

Clathratbildner mit Allenstruktur – Wirtverbindungen, Kristalleinschluß und Struktur eines Dioxan-Clathrats

Edwin Weber*^a, Wilhelm Seichter^a und Israel Goldberg^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

School of Chemistry, Sackler Faculty of Exact Sciences, Tel-Aviv University^b,
69978 Ramat-Aviv, Israel

Eingegangen am 7. September 1989

Key Words: Allenes / Inclusion compounds / Clathrates / Dioxane clathrate

Clathrate Formers with Allene Structure – Host Compounds, Crystal Inclusion, and Structure of a Dioxane Clathrate

The tetraaryl-substituted allenes **1–8** are synthesized, and their properties in crystal inclusion are determined. Depend-ent on the type and number of the substituents, host compounds result, which have different inclusion properties and clathrate selectivities. Host **1h** forms inclusion compounds with a wide range of apolar and relatively polar cyclic guest

solvents (26 inclusions altogether), while **2, 4, 5,** and **7b** form only one or two inclusions. In two-component solvent systems, high inclusion selectivities are found for the host compounds. The crystal structure of the **4**-dioxane (1:1) clathrate is reported. Relations between structure and inclusion selectivity are discussed.

Clathrate¹⁾ und andere kristalline Wirt-Gast-Verbindungen²⁾ sind wegen ihrer Anwendungsmöglichkeiten³⁾ in der Material-forschung⁴⁾, Topochemie⁵⁾ und Analytik⁶⁾ von hohem Interesse. Solche Molekül-assoziate werden durch sogenannte schwache Wechselwirkungen⁷⁾ zusammengehalten, die noch wenig verstanden sind. Meist liegen sie in multipler Form vor und wirken kooperativ⁸⁾. Es können so bemerkenswerte Aggregatstabilitäten^{7,8)} resultieren, die aber kaum vorhersagbar sind. Eine gezielte Planung von Clathratstrukturen ist daher prinzipiell schwierig. Deshalb waren Clathrate über lange Zeit reine Zufallsentdeckungen^{1, 6)}.

Seit kurzem verfügt man jedoch über einige empirische Regeln^{1a, 9)}, die das Auffinden von neuen Wirtverbindungen und Clathratstrukturen erleichtern. Sie basieren auf Symmetriebetrach-tungen und setzen ein gewisses Maß an Sperrigkeit in der Wirt-substanz voraus. Auch haben sich polare Gruppen in bestimmter geometrischer Anordnung am Wirtmolekül als günstig erwiesen (Coordinatoclathrat-Konzept)^{9,10)}. Typische Vertreter solcher Ver-bindungen sind Biaryle (z. B. 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure¹¹⁾ 9,9'-Bianthryl¹²⁾) und Spirane (z. B. 9,9'-Spirobifluoren^{12, 13)}). Sie zeichnen sich durch konformative Starrheit aus und haben die Gestalt einer Schere^{9b)}. Daneben sind auch Clathrat-Wirt-Verbindungen mit starrer dachartiger Konstitution (9,10-Ethanoanthracene¹⁴⁾ und andere^{1, 9, 15)} entwickelt worden. Verbindungen mit diesen Struk-turmerkmalen sind wertvolle Kristall-Einschlußbildner für eine große Zahl von organischen Molekülen^{9–15)}. Die Einschlußstabi-litäten und -selektivitäten werden durch die jeweilige Geometrie der Wirtverbindung, den Grad an konformativer Starrheit und durch die Anwesenheit von funktionellen Gruppen in noch nicht genau verstandener Weise kontrolliert.

Um weitere Zusammenhänge zwischen diesen Molekül-parametern und dem Clathrat-Einschluß zu erforschen, wer-den Wirtverbindungen mit gezielt abgewandelter Struktur angestrebt. Eine Möglichkeit zur gezielten Strukturvariation besteht z. B. darin, vorhandene Wirtverbindungen entlang einer ausgewählten Achse im Molekül zu strecken. Dies ist

ausgehend von einer scherenförmigen Wirtgeometrie (A, vgl. 9,9'-Bianthryl) in Abb. 1 schematisch gezeigt.

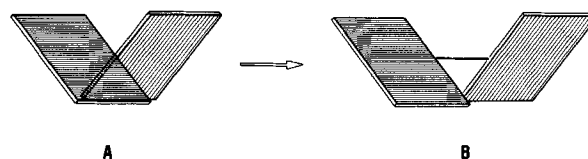
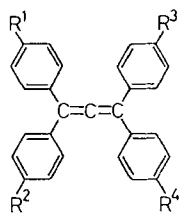


Abb. 1. Geometrischer Entwurf des neuen Wirttyps

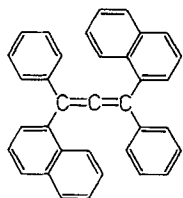
Das gestreckte Modell **B** entspricht dem Allen-Typ. Um die oben erwähnten Voraussetzungen (Sperrigkeit, Sym-metrie) zu erfüllen und um Vergleiche mit den vorhandenen Wirtmolekülen (siehe oben) zu ermöglichen, sind tetrasubstituierte Allene mit aromatischen Gruppen gefragt¹⁶⁾. Da bei Clathratwirten schon häufig beobachtet wurde, daß kleine Substituentenänderungen wegen des Effekts der Ver-vielfachung im Kristallgitter große Wirkung auf den Kri-stall-Einschluß ausüben können¹⁾, wurde die Reihe der Al-lene **1–8** mit verschiedenen Substituenten und graduell ver-änderter Sperrigkeit untersucht. Wir berichten über die Synthese und Kristall-Einschlußeigenschaften dieser Allene und beschreiben die Kristallstruktur des Dioxan-Clathrats von **4**.

1. Synthesen

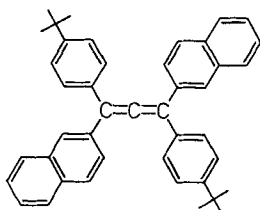
Die Allene **1–8** werden nach verschiedenen Methoden¹⁷⁾ hergestellt. Bis auf **1f** wurden alle Tetraaryllallene **1** auf einem Additions-Eliminierungsweg¹⁸⁾ synthetisiert. Ausgangs-substanzen sind die Benzophenone **9** oder entsprechend sub-stituierte Acetophenone (siehe Experimenteller Teil) sowie



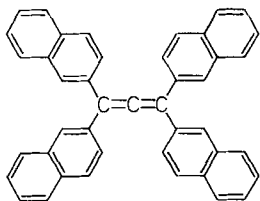
1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	H	H
b	Br	H	H	H
c	Br	H	Br	H
d	t-Bu	H	t-Bu	H
e	Me	Me	Me	Me
f	OMe	OMe	OMe	OMe
g	t-Bu	OMe	t-Bu	OMe
h	t-Bu	t-Bu	t-Bu	t-Bu



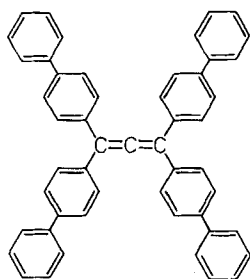
2



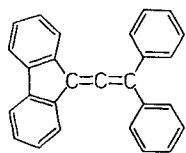
3



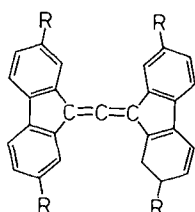
4



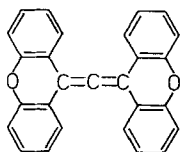
5



6



7 a: R = H
b: R = t-Bu



8

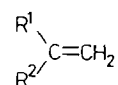
die Diarylmethanole **10**. Grignard-Reaktion¹⁹⁾ der Ketone liefert die entsprechenden 1,1-Diarylethene **11**. Die Diarylhalogenmethane **12** wurden durch Umsetzung von **10** mit Halogenwasserstoffsäuren²⁰⁾ erhalten. Die Zwischenverbindungen **13** (1,1,3,3-Tetraarylpropene) gingen durch Verknüpfung von **11** mit **12** hervor (erster Additions-Eliminierungsschritt). Durch Bromierung-Dehydrobromierung von **13** entstehen die Tetraaryl-2-brompropene **14** (zweiter Additions-Eliminierungsschritt). Dehydrobromierung von **14** führt zu den Allenen **1a–e** und **1g–h**. Zur Synthese von **1f** wurde ein Kondensationsweg eingeschlagen. Dieser beinhaltet im ersten Schritt die Umsetzung von Benzophenon **9e** mit dem Ethen **11e** in Gegenwart von Phosphorylchlorid/Perchlorsäure als Kondensationsmittel. Das resultierende Allylcarbenium-perchlorat wird mit Pyridin in das Allen **1f** übergeführt²¹⁾.



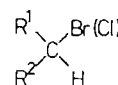
9



10



11



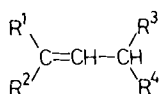
12

	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
c	4-t-Bu-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	4-Me-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄
e	4-MeO-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄
f	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄
g	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄
h	4-t-Bu-C ₆ H ₄	2-Naphthyl
i	2-Naphthyl	2-Naphthyl
j	4-Ph-C ₆ H ₄	4-Ph-C ₆ H ₄

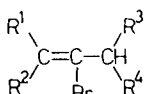
Das unsymmetrisch substituierte Tetraaryllallen **2** wurde ausgehend von Benzylidenacetophenon und 1-Naphthylmagnesiumbromid in mehreren Reaktionsschritten nach Maitland und Mills²²⁾ hergestellt. Die Allene **3–5** wurden auf einem analogen Additions-Eliminierungsweg wie **1a–e** oder **1g–h** erhalten (Reaktionskomponenten siehe Experimenteller Teil).

