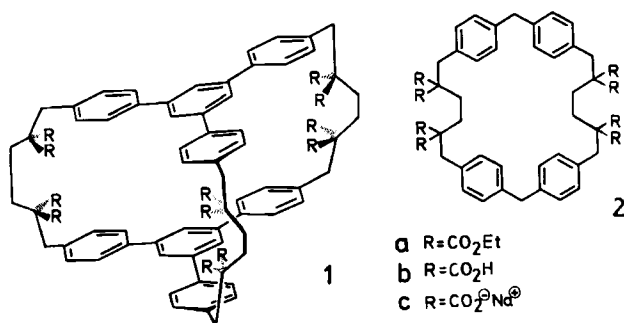


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

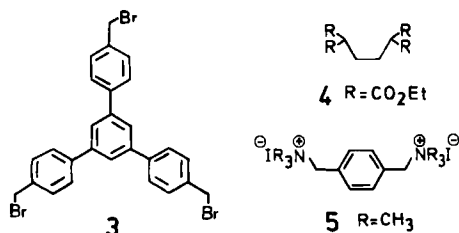
### Anionische Wirtmoleküle mit bicyclischem Kohlenstoffgerüst – Synthese und Gasteinschluß in wäßriger Lösung\*\*

Von Thomas Merz, Herbert Wirtz und Fritz Vögtle\*

Makrobicyclen mit Kohlenstoffgerüst, die – wie **1** – als wasserlösliche Wirtmoleküle fungieren können, gab es bisher noch nicht<sup>[1]</sup>. Entsprechende Kohlenstoff-Monocyclen wie **2** sind noch nicht lange bekannt<sup>[2]</sup>. 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<sup>[1]</sup>.



Das erste Beispiel dieses Molekültyps, den Dodecaester **1a** ( $F_p = 285^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>, konnten wir nun durch Umsetzung einfacher Ausgangsstoffe – der trifunktionellen Bromverbindung **3** mit dem Tetracarbonsäureester **4**<sup>[2]</sup> – 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-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

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

Es lag aus Gründen des makrobicyclischen Effekts<sup>[5]</sup> 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**)<sup>[2]</sup> zu vergleichen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei **2c**<sup>[2]</sup> 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<sup>[6]</sup> 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.

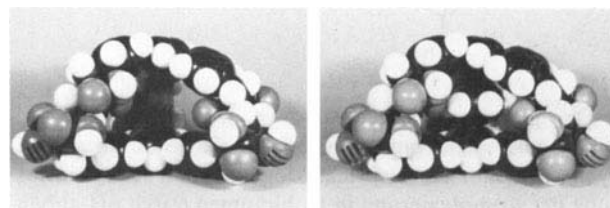


Abb. 1. CPK-Kalottenmodelle des Wirtgerüsts **1b**; a) leer, b) mit eingelagertem Benzol.

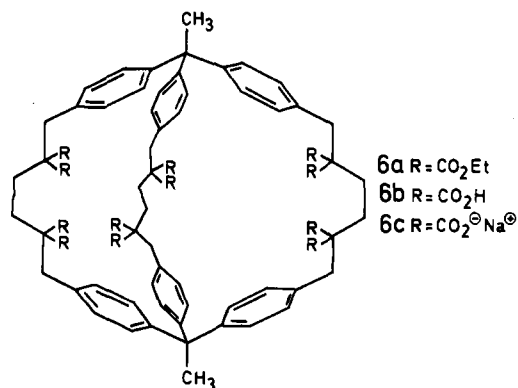
Im Vergleich hierzu überrascht es zunächst, daß mit 1,8-ANS (1,8-Anilinonaphthalinsulfonat) als Gast in wäßriger Lösung fluoreszenzspektroskopisch für **1c** (Konzentrationen zwischen 0 und  $10^{-3}$  mol/L) eine Assoziationskonstante  $\lg K_{\text{ass}} = 2.1$  ( $\text{pH} 11$ ) gefunden wird, wonach **1c** ( $\lg K_{\text{ass}} = 2.0$  bei  $\text{pH} 7$ ) diesen Gast ähnlich stark bindet wie **2c** (2.3 bei  $\text{pH} 7$ ). 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 <sup>1</sup>H-NMR-Hochfeldverschiebungen ergeben<sup>[3]</sup>. In der Tat findet man im <sup>1</sup>H-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  $50^\circ\text{C}$  ließ sich das Benzol restlos entfernen; anschließende Zugabe von Toluol in  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung führt (nach Ultraschallbehandlung) zum Einschluß dieses

Gäste, dessen aromatische und aliphatische Protonen außer im üblichen Bereich stark hochfeldverschoben erscheinen ( $\Delta\delta(H_{\text{aromat.}})=0.5$ ,  $\Delta\delta(\text{CH}_3)=0.6$  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,  $\Delta\delta(\text{CH}_3)=0.5$  ppm).

