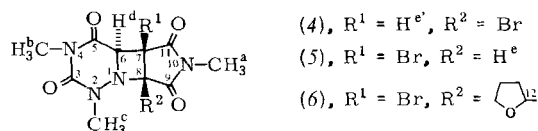


beim 1,3-Dimethyluracil-Addukt^[4] hin. Ein Grund für die Absorption bei relativ hohem Feld ist die unmittelbare Nachbarschaft einer Carbonylgruppe^[6].

Folgeprodukte der Photoreaktion von (1) mit (2a) sind (4) und (5) (in Dioxan Ausbeute 0,3% bzw. 6%) sowie (6) (in Tetrahydrofuran (THF) Ausbeute 11%). (4) und (5) (Tabelle 2) entstehen durch Br/H-Austausch mit dem Solvens, (6) wird durch Aceton-sensibilisierte Substitution von THF erhalten^[7]. Konstitution und Verknüpfung von (6) werden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Daten gestützt. Besonders aussagekräftig ist das Ausbleiben einer C-6,7,12-Ferndublett-Aufspaltung (³J_{CC}-H-Kopplung); stattdessen wird ein einfaches Dublett für C-6 (64,1) gefunden.



Arbeitsvorschrift

10 mmol (1) und 10 mmol (2a, b) werden in 200 ml Solvens gelöst und nach Zusatz des Sensibilisators (in THF 15 ml Aceton oder 20 mg Benzophenon) mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) bestrahlt. Der Reaktionsablauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Benzol/Methanol 85:15). Nach der Reaktion in Aceton wird das Produkt (3a, b) abfiltriert; in allen anderen Fällen wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl an Kieselgel in Systemen steigender Polarität chromatographiert (Petrolether 60–90/Aceton 10:1, 10:2, 10:3) und aus Ethanol umkristallisiert (siehe Tabelle 2).

Eingegangen am 21. Dezember 1979,
 in veränderter Form am 7. November 1980 [Z 637]

[1] K. Wald, A. A. Nada, G. Szilágyi, H. Wamhoff, Chem. Ber. 113, 2884 (1980).

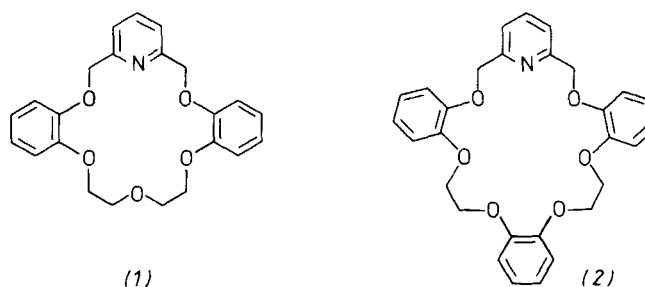
[2] G. Weber: Photochemotherapie. Thieme, Stuttgart 1978; D. Vella Briffa, A. P. Warin, J. Roy. Soc. Med. 72, 440 (1979); M. A. Pathak et al.: Sunlight and

Selektiver Einschluß von Alkoholen mit einer neuen Pyridinokrone^[**]

Von Edwin Weber und Fritz Vögtle^[*]

