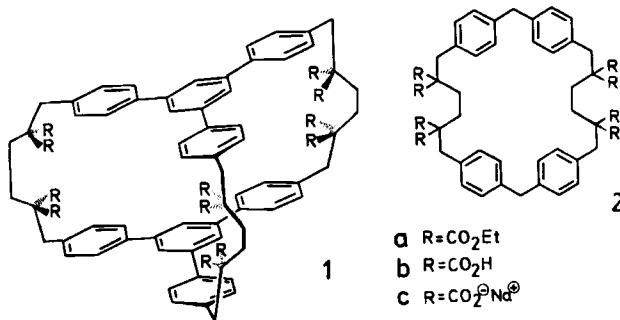


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

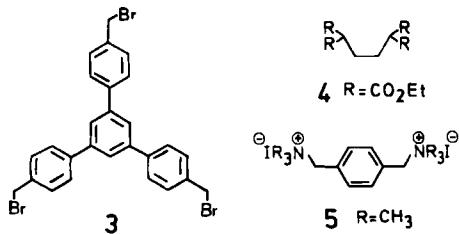
Anionische Wirtmoleküle mit bicyclischem Kohlenstoffgerüst – Synthese und Gasteinschluß in wäßriger Lösung**

Von Thomas Merz, Herbert Wirtz und Fritz Vögtle*

Makrobicyclen mit *Kohlenstoffgerüst*, die – wie 1 – als wasserlösliche Wirtmoleküle fungieren können, gab es bisher noch nicht^[1]. Entsprechende Kohlenstoff-Monocyclen wie 2 sind noch nicht lange bekannt^[2]. Von einer Gastummantelung, wie sie das Gerüst 1 mit seinem diskusförmigen Hohlraum (Abb. 1) erwarten läßt, versprechen wir uns Fortschritte auf dem Weg zu künstlichen Rezeptoren und Membranporen und – bei Abstimmung der funktionellen Gruppen – zu synthetischen Katalysatoren^[1].



Das erste Beispiel dieses Molekültyps, den Dodecaester **1a** ($F_p=285^\circ C$)^[3], konnten wir nun durch Umsetzung einfacher Ausgangsstoffe – der trifunktionellen Bromverbindung **3** mit dem Tetracarbonsäureester **4**^[2] – in einem einzigen Syntheseschritt unter Verdünnungsbedingungen erhalten (sechsfache Bindungsknüpfung; 0.6% Ausbeute).



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

[**] Wir danken Prof. F. W. Röllgen und Dipl.-Chem. S. S. Wong (Bonn), Prof. H. Egge (Bonn) und Dr. G. Eckhardt (Bonn) herzlich für die Massenspektren, Dr. B. Steffan und Herrn C. Schmidt (Bonn) für die 400 MHz-¹H-NMR-Spektren.

Die aus **1a** durch Hydrolyse mit KOH in Ethanol hergestellte Dodecacarbonsäure **1b**^[4] ($F_p>320^\circ C$) ist in Wasser, besonders bei $pH>7$, gut löslich. In NaOH entsteht **1c**.

Es lag aus Gründen des makrobicyclischen Effekts^[5] nahe, Stärke und Selektivität der Bindung von Gastsubstanzen durch den neuen bicyclischen Wirt **1b** (als Natriumsalz **1c**) mit dem monocyclischen Wirt **2b** (als Natriumsalz **2c**)^[2] zu vergleichen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei **2c**^[2] führt die nach Molekülmodellen in den Hohlraum von **1b** räumlich passende, doppelt geladene Gastverbindung **5** in wäßriger Lösung nicht zu nennenswerten Hochfeldverschiebungen. Hier kommt ein unerwartet deutlicher Unterschied der Gasterkennung zwischen Makrobi- **1c** und Makromonocyclus **2c** zum Ausdruck. Wir führen dies darauf zurück, daß das *Gast-Dikation* schon an der anionischen Peripherie^[6] des Natriumsalzes **1c** (vgl. Abb. 1) „abgefangen“ wird und aufgrund der starken Ionenpaarbindung und des vergleichsweise steifen Gerüsts nicht ins Hohlrauminnere vordringt. Dagegen bietet der konformativ flexiblere Wirt **2c** demselben Gast **5** bei analoger Ionenbindung einen direkt benachbarten offenen Hohlraum an, wodurch es zu Anisotropie-bedingten Hochfeldverschiebungen der eingelagerten Gastverbindung kommt.

