

- [5] Die Verzerrung von **4** in **4·3c** ist die gleiche wie in **4·3a**. Die Stapelung der Tetrakationen **4** und der Verbund mit den Anionen und den MeCN-Molekülen ist ebenfalls gleich.
- [6] P. A. Kollman, S. J. Weiner, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* 1 (1986) 230.
- [7] QCPE-Programm Nr. 506. Siehe auch M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [8] F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362, zit. Lit.
- [9] W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344; W. Saenger in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Mac-Nicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds*, Vol. 2, Academic Press, London 1984, S. 231.
- [10] Die Bedingungen, unter denen der Brenzcatechindimethylester **3c** aus **4·4PF₆·2MeCN·3c** herausdiffundiert, bzw. in **4·4PF₆·2MeCN** hineindiffundiert, sind in der Arbeitsvorschrift beschrieben. Die Leichtigkeit der Diffusion von **3c** im Vergleich zum Hydrochinon-dimethylether **3a** zeigt 1) die Fehlordnung von **3c** in Kristall von **4·4PF₆·2MeCN·3c** und 2) der niedrigere K_a -Wert (8.1 M^{-1}) für die 1:1-Komplexbildung zwischen **3c** und **4·4PF₆** in MeCN-Lösung. Interessanterweise waren auch alle Versuche vergeblich, durch FAB-MS Hinweise auf eine Komplexbildung zwischen **3a** oder **3c** und **4·4PF₆** zu erhalten, obwohl diese Methode mit großem Erfolg für den Nachweis nicht-kovalenter Komplexe eingesetzt wurde, beispielsweise 1) zwischen Kronenethern und Metallkationen (R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1286; R. A. W. Johnstone, I. A. S. Lewis, M. E. Rose, *Tetrahedron* 39 (1983) 1597; P. D. Beer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1115; D. W. Anderson, P. R. Ashton, R. M. Black, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1988, 904), organischen Substraten (B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1987, 1064; P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 1987, 1066) und metallorganischen Substraten (B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, *ibid.* 1987, 1054; D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 99 (1987) 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 693) und 2) zwischen methylierten Cyclodextrinen (P. R. Ashton, J. E. Stoddart, R. Zarzycki, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2103) und organischen Ammoniumsalzen, Organometall-Kationen und neutralen Organometallverbindungen. Proben der Komplexe zwischen **3a** oder **3c** und **4·4PF₆** in einer Matrix von Sulfolan/3-Nitrobenzylalkohol (3:1 v/v) auf rostfreiem Stahl, ein Primäratomstrahl von Xe^+ (8 keV) in einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer gekoppelt mit einer DS55-Datenstation, lieferten nur Hinweise auf das Rezeptor-Ion $[M - PF_6]^+$ bei m/z 955 [1]. Wenn man bedenkt, daß 1:1-Komplexe von Kronenethern K_a -Werte (in organischen Solventien) von 10^3 – 10^7 M^{-1} aufweisen und bei methylierten Cyclodextrinen K_a -Werte (in Wasser) von ca. 10^3 gemessen wurden, während **4·3a** und **4·3c** (in Acetonitril) K_a -Werte von nur ca. 10 aufweisen, so ist es nicht verwunderlich, daß man keine komplexierten positiven Ionen durch FAB-MS findet. Diese Beobachtung stützt die Ansicht, daß diese Technik zu halbquantitativen Aussagen über die Komplexierungsstärken geeignet ist.
- [11] Die Strukturen von **4·4PF₆·2MeCN·3a** und **4·4PF₆·2MeCN·3c** im Kristall zeigen Eigenschaften von Clathraten und Einschlüsseverbindungen. Damit ähneln sie der vor kurzem veröffentlichten Struktur im Kristall von $[\text{NH}_4]_4[\text{Calix}[4]\text{arylsulfonat}][\text{MeOSO}_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ [S. G. Bott, A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 610].

