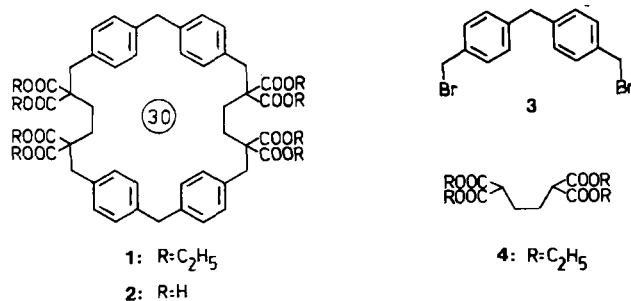


Carbocyclische Großhöhlräume zum selektiven Einschluß organischer Gastmoleküle in wäßriger Lösung**

Von Fritz Vögtle*, Thomas Merz und Herbert Wirtz

Bisher gelangen gesicherte Gasteinschlüsse in wäßriger Lösung ausschließlich mit heterocyclischen Wirtverbindungen^[1,2]. Große Kohlenstoffringe hätten den Vorteil, chemisch stabiler und bei Umsetzungen der Seitenketten variabler zu sein. Wir berichten erstmals über eine wasserlösliche, carbomakrocyclische Wirtverbindung **2** mit 30gliedrigem Hohlraum.



Umsetzung des Diphenylmethan-Derivats **3** mit dem Dinatriumsalz des 2,2'-Ethylenbis(malonesters) **4** unter Verdünnungsbedingungen liefert den gewünschten „dimeren“ Octaester **1** (Fp=190°C) in 1.8% Ausbeute^[3,4]. Alkalische Hydrolyse führt zur makrocyclischen Octacarbonsäure **2** (Fp > 320°C), die wünschgemäß in alkalischem Wasser als Anion^[1,2] löslich ist.

Bei Zugabe von – zum Hohlraum räumlich passenden – Gastverbindungen wie 1,4-Xylylenbis(trimethylammoniumiodid) **5** zu Lösungen von **2** in D₂O/NaOD erfahren alle Protonen des Gastmoleküls charakteristische starke Hochfeldverschiebungen^[5] (vgl. Tabelle 1).

Der Einschluß organischer Gastmoleküle, in diesem Fall quartärer Ammoniumverbindungen, in den Hohlraum des

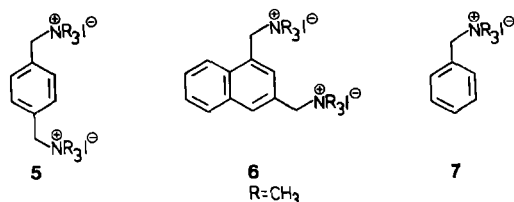


Tabelle 1. ¹H-NMR-Hochfeldverschiebungen von Protonen der Gastverbindungen **5–7** durch die Wirtverbindung **2** (400 MHz, D₂O/NaOD, pD=14, 21°C; Standard definiert auf H₂O bei δ=4.8; Konzentrationen: Wirt 5·10⁻² M, Gast 2.5·10⁻² M).

Gast	δ (Aryl-H)	δ (CH ₂)	δ (N-CH ₃)
5	7.75	4.6	3.16
6	7.95	4.93, 4.71	3.2
7	7.55	4.66	3.06
	Δδ (Aryl-H)	Δδ (CH ₂)	Δδ (N-CH ₃)
5 + 2	-0.5	-0.6	-0.3
6 + 2	-0.13	-0.1	-0.25
7 + 2	-0.16	-0.2	-0.18

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. T. Merz, Dipl.-Chem. H. Wirtz
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

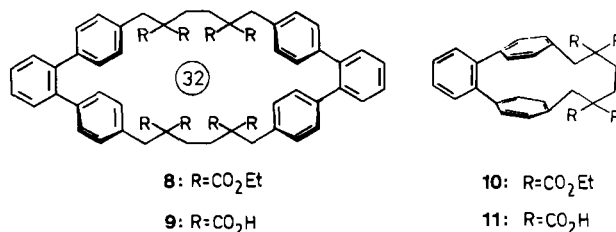
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

neuen Wirttyps **2** ist damit erwiesen. Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Rezeptor-Modellsystemen, für die der Gasteinschluß im Wirtshohlraum gesichert ist, enthält **2** im Ringgerüst keine Donorzentren; Wasserstoffbrücken zwischen Wirt und Gast sind weitgehend auszuschließen. Die Verschiebung aller Protonen des Gastes **5** deutet auf eine Ummantelung aller Teile von **5** durch die Wirtverbindung im zeitlichen Mittel.

Daß der Wirt **2** unterschiedliche Einschlußkomplexe bildet, ergibt sich qualitativ aus dem Befund, daß die Hochfeldverschiebungen je nach Gastmolekül sehr verschieden sind: Während das Naphthalin-Derivat **6** offenbar wegen seines zu großen Raumbedarfs nicht wie **5** eingeschlossen wird, paßt das quartäre Mono-ammoniumsalz **7** anscheinend etwas besser; die Verschiebungen sind jedoch nicht so ausgeprägt wie bei **5**. Dagegen läßt sich Naphthalin mit **2** nicht in die wäßrige Phase überführen.

