

- [2] G. L. Simon, A. W. Adamson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7654; L. D. Brown, K. N. Raymond, S. Z. Goldberg, *ibid.* **94** (1972) 7664.  
 [3] F. A. Cotton, T. G. Duane, J. S. Wood, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1495.  
 [4] S. Peng, Y. Wang, C. Chiang, *Acta Crystallogr. C* **40** (1984) 1541.  
 [5] Wir verwenden den Begriff „ $\delta$ -Bindung“, da zwei Nodalebenen enthalten sind.  
 [6] V. L. Goedken, S. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 914.  
 [7] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 640.  
 [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51151, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## „In-out“-isomere Großhöhlräume und ihre unterschiedliche Gastselektivität\*\*

Von Joachim Franke und Fritz Vögtle\*

Mehrseitig umgrenzte makrobicyclische Großhöhlräume (Ringliedernzahl um 30) sind bisher kaum bekannt<sup>[1]</sup>. Die „allseitige“ Ummantelung organischer Gastmoleküle sollte wegen der besseren Abschirmung der hydrophoben Nische die Komplexstabilität und -selektivität erhöhen.

Wir berichten über Synthese und Eigenschaften zweier neuer sphärischer Wirtverbindungen **1** und **2** vom Speleand-Typ<sup>[2]</sup>, die sich bei gleicher chemischer Konstitution und somit ähnlichen chemischen Eigenschaften in Form und Größe ihrer Hohlräume unterscheiden. Die Wasserlöslichkeit wird durch Protonierung der sechs Amin-Stickstoffatome erreicht.

Die dreifach verketteten Triphenylethane<sup>[3]</sup> **1** und **2** wurden nebeneinander aus **3** über **4–9** erhalten (Schema 1)<sup>[4]</sup>.

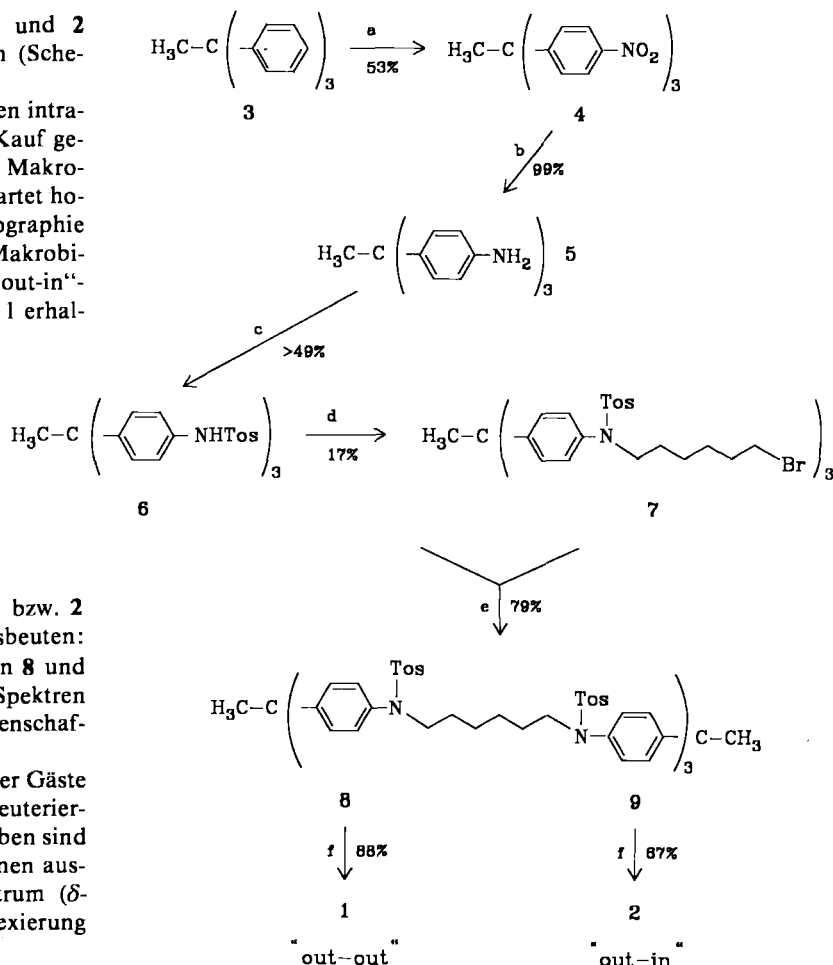
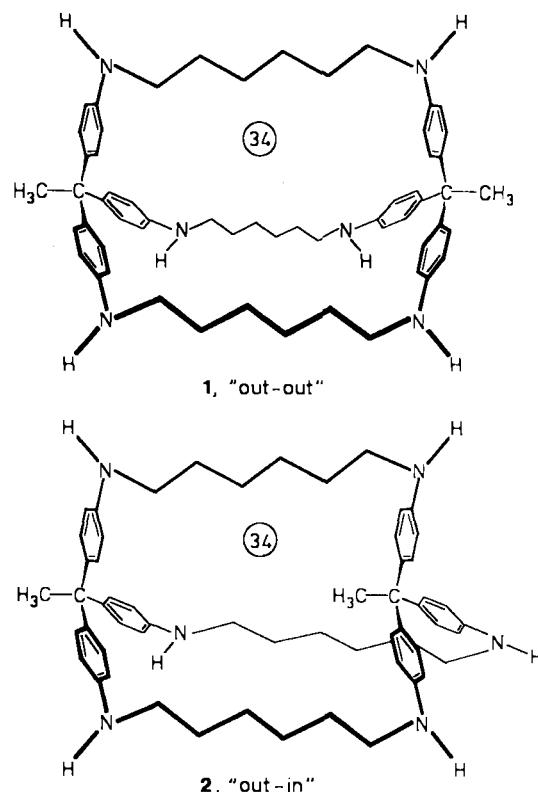
Während bei der Kettenverlängerung **6**  $\rightarrow$  **7** wegen intramolekularer Ringschlüsse ein Ausbeuteverlust in Kauf genommen werden mußte, gelang die entscheidende Makrocyclisierung von **6** mit **7** zu **8** und **9** in der unerwartet hohen Gesamtausbeute von 79%! Durch Chromatographie des Rohprodukts konnten die beiden isomeren Makrobicyclen, deren Struktur wir als „out-out“-**8** und „out-in“-Isomere **9** interpretieren, im Verhältnis von ca. 1:1 erhalten.