Ein neuer Typ kationischer Wirtmoleküle mit π -Acceptor-Eigenschaften**

Von Manfred Bühner, Wolfram Geuder,
Willi-Kurt Gries, Siegfried Hünig*,
Michael Koch und Thomas Poll

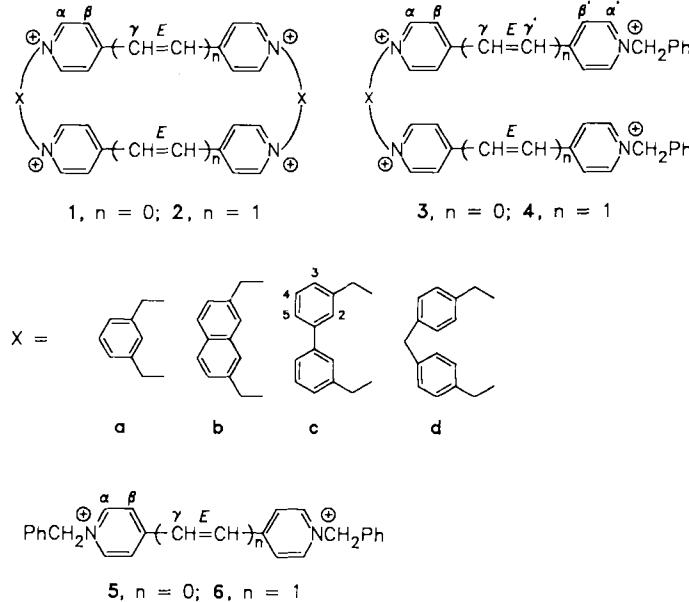
Professor Friedrich Cramer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die positiven Ladungen makroheterocyclischer Onium-Wirtverbindungen sind nach zwei Richtungen genutzt wor-

den: Entweder um Anionen in den Wirtmolekülen zu binden^[1,2] oder um Makrocyclen wasserlöslich zu machen; sie können dann in wässriger Lösung in ihrem hydrophoben Hohlraum lipophile Gäste wie Chloroform, Durol, Naphthalin-Derivate und mehrkernige Arene, aber auch Cycloaliphaten wie *trans*-1,4-Cyclohexandiol und Adamantanol aufnehmen^[3,4].

Da die meisten kationischen Wirtmoleküle auf eine mehrseitige Umklammerung des Gastes zugeschnitten sind^[1–3], wird bei passender Wirt-Gast-Komplementarität die Komplexstabilität vorwiegend durch van-der-Waals-, elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen^[4] bestimmt. Aromatische Gastmoleküle können zusätzlich durch Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Effekte (Polarisations- und elektrostatische Wechselwirkungen) fester gebunden werden. Die schwachen Donoreigenschaften der alkylsubstituierten Benzol- und/oder Anisol-Einheiten der bekannten Wirtverbindungen mit vorgegebener Struktur reichen jedoch nicht aus, um selbst mit starken Acceptor-Gastverbindungen Charge-Transfer(CT)-Komplexe zu bilden^[5]. Erst wenn man Dibenzo[30–34]Kronenether als Wirt für 2,2'- und 4,4'-Bipyridinium-Ionen anbietet, entstehen Komplexe mit CT-Stabilisierung^[5]. Bipyridinium-Ionen sind so starke π -Aczeptoren, daß z. B. bereits aus **5** (jedoch Me statt PhCH₂) und Hydrochinon^[6], *p*-Phenyldiamin^[7] oder mehrkernigen Arenen^[7] CT-Komplexe entstehen.

Unter Umkehrung der Rollen von Wirt und Gast stellen wir nun die Tetrakationen **1** und **2** als Wirtverbindungen vor, in denen zwei 4,4'-Bipyridinium- bzw. 1,2-Bis(4-pyridinium)ethen-Einheiten parallel angeordnet sind, so daß sie flache Gastmoleküle sandwichartig binden können. **1** und **2** sollten mit π -Donor-Gastverbindungen außer EDA-auch CT-Komplexe bilden.