Fluoreszenzspektroskopische Messungen ergaben für die Komplexbildung von **2** mit 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure (ANS) in Wasser einen Wert von pK=2.35. Er liegt höher als der Wert für den β-Cyclodextrin-ANS-Komplex in neutraler wäßriger Lösung.

Wie leicht das neue Wirtssystem **2** strukturell variiert werden kann, zeigt die auf analogem Wege geglückte Synthese der von *o*-Terphenyl abgeleiteten 32gliedrigen Wirtverbindungen **8** und **9** sowie der 16gliedrigen „Monomere“ **10** bzw. **11**^[6].



Carbomakrocyclen als Wirtverbindungen haben den Vorteil, daß ihr großer Ring nicht hydrolytisch gespalten wird. Wenn andere funktionelle Gruppen als die Carboxygruppe am Großring haften, deren Aufgabe es ist, enzymanalogue Gastumsetzungen zu bewirken^[1,7], ist dies besonders wichtig. Verbindungen vom Typ **1** und **8** lassen sich dementsprechend auch unter harten Bedingungen derivatisieren, z. B. auch zu ungeladenen und doch wasserlöslichen Wirtverbindungen mit Oligoamid-, Harnstoff- oder Barbiturat-Seitenketten. Oligocarbonsäuren des Typs **2** und **9** sind überdies auch (saure) Komplexbildner für Kationen. Wenn sich die Carboxygruppen nach innen wenden, entsteht ein für Metallkationen günstiger kleiner Hohlraum.

Eingegangen am 22. November,
ergänzt am 28. Dezember 1984 [Z 1086]

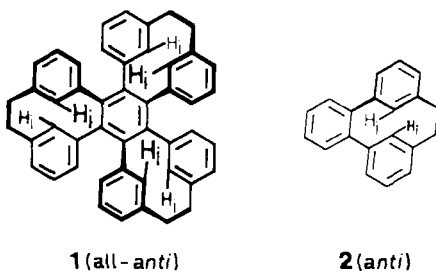
- [1] Vgl. M. Dhaenens, L. Lacombe, J. M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1097, zit. Lit.
- [2] Vor kurzem wurde über eine carbocyclische Wirt-Hexasulfonsäure vom Calixaren-Typ berichtet, jedoch ohne Nachweis einer ¹H-NMR-Hochfeldverschiebung: S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5315.
- [3] Daneben entsteht ein noch nicht exakt identifiziertes Produkt, möglicherweise ein Oligomer höherer Molmasse 2500–6500 (osmometrisch).
- [4] Elementaranalysen und Spektren der neuen Verbindungen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. 1: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS (int.), δ-Werte, 90 MHz): 1.2 (t, OCH₂CH₃), 1.76 (s, CH₂CH₂), 3.1 (s, Aryl-CH₂), 3.86 (s, Aryl-CH₂-Aryl), 4.1 (q, OCH₂CH₃), 6.74 (d, Aryl-H), 7.0 (d, Aryl-H); m/z (M⁺) = 1077 (EI). 2: ¹H-NMR (Bedingungen wie bei 1): 1.53 (s, CH₂CH₂), 2.8 (s, Aryl-CH₂), 3.9 (s, Aryl-CH₂-Aryl), 6.7 (d, Aryl-H), 7.1 (d, Aryl-H); m/z (M⁺) = 852 (FAB).

- [5] Mit externem Standard gemessen: Vgl. hierzu J. Franke, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 3.
 [6] **8** und **10**: Viskose Flüssigkeiten, beide $R_F=0.35$ (CHCl_3). – **9**: Die völlige Reinigung bereitet Schwierigkeiten. – **11**: Fp = 164–166°C (Zers., CO_2 -Entwicklung), 235–242°C.
 [7] Vgl. J. Winkler, E. Coutouli-Argyropoulos, R. Leppkes, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7198; Y. Murakami, *Top. Curr. Chem.* 115 (1984) 107; I. Tabushi, K. Yamamura, *ibid.* 113 (1984) 145, zit. Lit.

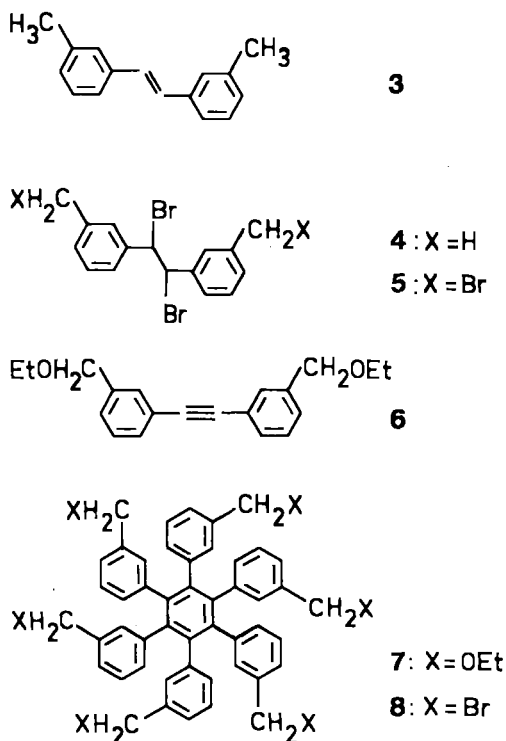
Ein dreizähliger Propeller aus sieben verklammerten Benzolringen**

