

enthalpien liegen also für ein breites Spektrum an Wirt-Gast-Komplexen innerhalb der Fehlergrenzen der entsprechenden in Lösung bestimmten Komplexbildungsenthalpien. Der Einfluß der Beladung der CBSP auf die ΔH° -Werte ist zu vernachlässigen, was vermuten läßt, daß der von Pirkle festgestellte Einfluß der Beladung auf die Enthalpie auf der Art der Bindung an die Kieselgeloberfläche beruhte. **1** bis **3** wurden mit monofunktionellen Silanen hergestellt, welche „Bürstenphasen“ bilden, während die von Pirkle untersuchten CBSP mit trifunktionellen Silanen hergestellt wurden, welche polymere Phasen bilden^[12].

Unsere Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß sich die Komplexbildungsenthalpien von Wirt-Gast-Systemen, die nur auf Wasserstoffbrückenbindungen oder auf der Kombination von Wasserstoffbrücken und π -Stapelwechselwirkungen beruhen, mit Normalphasen-HPLC bestimmen lassen. Selbst sehr stabile Wirt-Gast-Komplexe wie **18**–**19** lassen sich ohne untragbar lange Retentionszeiten untersuchen, da die CBSP ohne Beeinflussung der Retentionsenthalpie verdünnt werden können (siehe oben). Tatsächlich ließen sich Enthalpien über einen weiten Bereich (ca. 40 kJ mol⁻¹) bestimmen. Die Methode hat jedoch auch ihre Grenzen. So sind für Komplexe stark unterschiedlicher Stabilität verschiedene Beladungen der Säulen notwendig, weiterhin ist offensichtlich die kovalente Bindung der einzelnen Bindungspartner an das Kieselgel eine Voraussetzung. Zusätzlich können, sofern die Komplexbildung langsam verläuft (z.B. sehr starke Bindungen), Peakverbreiterung oder Tailing zu einem Problem werden. Trotz dieser Einschränkungen wird diese Methode bei der Bestimmung der Stabilitäten vieler Wirt-Gast-Verbindungen, möglicherweise für kombinatorische Wirt- oder Gast-Bibliotheken oder zur Untersuchung eines Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln von beachtlichem Wert sein.

Eingegangen am 23. Mai 1995 [Z 8022]

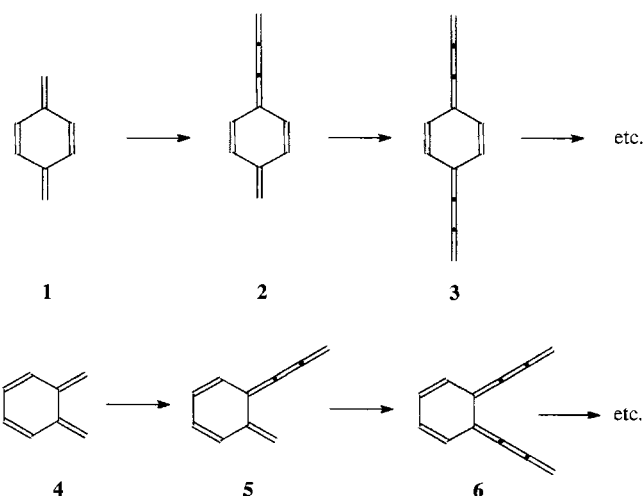
Stichworte: Heterocyklen · HPLC · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] Beispiele dazu: a) D. A. Stauffer, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2762–2767; b) F. N. Diederich, D. B. Smithrud, E. M. Sanford, T. B. Wyman, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, I. Chao, K. N. Houk, *Acta Chem. Scand.* **1992**, 46, 205–215; c) J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1398–1403.
- [2] S. C. Zimmerman, K. W. Saionz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1175–1176.
- [3] Weitere HPLC-Methoden zur Bestimmung und Messung von Bindungswechselwirkungen: a) T. Cserhádi, K. Valkó, *Chromatographic Determination of Molecular Interactions*, CRC, Boca Raton, FL, 1994; b) G. Fassina, I. M. Chaiken, *Adv. Chromatogr.* **1987**, 27, 247–297; c) *Handbook of Affinity Chromatography* (Hrsg.: T. Kline), Dekker, New York, 1993.
- [4] B. Feibush, M. Saha, K. Onan, B. Karger, R. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7531–7533.
- [5] a) A. D. Hamilton, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5035–5036; b) S. C. Zimmerman, T. J. Murray, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, 345, 49–56.
- [6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen, und ihre spektralen Daten stimmten mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Genaue Angaben zu ihrer Synthese werden separat publiziert werden.
- [7] S. C. Zimmerman, W. Wu, Z. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 196–201.
- [8] K. Williams, B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K. S. Jeong, S. Jones, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1090–1094.
- [9] W. H. Pirkle, R. S. Readnour, *Anal. Chem.* **1990**, 63, 16–20.
- [10] a) Der Retentionsfaktor k' ist definiert als $k' = (t_r - t_m)/t_m$. Dabei ist zu beachten, daß t_m die Totzeit der mobilen Phase ist (t_0). b) L. R. Snyder, *Chromatogr. Libr.* **1992**, 51 A, Kap. 1.
- [11] Angaben zur Methode: T. Wiseman, S. Williston, J. F. Brandts, L.-N. Lin, *Anal. Chem.* **1989**, 179, 131–137.
- [12] W. H. Pirkle, C. J. Welch, *J. Liq. Chromatogr.* **1991**, 14, 1–8.