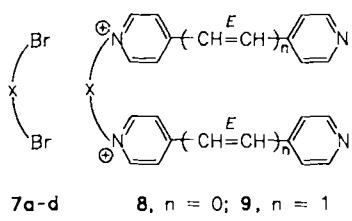
Folgende Variationen der Werte wurden erprobt: 1) π -System: unterschiedliche Länge (**1**, **2**). 2) Brücke X: a) gleiche Länge, aber unterschiedliche Beweglichkeit (**b**, **c**, siehe unten); b) unterschiedliche Länge (**b**, **c** gegenüber **d**). Als Vergleichssubstanzen dienten die tetrakationischen Cyclophane **1a**^[8] und **2a**, die einfach verbrückten Derivate **3a**^[8]–**3d** und **4a**–**d** sowie die dikationischen Grundsysteme **5** und **6**.

Die neuen Oniumverbindungen wurden nach bewährtem Schema synthetisiert^[8–10]. Danach werden zunächst

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Geuder, Dr. W.-K. Gries, Dipl.-Chem. M. Koch
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. M. Bühner, Dr. T. Poll
Physiologisch-chemisches Institut der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.

die Dibromide **7a**-**7d** mit 4,4'-Bipyridin bzw. 1,2-Bis(4-pyridinio)ethen in Acetonitril zu den Salzen **8** und **9** (35-



96%) umgesetzt, die anschließend in Nitromethan mit weiterem **7a**-**7d** **1** bzw. **2** oder mit Benzylbromid nahezu quantitativ **3** bzw. **4** ergaben. Die erforderlichen Verdünnungsbedingungen stellen sich durch die geringe Löslichkeit der intermediären Trikationen **8** und **9** ein. Dennoch müssen Polymere chromatographisch abgetrennt werden. Häufig gelingt die Synthese von **1** und **2** im Eintopfverfahren aus den Basen und **7**. Dabei steigt im Falle von **1d** die Ausbeute von 3–5% auf 16%, wenn Phenanthren im Überschuß vorhanden ist. Es scheint dies der erste Templateffekt eines Kohlenwasserstoffes zu sein^[11].

Sämtliche Kationen wurden als in Wasser schwer lösliche PF₆-Salze isoliert und charakterisiert^[12]. Aus ihren Lösungen in Acetonitril scheidet Tetrabutylammoniumchlorid die entsprechenden Chloride ab^[8], die als in Wasser und Methanol am leichtesten löslichen Salze für die vorliegende Studie eingesetzt wurden.

Die Bildung von Komplexen und insbesondere von Wirt-Gast-Verbindungen der Kationen **1**–**6** wurde auf folgende Weise geprüft:

1. Nachweis der Komplexbildung: Da alle Kationen **1**–**6** fest auf Kieselgel haften, ließ sich die Komplexbildung mit einer größeren Zahl UV-detektierbarer Arene dünn-schichtchromatographisch vergleichen. Dabei ist die Stärke der Wirt-Gast-Bindung an der prozentualen Erniedrigung des R_f-Wertes, ausgedrückt als Selektivität S^[13], abzulesen. Nach Tabelle 1 entstehen zwischen den strukturell sehr verschiedenen Pyridinium-Derivaten und nahezu allen Donoren Addukte, die sich auch an den typischen CT-Absorptionen (blaßgelb bis orange) zu erkennen geben. Während sich die offenkettigen Di- und Tetrakationen **6** und **4d** in ihrem Bindungsvermögen kaum unterscheiden, ist dieses beim cyclischen Tetrakation **2a** mit kleinem Hohlraum eingeschränkt. Dagegen binden **2b**–**2d** und **1d** als Cyclophanwirte einige Donoren besonders stark. **2b** und **2c** haben offenbar für die meisten Donoren (**10**–**12**, **14**–**16**, **18**) die günstigsten Abmessungen, während **2d** für einige Donoren (**10**–**12**, **14**, **15**, **18**) zu weite Brückenglieder und **1d** für einige (**16**, **18**, **19**) zu kurze π-Acceptoren aufweist. Lediglich bei dem besonders ausgedehnten Donor **19** ist der große Hohlraum von **2d** vorteilhaft. Auffällig ist die minimale Bindung der monosubstituierten Naphthaline **13** und **17** im Vergleich zu den disubstituierten Derivaten **14**, **15** und **18**.

