
C4/C4'	138.52	139.33	0.81	133.14	135.49	2.35

[a] In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei 25 °C. [b] In  $[\text{D}_8]\text{Aceton}$  bei -80 °C [10 a]. [c] In  $\text{CDCl}_3$  bei 25 °C. [d]  $\delta$  von C2/C2' wurde von Simon et al. C3/C3',  $\delta$  von C3/C3' wurde C4, C4' und  $\delta$  von C4/C4' wurde C2/C2' zugeordnet [10 a].

genlampe; das Licht wurde durch einen Wasserfilter (15 cm) und einen Interferenzfilter (maximale Durchlässigkeit von 17% bei 280 nm; Bandbreite bei halbmaximaler Intensität =  $10 \pm 2$  nm) geleitet. Nach Argonmatrixstudien führt die Photo-

lyse von **4** unter diesen Bedingungen zu > 95% **1**.<sup>[4a]</sup> Alle 11 h wurde die gefrorene Probe 2 min auf -97 °C aufgetaut und gut durchmischt, um die Photolyseausbeute zu maximieren. Nach der Photolyse erwärmen wir die Lösung im vorgekühlten Probenkopf eines 500-MHz-NMR-Spektrometers auf -75 °C und maßen sofort ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3 a).



Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500.133 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , -75 °C) a) einer photolierten Lösung von **2 · 4** unmittelbar nach dem Aufwärmen von -196 °C auf -75 °C und b) 30 min später sowie c) des Hemicarceplexes **2 · 1** und d) des Benzol-Hemicarceplexes **2 · 10**. Die mit einem schwarzen Punkt und einem Stern markierten Signale stammen von incarceratedem **1** bzw. Benzol.

30 min später wurde ein zweites  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei -75 °C gemessen (Abb. 3 b), das sich klar vom ersten unterscheidet. Später aufgenommene Spektren wiesen keine weiteren Änderungen auf. Am wahrscheinlichsten ist eine Reaktion von **1** unter Bildung einer neuen Verbindung. Diese weist keine Carbonylstreckschwingung im Bereich 1650–1900  $\text{cm}^{-1}$  in ihrem FTIR-Spektrum und nur ein FAB-MS-Signal bei der für den **2 · 1** erwarteten Masse  $[M + 3] = 2327$  auf. Diese Ergebnisse und das Fehlen eines FAB-MS-Signals für den leeren Wirt **2** (dieses wird üblicherweise für Hemicarceplex von **2** beobachtet) zeigen eindeutig, daß **1** gebildet wurde und dann mit dem Wirt zu einem Additionsprodukt reagiert hat.<sup>[14]</sup> Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß das in Abbildung 3 a gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Überlagerung der Spektren des Hemicarceplexes **2 · 1** und seines Hemicarcerand-Additionsprodukts ist. Das erste Spektrum von incarceratedem 1,2-Didehydrobenzol **1** erhielten wir durch Spektrensubtraktion (Abb. 3 c). Die Protonensignale befinden sich bei  $\delta = 4.99$  und 4.31. Wegen der starken Linienverbreiterung wurde das erwartete Linienmuster dieses AA'MM'-Spinsystems nicht gefunden. Allerdings war in einigen Experimenten eine teilweise Auflösung dieser Signale in Doublets möglich ( $\Delta\delta = 5.2$  Hz). Die Linienverbreiterung wurde auch für die Protonensignale des Hemicarceranden **2** beob-

achtet. Sie beruht nicht auf einem Triplet-Grundzustand von **1**, sondern auf der geringen molekularen Beweglichkeit von **2 · 1** bei diesen tiefen Temperaturen. Zum Vergleich wurde das Spektrum des Benzol-Hemicarceplexes, **1 · 10** bei derselben Temperatur gemessen (Abb. 3d). Bemerkenswert an beiden Spektren ist die Übereinstimmung der Hemicarcerandsignale. Diese weisen ähnliche Linienformen und Verbreiterungen auf. Das Signal von incarceratedem Benzol ( $\delta = 4.67$ ) liegt zwischen den beiden Signalen von **1**. Der Spinzustand von **1** konnte durch EPR-Messungen bei  $-100^\circ\text{C}$  bestätigt werden (kein EPR-Signal für incarceratedes **1**). Der Singulett-Triplet-Aufspaltung von  $E_{\text{sr}} = 37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  vorhergesagt.<sup>[15]</sup>