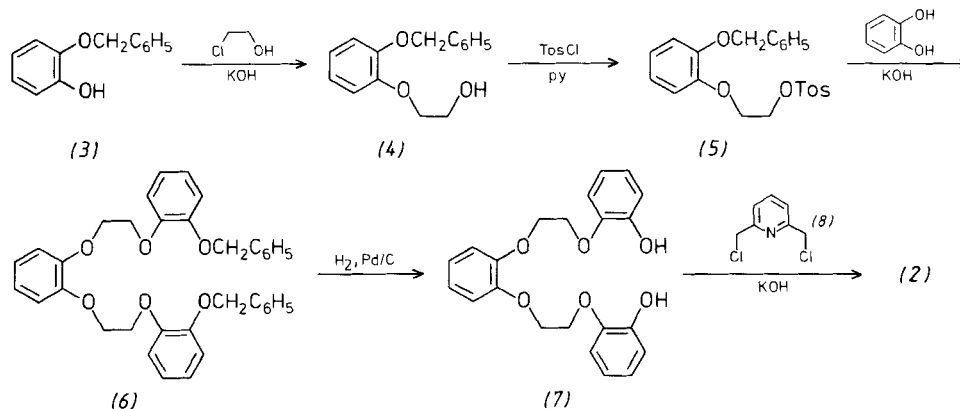
Professor David Ginsburg zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl einige Wirt/Gast-Komplexe von Kronenverbindungen mit CH- und NH-aciden Neutramolekülen wie Acetonitril, Nitromethan und Dimethylsulfon bekannt sind^[1], konnten Alkohole bisher nicht als Gastmoleküle eingeschlossen werden. Angeregt durch die überraschende Komplexierung ungeladener Gastmoleküle durch die sechszählige Dibenzopyridinokrone (1)^[1] fanden wir nun durch systematische Suche, daß die siebenzählige Tribenzopyridinokrone (2) eine neue Wirtsubstanz dieses Typs ist. Sie bildet als erste mit aliphatischen Alkoholen – selektiv – Einschlußverbindungen. Einschüsse von Alkoholen sind bisher selten^[2].



Zur Synthese von (2) gingen wir von Brenzcatechin-monobenzylether (3)^[3] aus; der Cyclisierungsschritt (7) + (8) → (2) gelang nach dem Verdünnungsprinzip^[4].

(2) wird durch Umkristallisation aus Methanol als kristalliner, exakt stöchiometrischer 2:1-Komplex (Ligand:Gast)^[5] mit diesem Lösungsmittel erhalten. Der Komplex ist so stabil, daß er bei wochenlangem Lagern unter Normalbedingungen, selbst bei eintägigem Trocknen bei 25 °C/15 Torr, das Methanol nicht verliert. Beim Erhitzen auf 48 °C tritt



Man. University of Tokyo Press, Tokyo 1974. 6-Azathymine und 6-Azauracil sowie ihre Ribonucleoside erhöhen als Baustein von Bakterien-DNA wegen ihrer geringen Cycloadditionsbereitschaft die Resistenz gegenüber UV-Bestrahlung; vgl. J. S. Swenton, J. A. Hyatt, J. Am. Chem. Soc. 96, 4879 (1974), zit. Lit.

[3] Vgl. A. Padwa, Chem. Rev. 77, 37 (1977), zit. Lit.

[4] G. Szilágyi, H. Wamhoff, P. Sohár, Chem. Ber. 107, 1265 (1974).

[5] J. Gut, M. Prystas, J. Jonas, F. Sorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 974 (1961).

[6] G. Steffan, Chem. Ber. 101, 3688 (1968).

[7] Zur Biacetyl-sensibilisierten Photoalkylierung von THF und Dioxan mit Di-halogenmaleinimiden vgl. K. R. Stahlke, W. Hartmann, DOS 2352216 (1975), Bayer; Chem. Abstr. 83, P79950c (1975).

Schmelzen und langsames Zersetzen unter Abdampfen des Methanols ein, das bei ca. 70 °C beendet ist^[5]. Anschließend erstarrt die Schmelze wieder. Bei 102–104 °C – dem Fp des freien Liganden (2) – wird erneutes Schmelzen beobachtet.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. E. Weber
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

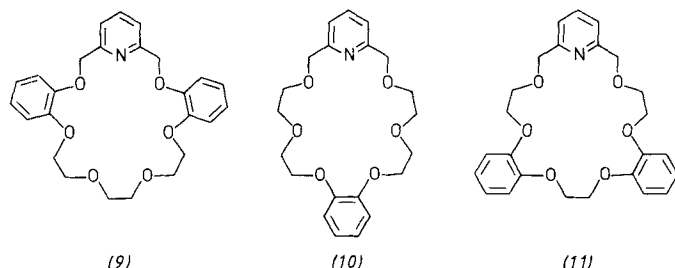
[**] 8. Mitteilung über Komplexe zwischen Neutramolekülen. 7. Mitteilung: [1].

Der neue Ligand (2) bindet neben *Methanol* auch andere Alkohole in unterschiedlichem Ausmaß, wie Schmelzpunkt, ¹H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse zeigen: Während mit *Ethanol* gleichfalls ein 2:1-Komplex entsteht und beim Umkristallisieren aus *Methanol/Ethanol* (1:1) bevorzugt *Ethanol* gebunden wird, erhält man mit den verzweigten Alkoholen *Isopropyl*-, *Isobutyl*- und *sec-Butylalkohol* keine Komplexe, sondern den freien Liganden.

