

zung innerhalb des MNDO-Verfahrens vgl. Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *J. Int. Quantum Chem.* **1992**, 44, 449. Die CH-Bindungslängen sind auf 109 pm korrigiert worden.

- [7] Vgl. beispielsweise H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 67 oder den Komplex  $[\text{Li}^+(\text{dme})_3][\text{Perylen}^{2-}]$  (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht).
- [8] H. Bock, *Jahrb. Dtsch. Akad. Naturforsch. Leopoldina, Halle/Saale*, **1992**; LEOPOLDINA **1993**, 38, 221.
- [9]  $\text{Na}^+$ -Solvatation mit Ethylendiamin-Derivaten  $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_2\text{R}$  vgl. E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; zit. Lit.; H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlicht.
- [10] Vgl. beispielsweise *Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, **1987**; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering (Mater. Sci. Monogr.* **1989**, 54).

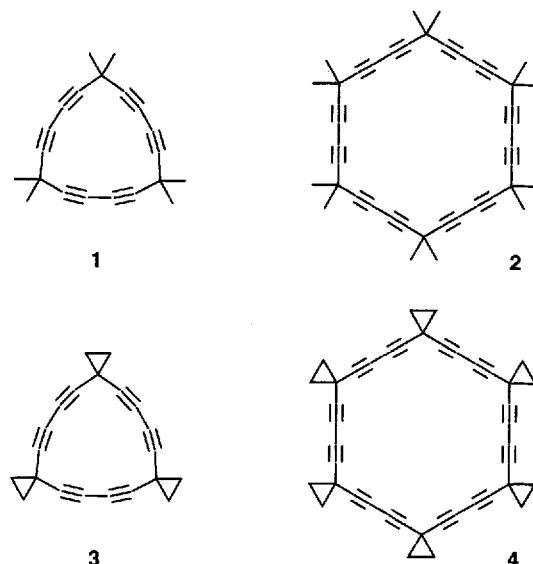
## Hexaspiro[2.4.2.4.2.4.2.4.2.4]dotetraconta-4,6,11,13,18,20,25,27,32,34,39,41-dodecain – ein explodierendes [6]Rotan\*\*

Armin de Meijere\*, Sergei Kozhushkov, Carsten Puls, Thomas Haumann, Roland Boese, Mark J. Cooney und Lawrence T. Scott\*

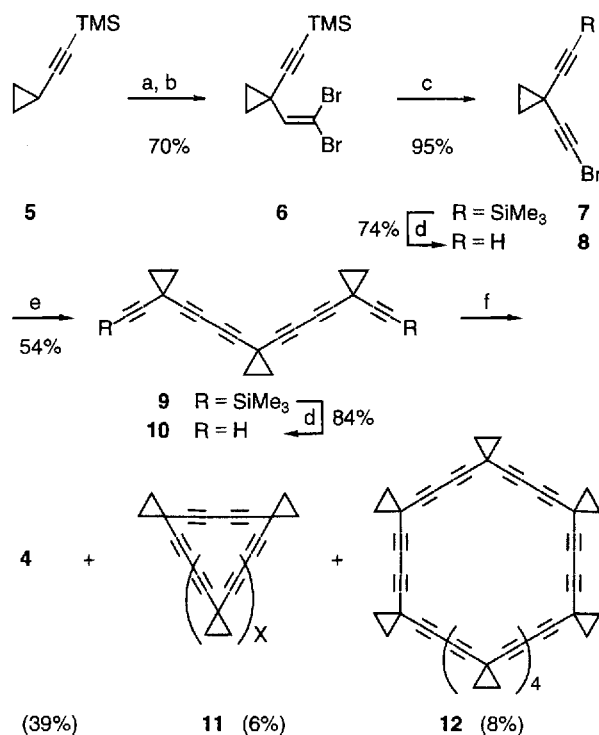
Professor Mordecai Rabinovitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Im per-*gem*-dimethylsubstituierten makrocyclischen Oligoalkinen („Pericyclinen“)<sup>[1–3]</sup> und Oligoalkadienen<sup>[4]</sup> wie **1** und **2** sind beträchtliche elektronische Wechselwirkungen nachgewiesen worden. Da die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) eines Cyclopropanrings<sup>[5]</sup> energetisch den  $\pi$ -MOs einer Acetyleneinheit viel näher liegen als die  $\sigma$ -MOs einer *gem*-Dimethylgruppe, haben wir perspirocyclopropanierte Pericycline<sup>[6]</sup> und perspirocyclopropanierte makrocyclische Oligoalkadiene wie **3** und **4** konzipiert, weil diese erheblich stärkere homokonjugative Effekte zeigen sollten. Diese Erwartung beruht auf der experimentellen Beobachtung, daß die Aufspaltung zwischen den  $\pi$ -MOs parallel zur Ringebene in 1,1-Diethinylcyclopropan viel größer ist (1.4 eV) als in 3,3-Dimethylpenta-1,4-diin (0.6 eV)<sup>[7]</sup>.

