

- [9] W. S. Sheldrick, H. S. Hagen-Eckhard, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 15–21.
- [10] R. Cini, A. Cinquantini, M. Sabat, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3903–3908; R. Cini, R. Bozzi, A. Karaulov, M. B. Hursthouse, A. M. Calafat, L. G. Marzilli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 899–901.
- [11] H. J. Krentzien, M. J. Clarke, H. Taube, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 143–151.
- [12] M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397–1403.
- [13] R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, Jr., H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381–392.
- [14] H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 258–260.
- [15] M. Hopp, A. Erxleben, I. Rombeck, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 397–403.
- [16] F. Zamora, M. Sabat, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4858–4864.
- [17] E. Alessio, G. Balducci, M. Calligaris, G. Costa, W. M. Attia, G. Mestroni, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 609–618.

Setzt man statt der Alkene Alkine als Reaktionspartner für die Cycloaddition ein, so erhält man Cyclobutanderivate als stabile Produkte: Die photochemische [2+2]-Cycloaddition mit Acetylen führt zum Addukt **2**; die thermische Addition von *ortho*-Dehydrobenzol liefert das [2+2]-Addukt **3**. Die denkbare elektrocyclische Ringöffnung des Cyclobutenringes konnte weder in **2** noch in **3** spektroskopisch beobachtet werden.^[6] Die symmetrieerlaubte konrotatorische Ringöffnung wird vermutlich durch das starre Molekülgerüst verhindert.^[7] Die Ringöffnung müsste daher über eine Diradikalzwischenstufe verlaufen. Nach Dichtefunktionalrechnungen^[8, 9] auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau^[10, 11] ist sie, im Gegensatz zum ersten Augenschein, auch thermodynamisch nicht begünstigt. Das hypothetische Produkt **4** ist 0.3 kcal mol⁻¹ instabiler als **2**. Geringe Konzentrationen an **4** im Gleichgewicht mit **2** können allerdings nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden; sie liegen aber

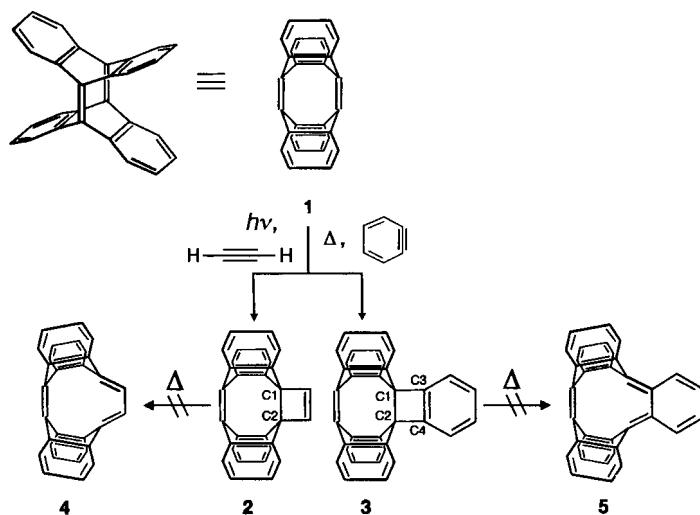
[2+2]-Cycloaddukte von Tetradehydrodianthracen: experimenteller und theoretischer Nachweis außergewöhnlich langer C-C-Einfachbindungen**

Stefan Kammermeier, Peter G. Jones und
Rainer Herges*

Professor George A. Olah zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Länge von C-C-Einfachbindungen in organischen Molekülen kann durch mehrere Faktoren erhöht werden. Neben sterischer Abstoßung zwischen sperrigen Substituenten tragen zu außergewöhnlich langen C-C-Einfachbindungen vor allem hohe Spannungsenergien in polycyclischen Systemen und Wechselwirkungen über die Bindungen (Through-bond-Wechselwirkungen) bei. Ein eindrucksvolles Beispiel extrem langer C-C-Bindungen (1.710–1.724 Å), bei dem mehrere dieser Faktoren zusammenspielen, wurde vor kurzem von Toda, Tanaka, Stein und Goldberg publiziert.^[1] Andere klassische Beispiele aus dem Bereich der reinen Kohlenwasserstoffe sind Anthracendimere und verwandte Verbindungen, deren zentrale C-C-Einfachbindungen in der Regel die Länge von 1.60 Å überschreiten.^[2] Wir zeigen hier durch experimentelle und theoretische Untersuchungen an zwei Verbindungen, wie sich durch Kombination von weiteren Strukturelementen die Länge einer C-C-Einfachbindung in einem reinen Kohlenwasserstoff auf über 1.70 Å erhöhen lässt.