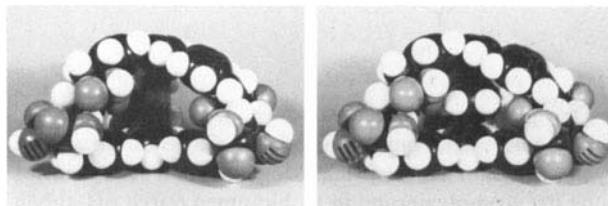


Abb. 1. CPK-Kalottenmodelle des Wirtgerüsts **1b**: a) leer, b) mit eingelagertem Benzol.

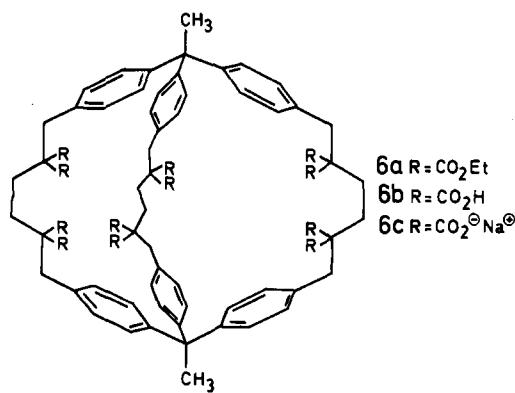
Im Vergleich hierzu überrascht es zunächst, daß mit 1,8-ANS (1,8-Anilinonaphthalinsulfonat) als Gast in wäßriger Lösung fluoreszenzspektroskopisch für **1c** (Konzentrationen zwischen 0 und 10^{-3} mol/L) eine Assoziationskonstante $\lg K_{ass}=2.1$ ($pH 11$) gefunden wird, wonach **1c** ($\lg K_{ass}=2.0$ bei $pH 7$) diesen Gast ähnlich stark bindet wie **2c** (2.3 bei $pH 7$). Modellbetrachtungen lassen diesen Befund verständlich erscheinen, da beide Hohlräume für das gesamte ANS-Molekül nicht hinreichend Platz bieten. In den Hohlraum von **1c** könnte lediglich der Anilino-Rest von ANS gelangen. Es ist plausibel, daß sich die Ladung der peripheren Carboxylat-Gruppen gegenüber dem Gast ANS weniger auswirkt als bei positiv geladenen Gastmolekülen.

Unter Berücksichtigung dieser Befunde dehnten wir die Suche nach für **1c** passenden Gästen auf elektrisch ungeladene Gastmoleküle aus, die allerdings beim monocyclischen Wirt **2c** keine ¹H-NMR-Hochfeldverschiebungen ergeben^[3]. In der Tat findet man im ¹H-NMR-Spektrum einer wäßrigen Lösung von **1c** nach Zugabe von Benzol (und mehrstündiger Ultraschallbehandlung) neben der üblichen Benzol-Absorption bei $\delta=7.34$ ein entsprechend stark hochfeldverschobenes Signal ($\Delta\delta=0.65$ ppm!), das wir dem im Hohlraum von **1c** befindlichen Benzol zuordnen. Durch Eindampfen zur Trockne und darauf folgendes Evakuieren bei $50^\circ C$ ließ sich das Benzol restlos entfernen; anschließende Zugabe von Toluol in D_2O -Lösung führt (nach Ultraschallbehandlung) zum Einschluß dieses

Gasts, dessen aromatische und aliphatische Protonen außer im üblichen Bereich stark hochfeldverschoben erscheinen ($\Delta\delta(H_{\text{aromat}}) = 0.5$, $\Delta\delta(CH_3) = 0.6$ ppm). Auch Mesitylen wird in wässriger Lösung von **1c** eingeschlossen (Ultraschallbehandlung), wie analog gezeigt werden konnte ($\delta = 6.2$ und 1.8 ; $\Delta\delta(H_{\text{aromat}}) = 0.6$ ppm, $\Delta\delta(CH_3) = 0.5$ ppm).