Die Zuordnung der Signale von **1** gelang durch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2 · D · 11**, das wir photochemisch aus **2 · D · 7** darstellten. In diesem Spektrum (nicht gezeigt) findet man ein Intensitätsverhältnis von 1:2 für die Signale von **1** bei  $\delta = 4.99$  und 4.31. Folglich ordneten wir das Signal bei  $\delta = 4.99$  den Protonen H1/H1' und das bei  $\delta = 4.31$  den Protonen H2/H2' zu. Aus dem Intensitätsabfall des Signals bei  $\delta = 4.99$  bestimmten wir die Lebensdauer von **1** im Hemicarceranden **2**. Die recht kurze Lebensdauer  $t_{1/2} = 205$  spiegelt die hohe Reaktivität von **1** selbst bei  $-75^\circ\text{C}$  wider.

Noch eindeutiger konnte 1,2-Didehydrobenzol **1**  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Erste Vorversuche bei tiefen Temperaturen<sup>[14]</sup> zeigten, daß die Lebensdauer von **1** unmittelbar über dem Schmelzpunkt von  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ( $-108^\circ\text{C}$ ) mehrere Stunden beträgt – ausreichend lang, um sein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu messen.  $^{13}\text{C}$ -angereichertes (99%  $^{13}\text{C}$  an allen Positionen), incarceratedes **1** wurde als **2 · 12** aus **2 · 8**, dargestellt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum maßen wir bei  $-98^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . Ein sauberes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $^{13}\text{C}_6\text{-1}$  erhielten wir nach Subtraktion der Spektren des unphotolysierten Ausgangsmaterials **2 · 8** und des während der Akkumulation gebildeten Additionsprodukts zwischen **12** und **2** (Abb. 4).

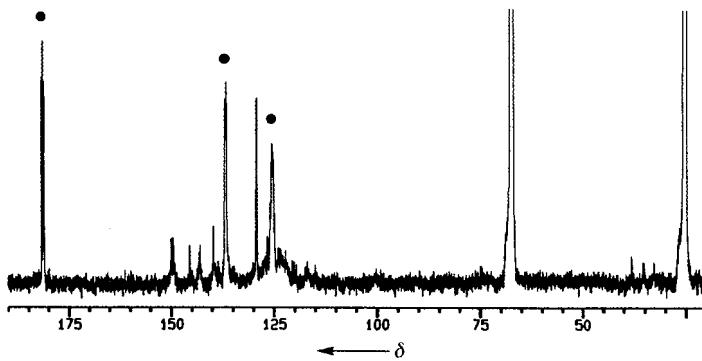


Abb. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125.757 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-98^\circ\text{C}$ ) des  $^{13}\text{C}_6\text{-1}$ -Hemicarceplexes **2 · 12**.  $^{13}\text{C}$ -Signale von incarceratedem **12** sind mit schwarzen Punkten markiert.

Wie man es für ein AA'MM'XX'-Spinsystem erwartet, fanden wir drei Kohlenstoffsignale für **1** (Tabelle 2). Die genaue Zuordnung gelang durch eine Linienformanalyse und fand ihre Bestätigung durch  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -heteronukleare Entkopplungsexperimente.

Wir schätzten die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen für freies **1** in Lösung ab. Dabei machten wir die Annahme, daß die Protonen und Kohlenstoffatome von **1** und Benzol, die beide ähnliche Form und Größe haben, gleichartig durch den sie umhüllenden Wirt **2** abgeschirmt werden. Zusätzlich nahmen wir an, daß sich die Protonen von **1** im zeitlichen Mittel gleichmäßig im abschir-

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen [ $\delta_{\text{exp}}$ ] der incarcerateden Gäste in **2 · 1**, **2 · 10** und von **10** sowie die für freies **1** abgeschätzten chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{pred}}$ .