Ausgangspunkt unserer Versuche war das hochgespannte und reaktive Tetradehydrodianthracen **1**.^[3] In photochemischen [2+2]-Cycloadditionen reagiert **1** mit einer Reihe von Alkenen und mit Benzol zu Cyclobutanderivaten, die sofort [2+2]-Cycloreversion im Sinne einer Metathese eingehen.^[4] Auch eine dimerisierende Metathese zu einem röhrenförmigen Kohlenwasserstoff ist möglich.^[5] Triebkraft für die Cycloreversion ist die hohe Spannungsenergie, die durch die zweite noch vorhandene Brückenkopfdoppelbindung im Grundgerüst induziert wird.



außerhalb der spektroskopischen Nachweisgrenzen. Die beiden bei der Ringöffnung gebildeten Doppelbindungen wären erheblich gegeneinander verdrillt (Diederwinkel C2-C1-C3-C4 20°). In der hypothetischen Struktur **5** kommt als energetisch ungünstiger Faktor zusätzlich noch die Aufhebung der Aromatizität des Benzolringes hinzu. **5** konnte entsprechend auf dem DFT-Niveau nicht als stationäre Struktur gefunden werden und entspricht vermutlich keinem Minimum auf der Energiehyperfläche.^[1, 2]

An beiden Cycloaddukten wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.^[1, 3] Die Länge der zentralen C-C-Einfachbindung beträgt im Acetylen-Additionsprodukt **2** 1.677(3) Å (Abb. 1). In **3** ist sie mit 1.713(2) Å noch größer (Abb. 1). Die weiteren Bindungslängen und -winkel im Vierring weisen weder bei **2** noch bei **3** Besonderheiten auf. Dies gilt auch für den anellierten Benzolring in **3**. Weder die Temperaturfaktoren noch die Molekülpackung zeigen Anomalien, die systematische Änderungen in den Bindungslängen andeuten könnten.

Vereinfacht kann man die außergewöhnlich langen C-C-Einfachbindungen mit dem Zusammenwirken dreier Faktoren erklären:

1. der Through-bond-Wechselwirkung ($\pi\text{-}\sigma^*$) der vier Benzoringe mit der C-C-Einfachbindung,
2. der Spannung, die durch die stark pyramidalisierte gegenüberliegende Doppelbindung induziert wird, und
3. der Ringspannung, hervorgerufen durch den Cyclobuten- bzw. Benzocyclobutenring.

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. S. Kammermeier
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 0531/391-5266
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S. K.) gefördert.

