

nahezu trigonal-planar von Al-Atomen umgeben sind. In **1** ist für eines der Al-Atome eine verzerrte trigonal-bipyramidal Koordination realisiert. Die axialen Al—Cl-Abstände (2.63 und 2.73 Å) sind deutlich größer als die äquatorialen Al—Cl-Abstände (2.07 und 2.07 Å). **2** ist analog wie das röntgenographisch charakterisierte^[6] Aluminosiloxan **3** gebaut.

Eingegangen am 19. Juni 1981 [Z 991]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 209–213

[1] E. O. Fischer, H.-P. Fritz, *Angew. Chem.* 73 (1961) 353.

[2] a) Die Verbindung entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten aus CrCl₃, AlCl₃, Al und C₆(CH₃)₆ in Benzol im Bombenrohr bei 120°C (13 h).

[4] a) Die Verbindung entsteht neben anderen Produkten, wenn man das in der Schmelze aus NbCl₅, C₆(CH₃)₆, AlCl₃ und Al hergestellte Produkt in CH₂Cl₂ löst und die Lösung kurzzeitig mit Luft in Kontakt bringt.

[6] M. Bonamico, G. Dessa, *J. Chem. Soc. A* 1967, 1786.

Selektiver Einschluß ungeladener Gastmoleküle durch neutrale Wirtmoleküle mit Zaun-bildenden Seitenarmen**

Von *Fritz Vögtle** und *Walter M. Müller*

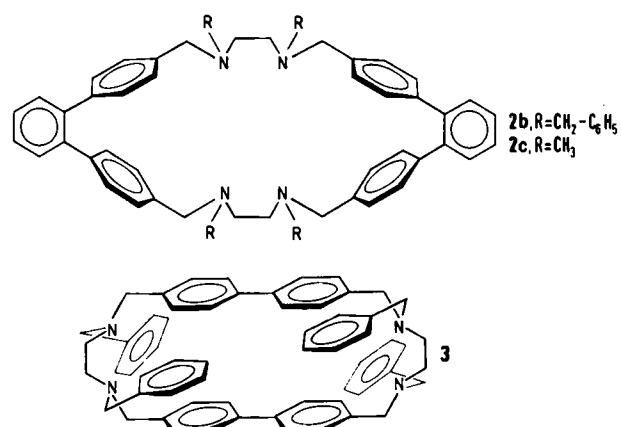
Professor Heinrich Puff zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie schon vor mehr als 25 Jahren bemerkt wurde^[1], scheinen Benzol und andere lipophile Gastmoleküle in Hohlräume synthetischer Wirtmoleküle eingelagert zu werden; eine Verallgemeinerung derartiger Wirt-Gast-Kombinationen^[2–4] ist bisher jedoch nicht gelungen.

Wir haben vielgliedrige Monocyclen so mit Seitenarmen ausgestattet, daß ein allseitig eingegrenzter molekularer Hohlräum zur Aufnahme organischer Gastmoleküle entstehen kann. Die Substituenten haben die Funktion eines molekularen Zauns^[6]; ihre Zahl und Größe ist mit der Ringgliederzahl abgestimmt. Das Kalottenmodell solcher Verbindungen wie **1b** zeigt, daß nach diesem allgemeinen Konzept große ballförmige Moleküle erhältlich sein sollten. Vorteile gegenüber polycyclischen Großring-Käfigverbindungen^[4] sind die einfache Synthese von Monocyclen und die durch die konformative Beweglichkeit des Gerü-

stes sowie seiner Arme erleichterte Anpassung an potentielle Gastmoleküle.

Zur Synthese von **1** bzw. der analogen Hohlräummoleküle **2** und **3** wurden *N,N'*-Dibenzyl- oder *N,N'*-Dimethyl-ethylendiamin nach dem Verdünnungsprinzip mit den entsprechenden Dicarbonsäuredichloriden (Terephthal-, 4,4'-Biphenyl-, *o*-Terphenyl-4,4'') zu den Hexa- bzw. Tetracarbonsäureamiden umgesetzt, die sich mit B₂H₆ zu den Polyaminen reduzieren lassen. Neben dem Trimer **1b** (20% Ausbeute, Fp = 176–178°C), dem Dimer **2b** (12%, 163–165°C), **2c** (18%, 158–162°C) oder **3** [30%, glasig, δ(Benzyl-H) = 3.55, δ(Ethano-H) = 2.61, in CDCl₃] entstehen niedrigere und höhere Oligomere, die chromatographisch getrennt wurden.



