

Abb. 1. Einfluß polarer Substituenten X auf die Klärtemperatur T_{Kl} [°C] amphiphiler Dirole und der stufenweise Übergang von amphiphilen Diolen zu bolaamphiphilen Polyolen. [a] siehe [2a], [b] siehe [9].

Wasserstoffbrücken eingebaut werden. Fungieren diese terminalen Substituenten lediglich als Protonenacceptoren, so unterbrechen sie die Wasserstoffbrückennetzwerke und destabilisieren dadurch die Assoziate. Ist diese terminale Gruppe jedoch sowohl Protonenacceptor als auch -donor, so kann sie gleichberechtigt in die Wasserstoffbrückennetzwerke der Kopfgruppen eingebaut werden und stabilisiert die Mesophasen zusätzlich.

Eingegangen am 31. Oktober 1990 [Z 4262]

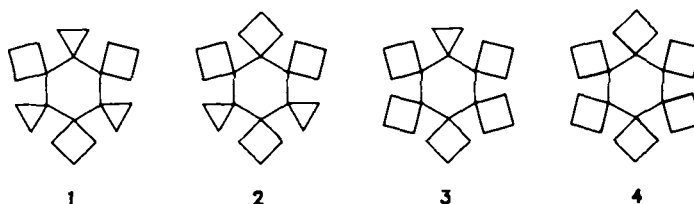
- [1] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [2] a) C. Tschierske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zaschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 6* (1989) 139; b) H. van Doren, *Dissertation*, Groningen 1989.
- [3] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 168; J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn, B. Pfannemüller, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1569; V. Vill, T. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, *ibid.* 6 (1989) 349; H. van Doren, R. van der Geest, C. F. De Ruijter, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *ibid.* 8 (1990) 109; K. Praefcke, B. Kohne, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B45* (1990) 1084; W. V. Dahlhoff, *ibid.* B42 (1987) 661; D. Baeyens-Volant, R. Fornasier, E. Szalai, C. David, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 135 (1986) 93, zit. Lit.
- [4] C. Tschierske, H. Zaschke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1013.
- [5] Die Verbindungen **2b–2d**, **3**, **5** und **7** wurden durch OsO_4 -katalysierte Dihydroxylierung entsprechender Olefine nach V. van Rheenen, R. C. Kelley, D. F. Cha, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1973 erhalten: 1, (ω -1)-Alkandiene \rightarrow **2b–2d**; 2-Hydroxymethyltridec-12-en-1-ol [12] \rightarrow **3**; Undec-10-en-1-ol \rightarrow **5**; 3-Oxatetradec-13-en-1-ol (hergestellt durch Umsetzen von 1-Bromundec-10-en mit Ethylenglycol/MeOH) \rightarrow **7**. Die Synthese der Verbindungen **4a** und **4b** erfolgte durch Reduktion von Undecan-1,1,11,11-tetracarbonsäuretetraäthylester bzw. Tridecan-1,1,13,13-tetracarbonsäuretetraäthylester mit $LiAlH_4$ in THF. Die Synthese der Verbindung **6** ist in [12] beschrieben. Die erhaltenen Polyole wurden säulenchromatographisch gereinigt ($CHCl_3$ /MeOH 95:5) und anschließend umkristallisiert (Hexan/Ethylacetat oder $CHCl_3$).
- [6] Bolaamphiphile Kohlenhydratderivate und bolaamphiphile Polyole mit zwei Kohlenwasserstoffketten: W. V. Dahlhoff, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 1367; J.-H. Fuhrhop, D. Fritsch, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 130; A. Gulik, V. Luzzati, M. De Rosa, A. Gambacorta, *J. Mol. Biol.* 182 (1985) 13.
- [7] Erste Röntgenbeugungsuntersuchungen von Dr. S. Diele (Universität Halle-Wittenberg) bestätigen die vorgeschlagene Struktur der Mesophasen.
- [8] Auch in den homöotrop orientierten Bereichen tritt eine Doppelbrechung auf, die bei Scherung der Probe verstärkt wird. Eine nichtorthogonale Orientierung der Polymethylenketten bezüglich der Schichtebenen kann daher zunächst nicht ausgeschlossen werden.
- [9] C. Tschierske, H. Zaschke, S. Wolgast, G. Brezesinski, F. Kuschel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 7* (1990) 131.

