

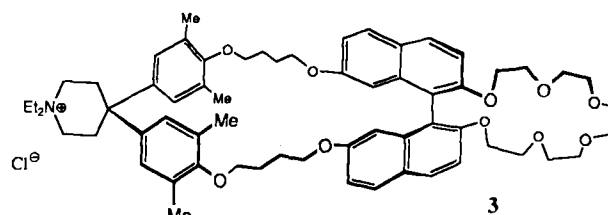
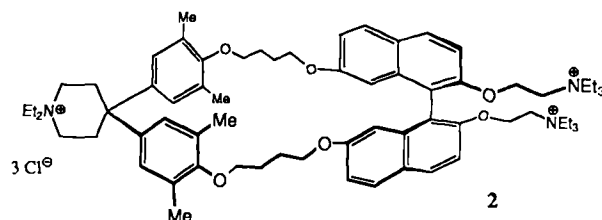
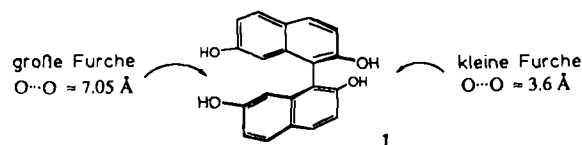
- [9] Ausgewählte NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ): **3a**:  $^1\text{H}$ ,  $\delta = 1.94, 2.28$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$  und  $p\text{-Me}$ ):  $^{13}\text{C}$  [ $^1\text{H}$ ],  $\delta = 242.4, 239.9$  ( $\text{MoCO}$ ),  $237.5, 212.4$  ( $\text{WCO}$ ),  $170.7$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ),  $117.3$  ( $\text{CR}$ ),  $21.4, 20.9$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$  und  $p\text{-Me}$ ). **3b**:  $^1\text{H}$ ,  $\delta = 1.96, 2.35$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$  und  $p\text{-Me}$ ):  $^{13}\text{C}$  [ $^1\text{H}$ ],  $\delta = 232.6, 231.6, 229.0, 207.7$  ( $\text{CO}$ ),  $168.7$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ),  $105.5$  ( $\text{CR}$ ),  $21.1, 20.8$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$  und  $p\text{-Me}$ ). **3c**:  $^1\text{H}$ ,  $\delta = 1.96$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ),  $3.94$  ( $o\text{-Me}$ ):  $^{13}\text{C}$  [ $^1\text{H}$ ],  $\delta = 244.8, 242.5$  ( $\text{MoCO}$ ),  $238.4, 215.0$  ( $\text{WCO}$ ),  $173.8$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ),  $113.5$  ( $\text{C}-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ),  $56.0$  ( $o\text{-OMe}$ ),  $21.6$  ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ).
- [10] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89; *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 529; G. P. Elliott, J. A. K. Howard, T. Mise, C. M. Nunn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2189.
- [11] D. B. Barratt, S. J. Davies, G. P. Elliott, J. A. K. Howard, D. B. Lewis, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 185; I. J. Hart, A. E. Jardon, J. C. Jeffery, F. G. A. Stone, *ibid.* 341 (1988) 391.

## Auf 2,2',7,7'-Tetrahydroxy-1,1'-binaphthyl basierende neuartige chirale mono- und ditope cyclophanartige Wirtverbindungen mit einer unpolaren Bindungsstelle\*\*