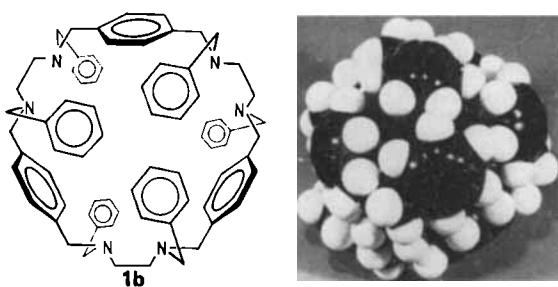
Während Versuche, ungeladene organische Gastmoleküle mit **1b** einzuschließen, bisher erfolglos blieben, erhielten wir beim Umkristallisieren der 32gliedrigen Ringverbindung **2b** aus Cyclohexan lösungsmittelhaltige Kristalle, die nach 24 h Trocknen bei 50°C/12 Torr als 1:1-Komplex (93% Ausbeute, Fp = 84–90°C und 163–165°C) vorliegen (¹H-NMR, Elementaranalyse). Das Cyclohexan wird ebenso wie *Dioxan*, *Tetrahydropyran* und *Morpholin* selbst nach längerem Trocknen (15 h) bei 50°C/12 Torr beharrlich festgehalten.

Dagegen werden die im Raumbedarf zum Teil nur geringfügig abweichenden Moleküle Methylcyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Dekalin, Tetralin sowie Benzol und Toluol nicht in ähnlicher Weise festgehalten. Umkristallisation von **2b** aus einem 1:1-Gemisch *Benzol/Cyclohexan* ergibt nur den Cyclohexan-Komplex, wodurch sich eine Trennungsmöglichkeit für Benzol und Cyclohexan eröffnet. *Mesitylen* haftet gleichfalls weniger gut als Cyclohexan: bei 20°C im Vakuum nur einige Stunden, nach langerer Zeit wird es restlos entfernt.

Obwohl erst Röntgen-Strukturanalysen einen „intramolekularen“ Gasteinschluß – oder den nicht minder interessanten Einschluß im Wirtsgitter – beweisen, deutet die exakte Stöchiometrie und die Selektivität der Gastaufnahme auf die erstgenannte Wirt-Gast-Komplexbildung.

Komplexierungsversuche mit **2c**, wo die Benzyl- durch Methylgruppen ersetzt sind, führten zu keinen Einschlußverbindungen. Dies zeigt den Einfluß passender Seitenarme auf die Wirt-Gast-Wechselwirkung.

Um zu untersuchen, ob die Stettterschen Komplexe^[11] der Anfang einer systematischen Wirt-Gast-Chemie sein können, studierten wir die ebenfalls 28gliedrige und zwei Biphenyleinheiten enthaltende Ringverbindung **3**, in der aber CH₂ und N ihren Platz getauscht haben und – im Sinne unseres Konzepts – Substituenten am Stickstoff vorhanden sind. Dieses Wirtmolekül vermag *Penta*- und *He-*



[*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Fr. U. Werner für experimentelle Mitarbeit.

xasfluorbenzol, jedoch nicht Benzol, Cyclohexan, Dioxan und Fluorbenzol stöchiometrisch zu binden.

Wir ziehen den Schluß, daß neue Einschlüßverbindungen zwischen ungeladenen organischen Molekülen nach diesem Konzept maßgeschneidert werden können.

Eingegangen am 28. September 1981 [Z 999]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 185–192

- [1] H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390; G. Faust, M. Pallas, *J. Prakt. Chem.* 11 (1960) 146.
- [2] Zur Calixaren-Clathratbildung vgl. C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3782; C. W. Schimelpfenig, R. R. Ford, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1210. – Gastmoleküle in kationischen Wirten: K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2504.
- [3] Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Lösung: Y. Murakami, A. Nakano, R. Miyata, Y. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 1669; vgl. I. Tabushi, Y. Kimura, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6486.
- [4] F. Vögile, *Chimia* 33 (1979) 239; 35 (1981) 483; F. Vögile, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107.
- [5] Vgl. hierzu „tailed picket fence and picket fence porphyrins“: J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 265.

Synthese eines Dicyano-cobalt(III)-D-didehydrocorrinates und seine Reduktion zum Dicyano-cobalt(III)-corrinat**

