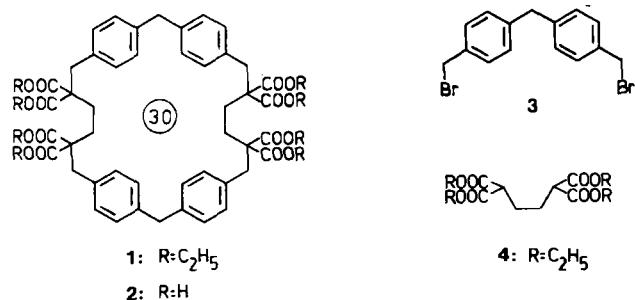


Carbocyclische Großhohlräume zum selektiven Einschluß organischer Gastmoleküle in wäßriger Lösung**

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 32gliedrigem Hohlraum.



Umsetzung des Diphenylmethan-Derivats **3** mit dem Dinatriumsalz des 2,2'-Ethylenbis(malonesters) **4** unter Verdünnungsbedingungen liefert den gewünschten „dimeren“ Octaester **1** ($F_p = 190^\circ\text{C}$) in 1.8% Ausbeute^[3,4]. Alkalische Hydrolyse führt zur makrocyclischen Octacarbonäure **2** ($F_p > 320^\circ\text{C}$), die wunschgemäß 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

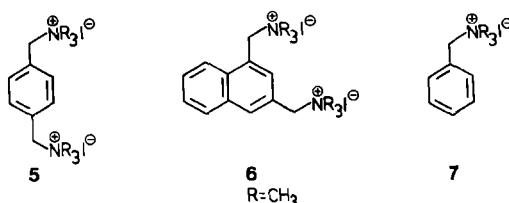


Tabelle 1. ¹H-NMR-Hochfeldverschiebungen von Protonen der Gastverbindungen **5–7** durch die Wirtverbindung **2** (400 MHz, D₂O/NaOD, pH=14, 21°C; Standard definiert auf HDO bei $\delta = 4.8$; Konzentrationen: Wirt 5 · 10⁻² M, Gast 2.5 · 10⁻² M).

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
	$\Delta\delta$ (Aryl-H)	$\Delta\delta$ (CH ₂)	$\Delta\delta$ (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

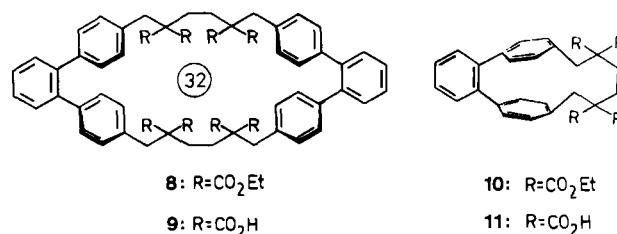
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

neuen Wirttyps **2** ist damit erwiesen. Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Rezeptor-Modellsubstanzen, für die der Gasteinschluß im Wirthohlraum 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-naphthalinsulfosäure (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 Wirtsystem **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 „Monome“ **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, enzym-analoge 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 *unbeladenen* 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-Hexasulfosäure 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).

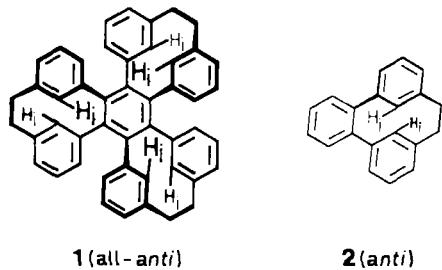
[4] Elementaranalysen und Spektren der neuen Verbindungen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. 1: ¹H-NMR (CDCl₃/TMS(int.), δ -Werte, 90 MHz): 1.2 (t, OCH₂CH₃), 1.76 (s, CH₃CH₂), 3.1 (s, Aryl-CH₂), 3.86 (s, Aryl-CH₂-Aryl), 4.1 (q, OCH₂CH₃), 6.74 (d, Aryl-H), 7.0 (d, Aryl-H); m/z (M⁺) = 1077 (EI). – 2: ¹H-NMR (Bedingungen wie bei 1): 1.53 (s, CH₂CH₃), 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**: $\text{Fp} = 164\text{--}166^\circ\text{C}$ (Zers., CO_2 -Entwicklung), 235–242°C.
[7] Vgl. J. Winkler, E. Coutouli-Argeopoulos, 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.