Von François Diederich\*, Matthew R. Hester und Mike A. Uyeki

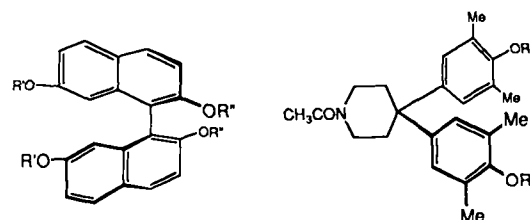
Kürzlich berichteten wir über die Synthese einer optisch aktiven cyclophanartigen Wirtverbindung sowie über diastereomere Einschlußkomplexe mit (*R,S*)-Naproxen und dessen Methylester in wässriger Lösung<sup>[1]</sup>. Die niedrige Stabilität dieser Komplexe wurde mit Hilfe von Kraftfeld-Berechnungen auf eine ungenügende Präorganisation<sup>[2]</sup> des unpolaren Hohlraums durch die chirale 4-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Einheit zurückgeführt. Die nach den Rechnungen energetisch günstigsten Wirtkonformationen ließen keinen Einschluß aromatischer Gastkomponenten im Hohlraum zu. Auf der Suche nach einem wirksameren, leichter zu synthetisierenden und vielseitigeren chiralen Baustein stießen wir auf 2,2',7,7'-Tetrahydroxy-1,1'-binaphthyl **1**<sup>[3]</sup>, eine ditope Verbindung mit  $C_2$ -Symmetrie und mit zwei verschiedenen großen Furchen. Mit einem  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand von ca. 3.60 Å (bei einem Diederwinkel  $\theta$  um die Chiralitätsachse von  $88^\circ$ )<sup>[4]</sup> eignet sich die kleine Furche („minor groove“) in **1** vorzüglich zur Bildung eines wirksamen Kationen-Bindungscentrums, wie Cram et al. in ihren eindrucksvollen Studien mit optisch aktiven Binaphthyl-Kronenethern gezeigt haben<sup>[5]</sup>. Mit einem fast doppelt so großen  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand von ca. 7.05 Å sollte sich die große Furche („major groove“) von **1** dazu eignen, flache Bindungsstellen für Arene zu formen<sup>[1]</sup>. Die hier beschriebenen Synthesen und Komplexierungseigenschaften des monotopen Wirts **2** sowie der ditopen Komponente **3** in racemischer Form bestätigen, daß **1** ein vorzüglicher chiraler Baustein für cyclophanartige Wirtverbindungen mit unpolaren Bindungszentren ist<sup>[6,7]</sup>.

Für die Synthese der neuen Wirte war es notwendig, **1** regioselektiv geschützt darzustellen. Hierzu wurde 7-Benzoyloxy-2-naphthol mit  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  oxidativ gekuppelt ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $45^\circ\text{C}$ , 1 d)<sup>[8]</sup>, wobei das an der großen Furche geschützte Binaphthyl **4** ( $\text{Fp} = 104\text{--}106^\circ\text{C}$ ) in 43% Ausbeute erhalten wurde. Die zur Herstellung des Wirts **2** notwendige Vorstufe **7** wurde dann wie folgt erhalten: **4** wurde mit  $\alpha$ -Brom-*N,N*-diethylacetamid zum Diamid **5** ( $\text{Fp} = 98\text{--}100^\circ\text{C}$ ) umgesetzt ( $\text{DMF}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Ausb. 80%); Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppen (10%  $\text{Pd/C}$ ,

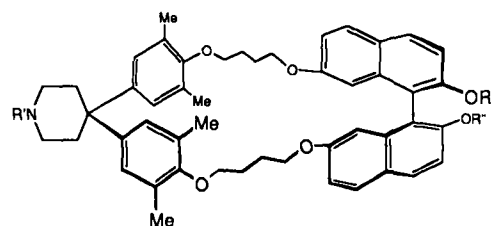


$\text{NH}_4^+\text{HCOO}^-$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{N}_2$ , Ausb. 64%) führte zum Binaphthol **6** ( $\text{Fp} = 238\text{--}241^\circ\text{C}$ ), das mit 1,4-Dichlorbutan **7** ( $\text{Fp} = 120\text{--}121^\circ\text{C}$ ) ergab ( $\text{DMF}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , Ausb. 79%). Die Cyclisierung von **7** mit **8**<sup>[9]</sup> lieferte das makrocyclische Triamid **10** ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DMF}$ , Ausb. 37%; farblos Schaum), welches mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  in 65% zum Triamin **11** ( $\text{Fp} = 162^\circ\text{C}$ ) reduziert wurde. Durch Quartärisierung in reinem Ethyliodid, Anionenaustausch (Dowex,  $\text{Cl}^-$ ) und Umkristallisation aus Aceton/Ether wurde die Zielverbindung **2** ( $\text{Fp} = 207\text{--}209^\circ\text{C}$ , Zers.) in 87% Ausbeute in Form farblos hygroscopischer Kristalle erhalten.

