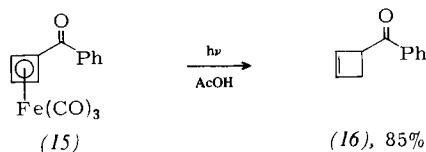


ten Estern und Ketonen zu liegen, deren Herstellung auf anderem Weg schwierig ist. Als Beispiel sei der Cyclobutadien-Komplex (15) genannt, der sich bei der Photoabspaltung in Essigsäure wie ein 1-Benzoyl-1,3-dien-Komplex verhält und ausschließlich 2-Cyclobutenyl-phenyl-keton (16) ergibt.



#### Arbeitsvorschrift

Man löst 594 mg (2 mmol) (15)<sup>[7]</sup> in 100 ml Essigsäure. Die mit Stickstoff durchspülte Lösung wird mit einem 125W-Quecksilber-Hochdruckbrenner in einer wassergekühlten Pyrex-Tauchapparatur belichtet, bis alles CO abgespalten ist (ca. 440 ml in 30 min). Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird viermal mit Pentan (insgesamt 200 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, 10proz. Natriumhydrogen-carbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über 10 g SiO<sub>2</sub> filtriert; man erhält 263 mg (85 %) analytisch reines (16), eine fast farblose Flüssigkeit; IR:  $\nu(\text{C=O})$ : 1685 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=C})$ : 1580 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.90 (2H, d,  $J \approx 3.5$  Hz), 4.51 (1H, t,  $J \approx 3.5$  Hz), 6.23 (2H, s), 7.40–8.05 (5H, m).

Eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 41]

- [1] M. Franck-Neumann, D. Martina, Tetrahedron Lett. 1975, 1759; 1977, 2293.
- [2] W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc. 88, 2857 (1966).
- [3] Tricarbonyleisen-Komplexe mit 1,4-Diphenylbutadien oder Cyclooctatetraen ergeben zum Beispiel Olefingemische.
- [4] Monoen-Fe(CO)<sub>4</sub>-Komplexe wie Acrylsäuremethylester-tetracarbonyleisen werden zu gesättigten Verbindungen reduziert: E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, M. K. Das, O. Jaenicke, R. Knoesel, Manuskript Nr. 36, IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden 1972. In diesem Zusammenhang untersuchten F. W. Grevels und W. Schlamann auch einfache Dienkomplexe (persönliche Mitteilung).
- [5] Eisenkomplexe von Norbornadiencarbonsäureestern werden nur in nicht konjugierte Norbornencarbonsäureester umgewandelt.
- [6] Die Diels-Alder-Addition von Acrolein an Cyclopentadien liefert ebenfalls den Aldehyd (14a), jedoch im Gemisch mit dem *exo*-Derivat; K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuky, K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3641 (1975).
- [7] J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 3254 (1965).

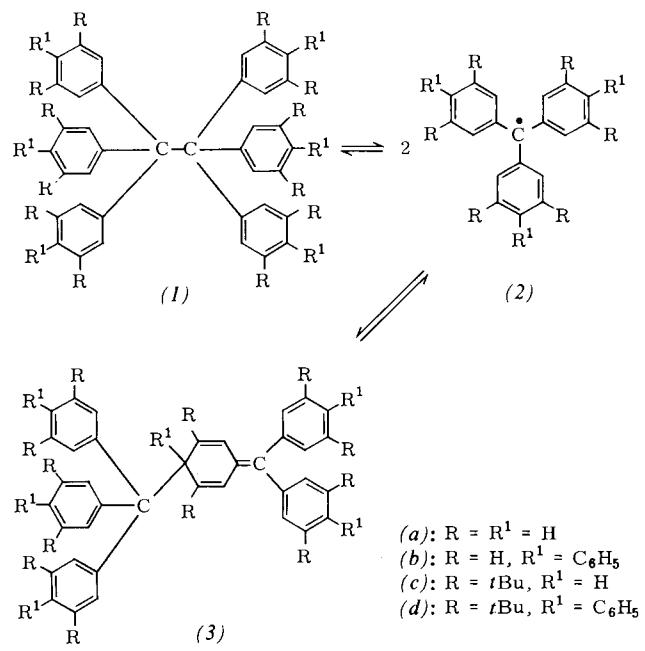
#### Hexakis(2,6-di-*tert*-butyl-4-biphenyl)ethan – das erste unverbrückte Hexaarylethan<sup>[\*\*]</sup>

