

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Ein ternäres Clathrat aus Cryptand, Hydrochinon und Wasser – Selektive Bildung und Röntgen-Strukturanalyse**

Von Fritz Vögtle*, Heinrich Puff,
Edmund Friedrichs und Walter M. Müller
Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren konnten zahlreiche (Neutral-)Komplexe von Kronenethern mit ungeladenen Gastmolekülen hergestellt werden^[1]. Wir beschreiben erstmals Synthese und Röntgen-Strukturanalyse eines ternären Neutralkomplexes einer ungeladenen Cryptandverbindung – mit Hydrochinon und Wasser.

Die Wirtmoleküle **1a** ($F_p = 216\text{--}220^\circ\text{C}$)^[2a] und **2a** ($F_p = 89\text{--}93^\circ\text{C}$), die in Hohlraumgröße und Wasserlöslichkeit den Cyclodextrinen ähneln, wurden durch Umsetzung von Terephthaloyldichlorid mit 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-

diazacyclooctadecan nach dem Verdünnungsprinzip erhalten. Das aus Wasser umkristallisierte 32gliedrige Tetralactam **1a**, das noch nach 12 h Trocknen (12 Torr, 50°C) Wasser festhält, bildet in Wasser mit Hydrochinon^[4] auch beim Verhältnis Hydrochinon : Cryptand = 2 : 1 einen 1 : 1 : 4-Komplex (**1a** : Hydrochinon : H_2O) vom $F_p = 185\text{--}187^\circ\text{C}$. Für die schon in Lösung stattfindende Komplexbildung sprechen die leichtere Auflösung von Hydrochinon in heißem Chloroform („Neutral-Phasentransfer“^[4]) und die Stabilisierung von Hydrochinon-Lösungen gegenüber Oxidation durch **1a**.

Wäßrigen Chinhydrion-Lösungen wird durch **1a** das Hydrochinon durch Komplexbildung entzogen. Auch mit Resorcin ergibt **1a**, allerdings langsamer, einen kristallinen Komplex, noch langsamer mit Brenzcatechin. Aus dem Gemisch der drei Benzoldiole mit 0.3 Äquivalenten **1a** fällt nur der Hydrochinon-Komplex aus. Dies kann zur präparativen Trennung ausgenutzt werden.

Die Röntgen-Strukturanalyse des 1 : 1 : 4-Komplexes (Fig. 2) zeigt, daß das Hydrochinon nicht in den Hohlraum des Cryptanden eingebaut ist, obwohl es dort über H-Brücken mit den Kronenether-Einheiten komplexieren könnte^[4]. Offenbar führt die Bindung der Hydrochinon-Moleküle außerhalb des Cryptanden über H-Brücken unter Beteiligung von Wassermolekülen zu einem stabileren Kristallgitter. Bemerkenswerterweise bilden sich die H-Brücken ausschließlich über die Carbonylsauerstoffatome des Cryptanden.

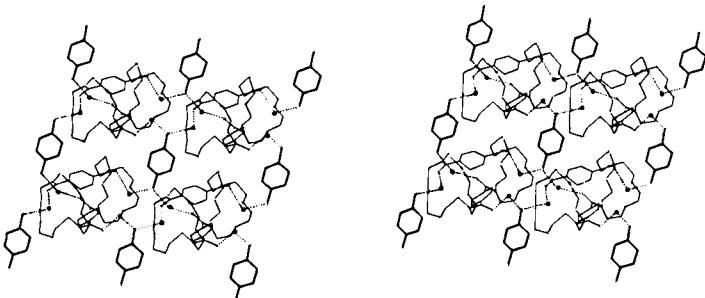


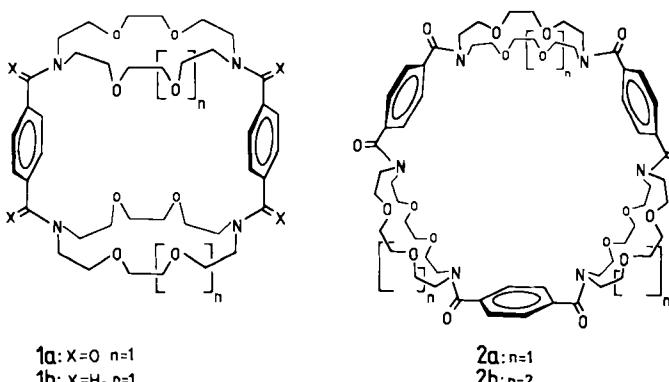
Fig. 2. Struktur des **1a**-Hydrochinon- H_2O -Clathrats (1 : 1 : 4) im Kristall; Ausschnitt aus einer Schicht (Stereobild).