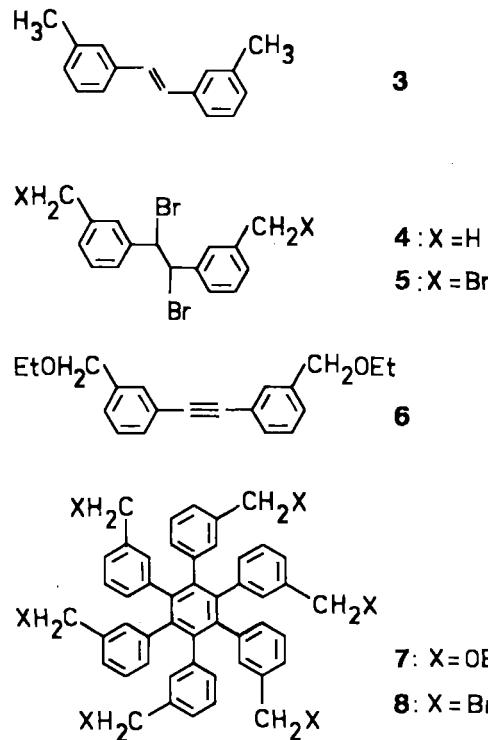
Ein dreizähiger Propeller aus sieben verklammerten Benzolringen**

Von Wolfram Kißener und Fritz Vögtle*

Anders als beim zweizähligen Heptahelices^[2] läßt sich für den vom Hexaphenylbenzol abgeleiteten Kohlenwasserstoff $C_{48}H_{36}$ **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-



rung 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 $^1\text{H-NMR}$ -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).

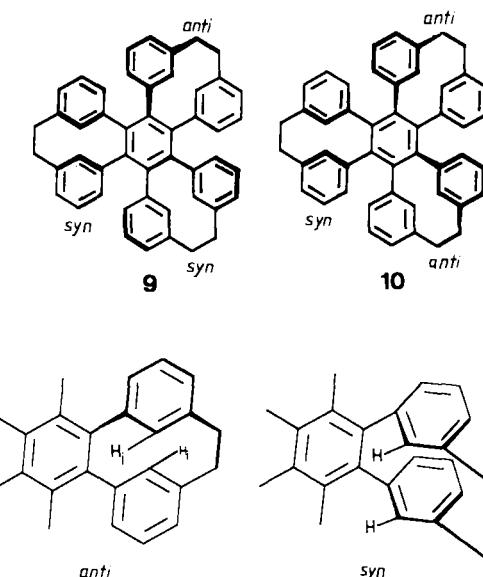


Abb. 1. *anti*- und *syn*-Anordnungen (Ausschnitt) in **1**, **9** und **10**.

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 $^1\text{H-NMR}$ -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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** aufgrund der starken Hochfeldverschiebungen der inneren Protonen [$\delta(\text{H}) = 5.4$] 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-

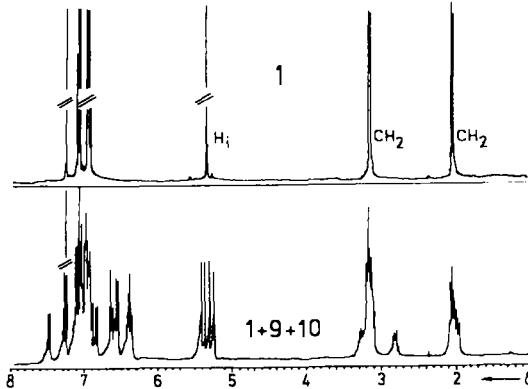


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des bei der Synthese anfallenden **9/10/11**-Gemisches (unten) sowie von **1** (oben); 400 MHz, in CDCl_3 .

[*] 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].