Während also der Monoclyclus **2c** ungeladene Gastmoleküle nicht nennenswert bindet, führt die in **1c** mögliche allseitige Ummantelung zur eindeutigen Gasteinlagerung innerhalb des vorgeformten Wirthohlraums.

Wie die Herstellung der analogen Wirtverbindung **6a**^[7] beweist (0.8% Ausbeute), die einen modifizierten Hohlräum enthält, bewährt sich die für **1a** gewählte Einstufen-Synthesestrategie auch mit anderen Bausteinen.



Der gefundene Unterschied in der Bindung kationischer, anionischer und ungeladener Gäste durch den bicyclischen Wirt **1c** verspricht Möglichkeiten zur Beeinflussung der Komplexierung in Hohlräumen durch pH-abhängige Ladungsträger an der Peripherie. Auch wegen der Relevanz zur Steuerung des Teilchendurchtritts durch Membranöffnungen^[8] erscheinen uns die hier beschriebenen Wirtverbindungen im Sinne einer Gastselektierung von hoherem Interesse^[9].

Eingegangen am 18. Februar,
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1672]

- [1] F. Vögtle, W. M. Müller, *J. Inclusion Phenom.* 2 (1984) 369; D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5544; F. Diederich, K. Dick, *ibid.* 106 (1984) 8024; J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *ibid.* 104 (1982) 5826; M. Dhaenens, L. Lacombe, J. M. Lehn, J.-P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1098; J. Rebek, Jr., B. Askew, N. Islam, M. Killoran, D. Nemeth, R. Wolak, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6736; H. Schrage, J. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 98 (1986) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 336, zit. Lit.
- [2] F. Vögtle, T. Merz, H. Wirtz, *Angew. Chem.* 97 (1985) 226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 221. Inzwischen liegt eine Röntgen-Strukturanalyse von **2a** vor. Die Hohlräumabmessungen lassen die Aufnahme eines Benzolrings plausibel erscheinen.
- [3] **1a:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 1.29$ (t, 36 H, CH_3), 1.80 (s, 12 aliphat. H), 3.24 (s, 12 benzyl. H), 4.25 (m, ABX, 24OCH_2), 6.78, 6.82, 7.08, 7.12 (AA'/BB', 24 aromat. H), 7.26 (s, 6 aromat. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 171.4$, 141.9, 139.7, 131.6, 129.3, 127.3, 124.8, 61.6, 58.1, 36.5, 25.2, 14.1. – FAB-MS : m/z 1723 [$\text{M} + \text{H}$]⁺.
- [4] **1b:** $^1\text{H-NMR}$ (D_2O -Standard): $\delta = 1.65$ (s, 12 aliphat. H), 3.15 (s, 12 benzyl. H), 6.9, 7.05 (AA'/BB', 24 aromat. H), 7.3 (s, 6 aromat. H).
- [5] A. Caron, J. Guilhelm, C. Riche, C. Pascaud, B. Alpha, J. M. Lehn, J. C. Rodriguez-Ubis, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1577.
- [6] Vgl. hierzu die offenkettigen Hexasäuren: a) F. M. Menger, M. Takeshita, J. F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5939; b) S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5315; Hochfeldverschiebungen wurden dort nicht beschrieben.
- [7] **6a:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 1.25$ (t, 36 H, CH_3), 1.89 (s, 12 aliphat. H), 2.05 (s, 6 H, Brückenkopf- CH_3), 3.33 (s, 12 benzyl. H), 4.22 (q, 24OCH_2), 7.24, 7.64 (24 aromat. H). – EI-MS : m/z 1622.
- [8] Übersicht: D. W. Urry, *Top. Curr. Chem.* 128 (1985) 175.
- [9] Zum Teilchentransport mit oder gegen pH-Gefälle vgl. [8].