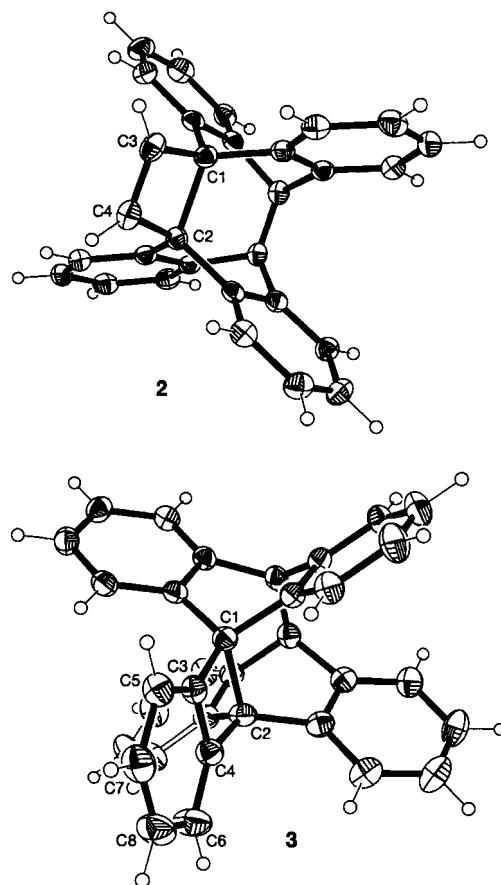


Abb.1. Strukturen von **2** und **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2**: C1-C2 1.667(3), C1-C3 1.512(3), C2-C4 1.511(3), C3-C4 1.329(3); C1-C2-C4 83.31(13), C3-C4-C2 96.6(2). – **3**: C1-C2 1.713(2), C1-C3 1.512(2), C2-C4 1.517(2), C3-C4 1.378(2), C3-C5 1.381(2), C5-C7 1.388(2), C7-C8 1.384(3); C1-C2-C4 83.32(10), C3-C4-C2 96.56(12).

Um den Einfluß dieser Faktoren zu verdeutlichen, sind in Tabelle 1 experimentell durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte sowie von uns theoretisch berechnete Bindungslängen einiger Anthracenderivate, darunter auch solcher, die nur einen oder zwei der oben genannten Faktoren aufweisen, zusammengestellt. Man erkennt deutlich, daß die Effekte nahezu additiv sind: Im Anthracendimer **6** ist nur die π - σ^* -Wechselwirkung^[14] wirksam, die bereits zu einer Streckung der C9-C9'- und C10-C10'-Bindung durch die Konjugation mit jeweils vier π -Systemen auf 1.624 Å führt.^[15] Eine Anellierung von Cyclobutanringen verlängert die Bindungen weiter, und zwar um etwa 0.04 Å in **8**^[16, 17] gegenüber **6** und um 0.047 Å in **10** gegenüber **9**. Die außergewöhnlich lange Bindung in **7**^[18] ist auf eine Through-bond-Konjugation durch die C₃-Brücke zurückzuführen. Der Effekt der gegenüberliegenden, stark pyramidalisierten Doppel-

bindung wird beim Vergleich von **6** und **9** sowie von **8** und **10** mit einer Bindungsverlängerung von 0.024 bzw. 0.028 Å deutlich. Ein Cyclobuten- und ein Cyclobutanring scheinen etwa die gleiche Wirkung zu haben (vgl. **10** und **2**), während die Benzocyclobuteneinheit in **3** zu einer weiteren Verlängerung der bereits geschwächten Bindung führt (um 0.036 Å laut Röntgenstrukturanalyse bzw. um 0.021 Å laut DFT-Rechnung).

Unseres Wissens handelt es sich bei der C1-C2-Bindung in **3** um eine der längsten stabilen C-C-Einfachbindungen in einem ungeladenen reinen Kohlenwasserstoff. Die bislang längste C-C-Bindung (1.781 Å) wurde von von Schnering et al. in einem Disilabicyclobutan durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[19] Die kürzlich von Toda, Goldberg et al. synthetisierten zwei Tetraphenylcyclobutarene,^[1] die **3** strukturell sehr ähnlich sind, weisen mit 1.710(5)–1.724(5) Å (innerhalb der Fehlergrenzen der Röntgenstrukturanalyse) auch ähnlich lange C-C-Bindungen auf. Unsere Rechnungen an einem vereinfachten Modellsystem (1,1,2,2-Tetraphenylcyclobuta[b]benzol^[20]) bestätigen die experimentellen Bindungslängen (1.720 Å, Becke3LYP/6-31G*). In diesen Systemen sind die vier Phenylgruppen, die in Konjugation mit der langen C-C-Einfachbindung stehen, frei drehbar. Die π - σ^* -Wechselwirkung ist dadurch weniger effektiv, auch die Spannung durch die pyramidalisierte Doppelbindung entfällt. Dies wird aber offensichtlich durch die starke sterische Wechselwirkung der Phenylgruppen kompensiert.

Für solch außergewöhnlich lange C-C-Bindungen erwartet man auch ungewöhnliche Eigenschaften. Aufschlußreich ist ein Vergleich unserer Systeme mit dem einfachen Modellfall Ethan. Für eine Verlängerung der C-C-Bindung in Ethan von 1.544 auf 1.7 Å benötigt man 6.53 kcal mol⁻¹, d. h. nur etwa 7% der Energie, die zum vollständigen Bindungsbruch führt (UBekke3LYP/6-31G*; erst bei einem Abstand von 2.1 Å sind 50% der Dissoziationsenergie erreicht). Auch der Diradikalcharakter von Ethan ist mit 0.044 Elektronen in höheren Konfigurationen (CAS(10,8)/6-31G*) bei einer C-C-Bindungslänge von 1.7 Å noch sehr gering. Daraus folgt, daß C-C-Bindungen dieser Länge unter elektronischen Gesichtspunkten nicht außergewöhnlich sind.