para- und ortho-Chinodimethan-Zwischenstufen mit cumulierten Doppelbindungen **

Henning Hopf*, Peter G. Jones, Peter Bubenitschek und Christian Werner

para- und *ortho*-Chinodimethan **1** bzw. **4** sowie zahllose ihrer Derivate spielen beim Aufbau komplexer Molekülstrukturen sowohl in der Kohlenwasserstoff-^[1] als auch in der Naturstoffchemie^[2] eine wichtige Rolle. Uns interessierte die Frage, ob sich die exocyclischen Doppelbindungen dieser Stammverbindungen durch den gezielten Einbau von sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen „verlängern“ lassen und wie sich die auf diese Weise hergestellten, vermutlich hochreaktiven Chinodimethane mit cumulierten Doppelbindungen **2**^[3], **3**, **5** und **6** chemisch verhalten (Schema 1). In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Erzeugung der Intermediate **3** und **6** sowie deren inter- bzw. intramolekulare Cyclisierung.



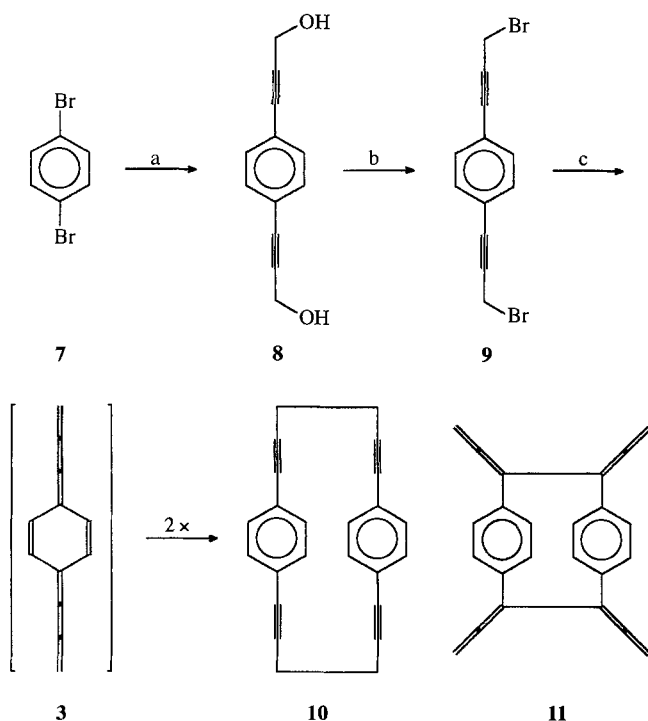
Schema 1. Aufbau von Chinodimethanen mit kumulierten Doppelbindungen aus den Stammverbindungen *para*- und *ortho*-Chinodimethan **1** bzw. **4**.