	<b>2 · 1</b>	<b>10</b>	<b>2 · 10</b>	<b>1</b>
	$\delta_{\text{exp}}$	$\delta_{\text{exp}}$	$\delta_{\text{exp}} (\Delta\delta)$ [c]	$\delta_{\text{pred}}$ [d]
H1/H1'	4.99 [a]	7.34 [a]	4.64 (2.70) [a]	7.69 [a]
H2/H2'	4.31 [a]			7.01 [a]
C1/C1'	181.33 [b]	129.19 [b]	127.81 (1.38) [b]	182.71 [b]
C2/C2'	125.45 [b]			126.86 [b]
C3/C3'	136.80 [b]			138.18 [b]

[a] Bei  $-75^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . [b] Bei  $-98^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . [c]  $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}}(10) - \delta_{\text{exp}}(2 \cdot 10)$ . [d]  $\delta_{\text{pred}} = \delta_{\text{exp}}(2 \cdot 1) + \Delta\delta$ .

menden Raum der polaren Regionen von **2** befinden. Selbiges muß für die Kohlenstoffatome von **1** gelten. Nimmt man die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta(\text{H})$  und  $\Delta\delta(\text{C})$  von incarceratedem Benzol **2 · 10** als ein Maß für die Wirtabschirmung und addiert sie zu den gemessenen Verschiebungen von incarceratedem **1**, so lassen sich die Verschiebungen für freies **1** in Lösung abschätzen (Tabelle 2). Diese Verschiebungen sind jedoch mit einer Ungenauigkeit behaftet, da nur empirische Modelle für die Abschätzung von Abschirmungseffekten des Wirtes zur Verfügung stehen.

Die chemischen Verschiebungen von C2/C2' und C3/C3' sind im Bereich aromatischer oder olefinischer C-Atome, wobei die Signale von C2/C2' denen von Benzol am ähnlichsten sind. Die hohe chemische Verschiebung von C1/C1' stimmt gut mit dem Mittelwert der drei Hauptverschiebungstensoren  $\delta_{\text{ber.}} = 193 \pm 15$  von matrixisoliertem  $^{13}\text{C}$ -angereichertem **1** überein. Letztere bestimmten Grant et al. bei 20 K in Argon durch dipolare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.<sup>[6]</sup> Die Differenz beruht möglicherweise auf Temperaturunterschieden, einem Mediumeffekt und/oder der geringen Genauigkeit der Verschiebungstensoren. Wesentlich besser stimmt unser Ergebnis mit dem Mittelwert der Verschiebungstensoren  $\delta_{\text{ber.}} = 183$  überein, die ebenfalls von Grant et al. durch Dichtefunktionalrechnungen an **1** mit MP2/TZ2P-optimierter Geometrie bestimmt wurden.<sup>[6]</sup> Diese hervorragende Übereinstimmung von Experiment und Theorie untermauert nicht nur unsere Abschätzung, sondern läßt auch keinen Zweifel daran, daß es sich hier um das Spektrum von **1** handelt.

Eine Linienformanalyse der drei Multipletts lieferte die  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante. Für diese Simulation verwenden wir eine modifizierte Version des Programms MIMER.<sup>[16]</sup> Die ausgeprägte Linienverbreiterung gestattet nur die genaue Berechnung der stärkeren direkten Kopplungen. Die beste Anpassung zeigt Abbildung 5a–c für die einzelnen Multipletts (siehe auch Tabelle 3).

Tabelle 3. Durch Spektrenanpassung erhaltene  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{cc}}$  [Hz] von incarceratedem  $^{13}\text{C}_6\text{-1}$  bei  $-98^\circ\text{C}$ .

<b>C1-C1'</b>	<b>C1-C2 C1'-C2'</b>	<b>C2-C3 C2'-C3'</b>	<b>C3-C3'</b>
$^1J_{\text{cc}}$ [a]	177.9 ( $\pm 0.7$ )	75.7 ( $\pm 0.9$ )	50.9 ( $\pm 0.8$ )

[a] 95%-Konfidenzgrenzen sind in Klammern aufgeführt.

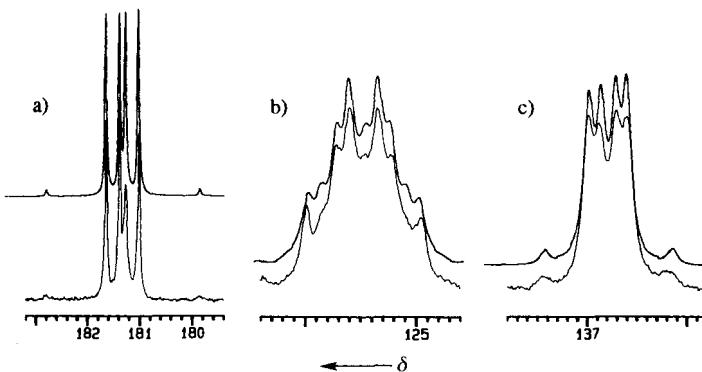


Abb. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Teilspektren (125.757 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $-98^\circ\text{C}$ ) von **2**·**12**. Die  $^{13}\text{C}$ -Multipletts sind zusammen mit der besten Anpassung (obere Spur) aufgetragen: a) C1/C1', b) C2/C2' und c) C3/C3'.