Die Darstellung des einseitig überbrückten Allen **6** erfolgte durch Kondensation von 9-Methyl-9-fluorenol mit Diphenylmethanol und anschließende Isomerisierung von **13k** zu **13l**; dann Chlorierung-Dehydrochlorierung²³⁾. Die zur Synthese der beidseitig überbrückten Allene **7a** und **7b** erforderlichen Propene **13m** und **13n** gingen durch Kondensation von 9-Lithiumfluoren bzw. 2,7-Di-*tert*-butyl-9-lithiumfluoren mit Ameisensäureethylester hervor²³⁾. Chlorierung von **13m** und **13n** zu **15a** bzw. **15b** und anschließende Dehydrochlorierung²⁴⁾ lieferte die Allene **7a** und **7b**. Das Dixanthylidenallen (**8**) wurde in Analogie zu **1f** aus Xanthon mit Methylxanthylum-perchlorat (Phosphorpentachlorid als Kondensationsmittel, Natriumacetat als Base) erhalten²¹⁾.

Die Allene **1c**, **1d**, **1g**, **2** und **3** sind chiral; sie fallen als Racemate an. Bei den Zwischenverbindungen **13** und **14** sind,



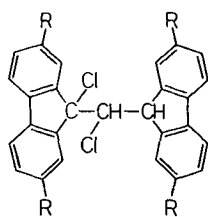
13



14

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	4-t-Bu-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-t-Bu-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅
e	4-Me-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄	4-Me-C ₆ H ₄
f	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-MeO-C ₆ H ₄
g	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄	4-t-Bu-C ₆ H ₄
h	4-t-Bu-C ₆ H ₄	2-Naphthyl	4-t-Bu-C ₆ H ₄	2-Naphthyl
i	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl	2-Naphthyl
j	4-Ph-C ₆ H ₄	4-Ph-C ₆ H ₄	4-Ph-C ₆ H ₄	4-Ph-C ₆ H ₄
k			C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
l	C ₆ H ₅			
m				
n				

abhängig von den Substituenten (R¹–R⁴), *E/Z*-Isomere möglich, auf deren Trennung verzichtet wurde. In einigen Fällen (13f, 13m, 14g) weisen breite Schmelzintervalle auf das Vorliegen von *E/Z*-Isomeren-Gemischen hin. Die ¹H-NMR-Spektren ließen jedoch keine Isomerenzuordnung zu. Experimentelle Daten der Zwischenverbindungen 13 und 14 beziehen sich daher auf diese Isomerengemische.



15 a: R = H
b: R = t-Bu

2. Clathratbildung

Um ein möglichst abgerundetes Bild über den Kristall-Einschluß (Clathratbildung) und um Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, wurden alle Allene 1–8 aus derselben Palette von Solvenzien umkristallisiert. Sie umfaßt neben den in Tab. 1 genannten Lösungsmitteln auch *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, Cyclopentan, Nitromethan, Methanol, Ethanol, Pyridin und 4-Picolin (insgesamt 34 Solvenzien). Jedoch werden nicht alle Solvenzien (die letztgenannten) und auch nicht im gleichen Umfang (s. Tab. 1) von den einzelnen Allenen eingeschlossen. Eigentlich kann man nur bei dem Allen 1h von einer breiten Clathratbildung sprechen, das von allen Allenen mit Abstand die meisten Kristall-Einschlüsse bildet (insgesamt 26), während 2, 4, 6 und 7b entweder nur einen oder höchstens zwei Einschlüsse ermöglichen. Die an-

deren Allene (1a–1g, 3, 6, 7a und 8) sind unter den gewählten Bedingungen nicht zum Kristall-Einschluß befähigt.

Die breite Clathratbildung von 1h (Tab. 1) reicht von alicyclischen Verbindungen, Cycloalkenen und aromatischen Verbindungen bis zu Heterocyclen mit und ohne Substituenten oder funktionellen Gruppen wie Alkyl, Brom, Nitro, Amino, Oxo und Hydroxy. Es werden also apolare wie relativ polare Moleküle im Wirtgitter von 1h eingeschlossen. Im Einzelfall kommen Gastmoleküle mit einem Dipolmoment zwischen 0 und 4.0 Debye vor (s. Tab. 1). Hingegen weisen die Gastmoleküle eine ziemlich einheitliche Gestalt auf. Alle sind fünf- bis siebengliedrige Ringe. Substituenten werden akzeptiert, solange im Molekül bestimmte Dimensionen gewahrt sind (größte Moleküllänge zwischen 5.9–9.1 Å, s. Tab. 1; Querdimension und Dicke der einzelnen Moleküle sind kaum verschieden). Dies legt nahe, daß für die Ausbildung der Kristall-Einschlüsse sterische Paßverhältnisse im Wirt-Gast-Gitter die Hauptrolle spielen. Zum Bei-

Tab. 1. Clathrate der Allene mit organischen Gastmolekülen (stets 1:1-Stöchiometrie). Angaben über Länge^{a)} und Dipolmoment^{b)} beziehen sich jeweils auf das Gastmolekül

Wirtmolekül	Gastmolekül	Größte Länge [Å]	Dipolmoment μ [Debye]
1h	Cyclopentan	6.0	0.0
	Cyclohexan	7.0	0.0
	Cycloheptan	7.2	0.0
	Methylcyclopentan	7.3	0.0
	Methylcyclohexan	7.9	0.0
	Cyclohexen	6.9	0.3
	Cyclohepten	7.2	^{c)}
	Cycloheptatrien	7.2	0.25
	Benzol	6.9	0.0
	Toluol	7.8	0.4
	<i>o</i> -Xylol	8.2	0.5
	<i>m</i> -Xylol	8.7	0.3
	<i>p</i> -Xylol	8.8	0.0
	Mesitylen	8.7	0.2
<i>tert</i> -Butylbenzol	9.1	0.4	
Brombenzol	8.7	1.5	
Nitrobenzol	7.9	4.0	
Anilin	7.7	1.55	
2	Tetrahydrofuran	6.0	1.7
	1,3-Dioxolan	5.9	1.5
	1,4-Dioxan	6.8	0.4
4	Cyclopentanon	6.6	2.8
	Cyclohexanon	7.8	2.9
	Cyclohexanol	7.8	1.9
	Cyclohexylamin	7.8	1.3
	Morpholin	6.8	1.75
	2	Benzol	6.9
4	Cyclohexan	7.0	0.0
	1,4-Dioxan	6.8	0.4
5	Cyclohexan	7.0	0.0
7b	Benzol	6.9	0.0

^{a)} Van-der-Waals-Radien nach CPK-Modellen und unter Berücksichtigung der wahrscheinlichsten Konformation²⁵⁾. — ^{b)} Zahlenwerte aus Lit.²⁶⁾. — ^{c)} Keine Literaturangabe.

spiel werden von **1h** nur Alicyclen, aber keine Aliphaten mit gleicher Kohlenstoffzahl eingeschlossen. Allerdings kann **1h** im Kristallgitter auch zwischen Molekülen mit annähernd gleicher Geometrie und vergleichbaren Dimensionen, aber verschiedenem Dipolmoment unterscheiden, wie im Falle von Benzol ($D = 0$ Debye) und Pyridin ($D = 2.26$ Debye) oder Toluol ($D = 0.4$ Debye) und 4-Picolin ($D = 2.57$ Debye) (Lit. in Tab. 1). Nur Benzol und Toluol bilden Einschlüsse mit **1h** (Tab. 1). Auch 4-Nitroanilin ($D = 6.4$ Debye) ergibt im Gegensatz zu *p*-Xylol ($D = 0$ Debye) keinen Einschluss. Daraus folgt, daß auch Polaritätsgradienten beim Kristall-Einschluß von **1h** von Bedeutung sind.

Breite Einschlußbildung aus reinen Solvenzien, wie bei **1h** (Tab. 1), bedingt aber keineswegs geringe Clathratspezifität im Falle von Solvengemischen. In der Tat verhält sich **1h** im Zweikomponenten-Solvenssystem sehr selektiv und kristallisiert in der Regel nur mit einer Solvenskomponente aus (100% Selektivität), obwohl von beiden Solvenzien Clathrate möglich sind. So vermag **1h** im 1:1-Solvengemisch Methylcyclopentan zugunsten von Cyclohexan glatt zu diskriminieren, desgleichen Benzol zugunsten von Toluol, oder 1,4-Dioxan zugunsten von 1,3-Dioxolan oder Benzol zugunsten von Cyclohexan. Folglich ist es mit **1h** möglich, neben chemisch verschiedenen Spezies (s. oben) auch Konstitutionsisomere (vgl. Cyclohexan/Methylcyclopentan) und Homologe (vgl. Benzol/Toluol, 1,3-Dioxolan/1,4-Dioxan) sowie Verbindungen mit unterschiedlichem Sättigungsgrad (vgl. Benzol/Cyclohexan) zu trennen. Da aliphatische Verbindungen von **1h** generell nicht eingeschlossen werden, ist eine Trennung aliphatischer von alicyclischen und aromatischen Verbindungen mit **1h** prinzipiell gegeben. Somit eröffnen sich analytisch interessante Trennmöglichkeiten^{1,12}.

Anders die Allene **2**, **4**, **5** und **7b**, von denen lediglich ein oder höchstens zwei Kristall-Einschlüsse (Tab. 1) erhalten werden konnten. Bei **2** und **7b** sind es die Kristall-Einschlüsse mit Benzol, **5** hingegen schließt nur Cyclohexan ein, **4** neben Cyclohexan auch 1,4-Dioxan. Offenkundig handelt es sich bei diesen Allenen um spezifische Clathratbildner (ein Einschluß oder maximal zwei Einschlüsse pro Allen von je 34 getesteten Solvenzien, s. oben). Einschlußspezifitäten in diesem Ausmaß wurden bei anderen Clathratbildnern bisher kaum beobachtet^{1,9–15}. Auffallend ist auch, daß die von **2**, **4**, **5** und **7b** eingeschlossenen Gastmoleküle fast die gleichen Dimensionen aufweisen. Differiert die größte Längenausdehnung der Gastmoleküle bei **1h** noch zwischen 5.9 und 9.1 Å, so bewegt sie sich hier nur zwischen 6.8 und 7.0 Å. Auch kommen nur Gastmoleküle mit Dipolmomenten nahe (0.4 Debye bei 1,4-Dioxan) oder gleich Null (Benzol, Cyclohexan) vor; bei den Einschlüssen von **1h** hingegen differiert das Dipolmoment der Gastkomponente zwischen 0 und 4.0 Debye.