Zur Synthese des ditopen Wirts **3** wurde das Binaphthol **4** mit dem Ditosylat des Pentaethylenglykols zum Binaphthyl-Kronenether **12** umgesetzt ( $\text{NaH}$ ,  $\text{THF}$ ,  $\text{N}_2$ , Ausb.



R'	R''	
<b>4</b> $\text{PhCH}_2$	H	<b>8</b> , $\text{R} = \text{H}$
<b>5</b> $\text{PhCH}_2$	$\text{CH}_2\text{CONEt}_2$	<b>9</b> , $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{-Cl}$
<b>6</b> H	$\text{CH}_2\text{CONEt}_2$	
<b>7</b> $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4$	$\text{CH}_2\text{CONEt}_2$	

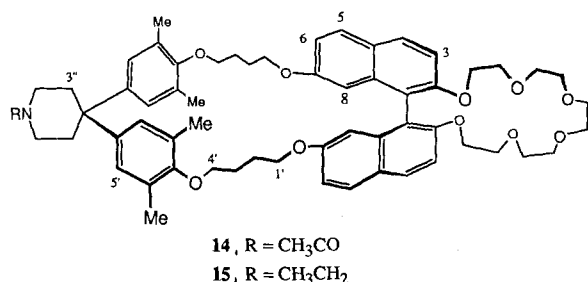
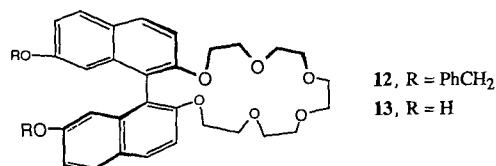


R'	R''	
<b>10</b> , $\text{CH}_3\text{CO}$	$\text{CH}_2\text{CONEt}_2$	
<b>11</b> , $\text{CH}_3\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$	

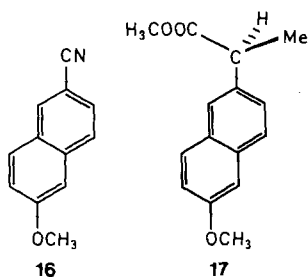
[\*] Prof. Dr. F. Diederich, M. R. Hester, M. A. Uyeki  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Office of Naval Research gefördert.

57%, farbloser Schaum). In den folgenden Syntheseschritten wurde wie oben beschrieben verfahren. Die Abspaltung der Benzyl-Schutzgruppen lieferte das Binaphthol **13** (Fp = 190–192°C, Ausb. 69%), das mit dem Dichlorid **9**<sup>[9]</sup> in 23% Ausbeute zum ditopen Makrocyclus **14** (Fp = 188–189°C) cyclisiert wurde. Reduktion zu **15** (Fp = 163–165°C, Ausb. 43%), gefolgt von Quartärisierung, Ionenaustausch und Umkristallisation aus Aceton/Ether (Ausb. 75%), ergab das Zielmolekül **3** in Form farbloser Kristalle, Fp = 205–207°C (Zers.).



Für die beiden Wirte **2** und **3** konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch die Komplexbildung von zehn neutralen Naphthalin-Derivaten in D<sub>2</sub>O/[D<sub>4</sub>]Methanol (60 : 40) nachgewiesen werden. Die sowohl für die Wirt- als auch für die Gastprotonen beobachteten spezifischen und teilweise sehr starken Komplexbildungsverschiebungen lassen darauf schließen, daß die Gastkomponenten pseudo-axial in den unpolaren Hohlräumen eingelagert werden und im zeitlichen Mittel in etwa eine ähnliche Orientierung wie in den Bindungszentren der Bis(diphenylmethan)-Wirte annehmen<sup>[10,11]</sup>. Ein direkter Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelten Assoziationskonstanten für den Komplex mit 6-Methoxy-2-naphthonitril **16** in D<sub>2</sub>O/[D<sub>4</sub>]Methanol (60 : 40, T = 293 K) zeigt, daß das Bindungsvermögen von **2** ( $K_a = 1990 \text{ L mol}^{-1}$ ) und **3** ( $K_a = 4510 \text{ L mol}^{-1}$ ) klar das des eingangs erwähnten, durch eine 4-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-Einheit geformten chiralen Wirts ( $K_a = 336 \text{ L mol}^{-1}$ )<sup>[1]</sup> übertrifft.



