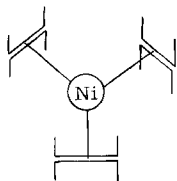


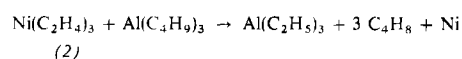
Äthylen zurück. (2) zeigt im IR-Spektrum charakteristische Banden bei 3065, 1511 und 1242 cm^{-1} . Wir nehmen an, daß in Tris(äthylen)nickel(0) die drei Liganden annähernd trigonal-planar um das Zentralatom angeordnet sind.



Eine solche Anordnung der koordinierten Doppelbindungen wird auch für all-*cis*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel(0)^[4] angenommen und ist für Tris(bicyclohepten)-nickel(0) durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[5] belegt.

Das Äthylen in (2) läßt sich schrittweise wieder vom Nickel verdrängen. Mit äquimolaren Mengen $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ entstehen die bekannten Komplexe $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^[6]. Mit überschüssigem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ erhält man die entsprechenden L_4Ni^0 -Komplexe.

Der neue binäre Äthylen-Komplex (2) ergibt mit Tri-*n*-butylaluminium bei 0°C quantitativ Triäthylaluminium und Buten:



Mit einem Überschuß an Äthylen und Tri-*n*-butylaluminium läuft die Umsetzung katalytisch ab. Offensichtlich ist diese Reaktion der zentrale Schritt des von Ziegler und Holzkamp entdeckten „Nickel-Effektes“^[7].

Arbeitsvorschrift:

Die tiefrote Lösung von all-*trans*-CDT-Ni⁰ (1) in Äther (ca. 5 mmol/10 ml) wird bei -30°C mit Äthylen gesättigt und dann bei 0°C ca. 1 Std. bis zur Entfärbung gerührt. Beim Abkühlen auf -78°C kristallisiert (2) aus, enthält aber meist noch CDT und wenig (1). Man löst das Kristallgemisch in wenig kaltem Äther und läßt bei 0°C unter Äthylen 1/2 Std. nachreagieren. Beim erneuten Abkühlen auf -78°C scheidet sich (2) in langen, farblosen Nadeln ab. Das Produkt wird zweimal mit flüssigem Äthylen bei -130°C gewaschen. Nach Verdampfen des restlichen Äthylens bei -78°C liegt (2) analysenrein vor; Ausbeute ca. 20%. Der Komplex ist bis 0°C stabil.

Eingegangen am 11. April 1973 [Z. 825]

[1] W. C. Zeise, Poggendorfs Ann. Phys. Chem. 9, 632 (1827).

[2] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).

[3] Y. Yamamoto u. G. Wilke, unveröffentlicht.

[4] K. Jonas, P. Heimbach u. G. Wilke, Angew. Chem. 80, 1033 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 949 (1968).

[5] Y. H. Tsay u. C. Krüger, unveröffentlicht.

[6] P. W. Jolly, I. Tkatchenko u. G. Wilke, Angew. Chem. 83, 328 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 328 (1971).

[7] K. Ziegler, Brennst.-Chem. 35, 321 (1954); K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).

Mesomoleküle.

Polyoxa-polyaza-makropolycyclische Systeme^[**]

Von Jean-Marie Lehn, Jacques Simon und Joseph Wagner^[*]

Die Chemie der molekularen Systeme zeigt eine Zerteilung in die Mikromoleküle der organischen Chemie (Molekulargewichte < 500) und die Makromoleküle der Polymerchemie und Biochemie (Molekulargewichte > 5000). Diese Definitionen der Molekülgrößen sind zwar willkürlich, doch scheinen sich vergleichsweise sehr wenige organisch-chemische Untersuchungen mit dem Entwurf, der Synthese und den Eigenschaften von Molekülen im Zwischenbereich – d. h. von Mesomolekülen – zu befassen (von Systemen, die mit Naturstoffen wie Porphyrinen, Corrinen und Peptiden verwandt sind, sei abgesehen).

Solche Systeme könnten eine Vielzahl neuer Eigenschaften im Vergleich mit „kleinen“ Molekülen aufweisen, allein aufgrund ihrer Größe und der sich daraus ergebenden Palette möglicher Strukturvarianten, während sie zugleich herausfordernde Synthesziele bilden. Eine Anzahl makrocyclischer^[1], makrobicyclischer^[2-4] und makrotricyclischer Moleküle^[5, 6] wurde vor kurzem synthetisiert; viele von ihnen können als Liganden für selektive Einschlußverbindungen^[1, 3, 4, 6-8] („Kryptate“^[7]) mit Metall-Ionen dienen. Auch die natürlichen makrocyclischen Peptide und Depsipeptide bilden Kation-Komplexe^[9]; makrocyclische Polyzucker, die Cyclodextrine, sind fähig, zu Molekül-Einschlußverbindungen zu reagieren^[10]. Gemeinsames Merkmal aller dieser noch recht kleinen Systeme ist ein Hohlraum im Innern des Moleküls, der ihnen ihre spezifischen Eigenschaften verleiht.