In einem Punkt gleichen sich alle aufgeführten Kristall-Einschlüsse: Sie weisen ausnahmslos 1:1-Stöchiometrie von Wirt und Gast auf. Dies läßt ein relativ invariantes Wirtgitter mit wenig deformierbaren Hohlräumen vermuten. Um fundierte Kenntnisse zu erlangen, sind Kristallstrukturuntersuchungen notwendig. Erste Kristallstrukturergebnisse von drei Clathraten des Allens **1h** (**1h** · Toluol, **1h** · Cy-

clohexen und **1h** · Cyclohexan) haben wir erst kürzlich mitgeteilt¹⁶. Wir beschreiben jetzt die Kristallstruktur des 1:1-Dioxan-Clathrats der hochspezifischen Wirtverbindung **4**.

3. Struktur der Einschlußverbindung **4** · Dioxan (1:1)

Abb. 2 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte Molekülstruktur von **4** · Dioxan (1:1) mit der zugehörigen Atomnumerierung. Vorab sei gesagt, daß die kovalenten Parameter der Struktur infolge hoher thermischer Faktoren (s. Tab. 2), der erkennbaren konformativen Fehlordnung, sowie dem relativ niedrigen Daten-Parameter-Verhältnis nicht sehr genau sind (wie üblich für derartige Kristall-Einschlußverbindungen)¹¹. Unter diesem Vorbehalt betragen die C=C-Bindungen im Allenteil des Wirtmoleküls 1.29 und 1.32 Å. Diese Werte sind mit denen von aliphatischen Allenen vergleichbar²⁷. Sie liegen auch im Bereich jener Daten, die bei **1h** in seinen Kristall-Einschlüssen mit Toluol, Cyclohexen und Cyclohexan gefunden wurden¹⁶. Die C(Allen)–C(Aryl)-Bindungslängen bewegen sich zwischen 1.47 und 1.50 Å. Bei **1h** (in seinen Einschlußkomplexen)¹⁶ sind einige dieser Bindungen merklich länger, andere kürzer. Dies deutet bei **1h**, nicht jedoch bei **4**, auf eine mesomere Beteiligung der Arylreste hin²⁸.

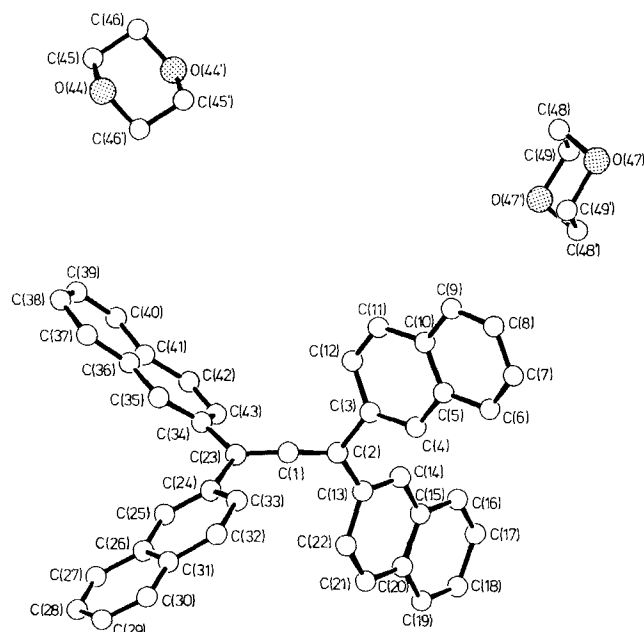


Abb. 2. Molekülstrukturen des Clathrats **4** · Dioxan (1:1)

Entsprechendes spiegelt sich in den Winkeln wider, welche die Arylreste gegen die jeweils benachbarte Doppelbindung einnehmen. Bei **1h** liegt jeweils ein terminaler Phenylrest nahezu coplanar zur benachbarten Doppelbindung vor¹⁶. Hingegen sind im Falle von **4** alle Naphthyl-Einheiten gegen die entsprechende allenische Doppelbindung verdreht. Die Diederwinkel zwischen den planaren Naphthylgruppen betragen an einem Ende des Allengerüsts 66° und am anderen 78°. Damit ist das Molekül **4** kristallographisch nicht sym-

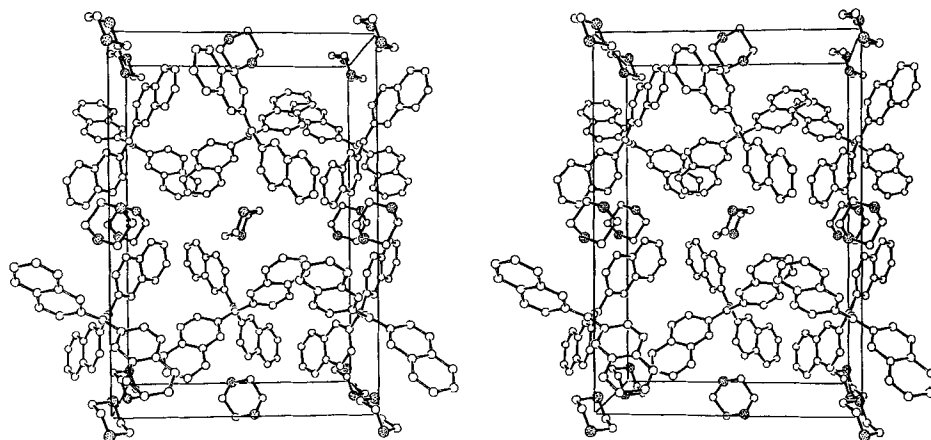


Abb. 3. Stereobild der Kristallpackung des Dioxan-Clathrats von 4 (1:1) (O-Atome der Gastmoleküle sind unterlegt; alle H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen)

metrisch. Die Dioxanmoleküle liegen in der üblichen Sesselkonformation vor²⁹⁾.

Die Kristallpackung von 4-Dioxan (1:1) (Abb. 3) verdeutlicht, daß es sich um einen Einschluß vom klassischen Clathrattyp^{1, 30)} handelt.

Im Kristallverband sind die Wirtmoleküle so angeordnet, daß zwei kristallographisch verschiedene, quasi sphärische Käfige von 8.2–9.0 Å Durchmesser entstehen. Diese werden nach außen durch Naphthalin-Einheiten wirkungsvoll abgegrenzt. Je ein Dioxanmolekül befindet sich im Käfiginnern und besetzt dort ein Symmetriezentrum der Elementarzelle. Zwischen Wirt- und Gastmolekülen bestehen nur übliche van-der-Waals-Kontakte (kleinster interatomarer Abstand von mindestens 3.5 Å). Die Gastmoleküle in den einzelnen Käfigen befinden sich im Abstand von mindestens 7.2 Å zueinander. Zwischen den Wirtmolekülen herrschen Gruppierungen mit Kante-auf-Fläche und Fläche-über-Fläche oder Ecke-über-Ecke-Anordnungen der Naphthalin-Einheiten vor. Diese Packungsmerkmale sind für aromatische Verbindungen typisch³¹⁾ und finden sich auch in der Kristallpackung des Naphthalins³²⁾. Man kann die vorliegende Gitterstruktur (Abb. 3) auch derart interpretieren, daß sich Schichten aus ineinandergreifenden Wirtmolekülen 4 so übereinanderlagern, daß die erwähnten Kristallhöhlräume zurückbleiben, die von einer räumlich passenden Sekundärkomponente, wie Dioxan, ausgefüllt werden.

Da 2 und 5 sowie 7b vergleichbar hohes Selektierungsverhalten wie 4 aufweisen, kann man davon ausgehen, daß auch in den Kristall-Einschlüssen dieser Wirte Käfigstrukturen vorliegen. Ähnliche Erwägungen in bezug auf Molekülgeometrie und Clathratbildung dürften sich auch auf höhere Kumulene und analoge Gerüste übertragen lassen. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange³³⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. H. Irngartinger, Herrn Dr. H. Reuter und Herrn Dipl.-Chem. R. Pollex für Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

1) *Allgemeines*: Trocknung von Diethylether: Rückflußerhitzen über Natriumdraht, anschließend Destillation unter N₂. — Chromatographie: Kieselgel 60 (Merck) oder Aluminiumoxid nach

Brockmann [Akt.-Stufe II-III (Woelm)]. — Geräte: Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien). — IR: SP-1100 (Pye-Unicam). — ¹H-NMR: TMS (int. Standard), 90 MHz, EM-390 (Varian). — MS (70 eV, m/z): MS 30 und MS 50 (A. E. I. Manchester). — *Ausgangsverbindungen*: 4-Anisaldehyd, 4-Brombiphenyl, Biphenyl-4-carbaldehyd, 4-Bromacetophenon, 2-Bromnaphthalin, 2-Naphthylmethylketon, Fluoren und Xanthon wurden von Janssen (D-4054 Nettetal 2) bezogen.

2) *Benzophenone 9*: Die substituierten Benzophenone **9c**³⁴⁾, **9d**³⁵⁾, **9e**³⁶⁾ und **9g**³⁴⁾ wurden durch übliche Friedel-Crafts-Acylierung³⁷⁾ hergestellt.

3) *Diarylmethanole 10*: Alkohole **10b**³⁸⁾ und **10d**²⁰⁾ durch Grignard-Reaktion¹⁹⁾.

Di(2-naphthyl)methanol (10i): Aus 2-Naphthaldehyd³⁹⁾ mit (2-Naphthyl)magnesiumbromid⁴⁰⁾ nach Standardvorschrift¹⁹⁾; Ausb. 60%, farblose Kristalle mit Schmp. 95°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (br. s, 1H, OH), 5.73 (s, 1H, CH), 7.20–8.00 (m, 14 Ar-H).

C₂₁H₁₆O Ber. 284.1201 Gef. 284.1208 (MS)

(4-tert-Butylphenyl)phenylmethanol (10c): Durch Reaktion des Benzophenons **9c** mit Zn in alkalischer Lösung⁴¹⁾; Ausb. 70%, farblose Kristalle mit Schmp. 82°C (aus *n*-Hexan) (Lit.⁴²⁾ 82°C).

Alkohole 10f, 10h und 10j. — *Allgemeines Syntheseverfahren*: Zu einer Lösung der jeweiligen Aryllithiumverbindung, die aus 100 mmol des entsprechenden Arylhalogenids (siehe unten) und 100 mmol einer 1.6 *n*-Butyllithiumlösung in wasserfreiem Diethylether hergestellt wurde⁴³⁾, tropft man unter Argonatmosphäre 80 mmol des jeweiligen Ketons in wasserfreiem Diethylether. Die Mischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit Eis hydrolysiert. Die Etherphase wird abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedunstet. Der Rückstand wird durch Umkristallisation gereinigt.

(4-tert-Butylphenyl)(4-methoxyphenyl)methanol (10f): Aus 4-Brom-*tert*-butylbenzol⁴⁴⁾ mit 4-Anisaldehyd; Ausb. 48%, farblose Kristalle mit Schmp. 104–107°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (s, 9H, tBu), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 5.25 (s, 1H, CH), 6.80, 7.20 (AA'BB', *J* = 8 Hz, 4 Ar-H), 7.10–7.30 (m, 4 Ar-H). C₁₈H₂₂O Ber. 270.1620 Gef. 270.1635 (MS)

(4-tert-Butylphenyl)(2-naphthyl)methanol (10h): Aus 4-Brom-*tert*-butylbenzol⁴⁴⁾ mit 2-Naphthaldehyd³⁹⁾; Ausb. 50%, farblose Kristalle mit Schmp. 106–107°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (s, 9H, tBu), 2.93 (s, 1H, OH), 5.82 (s, 1H, CH), 7.10–7.90 (m, 11 Ar-H).

C₂₁H₂₂O Ber. 290.1671 Gef. 290.1647 (MS)

Di(4-biphenyl)methanol (10j): Aus 4-Brombiphenyl mit 4-Biphenylcarbaldehyd; Ausb. 58%, farblose Kristalle mit Schmp. 150–152°C (aus Aceton) (Lit.⁴⁵) 151–152°C).

4) *1,1-Diarylethene 11*: Ethene **11b**⁴⁶, **11c**⁴⁷, **11d**⁴⁷, **11e**⁴⁸ und **11g**⁴⁹ durch Grignard-Reaktion¹⁹ von **9c**, **9d**, **9e** und **9g** mit Methylmagnesiumiodid oder 4-Bromacetophenon mit Phenylmagnesiumbromid und anschließende Dehydratisierung⁴⁷. — Ethene **11f**, **11h**, **11i** und **11j** nach dem allgemeinen Syntheseverfahren wie bei **10f**, **10h** und **10j** [Reaktionskomponenten siehe dort; **11i** aus 2-Bromnaphthalin mit *n*-Butyllithium und (2-Naphthyl)(methyl)keton], jedoch mit nachfolgender Dehydratisierung⁴⁷.

1-(4-tert-Butylphenyl)-1-(4-methoxyphenyl)ethen (11f): Ausb. 58%, farblose Kristalle mit Schmp. 69–70°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9H, tBu), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 5.25 (s, 2H, CH₂), 6.75, 7.20 (AA'BB', J = 8 Hz, 4 Ar-H), 7.10–7.40 (5 Ar-H). C₁₉H₂₂O Ber. 266.1671 Gef. 266.1711 (MS)

1-(4-tert-Butylphenyl)-1-(2-naphthyl)ethen (11h): Ausb. 57%, farblose Kristalle mit Schmp. 55–57°C (aus Methanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9H, tBu), 5.45 (s, 2H, CH₂), 7.00–7.90 (11 Ar-H). C₂₂H₂₂ Ber. 286.1722 Gef. 286.1707 (MS)

1,1-Di(2-naphthyl)ethen (11i): Ausb. 57%, farblose Kristalle mit Schmp. 100°C (aus Ethanol) (Lit.⁵⁰) 100°C).

1,1-Di(4-biphenyl)ethen (11j): Ausb. 60%, farblose Kristalle mit Schmp. 208–210°C (Lit.⁵¹) 211°C).

5) *Diarylhalogenmethane 12*: Diarylbrommethane **12c**, **12d**, **12i** und **12j** durch Umsetzung der entsprechenden Diarylmethanole **10c**, **10d**, **10i** und **10j** mit 33proz. Bromwasserstoff in Eisessig und Acetylbromid²⁰.

Brom(4-tert-butylphenyl)phenylmethan (12c): Ausb. 72%, farblose Flüssigkeit mit Sdp. 135–137°C/340 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (s, 9H, tBu), 6.28 (s, 1H, CH), 7.10–7.60 (9 Ar-H). C₁₇H₁₉Br (303.2) Ber. C 67.34 H 6.32
Gef. C 67.28 H 6.32
Molmasse 223 (M⁺ – Br)

Bromdi(p-tolyl)methan (12d): Ausb. 70%, farblose Kristalle mit Schmp. 48°C (aus *n*-Hexan) (Lit.²⁰) 48.5–49°C).

Bromdi(2-naphthyl)methan (12i): Ausb. 70%, farblose Kristalle mit Schmp. 166–169°C (aus Petrolether/Benzol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.32 (s, 1H, CH), 7.10–7.90 (14 Ar-H). C₂₁H₁₅Br (347.3) Ber. C 72.64 H 4.35
Gef. C 73.02 H 4.42
Molmasse 267 (M⁺ – Br)

Di(4-biphenyl)brommethan (12j): Ausb. 75%, farblose Kristalle mit Schmp. 144–145°C (aus Benzol) (Lit.²⁰) 145°C).

Brombis(4-tert-butylphenyl)methan (12g): Durch Bromierung von Bis(4-tert-butylphenyl)methan⁵² mit *N*-Bromsuccinimid nach Standardvorschrift⁵³, Ausb. 60% farblose Kristalle mit Schmp. 136–138°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18H, tBu), 6.23 (s, 1H, CH), 7.10–7.50 (m, 8 Ar-H).

C₂₁H₂₇Br (359.3) Ber. C 70.19 H 7.57
Gef. C 69.93 H 7.60
Molmasse 279 (M⁺ – Br)

Diarylchlormethane 12b, 12f und 12h: Aus den entsprechenden Alkoholen **10b**, **10f** und **10h** durch Behandlung mit HCl-Gas²⁰.

(4-Bromphenyl)chlorphenylmethan (12b): Ausb. 50%, farblose Kristalle mit Schmp. 64°C (aus *n*-Hexan) (Lit.²⁰) 64°C).

(4-tert-Butylphenyl)chlor(4-methoxyphenyl)methan (12f): Ausb. 62%, gelbliche Kristalle mit Schmp. 55–57°C (aus *n*-Hexan). —

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 9H, tBu), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 6.05 (s, 1H, CH), 6.77, 7.23 (AA'BB', J = 8 Hz, 4 Ar-H), 7.10–7.45 (m, 4 Ar-H). C₁₈H₂₁ClO Ber. 288.1281 Gef. 288.1311 (MS)

(4-tert-Butylphenyl)chlor(2-naphthyl)methan (12h): Ausb. 75%, farblose Kristalle mit Schmp. 77–78°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 9H, tBu), 6.23 (s, 1H, CH), 7.15–8.00 (m, 11 Ar-H). C₂₁H₂₁ClO Ber. 308.1332 Gef. 308.1339 (MS)

6) *Propene 13*. — *Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1,1,3,3-Tetraaryl-1-propene 13a–j*: 10.0 mmol des jeweiligen 1,1-Diarylethens **11a–d** oder **11f–j** und 10.0 mmol des entsprechenden Diarylhalogenmethans **12a–i** (siehe unten) werden in 30 ml Eisessig gelöst und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei entweicht Halogenwasserstoff, und die Lösung wird grün. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Das Solvens wird abdestilliert und der Rückstand 30 min mit 30 ml einer 10proz. Lösung von KOH in Ethanol digeriert. Nach Abkühlen der Mischung wird mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen, schließlich mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird umkristallisiert oder säulenchromatographisch (Al₂O₃) gereinigt.

1,1,3,3-Tetra-phenyl-1-propen (13a): Aus **11a** mit **12a**; Umkristallisation aus Ethanol; Ausb. 63%, farblose Kristalle mit Schmp. 125–127°C (Lit.¹⁸) 127°C).

1-(4-Bromphenyl)-1,3,3-triphenyl-1-propen (13b): Aus **11b** mit **12a**; Umkristallisation aus Ethanol; Ausb. 47%, farblose Kristalle mit Schmp. 126°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.73 (d, J = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.50 (d, J = 11 Hz, 1H, C = CH), 6.75–7.60 (m, 19 Ar-H). C₂₇H₂₁Br Ber. 424.0827 Gef. 424.0939 (MS)

1,3-Bis(4-bromphenyl)-1,3-diphenyl-1-propen (13c): Aus **11b** mit **12b**; Umkristallisation aus 1-Propanol; Ausb. 51%, farblose Kristalle mit Schmp. 123–124°C (Lit.⁵⁴) 126°C).

1,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-diphenyl-1-propen (13d): Aus **11c** mit **12c**; Chromatographie (Eluens Petrolether, Siedebereich 40–60°C); Ausb. 58%, farblose Kristalle mit Schmp. 63–65°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28, 1.33 (2s, 18H, tBu), 4.70, 4.80 (2 d, J = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.47, 6.53 (2 d, J = 11 Hz, 1H, C = CH), 6.95–7.50 (m, 18 Ar-H).

C₃₅H₃₈ (458.7) Ber. C 91.63 H 8.37 Gef. C 91.91 H 8.55
Molmasse Ber. 458.2972 Gef. 458.2962 (MS)

1,1,3,3-Tetra(p-tolyl)-1-propen (13e): Aus **11d** mit **12d**; Umkristallisation aus Ethanol; Ausb. 67%, farblose Kristalle mit Schmp. 136–138°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (s, 12H, CH₃), 4.73 (d, J = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.43 (d, J = 11 Hz, 1H, C = CH), 6.75–7.40 (m, 16 Ar-H).

C₃₁H₃₀ (402.3) Ber. C 92.48 H 7.52 Gef. C 92.40 H 7.60
Molmasse Ber. 402.2347 Gef. 402.2361 (MS)

1,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-propen (13f): Aus **11f** mit **12f**; Chromatographie (Eluens Petrolether, Siedebereich 40–60°C/Chloroform, 4:1) Ausb. 60%, farblose Kristalle mit Schmp. 63–69°C (Isomerenmischung). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18H, tBu), 3.70 (s, 6H, OCH₃), 4.67 (d, J = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.33 (d, J = 11 Hz, 1H, C = CH), 6.55–7.40 (m, 16 Ar-H).

C₃₇H₄₂O₂ (518.6) Ber. C 85.67 H 8.16 Gef. C 85.67 H 8.20
Molmasse Ber. 518.3185 Gef. 518.3192 (MS)

1,1,3,3-Tetrakis(4-tert-butylphenyl)-1-propen (13g): Aus **11g** mit **12g**; Umkristallisation aus Ethanol/Diethylether (2:1); Ausb. 70%,

farblose Kristalle mit Schmp. 190–192°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27, 1.33 (2 s, 36 H, tBu), 4.73 (d, *J* = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.45 (d, *J* = 11 Hz, 1H, C=CH), 6.90–7.40 (m, 16 Ar-H).

C₃₄H₅₄ (570.9) Ber. C 90.46 H 9.54 Gef. C 90.26 H 9.60
Molmasse Ber. 570.4226 Gef. 570.4198 (MS)

1,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-di(2-naphthyl)-1-propen (13h): Aus **11h** mit **12h**; Chromatographie (Eluens Petrolether, Siedebereich 40–60°C/Chloroform, 8:1); Ausb. 55%, farblose Kristalle mit Schmp. 102–103°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (s, 18H, tBu), 4.90 (d, *J* = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.70 (d, *J* = 11 Hz, C=CH), 6.95–7.90 (m, 22 Ar-H).

C₄₃H₄₂ (558.8) Ber. C 92.42 H 7.58 Gef. C 91.96 H 7.46
Molmasse Ber. 558.3287 Gef. 558.3284 (MS)

1,1,3,3-Tetra(2-naphthyl)-1-propen (13i): Aus **11i** mit **12i**; Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 62%, farblose Kristalle mit Schmp. 194°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.20 (d, *J* = 10 Hz, 1H, C-CH), 6.90 (d, *J* = 10 Hz, 1H, C=CH), 7.10–7.95 (m, 28 Ar-H).

C₄₃H₃₀ (546.7) Ber. C 94.47 H 5.53 Gef. C 94.31 H 5.70
Molmasse Ber. 546.2339 Gef. 546.2349 (MS)

1,1,3,3-Tetra(4-biphenyl)-1-propen (13j): Aus **11j** mit **12j**; Umkristallisation aus *n*-Hexan; Ausb. 65%, farblose Kristalle mit Schmp. 115–117°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.93 (d, *J* = 11 Hz, 1H, C-CH), 6.67 (d, *J* = 11 Hz, 1H, C=CH), 7.10–7.80 (m, 36 Ar-H).

C₅₁H₃₈ (650.9) Ber. C 94.12 H 5.88 Gef. C 94.02 H 6.00
Molmasse Ber. 650.2974 Gef. 650.2981 (MS)

(9H-Fluoren-9-yl)(9H-fluoren-9-yliden)methan (13m) und (2,7-Di-tert-butyl-9H-fluoren-9-yl)(2,7-di-tert-butyl-9H-fluoren-9-yliden)methan (13n): Durch Lithierung von 9H-Fluoren oder 2,7-Di-tert-butyl-9H-fluoren⁵⁵ und Kondensation mit Ameisensäure-ethylester in Anlehnung an ein literaturbekanntes Verfahren²³.

13m: Umkristallisation aus Benzol/Petrolether (Siedebereich 40–60°C); Ausb. 60%, farblose Kristalle mit Schmp. 184–190°C (Lit.²³ 186–192°C).

13n: Umkristallisation aus Benzol/Petrolether (Siedebereich 40–60°C); Ausb. 32%, farblose Kristalle mit Schmp. 283–286°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30, 1.33 (2 s, 36H, tBu), 5.80 (d, *J* = 10 Hz, 1H, C-CH), 6.55 (d, *J* = 10 Hz, 1H, C=CH), 7.20–7.80 (m, 12 Ar-H).

C₄₃H₅₀ (566.4) Ber. C 91.11 H 8.89 Gef. C 90.64 H 9.01
Molmasse Ber. 566.3915 Gef. 566.3928 (MS)

7) Halogenverbindungen 14 und 15. – Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1,1,3,3-Tetraaryl-2-brom-1-propene 14a–j: Zu einer Lösung von 10.0 mmol des jeweiligen 1,1,3,3-Tetraarylpropens **13a–j** in 20 ml Chloroform wird eine Lösung von 1.6 g (10.0 mmol) Brom in 20 ml Chloroform getropft. Das Gemisch wird so lange gerührt, bis keine HBr-Entwicklung mehr wahrnehmbar ist. (1 h bis 48 h, je nach Substituent; Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten reagieren rasch, solche mit elektronenziehenden Substituenten langsam.) Das Solvens wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert oder säulenchromatographisch (SiO₂) gereinigt.

2-Brom-1,1,3,3-tetraphenyl-1-propen (14a): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 40%, farblose Kristalle mit Schmp. 124°C (Lit.¹⁸ 124°C).

2-Brom-1-(4-bromphenyl)-1,3,3-triphenyl-1-propen (14b): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 68%, farblose Kristalle mit Schmp. 141–144°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.45 (s,

1H, CH), 7.10, 7.37 (AA'BB', *J* = 8 Hz, 4 Ar-H), 7.10–7.40 (m, 15 Ar-H).

C₂₇H₂₀Br₂ (504.3) Ber. C 64.29 H 4.00 Gef. C 64.38 H 4.06
Molmasse Ber. 501.9932 Gef. 501.9953 (MS)

2-Brom-1,3-bis(4-bromphenyl)-1,3-diphenyl-1-propen (14c): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 70%, farblose Kristalle mit Schmp. 117–119°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.38 (s, 1H, CH), 7.65–7.55 (m, 18 Ar-H).

C₂₇H₁₀Br₃ (582.8) Molmasse 580 (MS)

2-Brom-1,3-bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-diphenyl-1-propen (14d): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 56%, farblose Kristalle mit Schmp. 82–84°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.67, 2.70 (2 s, 18H, tBu), 5.47 (s, 1H, CH), 7.00–7.45 (m, 18 Ar-H).

C₃₅H₃₇Br (537.6) Ber. C 78.19 H 6.94 Gef. C 78.21 H 6.96
Molmasse Ber. 536.2079 Gef. 536.2090 (MS)

2-Brom-1,1,3,3-tetrakis(4-methylphenyl)-1-propen (14e): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 72%, farblose Kristalle mit Schmp. 116–118°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.22 (s, 6H, CH₃), 2.27 (s, 6H, OCH₃), 5.45 (s, 1H, CH), 6.45–7.45 (m, 16 Ar-H).

C₃₁H₂₈Br (481.5) Ber. C 77.32 H 6.07 Gef. C 77.61 H 6.32
Molmasse Ber. 480.1453 Gef. 480.1488 (MS)

2-Brom-1,3-bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-propen (14f): Chromatographie (Eluens Petrolether/Chloroform, 2:1); Ausb. 65%, farblose Kristalle mit Schmp. 124–126°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 9H, tBu), 1.32 (s, 9H, tBu), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 5.35 (s, 1H, CH), 6.55–7.45 (m, 16 Ar-H).

C₃₇H₄₁BrO₂ (597.6) Ber. C 74.36 H 6.92 Gef. C 74.12 H 7.00
Molmasse Ber. 596.2290 Gef. 596.2285 (MS)

2-Brom-1,1,3,3-tetrakis(4-tert-butylphenyl)-1-propen (14g): Umkristallisation aus Ethanol; Ausb. 80%, farblose Kristalle mit Schmp. 175–177°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18H, tBu), 1.33 (s, 18H, tBu), 5.40 (s, 1H, CH), 6.90–7.50 (m, 16 Ar-H).

C₄₃H₅₃Br (649.8) Ber. C 79.47 H 8.22 Gef. C 79.15 H 8.33
Molmasse Ber. 648.3330 Gef. 648.3289 (MS)

2-Brom-1,3-bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-di(2-naphthyl)-1-propen (14h): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 68%, farblose Kristalle mit Schmp. 138–147°C (Isomerengemisch). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27, 1.32 (2 s, 18H, tBu), 5.65 (s, 1H, CH), 7.00–8.00 (m, 22 Ar-H).

C₄₃H₄₁Br (637.7) Ber. C 80.99 H 6.48 Gef. C 80.73 H 6.42
Molmasse Ber. 636.2392 Gef. 636.2391 (MS)

2-Brom-1,1,3,3-tetra(2-naphthyl)-1-propen (14i): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 31%, farblose Kristalle mit Schmp. 139°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.87 (s, 1H, CH), 7.10–8.00 (m, 28 Ar-H).

C₄₃H₂₉Br (625.6) Ber. C 82.67 H 4.68 Gef. C 82.38 H 4.75
Molmasse Ber. 624.1453 Gef. 624.1450 (MS)

2-Brom-1,1,3,3-tetra(4-biphenyl)-1-propen (14j): Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 82%, farblose Kristalle mit Schmp. 204–207°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.68 (s, 1H, CH), 7.20–7.70 (m, 36 Ar-H).

C₅₁H₃₇Br (729.8) Ber. C 83.94 H 5.11 Gef. C 83.70 H 5.29
Molmasse Ber. 728.2078 Gef. 728.2083 (MS)

9-Chlor-9,9'-(chlormethylen)bis(9H-fluoren) (15a) und 9-Chlor-9,9'-(chlormethylen)bis(2,7-di-tert-butyl-9H-fluoren) (15b): Durch Chlorierung von **13m** oder **13n** in Anlehnung an die Literaturvorschrift²⁴.

15a: Umkristallisation aus Ethanol/Diethylether; Ausb. 50%, farblose Kristalle mit Schmp. 177–179°C (Lit.²³⁾ 179–181°C).

15b: Umkristallisation aus Ethanol/Aceton; Ausb. 48%, farblose Kristalle mit Schmp. 240–241°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37, 1.43 (2 s, 36H, tBu), 3.47 (s, 1H, C-CH), 5.53 (s, 1H, C=CH), 7.05–8.10 (m, 12 Ar-H).

C₄₃H₅₀Cl₂ (637.3) Ber. C 80.97 H 7.90 Gef. C 80.63 H 8.13
Molmasse Ber. 636.3290 Gef. 636.3338 (MS)

8) *Synthese der Allene 1–8.* — *Allgemeines Verfahren zur Darstellung der 1,1,3,3-Tetraaryllallene 1a–e, 1g, 1h, 3, 4 und 5:* Eine Mischung aus 2.0 mmol des jeweiligen 2-Brom-1,1,3,3-tetraaryl-1-propens **14a–e** oder **14g–j** und 2.00 g (35.0 mmol) KOH in 80 ml Ethanol wird 1 h zum Sieden erhitzt. In einigen Fällen läßt sich das Allen nach dem Abkühlen der Mischung unmittelbar als Feststoff isolieren. Anderenfalls wird es durch Zugabe von 50 ml Wasser zur Ausfällung gebracht und isoliert. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Reinigung durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie (SiO₂).

1,1,3,3-Tetraphenylallen (1a): Aus **14a**; Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 95%, farblose Kristalle mit Schmp. 165°C (Lit.¹⁸⁾ 165°C).

1-(4-Bromphenyl)-1,3,3-triphenylallen (1b): Aus **14b**; Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 94%, farblose Kristalle mit Schmp. 94°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.10–7.55 (m, Ar-H).

C₂₇H₁₉Br (423.3) Ber. C 76.60 H 4.52 Gef. C 76.30 H 4.58
Molmasse Ber. 422.0670 Gef. 422.0650 (MS)

1,3-Bis(4-bromphenyl)-1,3-diphenylallen (1c): Aus **14c**; Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 84%, farblose Kristalle mit Schmp. 137–139°C (Lit.⁵⁴) 139–139.5°C).

1,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-diphenylallen (1d): Aus **14d**; Umkristallisation aus Methanol; Ausb. 88%, farblose Kristalle mit Schmp. 67–69°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18H, tBu), 7.00–7.60 (m, 18 Ar-H).

C₃₃H₃₆ (456.7) Ber. C 92.05 H 7.95 Gef. C 91.84 H 7.90
Molmasse Ber. 456.2817 Gef. 456.2788 (MS)

1,1,3,3-Tetrakis(4-methylphenyl)allen (1e): Aus **14e**; Umkristallisation aus Ethanol/Aceton (2:1); Ausb. 87%, farblose Kristalle mit Schmp. 184–186°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, 12H, CH₃), 7.05, 7.23 (AA'BB', J = 8 Hz, 16 Ar-H).

C₃₁H₂₈ (400.6) Ber. C 92.95 H 7.05 Gef. C 92.95 H 7.05
Molmasse Ber. 400.2191 Gef. 400.2166 (MS)

1,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-bis(4-methoxyphenyl)allen (1g): Aus **14f**; Chromatographie (Eluens Petrolether, Siedebereich 40–60°C/CHCl₃, 1:1); Ausb. 60%, farblose Kristalle mit Schmp. 86–87°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 18H, tBu), 3.77 (s, 6H, OCH₃), 6.80, 7.36 (AA'BB', J = 9 Hz, 8 Ar-H), 7.00–7.50 (m, 8 Ar-H).

C₃₇H₄₀O₂ (516.7) Ber. C 86.00 H 7.80 Gef. C 85.79 H 7.68
Molmasse Ber. 516.3028 Gef. 516.3044 (MS)

1,1,3,3-Tetrakis(4-tert-butylphenyl)allen (1h): Aus **14g**; Umkristallisation aus Benzol; Ausb. 92% farblose Kristalle mit Schmp. 252–254°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 36H, tBu), 7.00–7.50 (m, 16 Ar-H).

C₄₃H₅₂ (568.9) Ber. C 90.79 H 9.21 Gef. C 90.38 H 9.30
Molmasse Ber. 568.4069 Gef. 568.4046 (MS)

1,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,3-di-(2-naphthyl)allen (3): Aus **14h**; Chromatographie (Eluens Petrolether, Siedebereich 40–60°C/CHCl₃, 8:1); Ausb. 52%, farblose Kristalle mit Schmp.

110–112°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 18H, tBu), 7.35–7.90 (m, 22 Ar-H).

C₄₃H₄₀ (556.8) Ber. C 92.76 H 7.24 Gef. C 92.86 H 7.35
Molmasse Ber. 556.3130 Gef. 556.3124 (MS)

1,1,3,3-Tetra(2-naphthyl)allen (4): Aus **14i**; Umkristallisation aus Dioxan; Ausb. 79%, farblose Kristalle mit Schmp. 187–189°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.85–7.55 (m, Ar-H).

C₄₃H₂₈ (544.7) Ber. C 94.82 H 5.18 Gef. C 94.16 H 5.35
Molmasse Ber. 544.2191 Gef. 544.2208 (MS)

1,1,3,3-Tetra(4-biphenyl)allen (5): Aus **14j**; Umkristallisation aus Cyclohexan; Ausb. 80%, farblose Kristalle mit Schmp. 232–234°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25–7.75 (m, Ar-H).

C₅₁H₃₆ (648.8) Ber. C 94.91 H 5.59 Gef. C 94.18 H 5.74
Molmasse Ber. 648.2817 Gef. 648.2832 (MS)

1,1,3,3-Tetrakis(4-methoxyphenyl)allen (1f): Durch Kondensation²¹⁾ von **9e** mit **11e**. Farblose Kristalle mit Schmp. 127°C (aus Pyridin/Wasser) (Lit.²¹⁾ 127°C).

1,3-Di(1-naphthyl)-1,3-diphenylallen (2): Die Darstellung erfolgte auf dem von Maitland und Mills²²⁾ beschriebenen Weg. Farblose Kristalle mit Schmp. 240–244°C (aus Acetanhydrid) (Lit.²²⁾ 242–244°C).

9-(2,2-Diphenylethenyliden)-9H-fluoren (6): Ausgehend von 9-Methyl-9H-fluoren-9-ol⁵⁶⁾ und **10a** wie in der Literatur beschrieben²³⁾. Farblose Kristalle mit Schmp. 157–159°C (aus Cyclohexan/n-Hexan) (Lit.²⁴⁾ 161–162°C).

9,9'-Methantetraylbis(9H-fluoren) (7a) und 9,9'-Methantetraylbis(2,7-di-tert-butyl-9H-fluoren) (7b): Durch Eliminierung²⁴⁾ von Chlorwasserstoff aus **15a** bzw. **15b**.

7a: Umkristallisation aus Benzol/Petrolether, Siedebereich 40–60°C; Ausb. 12%, hellgelbe Kristalle, die bei 130°C unter Rotfärbung dimerisieren²⁴⁾.

7b: Umkristallisation aus Benzol/Petrolether 40–60°C; Ausb. 25%, hellgelbe Kristalle, die bei 140°C unter Rotfärbung dimerisieren (siehe **7a**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 (s, 36H, tBu), 7.35–7.80 (m, 12 Ar-H).

C₄₃H₄₈ (564.4) Ber. C 91.43 H 8.57 Gef. C 90.94 H 8.62
Molmasse Ber. 564.3756 Gef. 564.3719 (MS)

9,9'-Methantetraylbis(9H-xanthen) (8): Durch Kondensation²¹⁾ von Methylxanthylumperchlorat⁵⁷⁾ mit Xanthon. Hellgelbe Kristalle mit Schmp. 253–255°C (aus Chlorbenzol) (Lit.²¹⁾ 255–256°C).

Clathrate: Durch Umkristallisation^{11a, 11b)} der Wirtverbindung aus dem zugehörigen Gastsolvans. Im Falle von festen Gastverbindungen oder wenn die Wirtsubstanz im betreffenden Gastsolvans schwerlöslich ist, wurden Cosolvenzien wie Pyridin, Chloroform, n-Hexan verwendet. Die isolierten Kristalle wurden 1 h bei Raumtemperatur und 15 Torr getrocknet. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Clathrate wurde durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Daten der Verbindungen in Tab. 1.