Drastisch sind allerdings die Auswirkungen auf die Bindungsstärke. Nach unseren Rechnungen (Becke3LYP/6-31G*^[21]) beträgt die Kraftkonstante der langen C-C-Bindung in **3** mit 133.1 N m⁻¹ weniger als ein Drittel des entsprechenden Wertes in Ethan (455.7 N m⁻¹). Da die Frequenz einer Strettschwingung vor allem von der Kraftkonstante der Bindung abhängt, sollte die Strettschwingung der 1.713 Å langen C-C-Einfachbindung in **3** bei kleineren Wellenzahlen erscheinen als in „normalen“ Kohlenwasserstoffen. Dies wird durch ein Raman-Spektrum von **3** (Abb. 2)^[22] eindrucksvoll bestätigt. Laut PM3-Rechnung^[23] existieren sechs Normalschwingungen, die die C1-C2-Strettschwingung enthalten.^[24] Um eine zuverlässige Zuordnung der theoretisch berechneten Frequenzen zu den ex-

Tabelle 1. Kristallographisch ermittelte und berechnete Längen (in Å) der zentralen Einfachbindungen in ausgewählten Anthracenderivaten.

| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 2 | 3 |
|------------------|----------|----------|-------------|----------|-----------|----------|----------|
| experimentell | 1.624 | 1.669 | 1.648/1.663 | – | – | 1.677 | 1.713 |
| Becke3LYP/6-31G* | 1.623 | 1.691 | 1.666 | 1.647 | 1.694 | 1.700 | 1.721 |
| PM3 | 1.565 | 1.606 | 1.602 | 1.583 | 1.622 | 1.671 | 1.703 |

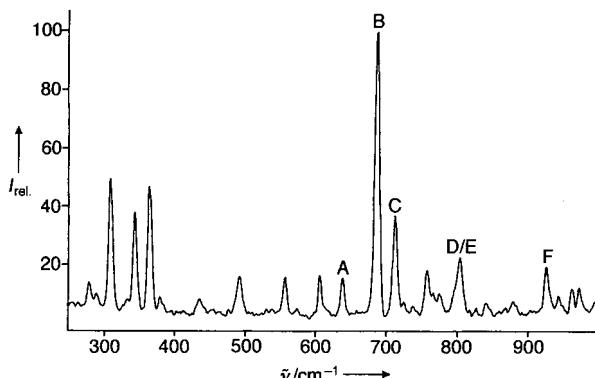


Abb. 2. Experimentelles Raman-Schwingungsspektrum von 3. Die Bezeichnungen A–F dienen zur Schwingungszuordnung in Tabelle 2.

perimentellen Raman-Banden zu erhalten, haben wir die PM3-Raman-Frequenzen anhand einer sehr viel genaueren DFT-Rechnung (Becke3LYP/6-31G*) an einem kleineren Modellsystem skaliert.^[25] Mit dem Skalierungsfaktor von 0.948 wurden die auf dem PM3-Niveau berechneten Schwingungsfrequenzen von 3 korrigiert. Die Raman-Absorption mit der höchsten Intensität entspricht der Normalschwingung mit der größten Amplitude der gesuchten Strettschwingung. Laut Rechnung handelt es sich zugleich um die intensivste Raman-Bande im Bereich 300–1000 cm⁻¹. Der skalierte PM3-Wert für die Absorption beträgt 675 cm⁻¹. Dies stimmt sowohl hinsichtlich der Intensität als auch hinsichtlich der Wellenzahl sehr gut mit dem intensiven Peak bei 687 cm⁻¹ in Abbildung 2 überein. Auch die übrigen fünf Schwingungen mit A_1 -Symmetrie lassen sich eindeutig zuordnen (Tabelle 2). Gegenüber der Raman-intensiven C-C-Strettschwingung von Ethan (exp.: 995 cm⁻¹, Becke3LYP/6-31G*: 1010 cm⁻¹) ist somit die Absorption um mehr als 300 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 2. Experimentell ermittelte und berechnete Absorptionen im Raman-Spektrum von 3.