Wir berichten hier über die Synthese mehrerer makrotricyclischer und makrotetracyclischer Moleküle. Der intramolekulare Hohlraum dieser Systeme ist beträchtlich größer als der der genannten Kation-Liganden^[1, 3, 4, 6]; demnach sollten sie außer neuen Konformations- und Kation-Komplexbildungseigenschaften auch die Fähigkeit aufweisen, Molekülkomplexe zu bilden, d. h. als spezifische Molekül-Rezeptoren zu fungieren^[14].

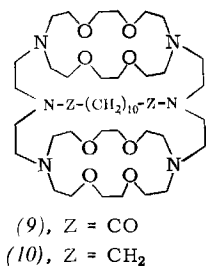
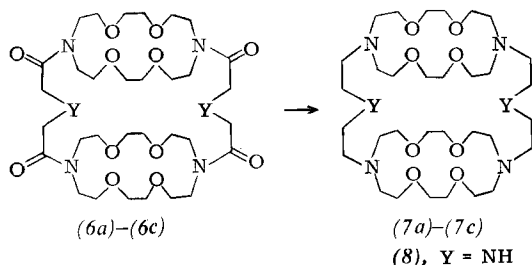
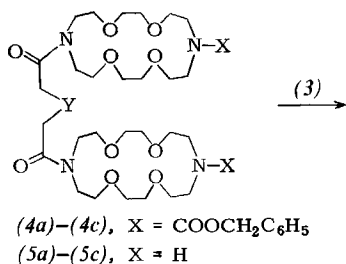
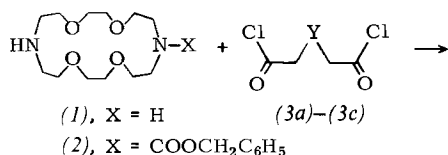
Durch halbseitigen Schutz des makrocyclischen Diamins (1)^[3a] mit Benzylchlorformiat in Benzol (Diamin:Chlorformiat = 1:1) erhält man Verbindung (2) (viskoses Öl) in 50% Ausbeute^[12]. Die Kondensation von (2) mit den Dicarbonsäure-dichloriden (3a), (3b)^[11] und (3c) (Fp = 92°C) ergibt die Diamide (4a), (4b) bzw. (4c), welche dann mit Bromwasserstoff in Essigsäure (48%) in (5a), (5b) bzw. (5c) umgewandelt werden. Die Verbindungen (4) und (5) wurden nicht in kristalliner Form isoliert; die Ausbeuten für die beiden Schritte betragen etwa 90%.

Der folgende Schritt wird unter Anwendung des Verdünnungsprinzips unter sehr ähnlichen Bedingungen wie bei der Synthese der früher beschriebenen makrobicyclischen Systeme^[3] durchgeführt. Die Kondensation von (5a), (5b) und (5c) mit den Dichloriden (3a), (3b) bzw. (3c) (in Benzol in Gegenwart von 3 Äquivalenten Triäthylamin) ergibt die makrotricyclischen Tetraamide (6a) (Fp = 185–186°C, Ausb. 75%), (6b) (Fp = 185°C, Ausb. 70%) bzw.

[*] Prof. Dr. J. M. Lehn, J. Simon und Dr. J. Wagner
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)
ERA 265 du C.N.R.S.

[**] Molekül-Rezeptoren, 1. Mitteilung.

(6c) (Fp=223°C, Ausb. 55%). Diese Tetraamide (6) werden mit Diboran in Tetrahydrofuran reduziert^[13] (ca. 10 h unter Rückfluß). Die Hydrolyse der erhaltenen Produkte mit 6 N HCl (ca. 10 h unter Rückfluß) und der anschließende Ionenaustausch der wäßrigen Lösungen an einer Säule mit einem quart.-Ammonium-Harz in der Hydroxid-Form ergeben die makrotricyclischen Tetraamine (7a) (Fp=45–46°C, Ausb. 90%), (7b) (Fp=64°C, Ausb. 90%) bzw. (7c) (Fp=152°C, Ausb. 90%).