Nur für wenige ditope Wirte ist bisher die Komplexbildung zweier unterschiedlicher Gastmoleküle eindeutig nachgewiesen worden<sup>[12]</sup>. Fast ausschließlich handelt es sich dabei um Untersuchungen, bei denen die Lösungsmitteabhängigkeit der beiden Komplexbildungsschritte sehr ähnlich ist. Für die Komplexbildung eines Kations und eines neutralen Naphthalin-Derivates an den beiden Bin-

dungsstellen von **3** konnte jedoch eine stark unterschiedliche Lösungsmittelabhängigkeit erwartet werden. Wir untersuchten die Bindung von Kalium-Ionen und von **16** in D<sub>2</sub>O/[D<sub>4</sub>]Methanol-Gemischen, wobei der Methanolgehalt von 40 auf 100% gesteigert wurde. Tabelle 1 zeigt die <sup>1</sup>H-

Tabelle 1. Assoziationskonstanten  $K_a$  [L mol<sup>-1</sup>] und freie Bindungsenthalpien  $-\Delta G^0$  [kcal mol<sup>-1</sup>] für die Komplexe des Wirts **3** mit K<sup>+</sup> und **16** (T = 293 K) [13].

	Gast	D <sub>2</sub> O/[D <sub>4</sub> ]Methanol [Vol.-%]			
		60 : 40	40 : 60	20 : 80	0 : 100
$K_a$ [a]	K <sup>+</sup>	≈ 13	89	274	1770
$-\Delta G^0$ [b]		≈ 1.5	2.61	3.27	4.35
$K_a$ [a]	<b>16</b>	4510	441	142	24
$-\Delta G^0$ [b]		4.90	3.52	2.88	1.85

[a] Genauigkeit der  $K_a$ -Werte: ±25%. [b] Genauigkeit der  $-\Delta G^0$ -Werte: ±0.2 kcal mol<sup>-1</sup>.

NMR-spektroskopisch ermittelten Assoziationskonstanten für die 1 : 1-Komplexe in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen<sup>[13]</sup>. Erwartungsgemäß nimmt die Stabilität des Komplexes von **16** mit steigendem Methanolgehalt stark ab<sup>[7b]</sup>, während die Stabilität des K<sup>+</sup>-Komplexes in dieser Richtung stark ansteigt<sup>[14]</sup>. Die entgegengesetzte Lösungsmittelabhängigkeit der beiden Bindungsprozesse ist in Abb. 1 veranschaulicht. Sie zeigt, daß der ditope Wirt **3**

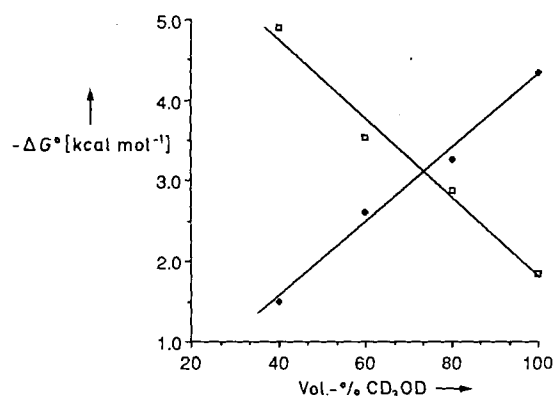


Abb. 1. Komplexbildung von K<sup>+</sup> (◆) und von **16** (□) durch den ditopen Wirt **3** in D<sub>2</sub>O/[D<sub>4</sub>]Methanol-Gemischen.

