

- [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 „δ-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 Großhohlräume und ihre unterschiedliche Gastselektivität**

Von Joachim Franke und Fritz Vögtle*

Mehrseitig umgrenzte makrobicyclische Großhohlräume (Ringgliederzahl um 30) sind bisher kaum bekannt^[1]. Die „allseitige“ Ummantelung organischer Gastmoleküle sollte wegen der besseren Abschirmung der hydrophoben Nische die Komplexstabilität und -selektivität erhöhen.

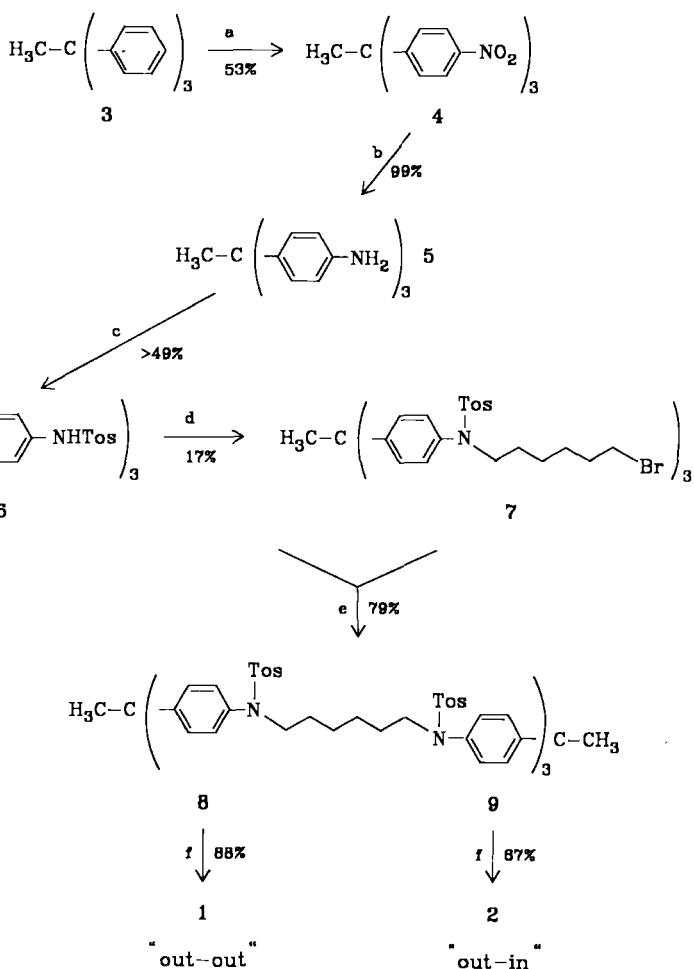
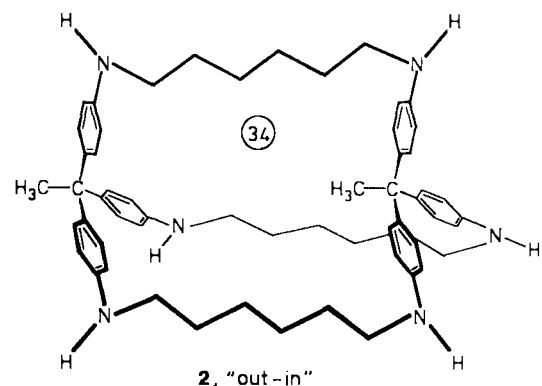
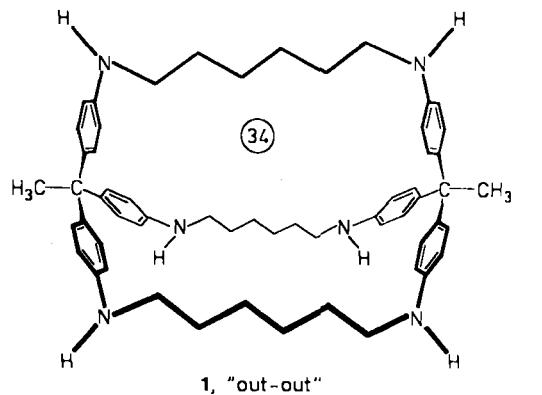
Wir berichten über Synthese und Eigenschaften zweier neuer sphärischer Wirtverbindungen **1** und **2** vom Speleand-Typ^[2], die sich bei gleicher chemischer Konstitution und somit ähnlichen chemischen Eigenschaften in Form und Größe ihrer Hohlräume unterscheiden. Die Wasserlöslichkeit wird durch Protonierung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