Die Kupplung von *p*-Dibrombenzol **7** mit Propargylalkohol (Bedingungen siehe Schema 2) liefert das Diol **8**^[4], das auf die übliche Weise in das Dibromid **9**^[4] überführt wurde. Bei der Umsetzung von **9** mit dem von Mori et al. beschriebenen Debromierungsreagens Bu₃SnMe₃/CsF^[5] entsteht ein Kohlenwasserstoff (Ausbeute 7.5%), dem aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten^[6] die Dimerstruktur **10** zugeordnet wird. Das isomere Tetraallen **11**, das sich ebenfalls bei der Dimerisierung von **3** bilden könnte, ist so nicht zugänglich. Die Triebkraft der Dimerisierung dürfte zum einen aus dem Gewinn an Resonanzenergie beim Aufbau des Cyclophans **10** resultieren, zum anderen aber auch aus der Umwandlung der thermodynamisch ungünstigen Cumuleneinheiten in solche mit isolierten Dreifachbindungen^[7].

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek, C. Werner
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. +531/391-5388

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

[**] Neue planare π -Systeme, 5. Mitteilung. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten. – 4. Mitteilung: H. Hopf, U. Hamann, G. Zimmermann, D. Remmler, *J. Pure Appl. Pyrolysis* **1994**, 29, 57–63.



Schema 2. Erzeugung und Dimerisierung von *para*-Chinodimethan 3. a) 2-Propinol, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, *n*-Propylamin, 72 h unter Rückfluß, 93%. b) PBr_3 , Diethylether, 30 min bei 0 °C, 39 min unter Rückfluß, 68%. c) $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3/\text{CsF}$, DMF, 6 h bei 0 °C, 12 h bei 25 °C, 7,5%.

Um die postulierte Struktur eindeutig nachzuweisen, wurde **10** aus Methanol umkristallisiert, und die erhaltenen Kristalle röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[8]. [6.6]Paracyclophane **10** kristallisiert in Form von zwei unabhängigen, inversionssymmetrischen Molekülen mit unterschiedlichen Konformationen. In Molekül 1 (Abb. 1a) sind die C_6 -Ringe

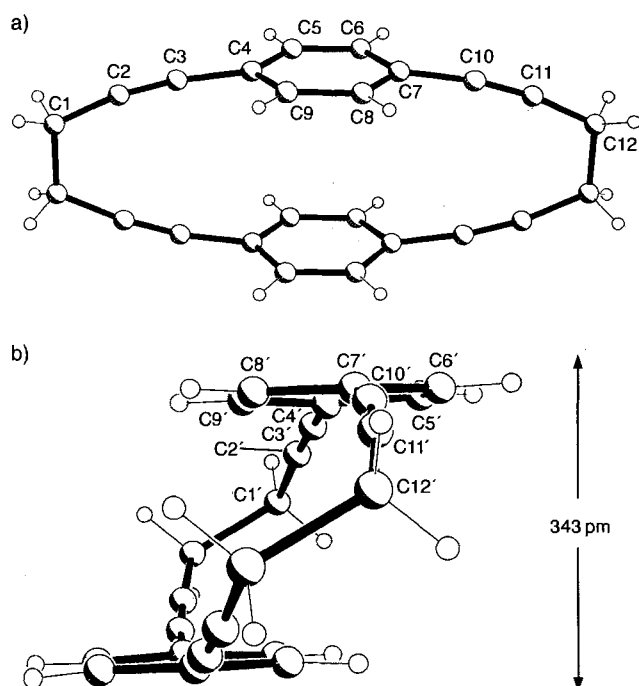
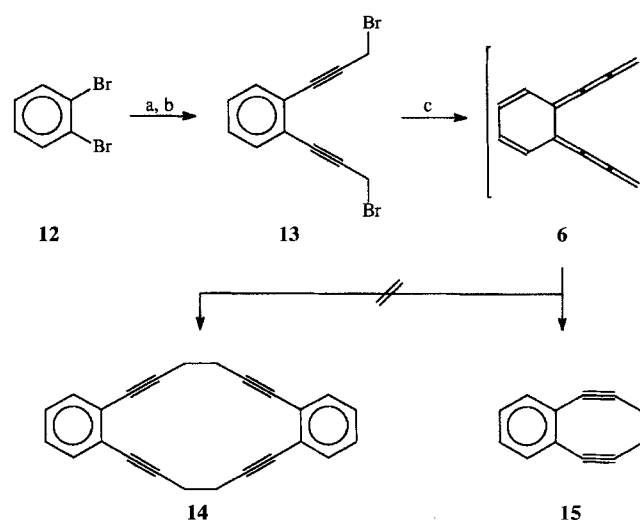