- [10] Wir danken Herrn D. Löttsch und Herrn Prof. Dr. G. Heppke (Technische Universität Berlin) für die freundliche Einladung, die Messungen in ihrem Arbeitskreis durchzuführen.
- [11] K. Shishido, M. Kawanishi, K. Kondo, T. Morimoto, A. Saito, N. Fukue, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 4073.
- [12] N. Pietschmann, G. Brezesinski, C. Tschierske, H. Zaschke, F. Kuschel, *Liq. Cryst.* 5 (1989) 1697.
- [13] Amphotrope Mesogene bilden thermotrope und nach Lösungsmittelzugabe auch lyotrope, flüssigkristalline Phasen. H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 113.

Hexaspiro[3.0.3.0.3.0.3.0.3.0]tetracosan ([6.4]Rotan) **

Von Lutz Fitjer*, Karl Justus, Peter Puder, Martin Dittmer, Carla Haßler und Mathias Noltemeyer*

Vollständig substituierte Cyclohexane sind durch ein gehäuftes Auftreten von Anomalien in Struktur, Konformation und Dynamik gekennzeichnet^[1]. Beispiele dafür sind die Hexaspirane **1**^[1a], **2**^[1e] und **3**^[1e], bei denen ein schrittweiser Abbau von Alternanzen, die durch unterschiedliche Ringgrößen bedingt sind, zu einem Wechsel von einem Sessel/Twistboot-Gleichgewicht bei **1** zu einer Sesselkonformation bei **2** und **3** sowie zu einem sprunghaften Anstieg der Inversionsbarriere (Sessel-Sessel) führt (**1**: $\Delta G_{298(S/S)}^{\ddagger} = 92.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1a], **2**: $\Delta G_{333(S/S)}^{\ddagger} = 112.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1e], **3**: $\Delta G_{423(S/S)}^{\ddagger} = 136.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[1e]). Es war demnach zu erwarten, daß das von Alternanzen freie [6.4]Rotan **4** in einer Sesselkonformation vorliegt und die höchste Inversionsbarriere aller bisher bekannten Cyclohexane hat^[2].



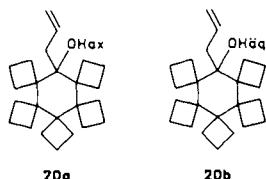
In einem Modellversuch zur Synthese von **4** wurde das Tetraspiroketon **5**^[3] über eine Cyclopropylcarben-Cyclobuten-Umlagerung^[4] als Schlüsselschritt (**10** \rightarrow **11**) in [5.4]-Rotan **12** überführt. Anschließend wurde **5** homologisiert (\rightarrow **13**)^[3] und die zur Herstellung von **12** erfolgreiche Reaktionsfolge auf **13**^[5] übertragen.

Zur experimentellen Realisierung wurden **5** und **13** methyleniert (5 bzw. 10 Moläquivalente, 20 bzw. 60 h bei 130 °C) und die Produkte **6** (Flüss.)^[6] bzw. **14**^[1e] durch Kupferkatalysierte Zersetzung von Diazoessigsäuremethylester (**4** bzw. 10 Moläquivalente bei 110 °C) zu Cyclopropancarbonsäureestern umgesetzt. Hierbei entstanden das Penataspiran **7** (Fp = 65 °C)^[6] bzw. die konformationsisomeren Hexaspirane **15** (Fp = 130–134 °C)^[6,7] und **15'** (Fp = 147–151 °C)^[6,7], von denen nach chromatographischer Tren-

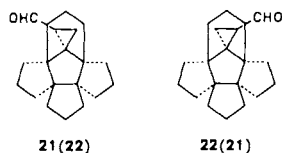
[*] Prof. Dr. L. Fitjer, Dipl.-Chem. K. Justus, Dipl.-Chem. P. Puder, Dr. M. Dittmer, Dipl.-Chem. C. Haßler
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen
Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 19. Mitteilung: L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *NATO Adv. Study Inst. Ser. Ser. C* 273 (1989) 431.

- [1] a) L. Fitjer, U. Klages, W. Kühn, D. S. Stephenson, G. Binsch, M. Noltemeyer, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron* 40 (1984) 4337; b) L. Fitjer, H.-J. Scheuermann, U. Klages, D. Wehle, D. S. Stephenson, G. Binsch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1144; c) D. Wehle, H.-J. Scheuermann, L. Fitjer, *ibid.* 119 (1986) 3127; d) D. Wehle, L. Fitjer, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5843; e) L. