

Die kristalline Verbindung (Ausbeute, bezogen auf  $\text{AlCl}_3$ , 25–30%) ist tiefrot, feuchtigkeitsempfindlich und thermisch nicht sehr stabil, jedoch bei Raumtemperatur im Vakuum (0.1 Torr) sublimierbar. Ihre Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum bestätigt.

Im Massenspektrum (50 eV) treten neben dem Molekül-Ion ( $I_{\text{rel}} = 5.4$ ) die folgenden charakteristischen Fragmente auf:  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_8^+$  (16.3),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_7^+$  (5.2),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_6^+$  (3.6),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_5^+$  (18.2),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_4^+$  (34.6),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_3^+$  (18.3),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_2^+$  (18.2),  $\text{AlCo}_3(\text{CO})^+$  (14.5),  $\text{AlCo}_3^+$  (31.1),  $\text{Co}_2(\text{CO})_3^+$  (20),  $\text{Co}(\text{CO})_3^+$  (14.4),  $\text{CoCO}^+$  (3.7),  $\text{Co}^+$  (100). Beachtenswert ist die vergleichsweise hohe Intensität des  $\text{AlCo}_3^+$ -Fragments. Das IR-Spektrum ist im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich in Lage, Anzahl und Intensität der Banden dem entsprechenden Spektrum von Dodekacarbonyl-tetrakobalt<sup>[1]</sup> weitgehend vergleichbar:

$\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  in Benzol: 2100 (s), 2066 (m), 2053 (st), 2032 (m), 1893 (s), 1858 (m-st)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $-\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  in n-Hexan: 2104 (s), 2063 (m-st), 2054 (st), 2037 (s), 2027 (s), 1898 (s), 1867 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

Aus den IR-Spektren geht hervor, daß der Aufbau des Metallgerüsts in beiden Clustern ähnlich ist. Es wird daher für  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$  eine Struktur vorgeschlagen, die sich von der des  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , für das mehrere Röntgen-Strukturuntersuchungen vorliegen<sup>[2–4]</sup>, dadurch unterscheidet, daß diejenige  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppierung im  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , die nicht über CO-Brücken mit den drei restlichen Co-Atomen im Molekül verbunden ist, entsprechend Abbildung 1 durch das Al-Ion ersetzt ist. Die Übereinstimmung der IR-Spektren deutet darauf hin, daß  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  auch in Lösung in dieser Struktur existiert, was gegen einen Strukturvorschlag für diese Verbindung, der anhand IR-spektroskopischer Befunde gemacht wurde<sup>[5]</sup>, spricht.

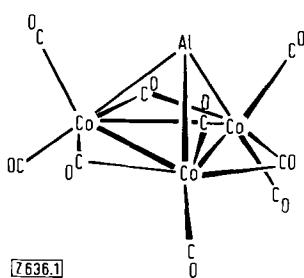


Abb. 1. Strukturvorschlag für  $\text{AlCo}_3(\text{CO})_9$ .

Nach dem hier beschriebenen Reaktionsschema wurden ferner Metallcluster folgender Zusammensetzung erhalten:  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCo}_2(\text{CO})_8$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}_2\text{Co}_2(\text{CO})_5$ .

Eingegangen am 3. März 1972 [Z 636]

[1] G. Bor, Spectrochim. Acta 19, 1209 (1963).

[2] P. Corradini, J. Chem. Phys. 31, 1676 (1959).

[3] L. F. Dahl u. C. H. Wei, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1821 (1966).

[4] C. H. Wei, Inorg. Chem. 8, 2384 (1969).

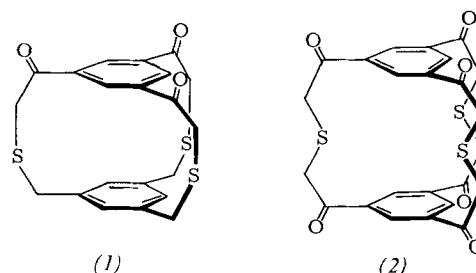
[5] D. L. Smith, J. Phys. Chem. 42, 1460 (1965).

## Cyclophane mit Hohlraum<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Fritz Vögtle und Rainer G. Lichtenthaler<sup>[\*]</sup>

Wir berichten über die gezielte Synthese eines neuen heterocyclischen Systems, in dem zwei annähernd parallele Benzolringe gemeinsam mit drei Brücken einen Hohlraum bilden.