Die dreifach verketteten Triphenylethane^[3] **1** und **2** wurden nebeneinander aus **3** über **4-9** erhalten (Schemma 1)^[4].

Während bei der Kettenverlängerung **6** → **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 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^[4] von **8** und **9** sowie **1** und **2** sprechen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie die unterschiedlichen Komplexierungseigenschaften.

Einige Ergebnisse der Komplexierung 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 ¹H-NMR-Spektrum (δ-Werte) und die Veränderungen bei der Komplexierung (Δδ-Werte).



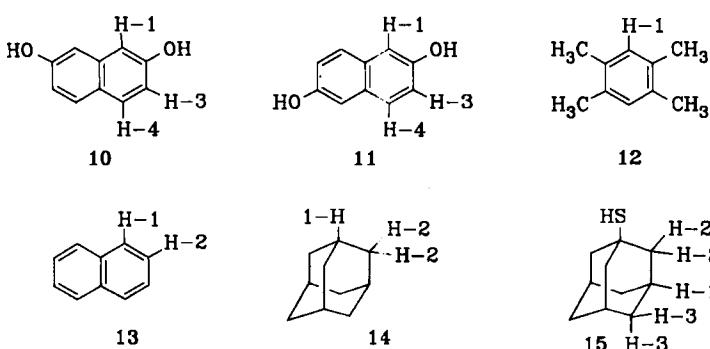
Schema 1. Synthese der Wirtverbindungen **1** und **2**. a) HNO_3 ; b) H_2/Pt ; c) K_2CO_3 ; d) $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$; e) K_2CO_3 , Dimethylformamid (DMF), die angegebene Ausbeute bezieht sich auf **8** + **9**; Trennung von **8** und **9** durch Chromatographie an SiO_2 ; Gradientenelution mit Dichlormethan/Petrolether 40-60°C/Essigester 1:1:0.2 bis 1:1:2; f) HBr , Phenol.

[*] 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.

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

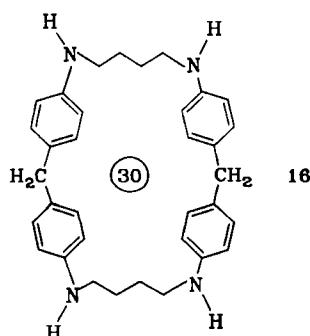


Gast	Gast-proton	δ	Gast + 1 $\Delta\delta$ [ppm]	Gast + 2 $\Delta\delta$ [ppm]
10	H-1	7.03	-0.73	-0.5
	H-3	6.93	-0.43	-0.4
	H-4	7.69	-0.69	ca. -0.5 [a]
11	H-1	7.13	-0.4	-0.5
	H-3	7.06	-0.4	-0.43
	H-4	7.61	ca. -0.5 [a]	ca. -0.5 [a]
12	H-1	6.8	—	—
[b]	CH_3	2.13	—	—
13	H-1	7.82	-0.5	-0.5
[b]	H-2	7.45	-0.5	-0.5
14	H-1	1.9	-0.6	—
[b]	H-2	1.8	-0.5	—
15	H-1	2.05	-0.3	—
[b]	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 $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}:\text{CD}_3\text{OD}$ (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 H/D-Austausch^[6] der als H-1 bezeichneten Protonen der Gäste **10** und **11**. Weder **2** noch die Vergleichsverbindung **16**^[7] ermöglichen diesen Austausch.