Die gemessenen Linienfrequenzen von **1** stimmen sehr gut mit den berechneten überein. Allerdings sind teilweise Unterschiede bei den Linienintensitäten zu erkennen, besonders auffällig im C1/C1'-Multiplett (Abb. 5a). Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine Art Störungseffekt zwischen Verschiebungsisotropie und Dipol-Dipol-Relaxation.<sup>[17]</sup> Die Konstante  $J_{\text{C}1\text{C}1'}$  liegt im Frequenzbereich einer C-C-Dreifachbindung: z.B. beträgt  $J_{\text{C}1\text{C}2}$  bei Diphenylacetylen 185 Hz **13**; und  $J_{\text{C}1\text{C}2} = J_{\text{C}1'\text{C}2'}$  von **1** ist kleiner als die sp-Kohlenstoff-sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff-Kopplung in **13**:  $J_{\text{C}1\text{C}3} = 91$  Hz.<sup>[18]</sup> Die Differenz schreiben wir der Ringspannung zu, die den p-Charakter von C1 und C1' im Vergleich zu **13** erhöht.

$J_{\text{C}3\text{C}3'}$  hat die Größenordnung der Kopplungskonstante einer C-C-Doppelbindung (z.B. beträgt  $^1J_{\text{C}3\text{C}4}$  von *cis*-1,3-Hexadien 70.0 Hz),<sup>[19]</sup> und  $^1J_{\text{C}2\text{C}3} = J_{\text{C}2'\text{C}3'}$  ähnelt der Kopplungskonstante zwischen zwei sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatomen, die durch eine Einfachbindung verbunden sind, wie in 1,3-Butadien ( $J_{\text{C}2\text{C}3} = 53.7$  Hz).<sup>[20]</sup> Diese Vergleiche und die Tatsache, daß  $\delta(\text{C}2, \text{C}3) = 170.3$  von Butatrien nur wenig kleiner als  $\delta(\text{C}1, \text{C}1')$  von **1** ist, lassen sich mit einer Dominanz der mesomeren Form **1b** und einem Cumulen-Charakter von **1** erklären.<sup>[21]</sup>

**1a**                    **1b**                    Eine derartige Hypothese erfordert eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz, die im Widerspruch zu den Befunden von ab-initio-Rechnungen selbst auf höchstem Niveau steht.<sup>[6, 22]</sup> Das Problem liegt im Fehlen von geeigneten Modellsubstanzen, deren NMR-Spektren sich mit dem von **1** vergleichen lassen. Zudem sind Strukturvorhersagen, die auf empirischen Beziehungen beruhen, mit einer großen Unsicherheit behaftet. Der genaue Einfluß der Hauptfaktoren, die den Wert der Kopplungskonstanten bestimmen, ist bisher nicht vollständig verstanden.<sup>[23]</sup> Trotzdem sind die hier aufgeführten NMR-spektroskopischen Befunde von **1** mit Sicherheit sehr wertvoll, wenn ab-initio-Methoden eingesetzt werden. Sollten diese in der Lage sein, das experimentelle Spektrum mit hoher Präzision wiederzugeben, so ist eine zuverlässige Aussage über die Struktur und die elektronischen Eigenschaften dieses interessanten Moleküls möglich.<sup>[22g]</sup>

Wir haben gezeigt, daß 1,2-Didehydrobenzol **1**, incarcert in der schützenden und diskreten Kavität eines molekularen Containers, in Lösung stabilisiert werden kann. Wir konnten **1** in Lösung NMR-spektroskopisch vollständig charakterisieren.

Weitere Verbindungen mit hochgespannten Mehrfachbindungen und reaktive Intermediate sollten sich stabilisieren und untersuchen lassen.