Das Gitter besteht aus Schichten von Hydrochinon, Wasser und Cryptand. Die trikline Elementarzelle mit $a = 10.427(6)$, $b = 12.842(5)$, $c = 18.908(7)$ Å, $\alpha = 91.99(3)$, $\beta = 98.83(4)$, $\gamma = 94.44(4)$ °, Raumgruppe $P\bar{1}$, enthält je 2 Moleküle Hydrochinon und Cryptand und 8 Moleküle Wasser^[5a].

In ihrem Raumbedarf dem Hydrochinon ähnliche Gastmoleküle wie 1,2,4-, 1,3,5- und 1,2,3-Benzoltriol sowie 2,7-Naphthalindiol ergeben gleichfalls stabile isolierbare 1 : 1 : n H_2O -Komplexe; 2,6-Naphthalindiol, 4-Nitrophenol, 4-Hydroxybenzylalkohol und ähnliche Verbindungen bilden keine kristallinen Komplexe.

Das wasserunlösliche Amin **1b** ($F_p = 111\text{--}113^\circ\text{C}$) sowie wasserlösliche und -unlösliche Analoga von **1a** bilden unter gleichen Bedingungen keine Komplexe dieser Art.

Das gleichfalls wasserlösliche 48gliedrige Hexalactam **2a** hat einen größeren Hohlraum als γ -Cyclodextrin. Hier eignen sich 1,3,5-Benzoltricarbonsäure und Benzolhexacarbonsäure in wäßriger Lösung als Gastverbindungen, deren kristalline Komplexe ($F_p = 237\text{--}245^\circ\text{C}$ bzw. $166\text{--}173^\circ\text{C}$) noch unbekannter Struktur ebenfalls isoliert werden konnten.



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

Prof. Dr. H. Puff, E. Friedrichs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Fräulein U. Werner für experimentelle Mithilfe.

Aus den Befunden ist zu folgern, daß auch bei Cyclodextrin-analog ungeladenen und wasserlöslichen Wirtverbindungen wie **1a** ein in den Hohlraum passendes Gastmolekül nicht unbedingt eingebaut wird, auch wenn H-Brücken zur Stabilisierung beitragen können. Wie das Beispiel des 1:1:4-Komplexes zeigt, konkurriert die Gitter-Clathratbildung – die auch bei den Cyclodextrinen auftritt – erfolgreich.

Eingegangen am 11. Februar 1982 [Z 100]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 986–995

- [1] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107; G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, T. H. Delord, D. K. Kohli, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7376.
- [2] a) **1a** ist in anderem Zusammenhang – mit zu niedriger Fp-Angabe – beschrieben worden: vgl. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112 (1979) 546.
- [4] Vgl. die Komplexe von Kronenethern mit einbasigen Phenolen: F. Vögtle, W. M. Müller, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3179; siehe auch [1] sowie D. A. Grossie, W. H. Watson, F. Vögtle, *Acta Crystallogr.* 1982, im Druck.
- [5] a) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene als maßgeschneiderte Reagentien zur nucleophilen Trifluormethylierung**

Von Uwe Hartkopf und Armin de Meijere*

Methoden zur Einführung von Trifluormethylgruppen in organische Moleküle sind nach wie vor gesucht^[1]. Die nucleophile Übertragung des Carbanions Trifluormethanid war bis vor kurzem unbekannt^[2]. Wir konzipierten deshalb die neuartigen Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene **2**, die wegen der ausgezeichneten Elektrophilie heteroatomgebundener Trialkylsilylgruppen zur Erzeugung von CF₃⁺ unter extrem milden Bedingungen geeignet erschienen.