$[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus}$ – ein neuartiges Polyanion in der Verbindung $(\text{pyH})_2[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{**}$

Von Hans Hartl* und Joachim Fuchs

Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

In Iodocupraten(I) $[\text{Cu}_m\text{I}_n]^{(n-m)\ominus}$ finden sich trigonal-planar und tetraedrisch koordinierte Cu-Atome, wobei CuI_3 -Einheiten über gemeinsame Kanten, Cu_4 -Tetraeder über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen (!) zu höher kondensierten Iodocuprat(I)-Ionen verknüpft sein können. Dies führt zu einer überraschenden Vielfalt in der Strukturchemie der Iodocuprate(I); die Beispiele reichen von niedermolekularen Einheiten wie $[\text{CuI}_3]^{2\ominus}$ ^[11] oder den zweikernigen Ionen $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2\ominus}$, $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3\ominus}$ und $[\text{Cu}_2\text{I}_6]^{4\ominus}$ über höher kondensierte Einheiten wie $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2\ominus}$, $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4\ominus}$, $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2\ominus}$, $[\text{Cu}_6\text{I}_{11}]^{5\ominus}$ oder $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5\ominus}$ bis zu hochpolymeren Anionen wie $[\text{Cu}]^{\ominus}$, $[\text{Cu}_2]^{\ominus}$, $[\text{Cu}_3]^{\ominus}$ oder $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^{\ominus}$ ^[12]. Eine solche Vielfalt wird bei anderen Iodometallaten nicht angetroffen. Struktur und Kondensationsgrad der Iodocuprate(I) werden dabei von Größe, Form und Ladungsverteilung der beteiligten Kationen bestimmt.

Im System Pyridiniumiodid/CuI konnte jetzt das bisher größte Iodocuprat(I)-Ion mit Inselstruktur isoliert werden. Die Strukturaufklärung einer Verbindung der Zusammensetzung $(\text{pyH})_2[\text{Cu}_3\text{I}_5]$ ergab, daß sie als $(\text{pyH})_{24}([\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus})_4$ formuliert werden muß^[3]. Neben isolierten I^\ominus -Ionen auf den Punktlagen 8b und 24d der kubischen Raumgruppe *Fm3c* liegen in der Elementarzelle acht Iodocuprat(I)-Ionen $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus}$ vor (Abb. 1). In ihnen

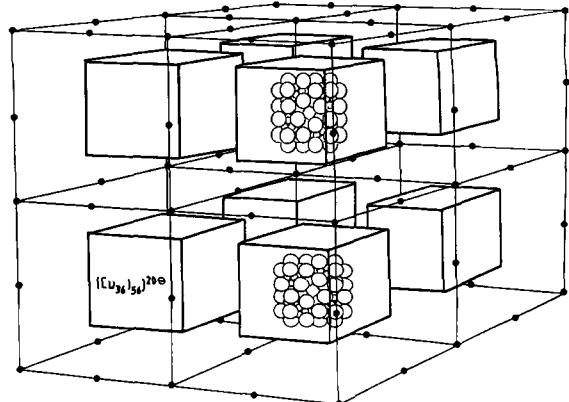


Abb. 1. Struktur und Anordnung des Anions $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20\ominus}$ im Kristall.

sind 36 CuI_4 -Tetraeder über jeweils drei bzw. zwei gemeinsame Kanten zu einer Einheit mit der äußerst seltenen Eigensymmetrie 432 (=O) verknüpft. Die 56 I-Atome des Anions können idealisiert als Ausschnitt einer kubisch dichtensten Kugelpackung aufgefaßt werden (Abb. 2a); acht allseitig flächenzentrierte Würfel sind zu einem größeren Würfel zusammengefaßt, bei dem die I-Atome in den Flächenmitteln und im Zentrum fehlen. Die Cu-Atome besetzen 36 Tetraederlücken des Iodteilgitters so, daß 24 Cu-Atome die Ecken eines Würfels mit oktaedrischem Habitus

[*] Prof. Dr. H. Hartl, Prof. Dr. J. Fuchs
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabrikstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

[**] Synthese und Strukturuntersuchung von Iodocupraten(I), 7. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: [2].