(a), Y = CH₂; (b), Y = O; (c), Y = NTos

Die Abspaltung der Tosylgruppen von (7c) mit Natrium in flüssigem Ammoniak/Äthylamin (1:1) liefert (8) (Fp=92–94°C, Ausb. 70%). Das Hexaamin (8) wird dann in hoher Verdünnung mit Dodecandisäure-dichlorid zum makrotetracyclischen Diamid (9) kondensiert (viskoses Öl, Ausb. 40%). Reduktion mit Diboran und Ionenaustausch an einem basischen Harz nach der bei (6) → (7) beschriebenen Arbeitsweise führen zum makrotetracyclischen Diamin (10) (viskoses Öl, Ausb. 95%).

Die analytischen Daten und die Spektren (¹H-NMR, MS) aller Verbindungen sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen (1)–(10). Bei (6b) und (6c) wurden auch die ¹³C-NMR-Spektren herangezogen. Die Tri- und Tetra-cyclen (6)–(10) lösen sich sowohl in Wasser [außer (6c)

und (7a) (schwach löslich)] als auch in den meisten organischen Solventien.

Eingegangen am 15. Mai 1973 [Z 838a]

- [1] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 16 (1972).
- [2] H. E. Simmons u. C. H. Park, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2428 (1968).
- [3] a) B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2885; b) *Chem. Commun.* 1970, 1055.
- [4] J. M. Lehn u. F. Montavon, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4557.
- [5] H. E. Simmons, C. H. Park, R. T. Uyeda u. M. F. Habibi, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* 32, II, 521 (1970).
- [6] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. M. E. Stubbs, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1100.
- [7] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2889.
- [8] J. M. Lehn, *Struct. Bonding*, im Druck.
- [9] W. E. Morf u. W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 54, 2683 (1971).
- [10] F. Cramer: *Einschlußverbindungen*. Springer, Heidelberg 1954; F. Cramer, W. Saenger u. H.-Ch. Spatz, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 14 (1967).
- [11] R. Anschütz u. F. Biernaux, *Liebigs Ann. Chem.* 273, 64 (1890).
- [12] Die Ausbeute wird fast quantitativ, wenn man rückgewonnenes (1) und doppelseitig geschütztes Derivat [das wieder zu (1) hydrolysiert werden kann] mit berücksichtigt.
- [13] H. C. Brown u. P. Heim, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3566 (1964).
- [14] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 622 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 7 (1973).

Molekül- und Kation-Komplexe mit makrotricyclischen und makrotetracyclischen Liganden^[**]

Von Jean-Marie Lehn, Jacques Simon und Joseph Wagner^[*]

Der Erkennungsprozeß auf molekularer Ebene, der an der Assoziation von zwei oder mehr Spezies zu einem Komplex beteiligt ist, wird von der im Liganden gespeicherten chemischen Information kontrolliert^[1]. Die Kontrolle der Erkennung der Kugelform von Alkalimetall-Ionen^[1] durch synthetische makrocyclische^[2], makrobicyclische^[3] und makrotricyclische Liganden^[4] in Einschlußverbindungen war Gegenstand einer Reihe neuerer Arbeiten.

Der nächste Schritt über das sphärische Substrat (Alkalimetall-Ion) hinaus besteht im Entwurf von synthetischen Liganden für organische Moleküle, d. h. von synthetischen Molekül-Rezeptoren. Außer ihrer Selektivität könnten solche Moleküle im Prinzip hochspezifische Funktionen aufweisen. Beispielsweise könnten sie als Protoenzyme wirken oder den Transport von Molekülen durch Barrieren vom „Membran-Typ“ induzieren.

Damit sie als Molekül-Rezeptoren fungieren können, sollten die Substanzen einen Hohlraum enthalten, so daß sie Einschlußverbindungen bilden können. Bis jetzt wurde bei einer Art von Verbindungen, den makrocyclischen Polyzuckern (Cyclodextrinen)^[5], die Fähigkeit zur Bildung wohldefinierter Einschlußverbindungen mit verschiedenartigen Molekülen nachgewiesen^[5–7]. Auch der Einschluß von Lösungsmittelmolekülen ist festgestellt worden^[8].

Wir berichten hier über die Komplexbildungseigenschaften neuer makrotricyclischer und makrotetracyclischer Moleküle^[9]. Wir haben gefunden, daß sich drei Typen von

[*] Prof. Dr. J. M. Lehn, J. Simon u. Dr. J. Wagner
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)
ERA 265 du C.N.R.S.

[**] Molekül-Rezeptoren, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [9]