2. Stöchiometrie der Komplexe: Durch Variation des Konzentrationsverhältnisses in CD₃OD/D₂O (3:1) von 2,7-Dihydroxynaphthalin **15** als Donor und der kationischen Aczeptoren **5**, **6** (Grundkörper), **3a**, **3d** (offenkettig) und **2b**–**2d** (cyclisch) lässt sich aus der Änderung der chemischen Verschiebung von ¹H-NMR-Signalen sowie aus der Extinktionsänderung der CT-Bande (**2b**–**2d** + **15**: $\lambda_{\max} = 420$ nm) die Stöchiometrie der Komplexe bestimmen (Job-Methode^[14]). In allen Fällen wird ein 1:1-Verhältnis gefunden. Das spricht für die Aufnahme von **15** in

den Hohlraum von **2b**–**2d** sowie für eine scherenartige Umfassung des Donors durch **3a** und **3d**. Für ein Tetrakation, in dem die Bipyridinium-Ionen von **3d** durch 2,7-Diazapyreniumreste ersetzt sind, wird ein analoges Verhalten angenommen^[15].

Tabelle 1. Dünn-schichtchromatographisch bestimmte Selektivitäten $S = (1 - R_f)/R_f^0 \times 100$ (%) verschiedener Quartärsalze gegenüber den Donoren **10**–**19** (Kieselgel, MeOH/H₂O = 9:1, $c = 1.7 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, **6**: $c = 6.7 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Donor	6	4d	2a	2b	2c	2d	1d
10	4	6	0	16	19	10	10
11	6	7	1	15	20	11	15
12	4	9	4	24	26	13	18
13	0	2	2	6	5	4	4
14	2	5	6	28	24	7	7
15	2	6	7	31	28	7	7
16	6	10	4	15	24	20	11
17	1	4	3	6	5	3	5
18	5	9	9	52	25	16	10
19	1	5	3	7	4	23	4

3. Assoziationskonstanten: Durch Auswertung von ¹H-NMR-Titrationen mit **15** nach Benesi und Hildebrand^[16] oder Scatchard^[17] resultieren die folgenden Assoziationskonstanten K (L mol⁻¹): **5**: 1.5 ± 0.1 ; **6**: 2.1 ± 0.3 ; **3a**: 2.3 ± 0.6 ; **3d**: 2.7 ± 0.5 ; **1d**: 3.5 ± 1.2 ; **2d**: 13 ± 3.3 (CD₃OD/D₂O 3:1, Raumtemperatur). Aus UV-Titrationen wurden berechnet: **6**: 9.1 ± 0.1 ; **2b**: 95 ± 5.8 ; **2c**: 46 ± 4.9 ; **2d**: 20 ± 0.1 (CH₃OH/H₂O 3:1, Raumtemperatur). Bei den NMR- und UV-spektroskopisch bestimmten Werten stehen deutlich die kationischen Cyclophane **2b**–**2d** hervor. Wie häufig beobachtet, sind die Assoziationskonstanten im organischen Solvens relativ klein mit geringer Variationsbreite^[2,3].

Um den Effekt von Wasser kennenzulernen, wurden für die Systeme **2b**–**2d**/Anthracen **10**, Phenanthren

11 und Pyren 12 die Assoziationskonstanten durch fest/flüssig-Extraktion abgeschätzt^[18]. Sie erreichen mit $K = 10^5$ – 10^6 L mol⁻¹^[19] Stabilitäten, wie sie bisher nur mit tetrakationischen Wirts mit außen liegender Ladung erzielt wurden^[3].