Abb. 1. Struktur von Verbindung **10** im Kristall: a) Molekül 1; b) Molekül 2. Die Radien sind willkürlich.

ekliptisch angeordnet (Torsionswinkel $\text{C2}-\text{C1}-\text{C12}-\text{C11}$ 10°), und der Abstand zwischen den Ringebenen beträgt 384 pm. In Molekül 2 (Abb. 1b) sind die Ringe hingegen seitlich versetzt (Torsionswinkel $\text{C2}'-\text{C1}'-\text{C12}'-\text{C11}'$ 42°) und 343 pm voneinander entfernt. Die aromatischen Ringe sind alle planar (mittlere Abweichungen < 2 pm). Die Substituenten (Cyclophanbrücken) befinden sich infolge der Ringspannung deutlich außerhalb der Ringebenen: C3 um 22, C10 um 21, C3' um 25 und C10' um 28 pm. Aus demselben Grund weichen auch die Bindungswinkel an den Dreifachbindungen deutlich vom Idealwert 180° ab (169–172°).

Um *ortho*-Chinodimethan **6** zu erzeugen, wird *ortho*-Dibrombenzol **12** durch Reaktion mit Propargylalkohol und anschließender Bromierung zum Dibromid **13**^[4] verlängert (Schema 3).



Schema 3. Erzeugung und Cyclisierung von *ortho*-Chinodimethan **6**. a) 2-Propinol, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, *n*-Propylamin, 5 d unter Rückfluß, 47%. b) PBr_3 , Diethylether, 1 h bei 0 °C, 1 h unter Rückfluß, 60%. c) $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3/\text{CsF}$, DMF, 1 h bei 0 °C, 16 h bei 25 °C, 61%.

Dieses wird wie oben beschrieben debromiert, und man erhält in guter Ausbeute (61 %) einen aus Methanol umkristallisierbaren Kohlenwasserstoff, dem wir aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften^[9] die Struktur von 3,4-Benzocycloocten-1,5-diin **15** zuordnen. Das Cyclophandimer **14** entsteht nicht; offensichtlich sind sich die Enden des Biscumulens **6** so nahe, daß sie den intramolekularen Ringschluß der Dimerisierung vorziehen. Verbindung **15** wird nach der Umkristallisierung in Form klarer Nadeln erhalten, die sich jedoch beim Stehenlassen rasch eintrüben und eine immer dunklere Farbe annehmen. Die Struktur dieser Folgeprodukte ist bislang nicht geklärt. Unseres Wissens ist **15** das erste Derivat des hochgespannten C_8H_6 -Kohlenwasserstoffs 1,5-Cycloocta-3-en-diin^[10].

Eingegangen am 18. Mai 1995 [Z 8005]

Stichworte: Chinodimethane · Cumulene · Cyclophane

- [1] V. Boekelheide in *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: T. Lindberg), Academic Press, Orlando, 1984, 1–19.
- [2] W. Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3. Aufl., Cambridge University Press, 1986, Kap. 3, S. 207–221.
- [3] Über die Erzeugung eines Strukturisomers von 2, 3,6-Bisethenyliden-1,4-cyclohexadien, durch Blitzvakuum-Pyrolyse berichteten: M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. D. Denis, *Tetrahedron* 1981 37, 503–508. Leider wurde das chemische Verhalten dieser Substanz nicht untersucht.