Röntgenstrukturanalyse von 4·Dioxan (1:1)⁵⁸⁾: Die Bestimmung der Strukturdaten erfolgte auf einem CAD4-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å) und Graphitmonochromator bei 293 K, wobei der Kristall in einer dünnen Glaskapillare eingeschlossen war. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 zentrierten Reflexen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrat ermittelt. Die Intensitäten der Reflexe im Bereich 0 < 2θ < 46° wurden durch ω-2θ-Scan-Technik mit einem Scan-Bereich von 1.1 + (0.3 tan θ)° gesammelt. Alle Daten wurden mit einer konstanten Scan-Geschwindigkeit von 4° min⁻¹ aufgezeichnet. Die Intensitätskontrolle

Clathratbildner mit Allenstruktur

Tab. 2. Koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von 4-Dioxan (1:1) mit Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/o	y/b	z/c	U_{eq}^a
C(1)	-0.3259(9)	0.7526(4)	0.5292(5)	0.0624(25)
C(2)	-0.4577(9)	0.7524(4)	0.5304(5)	0.0494(24)
C(3)	-0.5356(9)	0.7268(4)	0.4573(5)	0.0487(23)
C(4)	-0.6493(8)	0.6934(4)	0.4711(5)	0.0525(24)
C(5)	-0.7149(10)	0.6629(4)	0.4047(7)	0.0596(25)
C(6)	-0.8264(11)	0.6252(4)	0.4195(7)	0.0781(26)
C(7)	-0.8801(12)	0.5929(5)	0.3543(9)	0.1029(28)
C(8)	-0.8300(13)	0.5973(5)	0.2733(8)	0.1049(28)
C(9)	-0.7251(12)	0.6347(6)	0.2560(6)	0.0962(30)
C(10)	-0.6652(11)	0.6688(5)	0.3230(7)	0.0716(29)
C(11)	-0.5532(11)	0.7065(5)	0.3095(6)	0.0805(26)
C(12)	-0.4912(9)	0.7346(4)	0.3753(6)	0.0670(27)
C(13)	-0.5317(9)	0.7777(4)	0.6023(6)	0.0490(25)
C(14)	-0.6416(9)	0.8139(4)	0.5926(5)	0.0486(24)
C(15)	-0.7036(9)	0.8412(4)	0.6614(6)	0.0509(24)
C(16)	-0.8126(10)	0.8803(4)	0.6517(6)	0.0701(26)
C(17)	-0.8700(11)	0.9086(4)	0.7186(8)	0.0855(27)
C(18)	-0.8203(12)	0.8981(5)	0.7997(7)	0.0870(27)
C(19)	-0.7157(11)	0.8599(5)	0.8124(6)	0.0785(27)
C(20)	-0.6543(9)	0.8311(4)	0.7433(6)	0.0535(25)
C(21)	-0.5460(10)	0.7904(4)	0.7528(5)	0.0643(23)
C(22)	-0.4847(9)	0.7654(4)	0.6860(6)	0.0624(26)
C(23)	-0.1912(9)	0.7524(4)	0.5317(5)	0.0508(24)
C(24)	-0.1109(8)	0.7022(4)	0.5701(5)	0.0462(24)
C(25)	0.0098(8)	0.7108(4)	0.6124(5)	0.0437(23)
C(26)	0.0793(9)	0.6645(4)	0.6552(5)	0.0456(25)
C(27)	0.2023(9)	0.6743(4)	0.6994(5)	0.0574(25)
C(28)	0.2659(10)	0.6298(5)	0.7397(6)	0.0753(27)
C(29)	-0.2139(11)	0.5727(5)	0.7381(6)	0.0878(28)
C(30)	0.0981(11)	0.5603(4)	0.6960(6)	0.0757(27)
C(31)	0.0271(9)	0.6057(4)	0.6533(5)	0.0571(26)
C(32)	-0.0967(10)	0.5969(4)	0.6068(6)	0.0674(27)
C(33)	-0.1647(9)	0.6443(4)	0.5674(6)	0.0620(28)
C(34)	-0.1160(9)	0.8032(5)	0.4962(5)	0.0495(23)
C(35)	0.0021(8)	0.7949(4)	0.4520(5)	0.0467(24)
C(36)	0.0661(9)	0.8425(5)	0.4107(5)	0.0568(26)
C(37)	0.1836(10)	0.8337(4)	0.3606(6)	0.0661(26)
C(38)	0.2404(11)	0.8811(6)	0.3176(7)	0.0998(28)
C(39)	0.1812(14)	0.9377(6)	0.3249(8)	0.1142(28)
C(40)	0.0719(12)	0.9474(5)	0.3726(7)	0.0937(28)
C(41)	0.0090(11)	0.9005(5)	0.4179(6)	0.0732(28)
C(42)	-0.1117(11)	0.9074(4)	0.4660(6)	0.0756(25)
C(43)	-0.1696(9)	0.8608(5)	0.5030(6)	0.0654(27)
O(44)	0.1093(10)	0.9665(5)	0.0026(6)	0.1625(26)
C(45)	0.1142(17)	1.0253(8)	-0.0276(11)	0.1642(30)
C(46)	0.0081(19)	0.9632(7)	0.0692(9)	0.1749(31)
O(47)	0.0671(11)	0.5399(5)	0.0460(7)	0.1863(27)
C(48)	-0.0244(16)	0.5026(8)	0.0836(8)	0.1728(32)
C(49)	0.0189(15)	0.4440(6)	0.0301(9)	0.1558(28)

^{a)} U_{eq} ist ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

anhand von drei Standardreflexen ergab keine signifikante Veränderung des Kristalls.

Kristalldaten: $C_{43}H_{28} \cdot C_4H_8O_2$, $M = 632.8 \text{ g mol}^{-1}$, $a = 9.765(7)$, $b = 22.428(6)$, $c = 15.843(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.75(5)^\circ$, $V = 3469.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; Raumgruppe $P2_1/n$, $d_c = 1.212 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.67 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1336$.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS 86)⁵⁹⁾ gelöst und durch Blockmatrixmethode (SHELX 76)⁶⁰⁾, welche die Lage- und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoffatome einschließt, verfeinert. Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus dem Wirtmolekül, in einer allgemeinen Position und zwei unabhängigen Hälften des Dioxan-Gasts, die um die kristallographischen Inversionszentren (0, 0, 0 und 0, 0.5, 0) lokalisiert sind. Im Kristall sind die locker gepackten Gastmoleküle konformativ fehlgeordnet, was sich durch große Parameter der thermischen Bewegung für die entsprechenden Atome widerspiegelt. Folglich wurden nur die H-Atome der Arylgruppen des Wirts in die Berechnung der Strukturparameter einbezogen. Die peripheren C-Atome der Naphthylgruppen zeigen ebenfalls thermische Schwingungen mit großer Amplitude. Die endgültige Verfeinerung basierte auf 1592 beobachteten Reflexen (aus 3931 un-

abhängigen Reflexen) mit $F > 6\sigma(F)$ und konvergierte bei $R = 0.068$, $R_w = 0.067$, $GOF = 1.45$, $w = \sigma^2(F_o)$. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.45 e \AA^{-3} in der Nähe des fehlgeordneten Dioxans.

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome sind in Tab. 2 zusammengestellt; ihre Bezeichnung entspricht der von Abb. 2.

CAS-Registry-Nummern

1a: 1674-18-6 / **1b:** 114648-36-1 / **1c:** 124419-67-6 / **1d:** 124419-68-7 / **1e:** 124419-69-8 / **1f:** 96590-53-3 / **1g:** 124419-70-1 / **1h:** 114648-38-3 / **1h**·PhH (1:1): 114648-42-9 / **1h**·PhMe (1:1): 114648-40-7 / **1h**·*o*-Me₂C₆H₄ (1:1): 124420-07-1 / **1h**·*m*-Me₂C₆H₄ (1:1): 124420-08-2 / **1h**·*p*-Me₂C₆H₄ (1:1): 124420-09-3 / **1h**·*t*BuPh (1:1): 124420-11-7 / **1h**·PhBr (1:1): 124460-95-3 / **1h**·PhNO₂ (1:1): 124420-12-8 / **1h**·PhNH₂ (1:1): 124420-13-9 / **1h**·1,3,5-Me₃C₆H₃ (1:1): 124420-10-6 / **1h**·Cyclopentan (1:1): 124420-00-4 / **1h**·Cyclohexan (1:1): 114648-39-4 / **1h**·Cycloheptan (1:1): 124420-01-5 / **1h**·Methylcyclopentan (1:1): 124420-02-6 / **1h**·Methylcyclohexan (1:1): 124420-03-7 / **1h**·Cyclohexen (1:1): 124420-04-8 / **1h**·Cyclohepten (1:1): 124420-05-9 / **1h**·Cycloheptatrien (1:1): 124420-06-0 / **1h**·Tetrahydrofuran (1:1): 124420-14-0 / **1h**·1,3-Dioxolan (1:1): 114648-41-8 / **1h**·1,4-Dioxan (1:1): 124420-15-1 / **1h**·Cyclopentanon (1:1): 124420-16-2 / **1h**·Cyclohexanon (1:1): 124420-17-3 / **1h**·Cyclohexanol (1:1): 124420-18-4 / **1h**·Cyclohexylamin (1:1): 124420-19-5 / **1h**·Morpholin (1:1): 124420-20-8 / **(E)-2:** 124419-98-3 / **(E)-2:** PhH (1:1): 124420-21-9 / **3:** 124419-71-2 / **4:** 124419-72-3 / **4:** Dioxan (1:1): 124419-99-4 / **4:** Cyclohexan (1:1): 124420-22-0 / **5:** 124419-73-4 / **5:** Cyclohexan (1:1): 124441-48-1 / **6:** 1674-15-3 / **7a:** 4551-24-0 / **7b:** 124441-45-8 / **8:** 114657-32-8 / **9c:** 22679-54-5 / **9e:** 90-96-0 / **10a:** 91-01-0 / **10b:** 29334-16-5 / **10c:** 22543-74-4 / **10d:** 885-77-8 / **10f:** 124419-74-5 / **10h:** 124419-75-6 / **10i:** 4809-95-4 / **10j:** 4596-95-6 / **11a:** 530-48-3 / **11b:** 4333-76-0 / **11c:** 38651-12-6 / **11d:** 2919-20-2 / **11e:** 4356-69-8 / **11f:** 124419-76-7 / **11g:** 64918-93-0 / **11h:** 124419-77-8 / **11i:** 39799-27-4 / **11j:** 63603-07-6 / **12a:** 776-74-9 / **12b:** 18066-89-2 / **12c:** 38651-12-6 / **12d:** 52897-99-1 / **12f:** 124419-79-0 / **12g:** 87655-66-1 / **12h:** 124419-80-3 / **12i:** 124419-78-9 / **12j:** 4596-96-7 / **13a:** 4960-55-8 / **13b:** 124419-81-4 / **13c:** 124419-82-5 / **13d:** 124419-83-6 / **13e:** 124419-84-7 / **(E)-13f:** 124419-85-8 / **(Z)-13f:** 124420-24-2 / **13g:** 124419-86-9 / **13h:** 124419-87-0 / **13i:** 124419-88-1 / **13j:** 124419-89-2 / **13m:** 3912-47-8 / **13n:** 124419-90-5 / **14a:** 124419-91-6 / **14b:** 124419-92-7 / **14c:** 124441-46-9 / **14d:** 124419-93-8 / **14e:** 124460-94-2 / **14f:** 124441-47-0 / **14g:** 124419-94-9 / **(E)-14h:** 124419-95-0 / **(Z)-14h:** 124420-25-3 / **14i:** 124419-96-1 / **14j:** 124419-97-2 / **15a:** 102214-04-0 / **15b:** 124511-68-8 / *p*-*t*BuC₆H₄Br: 3972-65-4 / *p*-MeOC₆H₄CHO: 123-11-5 / *p*-PhC₆H₄Br: 92-66-0 / *p*-PhC₆H₄CHO: 3218-36-8 / (*p*-*t*BuC₆H₄)₂CH₂: 19099-48-0 / (*p*-MeOC₆H₄)₂CO: 90-96-0 / HCO₂Et: 109-94-4 / 2-Naphthaldehyd: 66-99-9 / 2-Naphthylmagnesiumbromid: 21413-01-8 / 2-Bromnaphthalin: 580-13-2 / (2-Naphthyl)(methyl)keton: 93-08-3 / 9H-Fluoren: 86-73-7 / 2,7-Di-*tert*-butylfluoren: 58775-05-6 / 9-Methyl-9H-fluorenol: 6311-22-4 / Methylxanthylumperchlorat: 32348-61-1 / Xanthon: 90-47-1