Von Wolfram Kißener und Fritz Vögtle*

Anders als beim zweizähligen Heptahelicen^[2] läßt sich für den vom Hexaphenylbenzol abgeleiteten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{48}\text{H}_{36}$ **1** eine dreizählige Propellersymmetrie^[3] vorhersehen. Voraussetzung dafür ist, daß die äußeren Benzolringe analog wie im isolierten „Propellerflügel“ **2**^[4] abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene des zentralen Benzolrings stufenartig versetzt angeordnet sind^[5].



Die Synthese des helical-chiralen Kohlenwasserstoffs **1**^[6], von dem aufgrund der Befunde an **2**^[4] hohe optische Drehung erwartet werden konnte, gelang uns jetzt ausgehend vom Stilben **3** über die Stufen **4–8**^[7]. Die Cyclisie-



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

[**] Neue helicale Moleküle, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dipl.-Chem. A. Aigner und K.-H. Duchêne danken wir für Hilfe bei den Experimenten. – 10. Mitteilung: [1].

ring der Hexakis(brommethyl)-Verbindung **8** mit Phenyllithium konnte erst bei ungewöhnlich hoher Temperatur (siedendes Tetrahydrofuran) erreicht werden.

Dabei erhielten wir überraschend nicht nur direkt **1**, sondern außerdem zwei Isomere, denen wir aufgrund der ^1H -NMR-Spektren und der thermischen Umlagerung zu **1** die unerwartet stabilen *syn,syn,anti*- und *syn,anti,anti*-Konformationen **9** bzw. **10**^[7] zuordnen^[8] (Abb. 1).

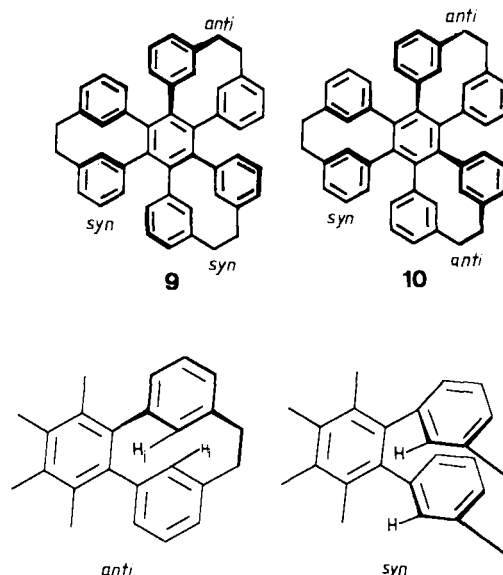


Abb. 1. *anti*- und *syn*-Anordnungen (Ausschnitt) in **1**, **9** und **10**.

Beim Erhitzen der Produkte der Phenyllithium-Cyclisierung auf 350°C finden *syn*→*anti*-Umlagerungen statt, die sich zunächst durch Veränderung der Kristallstruktur unter dem Heiztisch-Mikroskop, aber auch im völlig veränderten ^1H -NMR-Spektrum äußern (Abb. 2): Während die *syn*-Konformere **9** und **10** Aren-Signale bei $\delta=5.15$, 5.22 und 5.45 sowie CH_2 -Signale zentriert um $\delta=2.1$ und 3.2 zeigen, ist das ^1H -NMR-Spektrum von **1** aufgrund der starken Hochfeldverschiebungen der inneren Protonen [$\delta(\text{H}_i)=5.4$] strukturbeweisend. Die inneren Protonen der Vergleichsverbindung **2** absorbieren bei der gleichen Feldstärke ($\delta=5.44$).

Racemisches **1** (all-*anti*) ist fast farblos; es färbt sich ab 380°C braun^[9]. Durch HPLC an (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat) [(+)-PTMA]^[10] gelang eine Basislinien-

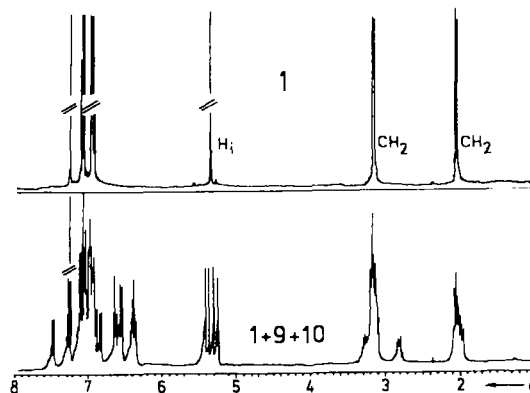


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren des bei der Synthese anfallenden **9**/**10**/**11**-Gemisches (unten) sowie von **1** (oben); 400 MHz, in CDCl_3 .