Von Martin Stein, Werner Winter und Anton Rieker<sup>[\*]</sup>

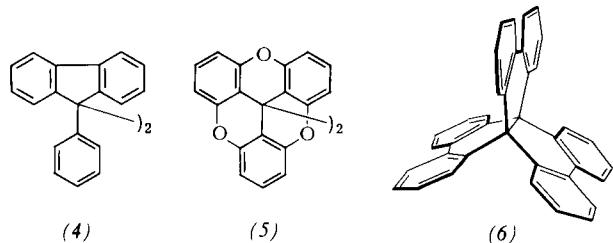
Seit Gomberg vor 80 Jahren bei V. Meyer in Heidelberg seine Versuche zur Synthese von Hexaphenylethan (1a) begann, hat dieses Molekül Generationen von Chemikern<sup>[1]</sup> fasziniert – und blieb doch unbekannt. Das Dimer des Triphenylmethyls (2a), Jahrzehntelang als (1a) angesehen, erwies sich 1968 als Methylencyclohexadienderivat (3a) (Jacobson-Nauta-Struktur)<sup>[2, 3]</sup>.

Die Ursache für die Dimerisierung von Triphenylmethyl zu (3a) dürfte in der sterischen Hinderung zwischen den

[\*] Dr. M. Stein, Dr. W. Winter [+], Prof. Dr. A. Rieker [++]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1  
[+] Röntgen-Strukturanalyse.  
[++] Korrespondenzautor.  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



zum Benzyl-C-Atom *ortho*-ständigen Wasserstoffatomen in der Struktur (1) liegen. Verbrückt man zwei, vier oder alle sechs *ortho*-Positionen in (2) direkt oder über Zwischenglieder, dann sind Hexaarylethane stabil, z. B. (4)<sup>[3a]</sup>, (5)<sup>[4]</sup> oder (6)<sup>[5]</sup> (weitere Beispiele vgl. [6]).



Nach Berechnungen von Mislow et al.<sup>[6]</sup> sollte Hexaphenylethan (1a) bei einer zentralen CC-Bindungslänge von 164 pm und geeigneter Verzahnung der Phenylringe (Punktgruppe D<sub>3</sub>) existenzfähig sein. Zur Synthese von (1a) oder eines Derivats erscheinen besonders zwei Wege aussichtsreich: 1. Aufbau eines oder mehrerer Phenylringe in einem Molekül, das die zentrale CC-Bindung bereits enthält. 2. Sterische Verhinderung der Ausbildung der Jacobson-Nauta-Struktur durch Einführung sperriger Gruppen R<sup>1</sup> und/oder R; dann muß (2) entweder monomer persistent sein – oder es dimerisiert (kinetisch kontrolliert) zu (1), das bei langsamer Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes isolierbar sein sollte.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Struktur verdrillter  $\pi$ -Elektronensysteme<sup>[7a]</sup> und zur Ursache des monomeren Charakters des Schlenkschen Radikals (2b)<sup>[7b]</sup> wählten wir den zweiten Weg.

Das zunächst synthetisierte Radikal (2c)<sup>[7a, 8]</sup> ist nach Berndt et al.<sup>[8]</sup> im festen Zustand monomer. Konzentriert man eine Lösung von (2c) in Cyclohexan, so erhält man jedoch farblose Kristalle eines Dimers, das sich wieder mit gelber Farbe zu (2c) löst (ESR-Spektrum). Die durch Erwärmen des Dimers in Benzol hergestellte Lösung von (2c) zeigt im Verlauf von 6 d eine Abnahme der Radikalkonzentration bis zu einem konstanten Wert (Dissoziationsgrad ca. 55 % bei einer Ausgangskonzentration des Dimers von  $8.13 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Engt man diese Lösung ein, so bilden sich rote Kristalle, die noch Benzol und (2c) enthalten.

Wegen des hohen Dissoziationsgrades und der Empfindlichkeit des Radikals gegen Spuren von Sauerstoff gelingt mit  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektroskopie kein eindeutiger Beweis für die Struktur (1c), obwohl die lange, für die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts benötigte Zeit für die Ethan-Struktur spricht<sup>[2]</sup>.