4. Transportreaktionen im Dreikammerrührsystem^[20]: Die Tetrakationen transportieren in Hexan gelöste Arene durch Wasser zu einer zweiten Hexanphase mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Aus dem Vergleich von Lösungen mit Tetrakationen und einer carrierfreien Lösung gleicher Ionenstärke ($\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$) lassen sich nach bekannten Regeln^[21] Transportgeschwindigkeiten (10^{-6} bis 10^{-9} mol L⁻¹ h⁻¹) berechnen, deren relative Werte (bezogen auf 2a) in Tabelle 2 angegeben sind. Die π -Wechsel-

wirkungen zwischen den Arenen und dem Grundkörper 6, dem cyclischen Tetrakation mit zu kleinem Hohlraum 2a und dem offenketigen Kation 4d reichen zur Komplexbildung nicht mehr aus. Offensichtlich ist für den Transport der Kohlenwasserstoffe die Aufnahme in den Hohlraum von 1d oder 2b–2d erforderlich. Die Bindungsstärke nimmt in der Reihe Anthracen, Phenanthren, Pyren zu und fällt zum Perylen, das offenbar für alle Hohlräume zu groß ist, stark ab. Die Aufweitung des Hohlraumes durch die Diphenylmethanbrücken in 2d wirkt sich durchweg destabilisierend für den Wirt-Gast-Komplex aus, ein Effekt, der für den Aufbau von Intercalations-Verbindungen, die sich in Nucleinsäuren einlagern können^[15, 22], Bedeutung haben sollte.

5. Struktur der Komplexe: Am Beispiel von Pyren 12 ließ sich zeigen, daß die erforderliche Komplementarität des Hohlraumes der Wirtmoleküle auf zwei Wegen zu erreichen ist: Versetzt man Lösungen von 1b, 2c und 1d in D₂O mit Pyren, so bleibt nach kurzer Ultraschallbehandlung nur das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung von 1b unverändert, während bei 2c und 1d die Signale des Pyrens auftauchen. Da die Brücken b und c die Pyridinium-Einheiten im gleichen Abstand von ca. 750 pm^[23] halten, muß die Acceptoreinheit (einschließlich CH₂-Gruppen) in 1b mit 1020 pm zu kurz sein; durch Verlängern um eine Viny-

Tabelle 2. Beschleunigungsfaktoren F, bezogen auf 2a, für den aktiven Transport von Arenen durch in Wasser gelöste Carrier zwischen zwei Hexanphasen (Dreikammersystem [20], 20°C, vgl. Text).

Aren	Carrier						
	1d	2a	2b	2c	2d	4d	6
Anthracen 10	2	1	13	17	2	0.5	0.1
Phenanthren 11	6	1	16	39	3	—	—
Pyren 12	9	1	41	63	10	1.5	—
Perylen	1	1	4	3	3	0.6	0.4

wirkungen zwischen den Arenen und dem Grundkörper 6, dem cyclischen Tetrakation mit zu kleinem Hohlraum 2a und dem offenketigen Kation 4d reichen zur Komplexbildung nicht mehr aus. Offensichtlich ist für den Transport der Kohlenwasserstoffe die Aufnahme in den Hohlraum von 1d oder 2b–2d erforderlich. Die Bindungsstärke nimmt in der Reihe Anthracen, Phenanthren, Pyren zu und fällt zum Perylen, das offenbar für alle Hohlräume zu groß ist, stark ab. Die Aufweitung des Hohlraumes durch die Diphenylmethanbrücken in 2d wirkt sich durchweg destabilisierend für den Wirt-Gast-Komplex aus, ein Effekt, der für den Aufbau von Intercalations-Verbindungen, die sich in Nucleinsäuren einlagern können^[15, 22], Bedeutung haben sollte.

5. Struktur der Komplexe: Am Beispiel von Pyren 12 ließ sich zeigen, daß die erforderliche Komplementarität des Hohlraumes der Wirtmoleküle auf zwei Wegen zu erreichen ist: Versetzt man Lösungen von 1b, 2c und 1d in D₂O mit Pyren, so bleibt nach kurzer Ultraschallbehandlung nur das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung von 1b unverändert, während bei 2c und 1d die Signale des Pyrens auftauchen. Da die Brücken b und c die Pyridinium-Einheiten im gleichen Abstand von ca. 750 pm^[23] halten, muß die Acceptoreinheit (einschließlich CH₂-Gruppen) in 1b mit 1020 pm zu kurz sein; durch Verlängern um eine Viny-

lengruppe auf ca. 1230 pm entsteht jedoch der passende Hohlraum. Dieser läßt sich aber auch erzeugen, wenn das kürzere Acceptorsystem 1 beibehalten und durch die längere Brücke d (1020 pm), die außerdem in der Mitte geknickt ist, eine maximale Hohlraumlänge von 1810 pm gewonnen wird.