durch Variation des Methanolgehaltes eines Wasser-Methanol-Gemisches von einem wirksamen Wirt für neutrale Naphthalin-Derivate zu einem für Kalium-Ionen wird. In allen Lösungsmittelgemischen wurde die Bildung eines 1 : 1 : 1-Komplexes (**3** · K<sup>+</sup> · **16**) nachgewiesen. Obgleich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beträchtliche Konformationsänderungen des Wirts als Folge der Komplexbildung eines Kalium-Ions anzeigen<sup>[15]</sup>, hat dies auf das Bindungsvermögen der zweiten, unpolaren Bindungsstelle kaum Einfluß. Die Komplexbildung von **16** durch den Wirt **3** in 0.1 molaren KCl-Lösungen ist gegenüber der Komplexbildung in Abwesenheit von KCl nur wenig abgeschwächt.

Erste Versuche zur chiralen Erkennung mit racemischem **2** und **3** erbrachten vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der geplanten Studien mit den enantiomerenreinen Wirten. Der Methylester von (*S*)-Naproxen **17** wird durch beide Wirte fest gebunden, und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen beträchtliche Differenzen der chemischen

Verschiebungen aller Binaphthylprotonen des Wirts in den Diastereomerenkomplexen. So werden zum Beispiel in einer Lösung mit  $[17]=[2]=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  in  $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$  (60:40) bei einem geschätzten Komplexierungsgrad von etwa 60% zwei Signale für das Binaphthyl-Proton 8-H gefunden, die gegenüber der Resonanz in der reinen Wirtlösung um 0.17 und 0.13 ppm tieffeldverschoben sind.

Diese ersten Ergebnisse der Untersuchungen zum Komplexierungsvermögen von **2** und **3** lassen darauf schließen, daß wir mit Derivaten von **1** neue, synthetisch leicht zugängliche chirale Bausteine für Cyclophane mit unpolaren Bindungsstellen dargestellt haben, die in ihrer Wirksamkeit und Vielseitigkeit den von uns erfolgreich verwendeten, achiralen Diphenylmethan-Einheiten ähneln. Die Enantiomerentrennung von **4** in präparativem Maßstab und die Darstellung der reinen Enantiomere der beiden Wirte **2** und **3** ist das nächste Ziel.

Eingegangen am 10. August,  
veränderte Fassung am 26. September 1988 [Z 2921]