ten werden. Die Detosylierung von **8** bzw. **9** zu **1** bzw. **2** gelang mit HBr/Phenol in unterschiedlichen Ausbeuten: 88 bzw. 67%. Für die angegebene Zuordnung<sup>[4]</sup> von **8** und **9** sowie **1** und **2** sprechen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie die unterschiedlichen Komplexeigenschaften.

Einige Ergebnisse der Komplexbildung potentieller Gäste mit den isomeren Wirtverbindungen **1** und **2** in deuterierter wäßriger Lösung gibt Tabelle 1 wieder. Angegeben sind jeweils die chemischen Verschiebungen der Protonen ausgewählter Gastverbindungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta$ -Werte) und die Veränderungen bei der Komplexbildung ( $\Delta\delta$ -Werte).

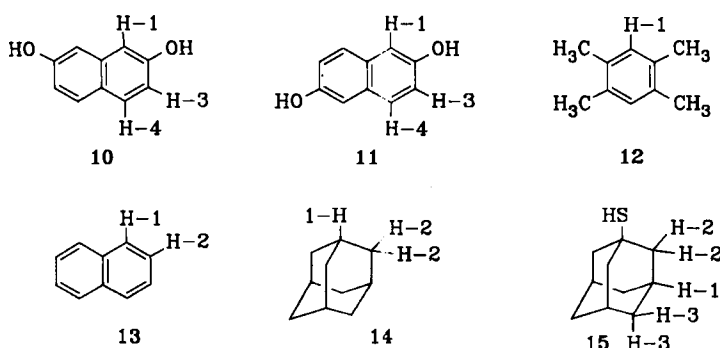
[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. J. Franke  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. Synthese der Wirtverbindungen **1** und **2**. a) HNO<sub>3</sub>, b) H<sub>2</sub>/Pt; c) TosCl; d) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br; e) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Dimethylformamid (DMF), die angegebene Ausbeute bezieht sich auf **8** + **9**; Trennung von **8** und **9** durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub>; Gradientenelution mit Dichlormethan/Petrolether 40–60°C/Essigester 1:1:0,2 bis 1:1:2; f) HBr, Phenol.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Hochfeldverschiebungen von Protonen der Gastverbindungen 10–15 durch die Wirtverbindungen 1 und 2 (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ ,  $\text{pD}=1.2$ ,  $21^\circ\text{C}$ , Standard definiert auf  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $\delta=4.8$ ; Konzentrationen: Wirt  $2.5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , Gast  $1.25 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ).