| Schwingung | experimentell | | theoretisch (PM3) | | I[a] |
|------------|-----------------------------------|------|-----------------------------------|-------------|------|
| | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] | I[a] | $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] | I[a] | |
| | | | unskaliert | skaliert[b] | |
| A | 639 | 14 | 647 | 613 | 80 |
| B | 687 | 100 | 712 | 675 | 100 |
| C | 713 | 38 | 765 | 725 | 59 |
| D | 799 | 11 | 819 | 776 | 78 |
| E | 805 | 22 | 827 | 784 | 78 |
| F | 927 | 19 | 919 | 871 | 33 |

[a] Relative Intensitäten, bezogen auf die intensivste Bande (=100). [b] Skalierungsfaktor: 0.948.

Die experimentellen Daten (Röntgenstrukturanalyse und Raman-Schwingungsspektrum) zeigen in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Rechnungen, daß die zentralen C-C-Bindungen in 2 und 3 1.677 bzw. 1.713 Å lang sind. Die Verlängerung der Bindung hat eine Abnahme der Kraftkonstante auf weniger als ein Drittel des üblichen Wertes und eine Verschiebung der C-C-Strettschwingungsfrequenz auf 687 cm⁻¹ zur Folge. Es gibt keinen Grund anzunehmen, daß damit das Ende der Fahnenstange erreicht ist. Durch geschickte Kombination von Through-bond-Wechselwirkungen, sterischen Wechselwirkungen, Ringspannung und Einspannen in ein starres Molekülgerüst (um Folgereaktionen zu verhindern) sollten noch deutlich längere C-C-Bindungen stabilisiert werden können, d. h. auch welche, die länger sind, als der kürzeste nichtbindende Abstand zweier C-Atome von 1.80 Å.^[26]

Experimentelles

2: 100 mg (0.284 mmol) 1 wurden in einem Quarz-Belichtungsreaktor in 120 mL mit Acetylen gesättigtem Benzol suspendiert. Anschließend wurde mit einer Hg-Hochdrucklampe (150 W) 2 h belichtet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan/Dichlormethan chromatographiert. Das Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert. Man erhielt 2 als weißen, kristallinen Feststoff. Ausbeute: 25 mg (31%). Schmp.: 272 °C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.17 (s, 2 H, olefin. C=CH), 7.14 (m, 4 H, arom. CH), 6.87 (m, 12 H, arom. CH); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 150.85 (R₂C=CR₂), 144.92 (C_q), 142.65 (C_q), 137.59 (olef. C=CH), 125.77 (arom. CH), 125.55 (arom. CH), 124.22 (arom. CH), 123.96 (arom. CH), 72.59 (aliph. C_q); IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3045, 3037, 1572, 1453, 753, 625; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 230 (24500), 270 (2500), 280 nm (2000); MS (70 eV): m/z (%): 378 (100, M⁺), 189 (8, M²⁺); hochauflösendes MS: ber. für C₃₀H₁₈: 378.1409, gef.: 378.1399.

3: 80 mg (0.227 mmol) 1 wurden in 50 mL Benzol suspendiert. Man gab 312 mg (2.27 mmol) Anthranilsäure und 266 mg (2.27 mmol) 3-Methylbutylnitrit zu und erhitzte 2 h zum Sieden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan/Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Neben einer Reihe nicht näher charakterisierter Mehrfachaddukte erhielt man 3 als leicht gelblichen Feststoff. Ausbeute: 12 mg (12%). Schmp.: 286 °C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (m, 2 H, arom. CH), 7.66 (m, 2 H, arom. CH), 7.20 (m, 4 H, arom. CH), 6.91 (m, 4 H, arom. CH), 6.86 (m, 4 H, arom. CH), 6.78 (m, 4 H, arom. CH); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 151.09 (R₂C=CR₂), 144.79 (C_q), 142.56 (C_q), 141.87 (C_q), 129.06 (arom. CH), 126.76 (arom. CH), 125.93 (arom. CH), 125.53 (arom. CH), 124.27 (arom. CH), 124.20 (arom. CH), 76.53 (aliph. C_q); IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3037, 3010, 1624, 1424, 769, 747, 722; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 230 (27000), 258 (11000, sh), 270 (6000, sh), 280 nm (4200, sh); MS (70 eV): m/z (%): 428 (100, M⁺), 214 (9, M²⁺); hochauflösendes MS: ber. für C₃₄H₂₀: 428.1565, gef.: 428.1564.