Für die Reaktion mit Trifluornitrosomethan, das primäre Alkylamine in Trifluormethylazoverbindungen umwandelt^[1], erwiesen sich Trialkylsilylamine als zu wenig nucleophil. Die Lithiumsilylamide **1** reagieren jedoch glatt mit CF₃NO. Aus Lithiumbis(trimethylsilyl)amid **1a** und Lithium-*tert*-butyldimethylsilylamid **1b** in Diethylether entstanden so blaßrote Lösungen von **2a** bzw. **2b**; allerdings konnte nur **2b** präparativ-gaschromatographisch bis auf 95% Reinheit angereichert werden (Tabelle 1). **2a** zerstörte sich beim Isolierungsversuch sehr rasch, und auch **2b** ist extrem hydrolyseempfindlich: Spuren von Luftfeuchtigkeit initiieren die autokatalytische Zersetzung zu Disiloxanen bzw. Silanolen, Trialkylsilylfluoriden und anderen Trialkylsilylderivaten. Auch ethyl- und phenylsubstituierte Verbindungen **2** ließen sich mangels hydrolytischer und /oder thermischer Beständigkeit nur in Lösung erzeugen und durch GC/MS-Kombination nachweisen.

Mit ausreichend voluminösen Gruppen am Silicium wie in **2g** und **2i** sind derartige Diazene jedoch völlig beständig. Das Tri-*tert*-butylsilylderivat **2g** ist ein violetter Feststoff (Fp = 37–38 °C), das himbeerrote kristalline Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methyl]silylderivat **2i** (Fp ≈ 200 °C (Zers.)) kann an der Luft unzersetzt auf ≈ 200 °C erhitzt werden (Tabelle 1). Demnach können **2g** und **2i** zur Un-

tersuchung der Bindungseigenschaften dieser neuen Substanzklasse dienen.

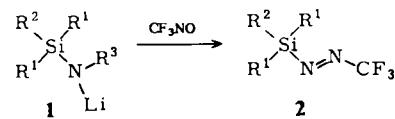
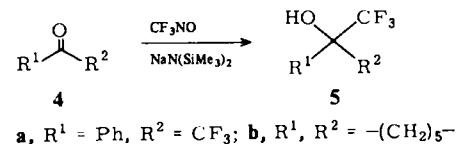


Tabelle 1. Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene **2** aus Lithiumsilylamiden **1** und Trifluornitrosomethan bei –80 °C.

R ¹	R ²	R ³	Solvans	Ausb. [%] [a]	$\lambda_{\text{max}}(\varepsilon_{\text{max}})$
a	Me	Me	SiMe ₃	Et ₂ O; Bu ₂ O	—
b	Me	tBu	H	Et ₂ O	6
g	tBu	tBu	H	Et ₂ O	11
i	Me	C(SiMe ₃) ₃	H	Et ₂ O	33
					504 (15)

[a] Gaschromatographisch isolierte Ausbeute.

Die beobachtete Hydrolyseempfindlichkeit der anderen Verbindungen **2** wurde als Hinweis darauf gewertet, daß sie wie erwartet unter Freisetzung von CF₃⁺ fragmentieren. Tatsächlich gelang es, **2a** bereits bei –100 °C zu erzeugen,



seine Fragmentierung in situ einzuleiten und die entstehenden CF₃⁺-Ionen mit Carbonylverbindungen abzufangen. Dazu tropfte man eine Tetrahydrofuran-Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid bei –100 °C in eine Lösung von CF₃NO und Carbonylverbindung in THF. Aus Trifluoracetophenon **4a** und Cyclohexanon **4b** entstanden so mit 34 bzw. 30% Ausbeute (gaschromatographisch isoliert) die tertiären Alkohole **5a** bzw. **5b** (¹H-, ¹³C-NMR, MS).

Diese ausbaufähige, äußerst milde Methode komplementiert den kürzlich publizierten ersten Bericht über eine nucleophile Trifluormethylierung von Carbonylverbindungen^[2].

Eingegangen am 26. Februar 1982 [Z 104]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1121–1127

[1] Vgl. P. Göltz, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 89 (1977) 892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 854, zit. Lit.

[2] Trifluormethyliodid reagiert mit Zink in Dimethylformamid zu Trifluormethylzinkiodid, das sich an Carbonylverbindungen addiert: Vgl. T. Kitazume, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* 1981, 1679, zit. Lit.

Monomolekulare Membranen aus synthetischen Makrotetroliden**

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop*, Karin Ellermann, Hans Herrmann David und Joachim Mathieu

Für die Synthese von definierten monomolekularen Membranen mit unterschiedlichen Kopfgruppen sind

[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, K. Ellermann, H. H. David und J. Mathieu
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

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

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, U. Hartkopf

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Fa. Hoechst AG und der Fa. Dynamit Nobel AG unterstützt.