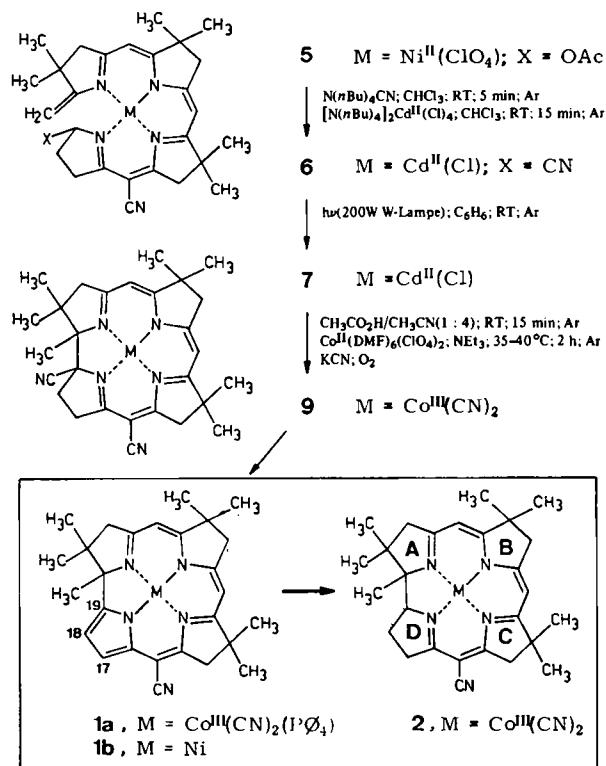
Von Bernhard Kräutler und Kurt Hilpert*

Experimentelle Erfahrungen über die Zugänglichkeit des Corrinsystems via Reduktion von D-Didehydrocorrinen stehen noch aus, doch sind derartige Kenntnisse im Hinblick auf die natürliche Bildung von Corrinen wie Vitamin B₁₂ (vgl. [1]) von Interesse. Der Verbindungstyp des D-Didehydrocorrins ist vor einigen Jahren als Nickel(II)-Komplex **1b** zugänglich geworden^[2b, 1a, d]. Zur Herstellung des analogen Dicyano-cobalt(III)-D-didehydrocorrinates **1a** bedienten wir uns des elektrochemisch gut erhältlichen Nickel(II)-19-acetoxy-secocorrinates **5**. Der Syntheseweg, welcher in ca. 70% Gesamtausbeute zum corrinoiden Cobaltkomplex **9** als Vorläufer von **1a** führt, ist unten skizziert. Die Freisetzung des pyrroloiden D-Ringes von **1a** gelang durch Erhitzen einer sorgfältig entgasten Mischung aus **9**, Dimethylsulfon und 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en im Überschuß. Das lichtempfindliche pyrroloide **1a** konnte in hoher Rohausbeute als grünes Pulver gewonnen werden. Die Konstitutionszuordnung basiert insbesondere auf dem ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂, -40 °C). **1a** zeichnet sich im UV/VIS-Spektrum durch stark bathochrom verschobene, breite Absorptionsbanden aus (α -Bande bei ca. 710 nm). Beim Schütteln einer benzolischen Lösung gegen eine 1 M wäßrige HCN-Lösung (Phosphatpuffer pH 3.5) läßt sich **1a** reversibel in einen tiefvioletten Komplex umwandeln, der nach UV/VIS- (α -Bande bei 598 nm) und ¹H-NMR-Spektrum das durch C-17-Protonierung entstandene Dicyano-cobalt(III)- Δ^{18} -didehydrocorrinat **3** sein dürfte (analoges Verhalten von **1b**^[1d]). Säureeinwirkung auf **1a** ohne HCN-Zusatz führt über **3** rasch zu weiterem Farbwechsel nach rot (Verlust eines axialen Cyanoganden (?), **3** → **4**, UV/VIS: α -Bande bei 540 nm).

[*] Dr. B. Kräutler, K. Hilpert

Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Prof. Dr. A. Eschenmoser). Wir danken Prof. Dr. A. Eschenmoser für seine Hilfe.



Die Reduktion **1a** → **2** gelang (nach Behandlung von **1a** mit Trifluoressigsäure (→ **4**)) mit Zinkstaub im Überschuß in N₂-gesättigter essigsaurer Lösung (RT, 1 h). Leuchtend rotes **2** wurde durch Neutralisation, Cyanidzusatz und Luftoxidation in 22% Ausbeute gewonnen und nach Kristallisation durch Vergleich mit authentischem **2**^[16] identifiziert. Damit ist das Corrinystem erstmals via Reduktion eines D-Didehydrocorrins zugänglich geworden.

Eingegangen am 23. November 1981 [Z 995]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 305–316

- [1] B. Zagalak, W. Friedrich: *Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor*. Proceedings of the Third European Symposium, Zürich 1979, de Gruyter, Berlin 1979.
- [2] b) A. Eschenmoser in [1], S. 89.
- [11] a) B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 924; d) V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 89 (1977) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 459.
- [16] a) I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79 (1967) 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 864.

C-Carboxylierung von Nitroalkanen mit 1-Ethoxycarbonyl-benzotriazol

Von Mladen V. Proštenik* und Ivan Butula

2-Nitrocarbonsäureester **4** werden kaum durch C-Carboxylierung der Salze einfacher Nitroalkane **1** hergestellt, da die anionische Spezies **2** bei starker Tendenz zur *O*-Carboxylierung nur schwach nucleophil ist. Dilithium-Salze [RC=NO₂]²⁻2Li⁺ lassen sich hingegen mit verschiedenen Reagentien carboxylieren^[6].

[*] Dr. M. V. Proštenik

INA Research and Development
Proletertskih brigada 78, YU-41000 Zagreb (Jugoslawien)

Prof. Dr. I. Butula
Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb
A. Kovačića 1, YU-41000 Zagreb (Jugoslawien)