Eingegangen am 18. November 1996,
ergänzte Fassung am 21. April 1997 [Z9784]

Stichworte: Anthracendimere · Cycloadditionen · Dichtefunktionalrechnungen · Gespannte Moleküle · Raman-Spektroskopie

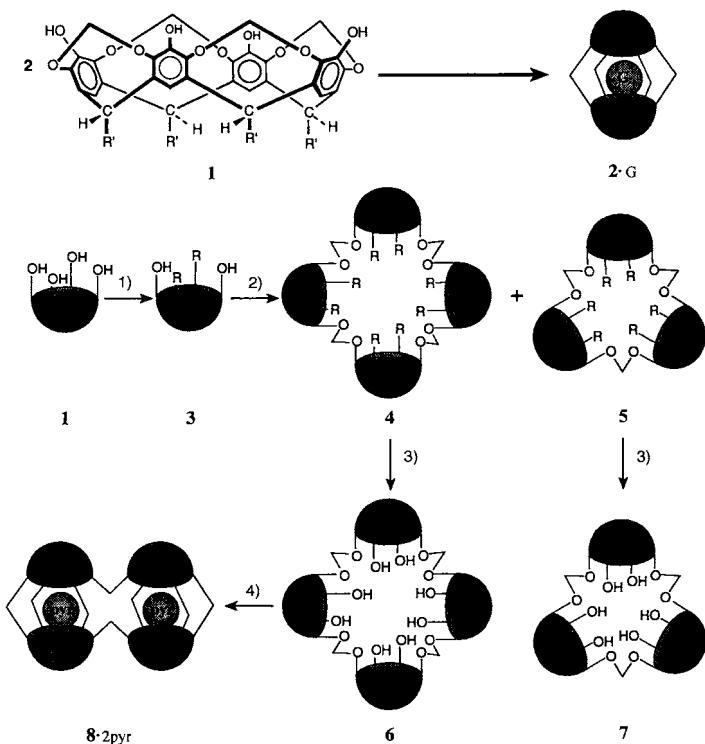
- [1] F. Toda, K. Tanaka, Z. Stein, I. Goldberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 177–180.
- [2] a) G. Kaupp, J. Boy, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 48–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 48–49; b) D. A. Dougherty, C. S. Choi, G. Kaupp, A. B. Buda, J. M. Rudzinski, E. Osawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1063–1070; c) E. Osawa, K. Kanematsu in *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 3 (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Deerfield Beach, FL, USA, **1986**, Kap. 7.; neuere Arbeiten: d) G. M. Anstead, R. Srinivasan, C. S. Peterson, S. R. Wilson, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1378–1385; e) R. Haag, B. Ohlhorst, M. Noltemeyer, R. Fleischer, D. Stalke, A. Schuster, D. Kuck, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10474–10485.
- [3] R. L. Vivattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342–4343.
- [4] S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417–419.
- [5] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834–2836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669–2671.
- [6] 2 und 3 sind in Lösung bis 80 °C stabil. Bei höheren Temperaturen erfolgt langsame Zersetzung zu nicht näher identifizierten Produkten.
- [7] Das gleiche Argument wurde zur Erklärung der bemerkenswerten Stabilität des Stammsystems Didehydroanthracen gegenüber einer electrocyclicen Ringöffnung angeführt: a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**, S. 54; b) N. M. Weinshenker, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 506.
- [8] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [9] Gaussian 92, Revision B: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh PA, **1992**.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [11] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [12] Auf semiempirischen Niveau mit dem PM3-Hamilton-Operator wurde die ringgeöffnete Struktur 5 als Minimum gefunden. Ausgehend von 5 als Startgeometrie führt dann aber die Geometrieeoptimierung auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau zur Struktur 3.
- [13] Kristallstrukturanalyse von 2: C₃₀H₁₈, M_r = 378.44, triklin, $P\bar{1}$, a = 8.0552(12), b = 9.6355(12), c = 13.184(2) Å, α = 72.871(10), β = 76.045(8), γ = 81.880(10), V = 946.3 Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.328 Mgm⁻³, $F(000)$ = 396, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 71.073 pm, μ = 0.08 mm⁻¹, T = -100 °C. Farblose Tafel 0.75 × 0.4 × 0.1 mm, Siemens-P4-Diffraktometer, 4547 Intensitäten bis $2\theta_{\text{max}}$ = 55°, davon 4288 unabhängig (R_{int} = 0.019). Strukturlösung mit Direkten Metho-