Komplexe von Arenen ohne funktionelle Gruppen mit synthetischen Wirtverbindungen sind bisher noch selten^[1,5,7,8]. Unerwarteterweise bilden beide Werte **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 funktionisierten 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-Adamantanethiol **15** nur von **1**, nicht aber von **2** komplexiert.

Fluoreszenzspektroskopische Messungen^[9] ergaben für die Komplexbildung von **2** mit 8-Anilino-1-naphthalinsulfinsäure (ANS) als Gast mit $\text{pK}=4.0$ einen ähnlichen Wert wie für den **16**·ANS-Komplex ($\text{pK}=3.8$ ^[7]). Der **1**·ANS-Komplex ($\text{pK}=4.6$) 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/Tritiierungen praktikabel; außerdem sollte es gelingen, organische Verbindungen selektiv aus lipophiler Phase in die wässrige zu überführen^[8].

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, ^1H -, ^{13}C -NMR- und Massenspektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Fp [^1C]: 1 > 250, 2 > 250 (beide als Hydrochloride), **6** 154–156; **7** 118; **8** 176–178; **9** 137. 1: ^1H -NMR (CDCl_3/TMS (int.), 90 MHz): $\delta=1.2$ –1.8 (m, 24 H, CH_2), 2.0 (s, 6 H, CH_3 -out), 2.9–3.2 (t, 12 H, NCH_2), 3.4–3.6 (s, 6 H, NH), 6.3–7.0 (AB-System, 24 H, aromat. H); $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_6$, ber. 852.5818, gef. 852.5868. – 2: ^1H -NMR (CDCl_3/TMS (int.), 90 MHz): $\delta=0.89$ (s, 3 H, CH_3 -in), 1.2–1.7 (m, 24 H, CH_2), 2.0 (s, 3 H, CH_3 -out), 2.9–3.2 (t, 12 H, NCH_2), 3.4–3.6 (s, 6 H, NH), 6.4–7.0 (AB-System, 24 H, aromat. 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**: ^1H -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ (int.), 400 MHz): $\delta=1.1$ –1.35 (m, 24 H, CH_2), 2.2 (s, 6 H, CH_3 -out), 2.4 (s, 18 H, Tosyl- CH_3), 3.3–3.5 (t, 12 H, NCH_2), 6.85–6.95 (s, 24 H, aromat. H), 7.25–7.45 (AB-System, 24 H, aromat. H); ^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS (int.), 90 MHz): $\delta=21.56$ (Tosyl- CH_3), 26.26, 27.12 (CH_2), 28.26 (CH_3 -out), 50.1 (NCH_2), 127.66, 129.50, 135.17, 137.18, 143.45, 147.70 (aromat. C). – **9**: ^1H -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ (int.), 400 MHz): $\delta=0.85$ (s, 3 H, CH_3 -in), 1.1–1.5 (m, 24 H, CH_2), 2.15 (s, 3 H, CH_3 -out), 2.4 (s, 18 H, Tosyl- CH_3), 3.35–3.55 (m, 12 H, NCH_2), 6.85–6.95 (s, 24 H, aromat. H), 7.25–7.45 (AB-System, 24 H, aromat. H); ^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS (int.), 90 MHz): $\delta=21.56$ (Tosyl- CH_3), 25.15 (CH_3 -in), 26.02, 28.29 (CH_2), 32.53 (CH_3 -out), 50.27 (C–N), 127.66, 129.47, 137.24, 143.49, 147.92 (aromat. C). Die ^{13}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] ^1H -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. Iitaka, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2504; K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, 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: $\lambda=375$ nm, Emissionsmessung bei 505 nm, Medium 0.5 M $\text{KCl}/0.015$ M HCl -Puffer. Konzentration von 1,8-ANS: $2 \cdot 10^{-6}$ M; die Konzentration von **1** und **2** wurde von 0 bis 10^{-3} M variiert.