- [4] Die Strukturen dieser Verbindungen wurden mit spektroskopischen (IR-, ^1H -, ^{13}C -NMR- und UV-Spektroskopie) und analytischen Methoden (MS, Elementaranalyse) ermittelt.
- [5] H. Sato, N. Isono, K. Okamura, T. Date, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2035–2038.
- [6] Spektroskopische Daten von **10**: ^1H -NMR (CDCl_3 , int. TMS, 400 MHz): δ = 2.69 (s, 8H, 1-, 12-, 13-, 24-H), 6.92 (s, 8H, 5-, 6-, 8-, 9-, 17-, 18-, 21-, 22-H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 19.32 (t, C-1, -12, -13, -24), 85.58 (s, C-2, -11, -14, -23), 91.96 (s, C-3, -10, -15, -22), 123.0 (s, C-4, -7, -16, -19), 130.7 (d, C-5, -6, -8, -9, -17, -18, -20, -21); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3034 (vw), 2928 (w), 2909 (w), 2835 (vw), 2217 (w), 1503 (s), 834 (vs) cm^{-1} ; UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 194 (4.56), 212 (4.45), 264 (4.76), 286 nm (4.30); MS (70 eV): m/z (%): 304 [M^+] (100), 276 (16), 152 (62).
- [7] Als Prototyp der Dimerisierung von **3** zu **10** kann die Dimerisierung von 1,2,3-Butatrien zu 1,5-Cyclooctadiin betrachtet werden: E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 671; siehe auch *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 162–177.
- [8] Kristalldaten für Verbindung **10**: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}$, triklin, $P\bar{1}$, a = 865.2 (3), b = 918.6 (3), c = 1162.3 (3) pm, α = 90.41 (2), β = 98.09 (2), γ = 112.03 (2)°, V = 0.8459 nm³, Z = 2 (zwei unabhängige, inversionssymmetrische Moleküle), T = –100 °C. Farblose Tafel, $0.4 \times 0.4 \times 0.15$ mm, Siemens-P4-Diffraktometer, 2962 unabhängige Reflexe bis $2\theta_{\text{max}}$ 50°. Strukturlösung: Direkte Methoden. Strukturverfeinerung: anisotrop gegen F^2 (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993); H-Atome mit Riding-Modell; $wR(F^2)$ 0.191, konventionelles $R(F)$ 0.063, für 217 Parameter und 196 Restraints; max. $\Delta\rho$ 163 e nm^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-401565 angefordert werden.
- [9] Spektroskopische Daten von **15**: ^1H -NMR (CDCl_3 , int. TMS, 400 MHz): δ = 2.99 (s, 4H, 7-, 8-H), 7.27 (AA'BB'-m, 4H, C-9, -10, -11, -12); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 20.98 (t, C-7, -8), 96.14 (s, C-1, -6), 110.99 (s, C-2, -5), 126.59 (d, C-10, -11), 127.42 (d, C-9, -12), 131.74 (s, C-3, -4); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 2922 (w), 2830 (w), 2159 (s), 1555 (vs), 1540 (m), 1536 (m), 1450 (vs), 1438 (vs), 1420 (vs), 1282 (s), 1033 (s), 751 (vs), 447 (vs) cm^{-1} ; UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 200 (4.38), 222 (4.28), 232 (4.43), 250 nm (sh, 3.86); MS (70 eV): m/z (%): 152 [M^+] (100), 126 (18).
- [10] Die mit Hilfe der MNDO-Methode berechnete Bildungsenergie von **15** beträgt 592.7 kJ mol^{–1}. Damit ist diese Substanz, deren energieärmsten Konformer planar ist, um rund 400 kJ mol^{–1} energiereicher als 3,4-Benzocycloocta-1,3,5-trien (ΔH_f = 195.2 kJ mol^{–1}). Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Meier (Universität Mainz) für diese Berechnungen und für wertvolle Diskussionen. – Der noch stärker ungesättigte Kohlenwasserstoff 5,6,9,10-Tetradehydrobenzocycloocten, ein Bisdehydro-Derivat von **15**, ist in der Literatur als ölige, bei 0 °C nur für wenige Minuten haltbare Substanz beschrieben worden: H. N. C. Wong, F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 126–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 117.

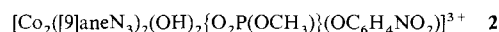
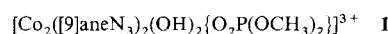
Hydrolyse eines an einen zweikernigen Cobalt(III)-Komplex zweifach gebundenen Phosphorsäurediesters: ein neuartiger Mechanismus**

Daphne Wahnnon, Anne-Marie Lebus und Jik Chin*

Metallionen spielen sowohl bei der enzymatischen als auch bei der nichtenzymatischen^[1] Hydrolyse von Phosphorsäurediestern wie DNA und RNA eine außerordentlich wichtige Rolle. Einige Enzyme, wie die 3'-5'-Exonuclease des Klenow-Fragments der DNA-Polymerase I^[2], die RNaseH der reversen Transcriptase aus HIV^[3], das Gruppe-I-Intron des *Tetrahymena*-Ribozyms^[4], die P1-Nuclease^[5], die Phospholipase C^[6], violette saure Phosphatase^[7] und alkalische Phosphatase^[8],