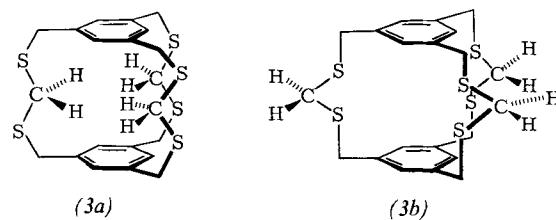
Nach einem in der Metacyclophan-Reihe optimierten Verfahren<sup>[2]</sup> setzten wir unter Anwendung des Verdünnungsprinzips 1,3,5-Tris(bromacetyl)benzol mit 1,3,5-Tris(mercaptopropyl)benzol bzw. mit Natriumsulfid ( $\times 9 \text{H}_2\text{O}$ ) in tert. Butanol als Lösungsmittel um, wobei das [4.4.4](1,3,5)-Cyclophan (1) [ $\text{Fp} > 360^\circ\text{C}$ , Zers.; aus  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ] bzw. das [5.5.5](1,3,5)Cyclophan (2)<sup>[3]</sup> [ $\text{Fp} > 360^\circ\text{C}$ , Dunkelfärbung; aus  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ] in kristalliner Form mit 10- bzw. 0.16-proz. gut reproduzierbarer Ausbeute anfielen.



Die Molekulargewichte beider Cyclophane und das Vorhandensein dreier Schwefelatome wurden zunächst massenspektrometrisch bestätigt. Das in größerer Menge erhältliche (1) ergab eine korrekte CHS-Elementaranalyse. Die S-Bestimmung von (2) wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum ergänzt.

Beweisend für die Konstitutionen (1) und (2) sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionen  $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$ : (1) zeigt neben zwei Singulets gleicher Intensität für die aromatischen Protonen ( $\tau = 2.0$  und 3.2 ppm) erwartungsgemäß zwei gleich intensive Singulets für die Methylenprotonen ( $\tau = 6.0$  und 6.2 ppm). Die Protonenresonanz von (2) besteht lediglich aus zwei Singulets bei  $\tau = 1.7$  (6 aromat. Protonen) und 6.0 ppm (12  $\text{CH}_2$ -Protonen). Es ist bemerkenswert, daß das letztgenannte Signal gegenüber dem entsprechenden einer nichtcyclischen Vergleichsverbindung (Diphenacysulfid) nicht verschoben ist.

Diese Protonenresonanz-Befunde sind im Einklang mit Molekülmodell-Betrachtungen, die zeigen, daß in beiden Ringsystemen weitgehend ungehinderte Rotationsbewegungen innerhalb der Brücken möglich sind. Allerdings kann nur in (2) der Hohlraum durch Annäherung der bei-



[\*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. R. G. Lichtenthaler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

den Benzolkerne ohne Drehung um die dreizähliges Symmetriechse blasebalgartig verändert werden.

Die Frage, ob die wiedergegebene Konformation für (2) mit drei nach innen gerichteten Schwefelatomen im [5.5.5]-(1,3,5)Cyclophan-System bevorzugt ist<sup>[4]</sup>, versuchten wir durch Synthese des 2,4,13,15,24,26-Hexathia[5.5.5](1,3,5)-cyclo-2-phans (3) zu klären. Bei überwiegendem Vorliegen der Konformation (3a), die durch Molekülmodelle nahegelegt wird, ist mit einer S—CH<sub>2</sub>—S-Absorption bei vergleichsweise hoher Feldstärke zu rechnen, da die nach innen gekehrten Methylen-Protonen dem Anisotropieeffekt beider Benzolkerne ausgesetzt sein sollten. Für die Konformation (3b) ist dagegen keine nennenswerte Verschiebung der Signale gegenüber denen der offenkettigen Vergleichsverbindung Bis(benzylthio)methan zu erwarten.

(3) [fast farblose Kristalle, Fp>380°C, Zers.; aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] erhielten wir in 10-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von 1,3,5-Tris(mercaptopropyl)benzol mit Methylenbromid im Molverhältnis 2:3 nach dem Verdünnungsprinzip in tert. Butanol als Lösungsmittel. Die angegebene Konstitution (3) stützt sich zunächst auf die S-Analyse und die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung.

Auch hier ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von entscheidender Aussagekraft: Man beobachtet [in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] drei Singulette:  $\tau = 3.2$  (6 aromat. Protonen), 6.5 (12 Benzylprotonen), 6.9 ppm (6 S—CH<sub>2</sub>—S-Protonen). Ein Vergleich mit den analogen Signalen von Bis(benzylthio)methan [ $\tau = 6.8$  (2 S—CH<sub>2</sub>—S-Protonen) und 6.4 ppm (4 Benzylprotonen), in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO] zeigt keine signifikante Verschiebung nach höherer Feldstärke. Ob dieser Befund darauf zurückzuführen ist, daß die Konformation (3a) im zeitlichen Mittel nur kurz durchlaufen wird, oder ob die Benzolkerne wegen des großen C—S-Abstands von den nach innen gekehrten Protonen zu weit entfernt sind, soll durch Synthese weiterer Vertreter dieses Verbindungstyps erhellt werden. Ebenfalls soll geprüft werden, ob sich Metallatome oder -ionen in die Hohlräume der Verbindungen (1)–(3) einbauen lassen.