Eingegangen am 11. Oktober 1996 [Z 9647]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

**Stichworte:** C-C-Kopplungskonstanten · 1,2-Didehydrobenzol · Hemicarceranden · Photolyse · Wirt-Gast-Chemie

- [1] G. Wittig, *Naturwissenschaften* **1942**, *30*, 696.
- [2] J. D. Roberts, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.
- [3] G. Wittig, L. Pohmer, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348.
- [4] a) O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6134; b) O. L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kolc, N. R. Rosenquist, H. Tomioka, *ibid.* **1975**, *97*, 6586; c) C. Wentrup, R. Blanch, H. Briehl, G. Gross, *ibid.* **1988**, *110*, 1874; d) I. R. Dunkin, J. G. MacDonald, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 772; e) H.-H. Nam, G. E. Leroi, *J. Mol. Struct.* **1987**, *157*, 301; f) J. G. G. Simon, N. Muenzel, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 187; g) J. G. Radziszewski, B. A. Hess, Jr., R. Zahradnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52.
- [5] N. Muenzel, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 192.
- [6] A. M. Oerndt, J. C. Facelli, J. G. Radziszewski, W. J. Horton, D. M. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 846.
- [7] a) D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1177; b) D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczyński, G. W. Kallmeyern, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575; c) D. J. Cram, J. M. Cram in *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [8] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024.
- [9] T. Robbins, C. B. Knobler, D. Bellew, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 111.
- [10] a) J. G. G. Simon, N. Muenzel, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 377; J. G. G. Simon, A. Schweig, Y. Xie, H. F. Schaefer, III, *ibid.* **1992**, *200*, 631; b) R. Warmuth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C-H-Analysen,  $M^+$ -m/z-Signale ausreichender Intensität in ihrem FAB-Massenspektrum sowie passende  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.
- [12] Hemicarceplex **2·5** wurde durch Erhitzen von leerem **2** und Benzoesäure in Diphenylether (4d,  $185^\circ\text{C}$ ) erhalten (90% Ausbeute).
- [13] Verbindung **2·6** wurde wie folgt hergestellt: Wiederholtes *ortho*-Lithiiieren/ $\text{D}_2\text{O}$ -Quench von N-BOC-Anilin ergab 2,6-[ $\text{D}_2$ ]-BOC-Anilin [24], das nach Literaturvorschriften in **7** umgewandelt wurde (7.25% Gesamtausbeute) [25–26]. Die Incarcerierung von **7** in **2** erfolgte durch Erhitzen (20% Ausbeute). Hemicarceplex **2·7** wurde photochemisch in **2·6** umgewandelt. Die Herstellung von **8** gelang aus käuflichem [ $^{13}\text{C}$ ]-Anilin (99%  $^{13}\text{C}$ -angereichert; Cambridge Isotope Laboratories) nach einer Literaturvorschrift (32% Gesamtausbeute) [24–26].
- [14] R. Warmuth, *Chem. Commun.*, im Druck.
- [15] D. G. Leopold, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1379.
- [16] Es wurde eine Version des Programms MIMER (O. H. Manschen, J. P. Jacobsen, K. Schaumburg, QCPE, University of Indiana, Bloomington, IN, USA, Program 394) verwendet, das von Prof. F. A. L. Anet, Los Angeles, abgewandelt wurde, um es mit dem MacIntosh Programm IGOR zu koppeln.
- [17] a) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7102; b) T. C. Farrar, B. R. Adams, G. C. Grey, R. A. Quintero-Arcaya, Q. Zuo, *ibid.* **1986**, *108*, 8190.
- [18] P. E. Hansen, O. K. Poulsen, A. Berg, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 405.
- [19] R. Huebers, M. Klessinger, K. Wilhelm, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 1016.
- [20] G. Becher, W. Lüttke, G. Schrumpf, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 339.
- [21] V. Bilinski, A. S. Dreiding, H. Hollenstein, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2322.
- [22] a) A. C. Scheiner, H. F. Schaefer, III, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3118; b) R. Liu, X. Zhou, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8336; c) P. B. Karadakov, J. Gerratt, G. Raos, D. L. Cooper, M. Raimondi, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 253; d) A. Hinchliffe, H. J. Soscún Machado, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, *313*, 265; e) E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929; f) R. Lindh, T. J. Lee, A. Bernhardsson, B. J. Persson, G. Karlström, *ibid.* **1995**, *117*, 7186; g) H. Jiao, P. von R. Schleyer, B. R. Beno, K. N. Houk, R. Warmuth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] L. B. Krivdin, G. A. Kalabin, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1989**, *21*, 293.
- [24] J. M. Muchowski, M. C. Venuti, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4798.
- [25] H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala, M. Jones, Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 973.
- [26] M. P. Cava, D. Mangold, K. Muth, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2947.