- [1] R. Dharanipragada, S. B. Ferguson, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1679-1690.
- [2] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1041-1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1039-1057.
- [3] a) K. Brass, R. Patzelt, *Chem. Ber.* **70** (1937) 1349-1353; b) B. Feringa, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4447-4450; c) W. H. Pirkle, J. L. Schreiner, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4988-4991; M. Tisler, *Org. Prep. Proced. Int.* **18** (1986) 17-78.
- [4] a) PCMODEL-MMX, Macintosh II-Version des MODEL-Programms von W. C. Still, Columbia University; Serena Software, P.O. Box 3076, Bloomington, IN 47402-3076, USA). b) Zur Konformationsanalyse des Binaphthyls, siehe: W. R. Busing, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4829-4836. Im Bereich von 60° bis 120° beeinflussen Änderungen des Diederwinkels  $\theta$  um die Chiralitätsachse die Spannungsenergie des Binaphthyls nur wenig.
- [5] a) D. J. Cram, J. Cram, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 8-14; b) C. B. Knobler, F. C. A. Gaeta, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 330-333.
- [6] Chirale cyclophanartige Wirte mit unpolaren Bindungszentren: a) I. Takahashi, K. Odashima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 973-976; b) A. Collet, *Tetrahedron* **43** (1987) 5725-5759; c) C. S. Wilcox, M. D. Cowart, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5563-5566; d) T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1983-1985; e) R. E. Sheridan, H. W. Whitlock, Jr., *ibid.* **110** (1988) 4071-4073.
- [7] a) F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem.* **99** (1987) 930-932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 901-903; b) H.-J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *ibid.* **96** (1984) 907-909 bzw. **23** (1984) 908-910.
- [8] Elementaranalysen und spektroskopische Daten (IR, 500MHz-1D- und -2D-COSY- $^1\text{H}$ -NMR, EI-MS und FAB-MS) stützen die für neue Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen.
- [9] F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3588-3619.
- [10] Beispiel für Komplexierungsverschiebungen  $\Delta\delta$  [ppm] der Wirtsignale in  $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$  (40:60) mit  $[3]=[16]=1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ :  $\Delta\delta \approx +0.4$  bis  $+0.5$  ( $2',3'\text{-H}$ ),  $+0.05$  ( $\text{Ph}-\text{CH}_3$ ),  $-0.12$  ( $3''\text{-H}$ ),  $+0.7$  bis  $+0.8$  ( $1',4'\text{-H}$ ),  $-0.17$  ( $8\text{-H}$ ),  $-0.19$  ( $6\text{-H}$ ),  $-0.16$  ( $5'\text{-H}$ ),  $-0.07$  ( $3\text{-H}$ ),  $-0.23$  ( $5\text{-H}$ ),  $-0.16$  ( $4\text{-H}$ ).  $+$  = Hochfeldverschiebung; zur Bezifferung siehe Formelbild **14/15**. Für charakteristische Komplexierungsverschiebungen der Gastprotonen siehe [13].
- [11] F. Diederich, *Angew. Chem.* **100** (1988) 372-396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 362-386.
- [12] a) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 258-264; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91-116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89-112; c) I. Willner, Z. Goren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1469-1471; d) F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5161-5168; e) A. D. Hamilton, P. Kazanjian, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5735-5738; f) E. Kimura, H. Fujioka, M. Kodama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1158-1159; g) C. J. van Staveren, D. E. Fenton, D. N. Reinholdt, J. van Eerden, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3456-3458; h) J. H. Griffin, P. B. Dervan, *ibid.* **109** (1987) 6840-6842; i) P. D. Beer, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 52-54.
- [13] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen wurden durch nichtlineare Kurvenanpassung ausgewertet. Die Konzentrationsbereiche wurden so gewählt, daß der Komplexierungsgrad des in konstanter Konzentration eingesetzten Bindungspartners ungefähr 20-80% betrug. Zur Bestimmung der Stabilität der Komplexe von **2** und **3** mit dem Gast **16** wurde die Wirtkonzentration geändert und die Resonanzen der vier Gastprotonen 1-H, 3-H, 5-H und  $\text{OCH}_3$  ausgewertet. Die Bindungsdaten der Tabelle 1 sind gemittelte

Daten. Beispiel:  $[16]=5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  und  $[3]=3 \times 10^{-4}-5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  in  $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$  (40:60): 1-H:  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=1.86$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=2.67$ ;  $K_a=448$ . 3-H:  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=1.13$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=1.61$ ;  $K_a=476$ . 5-H:  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=1.01$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=1.47$ ;  $K_a=435$ .  $\text{OCH}_3$ :  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.35$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.57$ ;  $K_a=406$ .  $K_a(\text{Mittel})=441 \text{ L mol}^{-1}$ . Zur Bestimmung der Stabilität der  $3\text{-K}^{\oplus}$ -Komplexe wurde die Konzentration an  $\text{K}^{\oplus}$ -Ionen geändert und die Resonanzen der Wirtprotonen 8-H sowie der diastereotopen Protonen  $\text{Naph-O}-\text{CH}_2\text{H}_8-\text{CH}_2-\text{O}$  ausgewertet. Beispiel:  $[3]=5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  und  $[\text{KCl}]=5 \times 10^{-3}-8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  in  $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$  (40:60): 8-H:  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.136$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.154$ ;  $K_a=88$ .  $\text{CH}_A$ :  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.340$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.363$ ;  $K_a=100$ .  $\text{CH}_B$ :  $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.263$ ,  $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.301$ ;  $K_a=80$ .  $K_a(\text{Mittel})=89 \text{ L mol}^{-1}$ .