Während also der Monocyclus **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**<sup>[7]</sup> beweist (0.8% Ausbeute), die einen modifizierten Hohlraum 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<sup>[8]</sup> erscheinen uns die hier beschriebenen Wirtverbindungen im Sinne einer Gastselektierung von hohem Interesse<sup>[9]</sup>.

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 Hohlraumabmessungen lassen die Aufnahme eines Benzolrings plausibel erscheinen.
- [3] **1a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.):  $\delta=1.29$  (t, 36 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 12 aliph. H), 3.24 (s, 12 benzyl. H), 4.25 (m, ABX, 24OCH<sub>2</sub>), 6.78, 6.82, 7.08, 7.12 (AA'BB', 24 arom. H), 7.26 (s, 6 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta=171.4$ , 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 [M+H]<sup>+</sup>.
- [4] **1b**: <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O-Standard):  $\delta=1.65$  (s, 12 aliph. H), 3.15 (s, 12 benzyl. H), 6.9, 7.05 (AA'BB', 24 arom. H), 7.3 (s, 6 arom. H).
- [5] A. Caron, J. Guilhem, C. Riche, C. Pascalot, 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**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS int.):  $\delta=1.25$  (t, 36 H, CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 12 aliph. H), 2.05 (s, 6 H, Brückenkopf-CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 12 benzyl. H), 4.22 (q, 24OCH<sub>2</sub>), 7.24, 7.64 (24 arom. 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].

## [Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>]<sup>20-</sup> – ein neuartiges Polyanion in der Verbindung (pyH)<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>I<sub>5</sub>]<sup>\*\*</sup>

Von Hans Hartl\* und Joachim Fuchs

Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

In Iodocupraten(I) [Cu<sub>m</sub>I<sub>n</sub>]<sup>(n-m)-</sup> finden sich trigonalplanar und tetraedisch koordinierte Cu-Atome, wobei CuI<sub>3</sub>-Einheiten über gemeinsame Kanten, CuI<sub>4</sub>-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 [CuI<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> oder den zweikernigen Ionen [Cu<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> und [Cu<sub>2</sub>I<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> über höher kondensierte Einheiten wie [Cu<sub>4</sub>I<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu<sub>4</sub>I<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>, [Cu<sub>5</sub>I<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>, [Cu<sub>6</sub>I<sub>11</sub>]<sup>5-</sup> oder [Cu<sub>8</sub>I<sub>13</sub>]<sup>5-</sup> bis zu hochpolymeren Anionen wie  $\infty$ [CuI<sub>2</sub>]<sup>1-</sup>,  $\infty$ [Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>1-</sup>,  $\infty$ [Cu<sub>3</sub>I<sub>5</sub>]<sup>1-</sup> oder  $\infty$ [Cu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. 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 (pyH)<sub>2</sub>[Cu<sub>3</sub>I<sub>5</sub>] ergab, daß sie als (pyH)<sub>24</sub>[(Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>)I<sub>4</sub>] formuliert werden muß<sup>[3]</sup>. Neben isolierten I<sup>-</sup>-Ionen auf den Punktlagen 8b und 24d der kubischen Raumgruppe *Fm*3c liegen in der Elementarzelle acht Iodocuprat(I)-Ionen [Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>]<sup>20-</sup> vor (Abb. 1). In ihnen

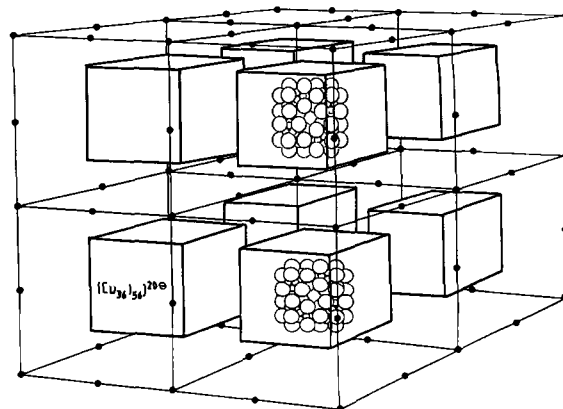


Abb. 1. Struktur und Anordnung des Anions [Cu<sub>36</sub>I<sub>56</sub>]<sup>20-</sup> im Kristall.

sind 36 CuI<sub>4</sub>-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 dichtesten Kugelpackung aufgefaßt werden (Abb. 2a); acht allseitig flächenzentrierte Würfel sind zu einem größeren Würfel zusammengefaßt, bei dem die I-Atome in den Flächenmitten 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  
Fabeckstraße 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].