den, Verfeinerung anisotrop gegen F^2 (Programm SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome mit Riding-Modell; $wR(F^2) = 0.116$ (alle Reflexe), $R(F) = 0.047$ ($F > 4\sigma(F)$) für 223 Parameter; max. $\Delta\rho = 0.26 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 0.85$. – Kristallstrukturanalyse von 3: $C_{34}H_{20}$, $M_r = 428.50$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 8.2804(14)$, $b = 9.1917(14)$, $c = 14.951(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.334(12)$, $\beta = 79.560(12)$, $\gamma = 82.073(12)$, $V = 1108.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.284 \text{ Mgm}^{-3}$, $F(000) = 448$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, $T = -130^\circ\text{C}$. Sonst wie bei 2, außer: Stoe-STADI-4-Diffraktometer, farblose Tafel $0.65 \times 0.4 \times 0.25 \text{ mm}$, 4159 Intensitäten bis $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, davon 3898 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.013$), $wR(F^2) = 0.103$, $R(F) = 0.040$, 308 Parameter, max. $\Delta\rho = 0.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 1.05$. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100012“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [14] a) R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499–1509; b) D. A. Dougherty, H. B. Schlegel, R. A. Bell, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3479–3482; c) D. A. Dougherty, H. B. Schlegel, K. Mislow, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1441–1446; d) K. Harano, T. Ban, M. Yasuda, E. Osawa, K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2310–2317; e) Y. Okamoto, K. Harano, M. Yasuda, E. Osawa, K. Kanematsu, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 2526.
- [15] C. S. Choi, P. L. Marinkas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2491–2493.
- [16] P. Gantzel, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 845–848.
- [17] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Chem. Lett.* **1995**, 751–752.
- [18] A. Dunand, J. Ferguson, G. B. Robertson, *Chem. Phys.* **1980**, *53*, 215–223.
- [19] G. Fritz, S. Wartanian, E. Matern, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 87–108.
- [20] Um zu praktikablen Rechenzeiten zu gelangen, haben wir im Dichlor-1,1,2,2-tetraphenylcyclobuta[b]naphthalin von Toda et al. die Dichlornaphthalin-Einheit durch Benzol ersetzt. Laut PM3-Rechnung ändert sich dadurch die Bindungslänge der langen C-C-Bindung nur unwesentlich von 1.6778 auf 1.6703 Å.
- [21] Analytische Gradienten und numerische zweite Ableitung der Energie nach der Länge der C1-C2-Bindung.
- [22] Wir danken Dr. Schiel von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig für die Aufnahme des Raman-Schwingungsspektrums.
- [23] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209; b) *ibid.* **1989**, *10*, 221; c) VAMP5.0: G. Rauhut, J. Chandrasekhar, A. Alex, T. Steinke, T. Clark, Oxford Molecular Limited, **1993**.
- [24] Die C1-C2-Streckschwingung existiert nicht als „reine“ Normalschwingung, sondern koppelt mit Deformationsschwingungen des Molekülgerüstes gleicher Symmetrie (A_1 , der Punktgruppe C_2). Es gibt daher mehrere Normalschwingungen mit unterschiedlich großem Anteil der C1-C2-Streckschwingung.
- [25] Als Modellsystem wurde 13,14-Benzotetracyclo[4.2.2.2^{1,2}.2^{2,5}]tetradeca-3,5,7,9,11,13-hexen ausgewählt, das sich aus 3 ableitet, indem die vier Benzoringe im Didehydroanthracen-Gerüst durch Doppelbindungen ersetzt werden. Das Modellsystem wurde mit der PM3-Näherung und der Becke3LYP/6-31G*-Methode unter der Annahme harmonischer Schwingungen analysiert. Aus dem Vergleich der vier Normalschwingungen mit den größten C-C-Streckschwingungsanteilen wurde ein Skalierungsfaktor von 0.948 für die PM3-Näherung abgeleitet. Die Länge der entsprechenden C-C-Einfachbindung im Modellsystem beträgt auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau übrigens 1.784 Å.
- [26] J. L. Adcock, A. A. Gakh, J. L. Pollitte, C. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3980–3981.