Bei Aufnahme von Pyren 12 werden die Lösungen von 2c und 1d gelblich. Dies beruht auf einer Verbreiterung der zum sichtbaren Bereich auslaufenden langwelligen Absorptionsbanden von 2c ($\lambda_{\max} = 313, 322, 340$ (sh) nm) und 1d ($\lambda_{\max} = 256$ nm). In 1d · Pyren sind die typischen Pyren-Absorptionsbanden nicht durch die des Wirts verdeckt. Sie zeigen sich, wie in anderen Wirt-Gast-Komplexen^[31], langwellig zu 324 nm und 341 nm verschoben. Dabei reicht auch in diesen Komplexen die Donorstärke des Pyrens nicht für eine CT-Wechselwirkung (keine CT-Bande).

Die gegenseitige Beeinflussung der π -Systeme zeigt sich ¹H-NMR-spektroskopisch in charakteristischen $\Delta\delta$ -Werten (Tabelle 3). Der sandwichartige Einschluß von Pyren 12 bedingt, daß anders als beim stärker sphärischen Einschluß^[3, 24] das Signal des an der Spitze stehenden H²-Atoms die stärkste Hochfeldverschiebung erfährt. Auch die stärkere Beeinflussung der Pyridinium-H-Atome in 2c im Vergleich zu denen in 1d ist plausibel.

Simulierte man mit MM2-Kraftfeld-Rechnungen^[23] die Energien (bei optimierter Geometrie) von Pyren 12 (49 kJ mol⁻¹), 1b (179), 1d (190) und 2c (234) sowie ihrer Wirt-Gast-Komplexe, so ergibt sich folgendes Bild, das allerdings weder EDA- und hydrophobe Wechselwirkungen noch entropische Effekte berücksichtigt: Für den Wirt 1b, der 12 nicht im Hohlraum aufnimmt, liegt das Gleichgewicht Wirt + Gast \rightleftharpoons Wirt · Gast bei „Längseinbau“ des Gasts ganz auf der linken Seite ($\Delta H = +154$ kJ mol⁻¹). Beim Quereinbau von 12 in 1b wird ΔH zu -60 kJ mol⁻¹ berechnet, allerdings ist dann die Überlappung der π -Systeme wesentlich geringer, so daß die hydrophoben Wechselwirkungen nicht voll genutzt werden können. Im Gegensatz dazu sind die Komplexe 1d · 12 ($\Delta H = -57$ kJ mol⁻¹) und 2c · 12 ($\Delta H = -76$ kJ mol⁻¹) bereits nach den vom MM2-Programm berücksichtigten Wechselwirkungen stark begünstigt.

Die nach den Rechnungen erzeugten Modellbilder der Wirt-Gast-Verbindungen 2c · 12 und 1d · 12 (Abb. 1) machen ebenfalls deutlich, daß im zweiten Fall eine kleinere Komplexbildungskonstante zu erwarten ist. Die Struktur der Wirtmoleküle ändert sich bei der Adduktbildung fast nicht.

Die Beispiele zeigen, daß Arene von kationischen Wirts gebunden werden, wenn bei sandwichartigem Aufbau der Wirt-Gast-Komplexe diese durch starke EDA- und/oder CT-Wechselwirkungen (und die sonst üblichen Faktoren) stabilisiert werden. Es ist dann nicht notwendig, daß der Wirt-Hohlraum völlig umschlossen ist und die La-

Tabelle 3. ¹H-NMR-Verschiebungsänderungen $\Delta\delta$ von Wirt- und Gastprotonen bei Bildung der Komplexe 1d · Pyren und 2c · Pyren in D₂O [a]. Ar = Aryl.