Eingegangen am 27. März 1972 [Z 638]

[1] Vielfach überbrückte aromatische Verbindungen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: F. Vögtle u. R. G. Lichtenhaller, Tetrahedron Lett. 1972, im Druck.

[2] F. Vögtle u. R. G. Lichtenhaller, noch unveröffentlicht.

[3] Vollständige Bezeichnung nach der Phan-Nomenklatur für (1): 4,11,24-Trioxo-2,13,22-trithia[4.4.4](1,3,5)cyclo-2-phan; für (2): 1,5,12,16,23,27-Hexaoxo-3,14,25-trithia[5.5.5](1,3,5)cyclo-2-phan.

[4] Vgl. A. J. Hubert, J. Chem. Soc. C 1967, 6.

## Komplex-Verschiebungsreagens für <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen von Kohlenhydraten

Von Wolfgang Voelter, Claus Bürvenich und Eberhard Breitmaier<sup>[1]</sup>

Durch Anwendung der Puls-Fourier-Transform-Technik<sup>[1]</sup> ist die NMR-Spektroskopie empfindlicher geworden. Seitdem wird die <sup>13</sup>C-Resonanz in zunehmendem Umfang zur Bestimmung der Konfiguration und Kon-

[\*] Doz. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. C. Bürvenich und Doz. Dr. E. Breitmaier  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

formation von Kohlenhydraten<sup>[2]</sup> und Nucleosiden<sup>[3, 4]</sup> eingesetzt.

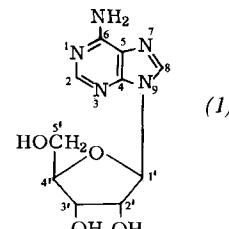
Die <sup>13</sup>C-Signalzuordnungen bei Kohlenhydraten werden durch Vergleich der Spektren analoger Verbindungen sowie anhand folgender, durch zahlreiche Messungen bestätigter Gesetzmäßigkeiten getroffen<sup>[1–5]</sup>:

1. Die Resonanzen von Desoxykohlenstoffatomen erscheinen bei höchstem Feld.
2. Die Signale der anomeren Kohlenstoffatome liegen bei tiefstem Feld.
3. Ein Pyranosekohlenstoffatom mit axialer Hydroxygruppe ist im allgemeinen stärker abgeschirmt als das ihm entsprechende mit äquatorialer Hydroxygruppe.
4. Beim Wechsel einer Pyranosehydroxygruppe von äquatorial nach axial werden die Signale  $\gamma$ -ständiger Kohlenstoffatome mit axialem Wasserstoffatom auf derselben Seite des Rings nach hohem Feld verschoben.
5. Durch Substitution eines Hydroxywasserstoffatoms durch eine Methylgruppe wird das Signal des dem Sauerstoffatom nächstliegenden Ringkohlenstoffatoms um 6 bis 12 ppm nach tiefem Feld verschoben.

Bei mutarotierenden Zuckern hat sich die Spektrenaufnahme vor und nach Einstellung des Mutarotationsgleichgewichtes zur Signalzuordnung von Anomerienpaaren besonders bewährt<sup>[5]</sup>.

Eine neue Möglichkeit zum Nachweis bestimmter Konformationen und Konfigurationen von Zuckern oder Zuckerresten besteht im Vergleich der <sup>13</sup>C-Spektren des Zuckers und seines Boratkomplexes. (Für ähnliche Zwecke läßt sich der Circulardichroismus bei Molybdän- und Kupferkomplexen von Kohlenhydraten heranziehen<sup>[6, 7]</sup>.)

An den Beispielen Adenosin und 2'-Desoxyadenosin soll die Verwendung von Borat als Komplex-Verschiebungsreagens demonstriert werden.



Ähnlich wie beim Molybdat-Ion<sup>[6]</sup> ist die Komplexbildung mit Borat pH-abhängig. Zum Nachweis des Zucker-Borat-Komplexes werden die <sup>13</sup>C-Signale von Adenosin (1) mit und ohne Borat in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgenommen (vgl. Abb. 1a und 1b).

Die Signalzuordnung erfolgt analog zu früheren Arbeiten<sup>[3]</sup>.

Abbildung 1a zeigt, daß sich die <sup>13</sup>C-Signale von C-1' bis C-5' von pH=1 bis 10 um weniger als 0.5 ppm ändern. Stärkere Verschiebungen treten außer für C-5 bei den Signalen der übrigen Adenyl-C-Atome bei niedrigen pH-Werten auf. Bei 6-substituierten Purinen erfolgt die Protonierung zunächst an N-1 (pK-Werte 2–4)<sup>[8]</sup>. Durch die Protonenanlagerung wird die Elektronendichte von C-5 kaum beeinflußt; die Resonanzen von C-2, C-4 und C-6 werden nach höherem Feld, das Signal von C-8 wird nach tieferem Feld verschoben (Abb. 1a und 1b). Die durch Monoprotonierung verursachte Hochfeldverschiebung der Signale von C-2 und C-6 kann nach