Dagegen werden in der homologen Reihe der unverzweigten Alkohole von *1-Propanol* bis *1-Hexanol* noch unterschiedlich stabile Komplexe gebildet, die bei 25 °C/0.2 Torr zum Teil schon zerfallen. Mit *1-Octanol* erhält man jedoch beim Umkristallisieren keinen Komplex mehr. Das Maximum der Komplexbildung dürfte bei *Ethanol*, die Grenze bei *1-Heptanol* liegen. Der *1-Propanol*-Komplex ist deutlich weniger stabil als der *Ethanol*- und *1-Butanol*-Komplex: Er zerfällt beim Aufbewahren unter Normalbedingungen.

Die beobachtete Wirt/Gast-Bindung ist also selektiv hinsichtlich Kettenlänge und Verzweigung des Gastmoleküls. Die Selektivität scheint stärker ausgeprägt zu sein als bei *Tri-o-thymotid* (TOT), das noch *Cetylalkohol* einschließt^[6a]. Wir nehmen an, daß die Gastmoleküle wie bei einigen TOT-Clathraten^[6b] – also anders als bei *Acetonitril*^[1], *Nitromethan*^[1], *Dimethylsulfon*-Kronenkomplexen^[7], bei denen die Bindung hauptsächlich durch C—H...O-Wechselwirkungen zustandekommt – in nicht allzu großen intermolekularen Hohlräumen im Kristall untergebracht sind. Da (2) aber keine längerkettigen Alkohole mehr einschließt, scheint das Wirtsgitter nicht wie bei TOT Käfige und Kanäle^[6b], sondern nur Käfige bilden zu können. Anders als in den Alkohol-Clathraten des donorlosen TOT dürften die Gastmoleküle in (2) jedoch ausgerichtet sein, da die OH-Gruppe eine H-Brücke zum Pyridinstickstoff bilden kann^[8].

Kronenether wie (2) und (1), insbesondere die TOT-ähnlich mit aromatischen Ringen symmetrisch versteiften^[2a,9a] Pyridinokronen, sind demnach möglicherweise die bisher größte systematisch zugängliche Fundgrube für neue Wirtsmoleküle, die sich hinsichtlich Ringgröße, Donorzahl und Substitution weitgehend variieren lassen und außer Kationen auch neutrale organische Moleküle selektiv zu komplexieren vermögen. Der neutrale Wirt (2) ist derzeit insofern



einzigartig, als beispielsweise die zum Vergleich erstmals synthetisierten strukturverwandten siebenzähligen Benzopyridinokronen (9)^[1], (10) (Fp=66–67 °C) und (11) (Fp=99–100 °C)^[4] keine analogen Alkoholeinschlüsse bilden.

Arbeitsvorschrift^[4]

(4): 14.0 g (250 mmol) KOH in 250 cm³ siedendem *Ethanol* werden mit 50.0 g (250 mmol) 2-Benzoyloxyphenol (3)^[3] 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in der Siedehitze tropfenweise mit 20.1 g (250 mmol) Ethylenchlorhydrin versetzt. Nach 6 h Rückflußsieden wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit 0.2 N NaOH gewaschen und

über Na₂SO₄ getrocknet. Destillation ergibt 29.3 g (48%) farbloses Öl, das beim Stehen kristallisiert; Kp=167 °C/0.5 Torr, n_D²⁰=1.5815, Fp=40–41 °C (*n*-Heptan).

(5): 24.4 g (100 mmol) (4) in Pyridin werden unter üblichen Bedingungen mit 21.0 g (110 mmol) Toluolsulfonylchlorid umgesetzt: 33.4 g (84%) farblose Kristalle, Fp=44–46 °C (*n*-Heptan).

(6): 4.40 g (40 mmol) Brenzcatechin, 4.50 g (80 mmol) KOH und 31.8 g (80 mmol) (5) werden wie für (4) beschrieben umgesetzt. Der feste Rückstand wird aus *Ethanol* kristallisiert: Fp=91–93 °C, 65% Ausbeute.