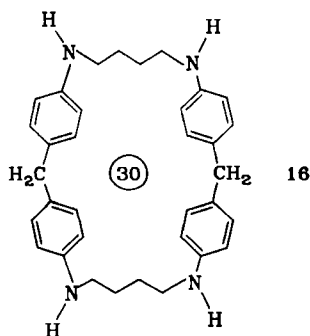


Gast	Gast-proton	$\delta$	Gast + 1 $\Delta\delta$ (ppm)	Gast + 2 $\Delta\delta$ (ppm)
10	H-1	7.03	-0.73	-0.5
	H-3	6.93	-0.43	-0.4
	H-4	7.69	-0.69	ca. -0.5 [a]
11	H-1	7.13	-0.4	-0.5
	H-3	7.06	-0.4	-0.43
	H-4	7.61	ca. -0.5 [a]	ca. -0.5 [a]
12	H-1	6.8	—	—
[b]	$\text{CH}_3$	2.13	—	—
13	H-1	7.82	-0.5	-0.5
[b]	H-2	7.45	-0.5	-0.5
14	H-1	1.9	-0.6	—
[b]	H-2	1.8	-0.5	—
15	H-1	2.05	-0.3	—
	H-2	2.12	bis	—
	H-3	1.72	-0.5 [c]	—

[a] Die chemische Verschiebung konnte nicht exakt bestimmt werden, da die Signale mit denen des Wirts überlappen. [b] Die Komplexe wurden durch fest/flüssig-Extraktion in  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}:(\text{D}_3\text{OD})$  (4:1) hergestellt (vgl. [5]). [c] Die Gastsignale konnten nicht exakt zugeordnet werden.

Die  $\Delta\delta$ -Werte setzen sich aus Anisotropieeffekten zwischen Wirt- und Gastmolekülen sowie aus Einflüssen der positiven Ladungen der Ammoniumzentren zusammen. Unterschiedliche Verschiebungen von Protonen eines einzelnen Gastmoleküls führen wir auf dessen räumliche Orientierung zu den Anisotropie- und Ladungszentren des Wirts zurück.

Mit 1 beobachten wir innerhalb von 24 h vollständigen  $\text{H}/\text{D}$ -Austausch<sup>[6]</sup> der als H-1 bezeichneten Protonen der Gäste 10 und 11. Weder 2 noch die Vergleichsverbindung 16<sup>[7]</sup> ermöglichen diesen Austausch.



Komplexe von Arenen ohne funktionelle Gruppen mit synthetischen Wirtverbindungen sind bisher noch selten<sup>[1,5,7,8]</sup>. Unerwarteterweise bilden beide Wirte 1 und 2

auch mit Naphthalin 13 als Gast einen Einschlußkomplex. Jedoch wird das etwas größere Durol 12 weder von 1 noch von 2 komplexiert.

Darüber hinaus gelingt es mit 1 erstmals, Adamantan 14, einen nicht funktionalisierten aliphatischen Kohlenwasserstoff, in wäßrigem Medium durch selektive Komplexierung zu lösen. Dies war bisher nur mit Cyclodextrinen möglich. Der isomere Wirt 2 ist dazu nicht fähig. Diesen herausragenden Selektivitätsunterschied erklären wir durch die „passende“ Größe und Form des Hohlraums von 1, welches das kugelförmige Adamantan vollständig umschließen kann; der Hohlraum von 2 ist zu klein. Dementsprechend wird auch 1-Adamantanthiol 15 nur von 1, nicht aber von 2 komplexiert.

Fluoreszenzspektroskopische Messungen<sup>[9]</sup> ergaben für die Komplexbildung von 2 mit 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure (ANS) als Gast mit  $\text{p}K=4.0$  einen ähnlichen Wert wie für den 16-ANS-Komplex ( $\text{p}K=3.8$ <sup>[7]</sup>). Der 1-ANS-Komplex ( $\text{p}K=4.6$ ) ist auch in diesem Fall deutlich stabiler.