^{1) 1a)} *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates I und II* (Top. Curr. Chem. Bd. 140 und 149) (E. Weber, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1987 und 1988. — ^{1b)} *Inclusion Compounds* (J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Hrsg.), Bd. 1–3, Academic Press, London 1984.

^{2) 2a)} E. Weber in *Synthesis of Macrocycles. The Design of Selective Complexing Agents* (Progress in Macrocyclic Chemistry, Bd. 3) (R. M. Izatt, J. J. Christensen, S. 337, Wiley-Interscience, New York 1987. — ^{2b)} T. J. Meade, D. H. Busch in *Progress in Inorganic Chemistry* (S. J. Lippard, Hrsg.), Bd. 33, Wiley, New York 1985. — ^{2c)} F. Vögtle, W. M. Müller, *J. Incl. Phenom.* **1** (1984) 369.

^{3) 3a)} F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989. — ^{3b)} J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 90. — ^{3c)} D. J. Cram, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1041; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1009.

- ⁴⁾ *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (D. Chmela, J. Zyss, Hrsg.), Bd. 1 und 2, Academic Press, New York 1987.
- ⁵⁾ *Organic Solid State Chemistry* (Studies in Organic Chemistry, Bd. 32) (G. R. Desiraju, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam-New York 1987.
- ⁶⁾ J. E. D. Davies, W. Kemula, H. M. Powell, N. O. Smith, *J. Incl. Phenom.* **1** (1983) 3.
- ⁷⁾ *Molecular Interactions* (H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas, Hrsg.) Bd. 1–3, Wiley, Chichester 1980.
- ⁸⁾ M. L. Huggins, *Angew. Chem.* **83** (1971) 163; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 147.
- ⁹⁾ ^{9a)} E. Weber, *J. Mol. Graph.* **7** (1989) 12. — ^{9b)} E. Weber in *Inclusion Compounds* (J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Hrsg.), Bd. 4, Academic Press, London, im Druck.
- ¹⁰⁾ E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **149** (1988) 45.
- ¹¹⁾ ^{11a)} E. Weber, I. Csöreg, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3297. — ^{11b)} M. Czugler, J. G. Angyán, G. Nárayszabó, E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1275. — ^{11c)} I. Csöreg, A. Sjögren, M. Czugler, M. Cserző, E. Weber, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 507.
- ¹²⁾ E. Weber, J. Ahrendt, M. Czugler, I. Csöreg, *Angew. Chem.* **98** (1986) 719; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 746.
- ¹³⁾ M. Czugler, J. J. Stezowski, E. Weber, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 154.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} M. Czugler, E. Weber, J. Ahrendt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1632. — ^{14b)} E. Weber, I. Csöreg, J. Ahrendt, S. Finge, M. Czugler, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5831.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} E. Weber, M. Hecker, E. Koepf, W. Orliá, M. Czugler, I. Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1988**, 1251. — ^{15b)} E. Weber, M. Hecker, I. Csöreg, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7866.
- ¹⁶⁾ E. Weber, W. Seichter, I. Goldberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1426.
- ¹⁷⁾ *The Chemistry of the Allenes* (S. R. Landor, Hrsg.), Bd. 1, Academic Press, London 1982.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} W. Tadros, A. B. Sakla, A. A. Helmy, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2687. — ^{18b)} A. B. Sakla, W. Tadros, S. I. Aziz, A. A. Helmy, *J. Prakt. Chem.* **314** (1972) 793.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} B. Z. Wakefield, *Organomet. Chem. Rev.* **1** (1966) 131. — ^{19b)} K. Nützel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.) 4. Aufl., Bd. XIII/2a, S. 47 ff., Thieme, Stuttgart 1973.
- ²⁰⁾ ^{20a)} J. F. Norris, J. T. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 1811. — ^{20b)} W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 2135.
- ²¹⁾ R. Wizinger, G. Renckhoff, *Helv. Chim. Acta* **24** (1941) 369 E.
- ²²⁾ P. Maitland, W. H. Mills, *J. Chem. Soc.* **1936**, 987.
- ²³⁾ R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **654** (1962) 64.
- ²⁴⁾ H. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2975.
- ²⁵⁾ J. Dale, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- ²⁶⁾ ^{26a)} *Taschenbuch für Chemiker und Physiker* (D'Ans-Lax) (K. Schäfer, C. Synowietz, Hrsg.) Bd. III, S. 301 ff., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1970. — ^{26b)} C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- ²⁷⁾ ^{27a)} H. Irngartinger, E. Kurda, H. Rodewald, A. Berndt, R. Bolze, K. Schlüter, *Chem. Ber.* **115** (1982) 967. — ^{27b)} Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, F. Nader, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 3670.
- ²⁸⁾ H. Irngartinger, W. Götzmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 359; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 340.
- ²⁹⁾ ^{29a)} E. Weber, H.-J. Köhler, H. Reuter, *Chem. Ber.* **122** (1989) 959. — ^{29b)} S. J. Abbott, A. G. M. Barrett, C. R. A. Godfrey, S. B. Kalindjian, G. W. Simpson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 796.
- ³⁰⁾ Einteilung und Benennung von Wirt-Gast-Verbindungen: ^{30a)} E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* **1** (1983) 79. — ^{30b)} E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **140** (1987) 1.
- ³¹⁾ Vgl. ^{31a)} S. Oikawa, M. Tsuda, H. Kato, I. Urabe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41** (1985) 437. — ^{31b)} A. Gavazzotti, G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **44** (1988) 427. Siehe auch Lit.^{12, 29b)}
- ³²⁾ S. C. Abraham, J. Monteath Robertson, J. G. White, *Acta Crystallogr.* **2** (1949) 238.
- ³³⁾ E. Weber, W. Seichter, T. C. W. Mak, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ³⁴⁾ B. W. Larner, A. T. Peters, *J. Chem. Soc.* **1952**, 680, 684.
- ³⁵⁾ H. Steven, W. F. Short, G. Gladding, *J. Chem. Soc.* **117** (1920) 521.
- ³⁶⁾ B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1854, 1860.
- ³⁷⁾ ^{37a)} P. H. Gore, *Chem. Rev.* **55** (1955) 229. — ^{37b)} D. E. Pearson, C. A. Buchler, *Synthesis* **1972**, 533.
- ³⁸⁾ W. E. Bachmann, E. Carlson, J. C. Moran, *J. Org. Chem.* **13** (1948) 916.
- ³⁹⁾ G. M. Badger, *J. Chem. Soc.* **1941**, 535.
- ⁴⁰⁾ J. P. Schaefer, J. Higgins, P. K. Shenoy, *Org. Synth., Coll. Vol. V* (1973) 142.
- ⁴¹⁾ F. Y. Wiselogle, H. Sonneborn, *Org. Synth., Coll. Vol. I* (1951) 90.
- ⁴²⁾ E. D. Hughes, C. K. Ingold, N. A. Taher, *J. Chem. Soc.* **1940**, 949, 954.
- ⁴³⁾ H. Gilman, J. W. Morton, *Org. React.* **8** (1954) 258.
- ⁴⁴⁾ C. S. Marvel, H. W. Johnston, J. W. Meier, T. W. Mastin, J. Whitson, C. M. Himel, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 916.
- ⁴⁵⁾ W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 773.
- ⁴⁶⁾ E. Bergmann, L. Engel, H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65** (1932) 456.
- ⁴⁷⁾ F. Bergmann, J. Szmúskowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2748, 2740.
- ⁴⁸⁾ P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.* **461** (1928) 144.
- ⁴⁹⁾ S. Patai, S. Doyagi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3058.
- ⁵⁰⁾ G. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2673, 2677.
- ⁵¹⁾ W. Schlenck, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **463** (1928) 43.
- ⁵²⁾ M. Tashiro, T. Yamato, G. Fukata, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1413.
- ⁵³⁾ L. Horner, E. H. Winckelmann, *Angew. Chem.* **71** (1959) 349.
- ⁵⁴⁾ E. Bergmann, G. C. Hampson, *J. Chem. Soc.* **1935**, 992.
- ⁵⁵⁾ W. Schlenck, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **463** (1928) 192.
- ⁵⁶⁾ H. Wieland, E. Krause, *Liebigs Ann. Chem.* **443** (1925) 135.
- ⁵⁷⁾ R. Wizinger, G. Armi, *Chem. Ber.* **92** (1959) 2316.
- ⁵⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54183, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ⁵⁹⁾ G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.
- ⁶⁰⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76: Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.