(7): 14.0 g (25 mmol) (6) werden in Essigester 4 h bei Raumtemperatur unter 3 bar H₂ an Pd/Aktivkohle (10%) hydriert. Ausbeute 9.5 g (91%), farblose Kristalle, Fp=116–118 °C (*n*-Heptan).

Cyclisierung zu (2): 7.65 g (20 mmol) (7) in 250 cm³ Dimethylformamid, 3.52 g (20 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (8)^[9b] in 250 cm³ *n*-Butanol und 2.25 g (40 mmol) KOH in 250 cm³ *Ethanol* werden in 1000 cm³ siedendem *n*-Butanol unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen umgesetzt. Eindampfen im Vakuum, Waschen mit H₂O, Aufnehmen in Chloroform und Chromatographie (Al₂O₃, Woelm, basisch, Akt.-St. I) ergeben ein glasartiges Produkt, welches auf Zugabe von *Methanol* momentan kristallisiert. Ausbeute 2.43 g (26%), farblose Schuppen des *Methanol*-Adduktes, Fp=48 °C (beginnende Zersetzung) bis 60 °C; bei ca. 70 °C erstarrt die Schmelze in der Regel und schmilzt nochmals bei 102–104 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ=5.12 (benzyl. CH₂).

Eingegangen am 5. August 1980 [Z 644]

- [1] F. Vögtle, W. M. Müller, E. Weber, Chem. Ber. 113, 1130 (1980); siehe auch [7].
- [2] a) D. D. MacNicol, J. J. McKendrick, D. R. Wilson, Chem. Soc. Rev. 7, 65 (1978); b) K. Pollmer, Z. Chem. 19, 81 (1979).
- [3] J. H. Jones, G. T. Young, J. Chem. Soc. C 1968, 436.
- [4] Die Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren.
- [5] Analoge Stöchiometrien und ähnliche Zersetzungsintervalle werden bei *Tri-o-thymotid*-Clathraten beobachtet; vgl. W. Baker, B. Gilbert, W. D. Ollis, J. Chem. Soc. 1952, 1443.
- [6] a) D. Lawton, J. Chem. Soc. 1958, 2339; b) D. J. Williams, D. Lawton, Tetrahedron Lett. 1975, 111.
- [7] Wir danken Prof. Dr. M. R. Truter, Cambridge, für die Mitteilung der Kristallstruktur des [18]Krone-6-Dimethylsulfon-Komplexes. Die CH₂-Wasserstoffatome der Gäste bilden H-Brücken zu allen sechs Sauerstoffatomen des Wirts.
- [8] Analoge OH...N-Brücken existieren in Bipyridyl-Resorcin-Addukten. Wir danken Prof. Dr. W. H. Watson, Texas Christian University, für die Mitteilung dieses Befundes vor der Veröffentlichung; vgl. G. Oepen, F. Vögtle, Justus Liebig's Ann. Chem. 1979, 2114.
- [9] a) G. Allegra, M. Farina, A. Immirzi, A. Colombo, U. Rossi, R. Broggi, G. Natta, J. Chem. Soc. B 1967, 1020, 1028; b) W. Baker, K. M. Buggie, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins, ibid. 1958, 3594.

Cycloadditionen mit Silberion-stabilisiertem (2RS,3RS)-3-Methoxy-*trans*-cyclohepten^[**]

Von Heiner Jendralla^[*]

Während Verbindungen mit *trans*-Doppelbindung im achtgliedrigen Ring in der Regel bei Raumtemperatur stabil sind, konnte trotz ständiger Versuche^[1] kein stabiles *trans*-Cyclohepten oder ein entsprechendes Brückenkopf-Olefin hergestellt werden. Abfangversuche an photochemisch erzeugtem *trans*-Cyclohepten ergaben, daß seine Lebensdauer bei –10 °C 23 min beträgt^[2].

[*] Dr. H. Jendralla
Institut für Organische Chemie, FB 9
Gesamthochschule D-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Zentralen Verfügungsfonds der GH Wuppertal unterstützt. Dr. W. Dietrich (Universität Bochum) danke ich für die ¹³C-NMR-Spektren.