Damit ist erstmals gezeigt, daß es möglich ist, zwei isomere, strukturell sehr ähnliche Wirtverbindungen (1 und 2) zu erhalten, deren unterschiedliche Selektivität sich nur auf die Hohlraumgröße zurückführen läßt. Mit maßgeschneiderten Wirthohlräumen dieses Typs erscheinen spezifische Deuterierungen/Tritierungen praktikabel; außerdem sollte es gelingen, organische Verbindungen selektiv aus lipophiler Phase in die wäßrige zu überführen<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 22. November,  
ergänzt am 28. Dezember 1984 [Z 1085]

- [1] F. Diederich, K. Dick, *Angew. Chem.* 96 (1984) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 810.
- [2] M. Dhaenens, L. Lacombe, J. M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1097; vgl. N. Wester, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1487.
- [3] S. Karbach, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 115 (1982) 427.
- [4] Elementaranalysen,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Fp  $^\circ\text{C}$ : 1 > 250, 2 > 250 (beide als Hydrochloride), 6 154–156; 7 118; 8 176–178; 9 137. 1:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ (int.), 90 MHz):  $\delta=1.2$ –1.8 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.0 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ -out), 2.9–3.2 (t, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.4–3.6 (s, 6 H, NH), 6.3–7.0 (AB-System, 24 H, arom. H);  $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_6$ , ber. 852.5818, gef. 852.5868. 2:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ (int.), 90 MHz):  $\delta=0.89$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -in), 1.2–1.7 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.0 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -out), 2.9–3.2 (t, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.4–3.6 (s, 6 H, NH), 6.4–7.0 (AB-System, 24 H, arom. H);  $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_6$ , ber. 852.5818, gef. 852.5842. Fragmente mit einer Intensität > 2% werden nicht beobachtet (EI; 70 eV). 8:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ (int.), 400 MHz):  $\delta=1.1$ –1.35 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.2 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ -out), 2.4 (s, 18 H, Tosyl- $\text{CH}_3$ ), 3.3–3.5 (t, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.85–6.95 (s, 24 H, arom. H), 7.25–7.45 (AB-System, 24 H, arom. H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ (int.), 90 MHz):  $\delta=21.56$  (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), 26.26, 27.12 ( $\text{CH}_2$ ), 28.26 ( $\text{CH}_3$ -out), 50.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.66, 129.50, 135.17, 137.18, 143.45, 147.70 (aromat. C). 9:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ (int.), 400 MHz):  $\delta=0.85$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -in), 1.1–1.5 (m, 24 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.15 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -out), 2.4 (s, 18 H, Tosyl- $\text{CH}_3$ ), 3.35–3.55 (m, 12 H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.85–6.95 (s, 24 H, arom. H), 7.25–7.45 (AB-System, 24 H, arom. H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ (int.), 90 MHz):  $\delta=21.56$  (Tosyl- $\text{CH}_3$ ), 25.15 ( $\text{CH}_3$ -in), 26.02, 28.29 ( $\text{CH}_2$ ), 32.53 ( $\text{CH}_3$ -out), 50.27 (C–N), 127.66, 129.47, 137.24, 143.49, 147.92 (aromat. C). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Absorptionen der quartären Kohlenstoffatome konnten wegen geringer Löslichkeit der Probe nicht eindeutig identifiziert werden.
- [5] H.-J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908.
- [6]  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen und durch MS-Analyse des teildeuterierten Gasts bestätigt. Vgl. F. Vögtle, W. M. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 712.
- [7] K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2504; K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka, Y. Arata, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4347.
- [8] F. Diederich, K. Dick, *Angew. Chem.* 95 (1983) 730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 715; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 957.
- [9] Fluoreszenzspektrometer Hitachi Model 204-A; Anregungswellenlänge:  $\lambda=375\text{ nm}$ , Emissionsmessung bei 505 nm, Medium 0.5 M  $\text{KCl}/0.015\text{ M}$   $\text{HCl}$ -Puffer. Konzentration von 16-ANS:  $2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ ; die Konzentration von 1 und 2 wurde von 0 bis  $10^{-3}\text{ M}$  variiert.