Das Radikal (2d)<sup>[7a, 9]</sup> dimerisiert ebenfalls. Das Dimer ist wesentlich schwerer löslich als das dimere (2c) und dissoziiert langsamer zum Radikal; der Gleichgewichtsdissoziationsgrad beträgt ca. 63 % für eine  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  Lösung des Dimers in Benzol. Das Massenspektrum (Felddesorptionstechnik) zeigt nur das Signal des Radikals (2d), das IR-Spektrum (KBr) spricht durch Vergleich mit dem zugehörigen Triaryl-methanol, Triaryl-methylchlorid und -peroxid für die Ethan-Struktur (1d). Wegen der Schwierlöslichkeit des Dimers in allen üblichen Lösungsmitteln brachte die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie auch hier keine Entscheidung zwischen den Strukturen (1d) und (3d). Das Dimer des in der Benzylstellung mit 90 Atom-%  $^{13}\text{C}$  angereicherten Radikals (2d) ( $a_{^{13}\text{C}} = 2.31 \text{ mT}$ ) hingegen zeigt in Hexadeuteriobenzol neben den drei Signalen des Lösungsmittels nur ein weiteres Signal bei  $\delta = 70.7$  (der Verschiebungswert erscheint für den Benzylkohlenstoff einer Tritylgruppe plausibel<sup>[3a]</sup>). Um den Gehalt der Lösung an monomerem Radikal (2d) möglichst niedrig zu halten, wurde das Dimer ohne Erwärmen in Lösung gebracht. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist nur mit der Struktur (1d) vereinbar; für (3d) sind zwei Signale bei  $\delta = 62-65$  und  $135-140$  zu erwarten<sup>[3a]</sup>.

Das Dimer des Radikals (2d) konnte nach siebenmonatigem isothermem Einengen einer benzolischen Lösung unter Luftausschluß in farblosen, für die Röntgen-Strukturanalyse geeigneten Kristallen vom  $\text{Fp} = 276^\circ\text{C}$  erhalten werden. Wie die Strukturanalyse<sup>[10]</sup> beweist, ist diese Spezies tatsächlich ein Hexaphenylethan-Derivat (1d).

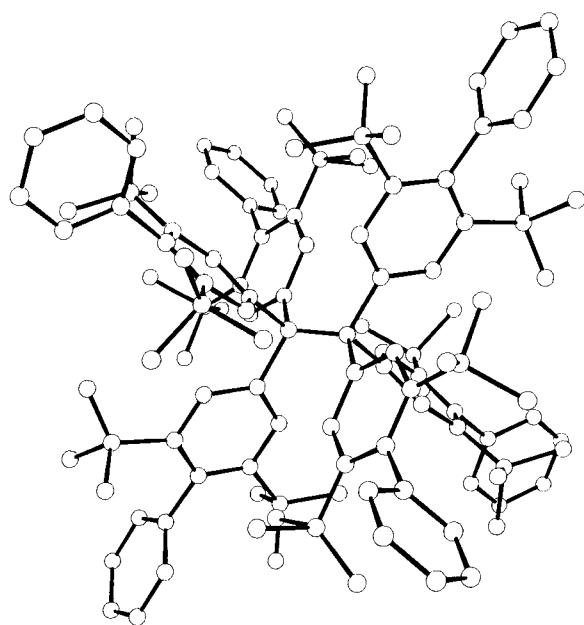


Abb. 1. Molekülstruktur von (1d) im Kristall.

Die heterochiralen Trityl-Propeller sind in (1d) auf Lücke angeordnet (Punktgruppe  $S_6$ ). Dieser Befund ist im Gegensatz zu den Kraftfeldrechnungen von Mislow et al.<sup>[6]</sup>, wonach der Grundzustand der  $D_3$ -Konformation mit homochiralen Trityl-Propellern bei (1a) um ca.  $10.7 \text{ kJ/mol}$  stabiler als der Grundzustand der  $S_6$ -Konformation sein sollte. Die zentrale CC-Bindungslänge [147(2) pm] und die  $\text{C}_{\text{Ethan}}-\text{C}_{\text{Phenyl}}$ -Bindungslängen [im Mittel 165(3) pm] unterscheiden sich ebenfalls deutlich von den für (1a) berechneten Werten (163.6 und 157.6 pm)<sup>[6]</sup>. Möglicherweise sind dafür die tert-Butylgruppen verantwortlich.

Der hohe Schmelzpunkt und die langsame Dissoziation von (1d) in Lösungsmitteln wie Petrolether oder Benzol bei Raumtemperatur lassen erwarten, daß auch das unsubstituierte Hexaphenylethan (1a) synthetisierbar sein wird.