werden durch zwei oder mehr Metallionen aktiviert. Modelle zur Funktion von Phosphoesterasen mit zwei Metallatomen im aktiven Zentrum können Einblicke in den Mechanismus und die Rolle der Metallionen in den Enzymen geben. Wir konnten zeigen, daß zweikernige Kupfer(II)-Komplexe, in denen beide Cu-Atome gleichzeitig durch Phosphorsäurediester über deren doppeltgebundene Sauerstoffatome reversibel koordiniert werden, die Hydrolyse der Ester fördern können^[9]. Hier berichten wir über die Hydrolyse eines Phosphorsäurediesters, der als Brückenligand in einem zweikernigen Cobalt(III)-Komplex fungiert. Da dieser gegenüber Substitutionen inert ist, kann der Einfluß des zweikernigen Komplexes auf die Hydrolyse des gebundenen Phosphorsäurediesters separat untersucht werden.

Die Perchlorat-Salze der zweikernigen Cobalt(III)-Komplexationen **1** und **2**^[10] mit verbrückendem Dimethylphosphat- bzw. Methyl-*p*-nitrophenylphosphat-Ligand wurden aus [(9)aneN₃)₂CO₂(OH)₃] (NO₃)₃ (25 mM) und dem Natriumsalz des Phosphorsäurediesters (25 mM) in wäßriger HClO₄ (1 M) hergestellt^[11] [(9)aneN₃ = 1,4,7-Triazacyclononan]. Die verbrückenden Phosphorsäurediesterliganden in **1** und **2** lassen sich



gut ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisieren^[10]. Die Koordination von Dimethylphosphat als einzähniger Ligand an einen einkernigen Co^{III}-Komplex führt zu einer Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals von etwa 7 ppm^[12]. Die Phosphorsignale der Phosphat-Brückenliganden in **1** und **2** sind im Vergleich zu denen der freien Phosphate etwa 14 ppm tieffeldverschoben. In den letzten Jahren wurde über viele interessante zweikernige Metallkomplexe mit Carboxylatgruppen anstelle der verbrückenden Phosphatgruppen berichtet, deren Strukturen denen von **1** und **2** sehr ähnlich sind^[11].

Es sind auch viele Strukturen von labilen zweikernigen Komplexen mit verbrückenden Phosphorsäurediester-Liganden bekannt^[9, 13]. Abbildung 1 zeigt die Struktur des Triations **1** im Kristall^[14]. Es ist das erste Beispiel für einen Komplex, bei dem ein Phosphorsäurediester-Ligand zwei gegenüber Substitution inerte Metallzentren verbrückt. Der Abstand zwischen den beiden Co^{III}-Atomen in **1** ist mit 2.9 Å etwas kleiner als der Metall-Metall-Abstand in zweikernigen Phosphodiesterasen (ca. 4 Å)^[2, 3], aber ähnlich groß wie der kürzlich für eine violette saure Phosphatase gefundene (ca. 3.1 Å)^[17d]. Die Abstände zwi-

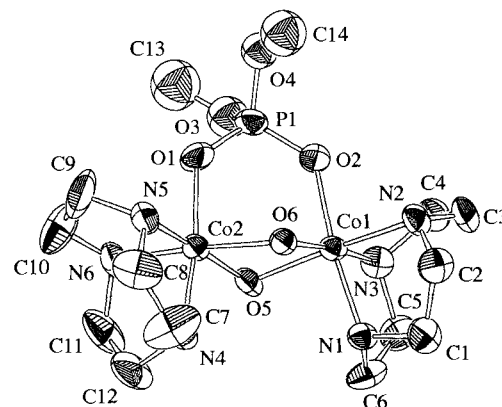


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Kations **1** (die Ellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder); ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–Co2 2.903(2), Co1–O2 1.935(6), P1–O2 1.469(7), P1–O5 3.230(7), P1–O6 3.230(7), Co1–O6 1.927(6), O5–Co1–O6 79.5(3), Co1–O6–Co2 97.1(3), O6–Co1–O2 94.1(3), O6–Co1–N1 91.3(3), Co1–O2–P1 127.1(4), O2–P1–O1 117.4(4).

[*] Prof. Dr. J. Chin, D. Wahnnon, A.-M. Lebus
Department of Chemistry, McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)
Telefax: Int. + 514/398-3797
E-mail: Jik_Chin@maclean.mcgill.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Council of Canada, vom Pioneer Hi-Bred International Inc. und vom US Army Research Office gefördert.