$\Delta\delta$	Wirt: 1d					Gast: Pyren 12 [b]			
	Ar-CH ₂ -Ar -0.06	Ar-CH ₂ -Py [®] Ar-H +0.12	β -Py [®] -0.09	α -Py [®] +0.88	H ¹ +1.37	H ² +1.73	H ⁴ +0.94		
Biphenylen									
$\Delta\delta$	H ⁵ -0.01	H ² -0.12	H ^{4,6} +0.64	HC= -0.04	β -Py [®] -0.07	α -Py [®] +0.18	H ¹ +1.57	H ² -[c]	H ⁴ +0.79
Gast: Pyren 12 [b]									

[a] 200 MHz, $c_{\text{Wirt}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ (1d) und $3.4 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ (2c). Nach 15 min Ultraschallbehandlung mit Pyren im Überschuß wurde die filtrierte Lösung gemessen. $+\Delta\delta$ = Hochfeldverschiebung. 2c und 1d liegen mindestens bis 0.1 mol L⁻¹ molekulardispers vor (¹H-NMR). [b] Vergleichswerte in [D₄]Methanol ($\delta = 3.5$): $\delta = 8.38$ (d, $J_{1,2} = 7.3$ Hz; 1-H), 8.19 (t, $J_{1,2} = 1.3$ Hz; 2-H), 8.27 (s; 4-H). [c] Signale können nicht sicher zugeordnet werden.

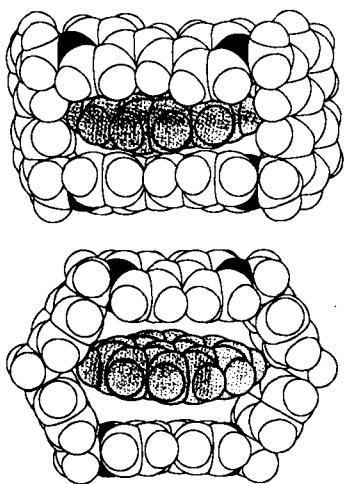


Abb. 1. Oben: Kalottenmodell (SCHAKAL-Programm) nach den optimierten Geometrien [23] des Wirt-Gast-Moleküls **2c** · Pyren. Unten: Kalottenmodell (SCHAKAL-Programm) nach den optimierten Geometrien [23] des Wirt-Gast-Moleküls **1d** · Pyren.

dungszentren an der Peripherie liegen^[2,3]. Wie in den vorstehenden Zuschriften mitgeteilt, haben J. F. Stoddart et al. nach der in^[8] beschriebenen Methode ein Tetrakation vom Typ **1** mit zwei *p*-Xylylen-Brücken synthetisiert und Wirt-Gast-Verbindungen mit Dimethoxybenzolen charakterisiert^[25].

Eingegangen am 15. Juli 1988 [Z 2863]

- [1] Übersicht: F. P. Schmidchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** (1988) 8.
- [2] Übersicht: F. Vögtle, H.-G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* **97** (1985) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 727.
- [3] Übersicht: F. Diederich, *Angew. Chem.* **100** (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 362.
- [4] C. Tanford, *Science Washington* **200** (1978) 1012.
- [5] J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 467, und frühere Veröffentlichungen.
- [6] A. Ledwith, H. J. Woods, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1422.
- [7] B. G. White, *Trans. Faraday Soc.* **65** (1969) 2000.
- [8] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **42** (1986) 1665; *Angew. Chem.* **95** (1983) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 489.
- [9] W. Geuder, *Dissertation*, Universität Würzburg 1985.
- [10] W.-K. Gries, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987.
- [11] Ob die von K. Saigo, R.-J. Lin, M. Kubo, A. Youda, M. Hasegawa (*J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1996) beschriebene Ausbeuteerhöhung als Templateffekt zu deuten ist, muß offen bleiben, da der gebildete Makrocyclus im Kristall Benzol nur im Gitter bindet.
- [12] IR-, UV-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Elementaranalysen stehen in Einklang mit den beschriebenen Strukturen.
- [13] H.-J. Schneider, W. Müller, D. Güttes, *Angew. Chem.* **96** (1984) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 910.
- [14] P. Job, *Ann. Chim. Paris* **9** (1928) 113; E. Asmus, *Z. Anal. Chem.* **183** (1961) 321, 401.
- [15] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1.
- [16] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2703.
- [17] G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51** (1949) 660.
- [18] F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8024.
- [19] Eine Diskussion der einzelnen Werte ist wegen der Ungenauigkeit der Methode nicht möglich. Vgl. M. A. Pettit, T. J. Sheppard, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 807.
- [20] Mit geringen Änderungen wurde die für Enantiomerentrennungen entwickelte Apparatur übernommen: V. Prelog, M. Dumic, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 5.
- [21] A. Xenakis, C. Tondre, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 4737.
- [22] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, F. X. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1035.
- [23] MM2-Programm: N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. Die Abstände beziehen sich auf die Atomschwerpunkte.
- [24] F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H. W. Losensky, *Angew. Chem.* **99** (1987) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 901.
- [25] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) Nr. 11; P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **100** (1988) 1608 bzw. **27** (1988) Nr. 11.