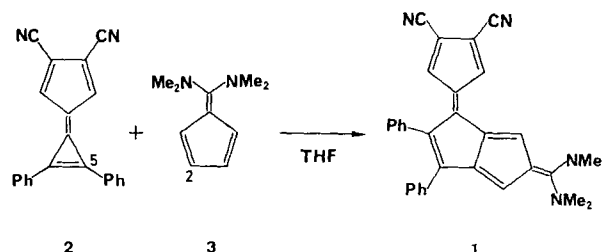
- [14] R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y. Chan, D. J. Eatough, J. S. Bradshaw, L. D. Hansen, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7626-7630.

- [15] In  $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$  (40:60),  $T=293 \text{ K}$ , mit  $[3]=5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  und  $[\text{KCl}]=8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (Komplexierungsgrad des Wirts  $\approx 88\%$ ) sind die Binaphthyl-Signale von **3** spezifisch gegenüber den Signalen in der reinen Wirtlösung verschoben: 8-H:  $\delta=6.18$  ( $\Delta\delta=+0.14$ ;  $+$  = Hochfeldverschiebung), 6-H: 6.689 ( $-0.06$ ), 3-H: 7.521 ( $-0.12$ ), 5-H: 7.687 ( $-0.12$ ), 4-H: 7.983 ( $-0.14$ ). Die spezifische Hochfeldverschiebung des Signals von 8-H kann mit einer Verringerung des Diederwinkels  $\theta$  als Folge der Komplexierung der  $\text{K}^{\oplus}$ -Ionen erklärt werden; eine solche komplexierungsbedingte konformative Änderung konnte aufgrund von Röntgenstrukturanalyse-Befunden bei den Binaphthyl-Kronenethern und ihren Kationenkomplexen erwartet werden; siehe: D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* **98** (1981) 43-106.

## Ein donor-acceptor-substituiertes chinoides Pentalen

Von Toyonari Sugimoto, Akihiko Sakai,  
Toshiki Takahashi, Hiroshi Ando, Tatsushi Okuda,  
Zen-ichi Yoshida\*, Yasushi Kai, Nobuko Kanehisa und  
Nobutami Kasai\*

Antiaromatische Systeme werden durch die gleichzeitige Anwesenheit elektronenschiebender (Do) und elektronenziehender Substituenten (A) stabilisiert<sup>[1]</sup>, weil die antiaromatische Destabilisierung durch Beteiligung einer  $\pi$ -Elektronenkonjugation vom push-pull-Typ vermindert wird. Als typisches Beispiel wurde ein  $\text{Do}_2/\text{A}_2$ -Cyclobutadien mit zwei Diethylamino- (Do) und zwei Methoxycarbonyl- (oder Ethoxycarbonyl-)Gruppen (A) realisiert<sup>[2]</sup>. Dieser Do/A-synergistische Effekt wurde an Pentalen, dem zweitkleinsten antiaromatischen System (8  $\pi$ -Elektronen), bisher nicht untersucht; lediglich über die individuellen Effekte von Do- und A-Gruppen erschienen einige Arbeiten<sup>[3]</sup>. Wir berichten jetzt über Synthese und Struktur des Pentalens **1**, das an einem der fünfgliedrigen Ringe (formal) mit einer 3,4-Dicyclopentadienid- ( $\text{Do}^{\oplus}$ ) und am anderen mit einer Tetramethylamidiniumgruppe ( $\text{A}^{\oplus}$ ) substituiert ist.



Das Pentalen **1** synthetisierten wir durch eine neuartige Reaktion aus dem Calicen- **2**<sup>[4]</sup> und dem Fulvenderivat **3**<sup>[5]</sup>. Eine Mischung aus 0.1 mmol **2** und 0.15 mmol **3** in 10

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. T. Sugimoto, A. Sakai, T. Takahashi, H. Ando, T. Okuda  
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University  
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)  
Prof. Dr. N. Kasai, Prof. Dr. Y. Kai, N. Kanehisa  
Department of Applied Chemistry, Osaka University  
Yamadaoka, Suita 565 (Japan)