Als möglicher Baustein für Verbindungen des Typs **3** und **4** sollte 3,3:8,8:13,13-Trisethanopentadecahexain **10** besser geeignet sein als 1,1-Diethinylcyclopropan<sup>[8]</sup>. **10** wurde in sechs Stufen aus (Trimethylsilyl)ethinylcyclopropan **5**<sup>[9]</sup> aufgebaut: Die Sequenz begann mit einer Deprotonierung von **5** mit Butyllithium in Diethylether und anschließender Formylierung mit Dimethylformamid. Der resultierende Aldehyd wurde durch Behandlung mit einer Mischung von Tetrabromkohlenstoff, Triphenylphosphan und Zink<sup>[10]</sup> in das Dibromethenylderivat **6** (70% Gesamtausbeute) umgewandelt und dieses anschließend zum 1,1-Diethinylcyclopropanderivat **7** (95%) dehydrobromiert. Nach dessen Desilylierung wurde das resultierende **8** zunächst mit 2 Äquivalenten Butyllithium, dann Kupfer(I)-chlorid und



anschließend dem Diethinylcyclopropanderivat **7** behandelt. Diese Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung<sup>[11]</sup> führte zu dem silylierten acyclischen Dehydrotrimer **9** des 1,1-Diethinylcyclopropan in 54% Ausbeute, und dessen Desilylierung gab schließlich **10** (84%) (Schema 1). Gab man eine Lösung von **10** in Pyridin in-



Schema 1. a: 1)  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 14 h; 2)  $\text{DMF}$ ,  $0^\circ\text{C}$ . – b:  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 30 h. – c:  $t\text{BuOK}$ ,  $\text{THF}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 5 h. – d: 3 Äquiv.  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 3 h. – e: 1) 2 Äquiv.  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 0.5 h; 2) 2 Äquiv.  $\text{CuCl}$ ,  $\text{THF}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h; 3) 2 Äquiv. **7**,  $\text{Pyridin}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 4 h. – f: 11.6 Äquiv.  $\text{CuCl}$ , 16 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pyridin}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 7 d (inverse Zugabe von **10** innerhalb von 3 d).

nerhalb von drei Tagen zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-acetat in Pyridin<sup>[12]</sup> und ließ die Mischung bei Raumtemperatur noch weitere vier Tage rühren, so isolierte man durch Säulenchromatographie und/oder Umkristallisieren drei cyclische Dehydrooligomere des 1,1-Diethinylcyclopropan in 6, 39 und 8% Ausbeute. Alle drei wurden anhand ihrer dia-

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Kozhushkov, Dr. C. Puls  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. +551/39-9475

Prof. Dr. L. T. Scott, M. J. Cooney  
Department of Chemistry, Merkert Chemistry Center  
Boston College  
Chestnut Hill, MA 02167-3860 (USA)

Dipl.-Chem. T. Haumann, Priv.-Doz. Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/15-1.2), dem Fonds der Chemischen Industrie, der US National Science Foundation und der NATO gefördert. C. P. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-, S. K. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

gnostisch einfachen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1) charakterisiert. Es gelang nicht, ihre relativen Molekülmassen mit den gängigen Ionisationsmethoden (Elektronenstoß-Ionisa-

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der neuen Verbindung **4** und **6–12**. NMR-Spektren:  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz ( $^1\text{H}$ ), 62.9 MHz ( $^{13}\text{C}$ , zusätzlich DEPT).