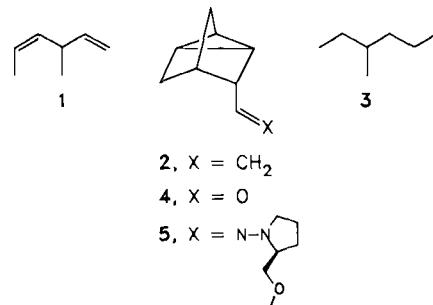
Gaschromatographische Trennung enantiomerer Olefine**

Von Jens Ehlers, Wilfried A. König*, Sabine Lutz,
Gerhard Wenz und Heindirk tom Dieck*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Enantiomerenüberschuß bei katalytischen Reaktionen olefinischer Substrate ist häufig nur mit großen Schwierigkeiten zu bestimmen, da Substanzgemische entstehen können und zudem die Drehwerte vieler Verbindungen nicht bekannt sind. Da außerdem die Synthese von Diastereomeren Probleme bereiten kann, läßt sich die Enantioselektivität quantitativ oft nicht oder nur mit großem Aufwand erfassen.

Wir konnten zeigen, daß optisch aktive 1,4-Diaza-1,3-diene (dad = $R^1N=CR'-CR''=NR^2$) in katalytisch aktiven Fragmenten „(dad)Fe“ die enantioselektive Verknüpfung von Dienen zu Cyclodimeren katalysieren^[1]. Auch die Reaktion von Ethen mit 1,3-Dienen und Norbornadien wird unter milden Bedingungen bewirkt. So wird aus (*E*)-1,3-Pentadien und Ethen (*Z*)-3-Methyl-1,4-hexadien **1** erhalten. Norbornadien ergibt entsprechend *endo*-3-Vinyl-nortricyclan **2**, das auch schon mit Cobaltkatalysatoren erhalten wurde^[2]. Bei Verwendung chiraler dad-Cokatalysa-



toren findet man optisch aktive Produkte. Der Enantiomerenüberschuß und die Konfiguration des Hauptisomers konnten – mit entsprechendem Arbeitsaufwand – für **1** durch Hydrierung und Vergleich des Drehwerts mit dem von unabhängig synthetisiertem optisch reinem 3-Methylhexan **3** bestimmt werden^[3,4]. Im Falle von **2** wurde die Vinylgruppe durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoësäure und Spaltung mit Periodsäure in eine Aldehydfunktion überführt (**4**) und daraus das Aldehyd-SAMP-hydrazon **5**^[5] hergestellt. Am OCH₃-Signal von **5** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch der ee-Wert ermittelt werden.

Von König et al. wurden kürzlich neue α - und β -Cyclo-dextrinphasen als chirale stationäre Phasen für die Kapillar-Gaschromatographie eingeführt^[6], die zur Trennung einer Vielfalt von Enantiomeren bei Temperaturen bis min-

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, Dipl.-Chem. J. Ehlers
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. S. Lutz
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. G. Wenz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[**] Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: H. tom Dieck, M. Mallien, R. Diercks, *J. Mol. Catal.*, im Druck. – 14. Mitteilung: M. Mallien, E. T. K. Haupt, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1062.