dung supramolekularer Anordnungen ist in der Natur und auch in den Materialwissenschaften nichts Ungewöhnliches, wie beispielsweise die flechtenartige Struktur von Collagen^[11] und der kontrollierte Aufbau von Kristallgittern^[2] demonstrieren. Um de novo Anordnungen mit derartiger Komplexität aufzubauen, ist es vorteilhaft, besonders starre Baueinheiten zu verwenden und die Möglichkeiten, diese Einheiten anzuordnen, zu beschränken.^[3] Wir zeigen hier die Verwendung von Cavitanden, also von starren Makrocyclen mit einem erzwungenen Hohlraum, zur Erzeugung neuer, komplexer Anordnungen, darunter vor allem des ersten „Biscarceplexes“.

Seit einigen Jahren ist bekannt, dass zwei schalenförmige Moleküle – die Cavitanden (oder „Schalen“) – in Gegenwart eines geeigneten Gastmoleküls zu einem Molekül mit geschlossener Oberfläche, dem Carceplex, verknüpft werden können, in dem der Gast dauerhaft in die neugebildete Schale eingeschlossen ist wie ein Buddelschiff in seine Flasche.^[4] Wir haben den Einfluss einer Reihe von Gästen als Template auf die Bildung von Carceplexen untersucht^[5] und dabei gefunden, dass die Bildung der Carceplex 2·G einem etwa millionenfachen Templateffekt unterliegt. Darüber hinaus beträgt die Ausbeute an 2·G bis zu 87%. Die Bildung von 2·G demonstriert die effiziente Verknüpfung zweier Cavitanden zu einer einzigen, relativ kleinen Kapsel mit geschlossener Oberfläche (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Verbindungen **3–8**. Die Schalen der Carceplex 2·G und des Biscarceplexes 8·2·pyr (pyr = Pyrazin) sind durch OCH_2O -Gruppen verknüpft. $\text{R} = \text{OCH}_2\text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{G} = \text{Gast}$. 1) CH_2ClBr , K_2CO_3 , DMF; Ausbeute an **3**: 6%. 2) CH_2ClBr , K_2CO_3 , DMF; Ausbeute an **4**: 15%; Ausbeute an **5**: 5%. 3) H_2 , Pd/C , 4 atm; Ausbeute an **6** (bezogen auf **4**): 94%; Ausbeute an **7** (bezogen auf **5**): 90%. 4) CH_2ClBr , K_2CO_3 , *N*-Methylpyrrolidinone, Pyrazin; Ausbeute an **8·2·pyr**: 74%.

Lassen sich drei oder mehr Cavitanden auch zu größeren und/oder komplexeren Einheiten verknüpfen? Wir berichten hier über die Synthese der ersten cyclischen Tri- und Tetramere von Cavitanden,^[6] die sowohl als neue Wirtverbindungen als auch als Vorstufen zu solchen vielversprechend sind. Zur Veranschaulichung des Potentials dieser cyclischen Oligomere berich-

Ein Biscarceplex aus einem cyclischen Cavitandentetramer^{**}

Naveen Chopra und John C. Sherman*

Eines der wichtigsten Ziele der supramolekularen Chemie ist der Aufbau von komplexen molekularen Anordnungen aus möglichst einfachen Untereinheiten oder Bausteinen. Die Bil-

[*] Dr. J. C. Sherman, N. Chopra
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
Telefax: Int. + 604/822-2847
E-mail: sherman@chem.ubc.ca

[**] Diese Arbeit wurde durch den NSERC Kanadas gefördert. Wir danken A. S. Causton für hilfreiche Diskussionen.