<b>6</b> : Farblose Kristalle, Schmp. 46–47 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 0.11$ (s, 9H, $\text{SiMe}_3$ ), 0.98–1.30 (AA'BB', 4H, $\text{CH}_2$ ), 6.40 (s, 1H, CH); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 0.12$ ( $\text{CH}_3$ ), 18.80 ( $\text{CH}_2$ ), 137.14 (CH), 15.10, 81.36, 94.80, 107.23 (C).
<b>7</b> : Farblose Kristalle, Schmp. 36–38 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 0.13$ (s, 9H, $\text{SiMe}_3$ ), 1.24 (s, 4H, $\text{CH}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 0.01$ ( $\text{CH}_3$ ), 20.51 ( $\text{CH}_2$ ), 4.55, 35.99, 80.60, 81.08, 105.99 (C).
<b>8</b> : Farblose Flüssigkeit, Sdp. 35–40 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.27$ (s, 4H, $\text{CH}_2$ ), 2.00 (s, 1H, CH); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 19.59$ ( $\text{CH}_2$ ), 84.02 (CH), 3.29, 36.31, 65.13, 80.04 (C).
<b>9</b> : Weißes Pulver, Schmp. 112–114 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 0.12$ (s, 18H, $\text{SiMe}_3$ ), 1.27 (s, 4H, $\text{CH}_2$ ), 1.29 (s, 4H, $\text{CH}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 0.05$ ( $\text{CH}_3$ ), 21.33 ( $\text{CH}_2$ ), 3.86, 4.03, 61.47, 62.54, 77.22, 77.42, 79.15, 105.30 (C).
<b>10</b> : Weißes Pulver, Schmp. 101–102 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.28$ (s, 8H, $\text{CH}_2$ ), 1.30 (s, 4H, $\text{CH}_2$ ), 1.98 (s, 2H, CH); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 20.67$ , 21.32 ( $\text{CH}_2$ ), 83.71 (CH), 3.00, 3.82, 61.76, 62.36, 65.42, 77.27, 78.69 (C).
<b>11</b> : Farblose Kristalle, Zers. > 90 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.25$ (s); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 20.38$ ( $\text{CH}_2$ ), 3.93, 62.90, 78.08 (C).
<b>4</b> : Farblose Kristalle, Zers. > 130 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.27$ (s); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 21.02$ ( $\text{CH}_2$ ), 3.91, 62.52, 77.77 (C).
<b>12</b> : Weißes Pulver, Zers. > 100 °C. — $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.29$ (s); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 21.30$ ( $\text{CH}_2$ ), 3.87, 62.41, 77.73 (C).

tion, chemische Ionisation, direkte chemische Ionisation, Felddesorption) massenspektrometrisch zu bestimmen, da die Verbindungen offenbar bereits im Einlaßsystem des Massenspektrometers unreproduzierbar zerfallen<sup>[13]</sup>. Die relativen Molekülmassen der beiden Hauptprodukte konnten jedoch mit der Dampfdruck-Osmometrie in Dichlormethan zu 529 und

783  $\text{g mol}^{-1}$  bestimmt werden. Danach handelt es sich um das cyclische Dehydrohexamer **4** (ber. für  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}$ : 528  $\text{g mol}^{-1}$ ) und das cyclische Dehydrononamer **12** (ber. für  $\text{C}_{63}\text{H}_{36}$ : 793  $\text{g mol}^{-1}$ ) des 1,1-Diethinylcyclopropan. Während Versuche zur Zucht guter Kristalle des nicht identifizierten Produkts **11** und des Dehydronamers **12** bisher scheiterten, kristallisierte das „aufgeblasene“ [6]Rotan **4** sehr gut aus Chloroform und aus Benzol. Die Struktur der Kristalle mit zwei Molekülen Chloroform pro Molekül **4** wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bei 200 K ermittelt und bis zu einem Wert  $R = 0.047$  verfeinert (Abb. 1)<sup>[14]</sup>.

Der dreigliedrige Ring der Verbindung **4** hat eine Sesselkonformation (Abb. 1 unten), ist jedoch mit einem durchschnittlichen Torsionswinkel von  $\varphi = 41.4(4)^\circ$  weniger gefaltet als Cyclohexan ( $\varphi = 55.1^\circ$ )<sup>[15]</sup> und [6]Rotan ( $\varphi = 54.6^\circ$ )<sup>[16]</sup>. Deshalb wird die maximal mögliche Überlappung zwischen den Walsh-Orbitalen der Spirocyclopropaneinheiten und den  $\pi$ -Orbitalen der benachbarten Ethinylgruppen nicht erreicht. Tatsächlich ist der Bindungswinkel in dem „aufgeblasenen“ sechsgliedrigen Ring von **4** ( $\alpha = 115.5^\circ$ ), der gleichzeitig der exocyclische Bindungswinkel an den Spirocyclopropaneinheiten ist, praktisch gleich demjenigen zwischen zwei exocyclischen C-C-Bindungen im 1,1-Diethinylcyclopropan ( $115.5^\circ$ )<sup>[16]</sup>. Hier liegt auch die Ursache dafür, daß der Makrocyclus in **4** weniger abgewickelt ist als der sechsgliedrige Ring in Cyclohexan ( $\alpha = 111.4^\circ$ )<sup>[15]</sup> und in [6]Rotan ( $\alpha = 111.5^\circ$ )<sup>[16]</sup>. Die Ethinylgruppen üben offenbar auf die Cyclopropanringe in **4** einen elektronenziehenden Effekt aus, denn die proximalen und distalen Bindungen in den dreigliedrigen Ringen sind signifikant verschieden [1.526(4) gegenüber 1.467(3) Å]. Diese Verlängerung der proximalen und Verkürzung der distalen Bindungen wird auch im 1,1-Diethinylcyclopropan [1.526(1) gegenüber 1.483(1) Å]<sup>[17]</sup> gefunden, sie ist

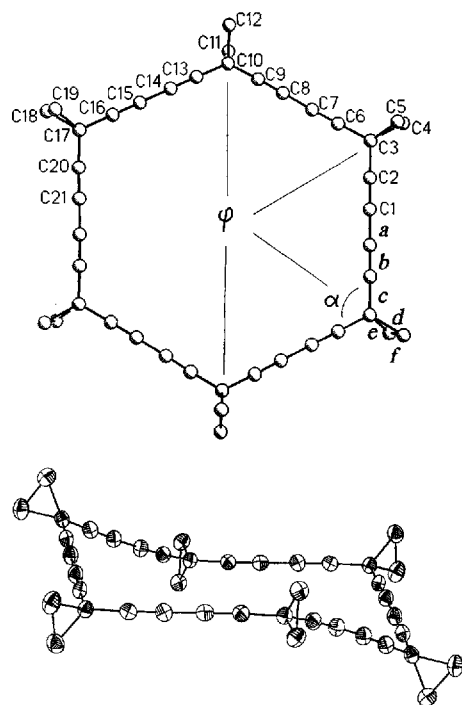


Abb. 1. Struktur von Hexaspiro[2.4.2.4.2.4.2.4.2.4]dotetraconta-4,6,11,13,18,20,25,27,32,34,39,41-dodecain  $\text{C}_{42}\text{H}_{24}$  **4** im Kristall [14]. Die Numerierung im oberen Teil der Abb. entspricht nicht den IUPAC-Nomenklaturregeln. Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$  (gemittelt über  $D_{3h}$ -Symmetrie):  $a = 1.379(4)$ ,  $b = 1.190(3)$ ,  $c = 1.443(2)$ ,  $d = 1.529(4)$  (axiale Position),  $e = 1.523(3)$  (äquatoriale Position),  $f = 1.467(3)$ ,  $\alpha = 115.5(4)$ ,  $\varphi = 41.1(4)$ . Das untere Bild zeigt **4** mit den thermischen Schwingungsellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ohne Wasserstoffatome.

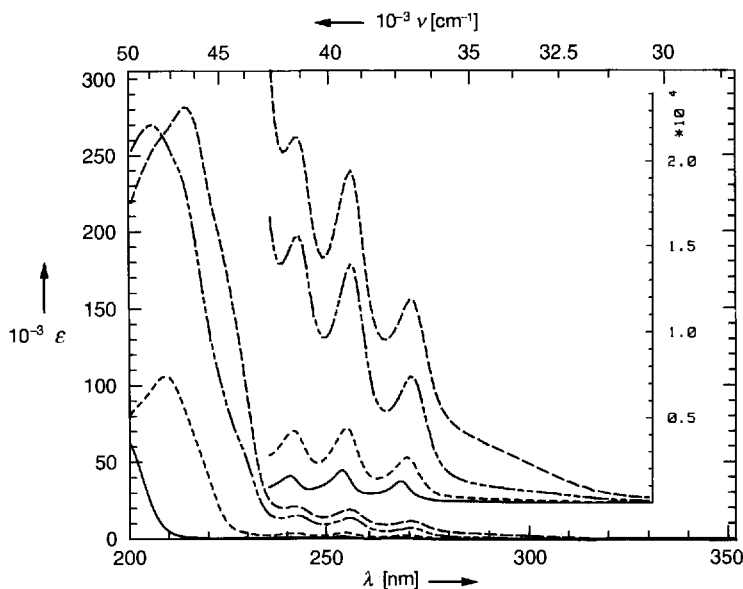


Abb. 2. UV-Spektren von 1,4-Dicyclopropylbutadien (—) in Methanol sowie von 3,3,8,8,13,13-Trisethanopentadecahexain **10** (---), Hexaspirodotetracontadodecain **4** (---) und Nonaspirotrihexacontaoctadecain **12** (—) in *tert*-Butylmethylether.

konsistent mit den bekannten Effekten elektronenziehender Substituenten an einem Cyclopropanring<sup>[18]</sup>, wie sie auch von der MO-Theorie<sup>[19]</sup> erklärt werden. Eine derartige Bindungsdifferenzierung wird beim [5]- und [6]Rotan nicht beobachtet<sup>[16]</sup>, und sie ist entgegengesetzt derjenigen im [3]Rotan, in

welchem die proximalen Bindungen verkürzt und die distalen Bindungen verlängert sind<sup>[20]</sup>. Die Elektronendonorewirkung der Spirocyclopropangruppen in **4** beeinflusst aber nicht die C≡C-Bindungslänge.

Die UV-Spektren des Grundchromophors 1,4-Dicyclopropylbutadiin, des acyclischen Dehydrotrimers **10** und der Makrocyclen **4** und **12** sind im langwelligen Bereich überraschend ähnlich, mit bathochromen Verschiebungen von 2 nm für die Absorptionsmaxima von **4** und **12** (Abb. 2). Die intensiven Hauptabsorptionen bei 200–220 nm ( $\epsilon = 250\,000\text{--}450\,000$ ) sind jedoch signifikant verschieden. Man beobachtet eine bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums beim Übergang von 1,4-Dicyclopropylbutadiin zu **10**, und diese Absorption spaltet sich bei den Makrocyclen **4** und **12** interessanterweise in zwei überlappende Banden auf, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß. Dies muß auf die erwartete erhöhte homokonjugative Wechselwirkung zwischen den Ethinyl-Einheiten in **4** und **12** zurückgehen, zumal derartige Effekte in den UV-Spektren der analogen permethylierten Makrocyclen **1** und **2** nicht beobachtet werden.

Das „aufgeblasene“ [6]Rotan **4** hat noch eine weitere ungewöhnliche Eigenschaft: Wenn es zu heftig mit einem Spatel oder Pistill berührt oder von einer fallenden Metallkugel getroffen wird, verpufft es mit Flammerscheinung und gibt schwarzen Ruß. Diese Schlagempfindlichkeit muß mit der Anwesenheit der sechs dreigliedrigen Ringe zusammenhängen, denn eine analoge Empfindlichkeit ist für die permethylierten Derivate **2** nicht beobachtet worden<sup>[41]</sup>.

Eingegangen am 13. November 1993 [Z 6498]

- [1] a) L. T. Scott, G. J. DeCicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7760; b) L. T. Scott, G. J. DeCicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt, *ibid.* **1985**, *107*, 6546.
- [2] K. N. Houk, L. T. Scott, N. G. Rondan, D. C. Spellmeyer, G. Reinhardt, J. L. Hyun, G. J. DeCicco, R. Weiss, M. H. M. Chen, L. S. Bass, J. Clardy, F. S. Jorgensen, T. A. Eaton, V. Sarkozi, C. M. Petit, L. Ng, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6556.
- [3] L. T. Scott, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. DeJroongruang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7244; siehe auch: L. J. Schaad, B. A. Hess Jr., L. T. Scott, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 316.
- [4] L. T. Scott, M. J. Cooney, D. Johnels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4054.
- [5] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809.
- [6] C. Otte, R. Gleiter, L. T. Scott, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
- [7] a) M. Eckert-Maksic, R. Gleiter, N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 371; b) R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Adv. Strain Org. Chem.* **1992**, *2*, 143.
- [8] N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, R. Gleiter, M. Eckert-Maksic, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 110; *J. Org. Chem. USSR* **1986**, *22*, 95.
- [9] H.-C. Militzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998.
- [10] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.
- [11] Siehe: P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), M. Dekker, New York **1969**, S. 630 ff.
- [12] Diese Bedingungen für die oxidative Kupplung von terminalen Acetylenen wurden übernommen von: D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544.
- [13] Die relative Molekülmasse von **4**, aber nicht die von **12**, konnte mit der matrix-assistierten Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (MALD-TOF-MS) (9-Nitroanthracen-Matrix) bestimmt werden. Wir danken Herrn Armen Boldi und Prof. Dr. François Diederich, ETH Zürich, für diese Messungen.
- [14] Strukturbestimmung von **4**: Diffraktometer Nicolet R 3 m/V,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ , Graphit-Monochromator, Wyckoff-Scan,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , Direkte Methode (SHELXTL-PLUS). Kristalldimensionen:  $0.65 \times 0.52 \times 0.45 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 200 \text{ K}$ ; Zelldimensionen:  $a = 6.053(2)$ ,  $b = 21.121(8)$ ,  $c = 15.161(4) \text{ Å}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.34(2)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$ . 3397 unabhängige Reflexe, davon 2566 beobachtet ( $F_o \geq 4\sigma(F)$ ), 229 Parameter zur Strukturverfeinerung, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.047$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400451 angefordert werden.
- [15] R. Kahn, R. Fourme, D. André, M. Renaud, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 131.

- [16] T. Prangé, C. Pascard, A. de Meijere, U. Behrens, J.-P. Barnier, J.-M. Conia, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 321.
- [17] R. Boese, T. Haumann, S. Kozhushkov, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
- [18] R. Pearson, Jr., A. Choplin, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4859; R. Pearson, Jr., A. Choplin, V. W. Laurie, J. Schwartz, *ibid.* **1975**, *62*, 2949, zit. Lit.
- [19] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, *ibid.* **1970**, 5173.
- [20] R. Boese, T. Miebach, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1743. Siehe auch: R. Boese, *Adv. Strain Org. Chem.* **1992**, *2*, 191.

## Cellulose in Schweizers Reagens: ein stabiler, polymerer Metallkomplex hoher Kettensteifheit\*\*

Walther Burchard\*, Norbert Habermann,  
Peter Klüfers\*, Bernd Seger und Ulf Wilhelm

Cellulose ist derjenige biogene Rohstoff, den uns die Natur in der größten Menge zur Verfügung stellt. Die Suche nach Lösungsmitteln für Cellulose war stets auch eine nach neuen Nutzungsmöglichkeiten, sie diente aber auch der chemischen und physikalischen Charakterisierung der Cellulose. Eines der am längsten bekannten Lösungsmittel für Cellulose ist Schweizers Reagens, eine wäßrig-ammoniakalische Lösung von Kupfer(II)-hydroxid („Cuoxam“). Nach seiner Entdeckung in der Mitte des vorigen Jahrhunderts<sup>[1]</sup> wird es seit der Jahrhundertwende im Kupferseideprozeß eingesetzt, nach dessen alkalischer Variante heute vor allem Membranen aus (modifizierter) Cellulose für die Hämodialyse und für die Hämofiltration ersponnen werden<sup>[2]</sup>. In der Polymeranalytik wird Cuoxam ebenso wie „Cuen“ – Kupfer(II)-hydroxid in wäßrigem Ethylendiamin (en) – zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose verwendet.

Die zahlreichen Vermutungen zu den molekularen Grundlagen sowohl des Kupferseideprozesses wie auch der polymeranalytischen Verwendung sind experimentell weitgehend nicht belegt. So haben wir erst vor kurzem zeigen können, daß Kohlenhydrate in wäßrig-alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen mehrfach deprotoniert werden und Chelatkomplexe aufbauen<sup>[3]</sup>. Wir berichten nun über eine erste Untersuchung von Lösungsgleichgewichten in den beiden Systemen Polyol/Cu<sup>II</sup>/NH<sub>3</sub> und Polyol/Cu<sup>II</sup>/en, über erste Lichtstreuversuche an Cellulose in Cuoxam und über ein Strukturmodell des Cellulose-Kupfer-Komplexes, mit dessen Hilfe die koordinationschemischen Größen mit den polymerchemischen Parametern verknüpft werden können.

Bildungskonstanten von Polyolato-Kupfer-Komplexen wurden für die Polyole Anhydroerythrit (*meso*-Oxolan-3,4-diol; AnEryt) und Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (Me- $\beta$ -D-Glcp4Me) – letzteres wurde wegen der engen strukturellen Beziehung zu Cellulose eingesetzt – durch Spektralphotometrie bestimmt<sup>[4]</sup>. Die Formeln zeigen die beiden Polyole neben einer

[\*] Prof. Dr. W. Burchard, Dipl.-Chem. B. Seger  
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität  
Sonnenstraße 5, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/276453

Prof. Dr. P. Klüfers, Dr. N. Habermann, Dr. U. Wilhelm  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe. 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A) und der Akzo AG, Wuppertal, gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Zuberbühler, Basel, für seine intensive Unterstützung und für eine erweiterte Fassung des Programms SPECFIT. – 6. Mitteilung: M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 175–178.