Eingegangen am 5. Juli 1978 [Z 44]

- [1] V. D. Sholle, E. G. Rozantsev, Russ. Chem. Rev. 42, 1011 (1973); J. M. McBride, Tetrahedron 30, 2009 (1974).
- [2] H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Lett. 1968, 249.
- [3] a) H. A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, Chem. Ber. 103, 1101 (1970); H. A. Staab, K. S. Rao, H. Brunner, ibid. 104, 2634 (1971); b) F. Allemand, R. Gerdil, Acta Crystallogr. B34, 2214 (1978).
- [4] E. Müller, A. Moosmayer, A. Rieker, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1967, 3877.
- [5] G. Wittig, W. Schoch, Justus Liebigs Ann. Chem. 749, 38 (1971).
- [6] W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 99, 1916 (1977).
- [7] a) M. Stein, A. Rieker, Tetrahedron Lett. 1975, 2123; b) H. Kessler, A. Moosmayer, A. Rieker, Tetrahedron 25, 287 (1969).
- [8] K. Schreiner, A. Berndt, F. Baer, Mol. Phys. 26, 929 (1973).
- [9] M. Stein, Dissertation, Universität Tübingen 1977.
- [10] Monoklin,  $P_2_1/c$ ;  $a = 1385$ ,  $b = 1586$ ,  $c = 2670 \text{ pm}$ ,  $\beta = 114.95^\circ$ ;  $Z = 2$ . Intensitätsmessung: Nonius-CAD 4; die verwendeten Kristalle enthielten 4 Moleküle Solvens-Benzol pro Elementarzelle und verwitterten bei Raumtemperatur, weshalb bei  $-130^\circ\text{C}$  gemessen wurde. Die Phasenbestimmung gelang nur unter Heranziehung von „negativen Quartetten“ (Dr. E. Hädicke, Ludwigshafen, danken wir für die Programmversion XCSD-SHELX von G. M. Sheldrick, Cambridge). Verfeinerung:  $R = 0.13$  für 1480 Reflexe mit  $I > 2.7\sigma(I)$ , isotrope Temperaturfaktoren, Benzolringe als „rigid group“. Die im Text angegebenen Bindungslängen sind aufgrund der mäßigen Kristallqualität als vorläufig zu betrachten.

## $\beta$ -Cyclodextrin-Dodecahydrat: Häufung von Wassermolekülen in einer hydrophoben Höhlung

Von Klaus Lindner und Wolfram Saenger<sup>[\*]</sup>

Der Einschluß von Gastmolekülen in den ringförmigen Hohlraum der Cyclodextrine<sup>[1]</sup> war Gegenstand thermodynamischer<sup>[2, 3]</sup>, kinetischer<sup>[2]</sup>, theoretischer<sup>[4]</sup> sowie kristallographischer<sup>[5a]</sup> Untersuchungen, insbesondere bei  $\alpha$ -CD und  $\beta$ -CD, der Cyclohexa- bzw. -heptaamyllose. Als treibende Kraft der Komplexbildung wurden hydrophobe, van-der-Waals- und Dipol-Wechselwirkungen<sup>[1]</sup> sowie – beim  $\alpha$ -CD-Molekül – Freisetzung von Konformationsspannung und Wasserstoffbrücken-Bindungsenergie<sup>[5b]</sup> diskutiert. Hinweise auf die zuletztgenannten Effekte ergab ein Vergleich der Röntgen-Strukturanalysen des „leeren“  $\alpha$ -CD-Hexahydrats und von  $\alpha$ -CD-Gast-Komplexen<sup>[5]</sup>. Um mechanistische Schlüsse zu prüfen, haben wir nun auch dessen Hydratform röntgenographisch untersucht.

$\beta$ -CD kristallisiert aus Wasser in kompakten Prismen der monoklinen Raumgruppe  $P_2_1$  mit  $a = 21.29$ ,  $b = 10.33$ ,  $c = 15.10 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.4^\circ$ . Sowohl das Zellvolumen als auch die Kristalldichte ( $1.453 \text{ g/cm}^3$ ) deuten darauf hin, daß die asymmetrische Einheit aus  $\beta$ -CD-Dodecahydrat besteht. Die Kristallstruktur wurde unter Einbeziehung eines isomorphen Derivates,  $\beta$ -CD · 2HI · 8H<sub>2</sub>O<sup>[6]</sup>, gelöst. Die Verfeinerung erreichte bisher  $R = 8.3\%$  für die 6426 Diffraktometerdaten des HI-Komplexes und  $R = 7.1\%$  für die 5036 Daten des Dodecahydrats.

Sowohl im Dodecahydrat als auch im Komplex mit 2HI und 8H<sub>2</sub>O nimmt  $\beta$ -CD eine fast „runde“ Gestalt an, ähnlich wie in den Komplexen mit anderen Gastmolekülen<sup>[7]</sup>. Die Glucose-Einheiten, alle in C1-Sesselkonformation, sind so an-

[\*] Prof. Dr. W. Saenger, Dipl.-Phys. K. Lindner  
Abteilung Chemie, Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin  
Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen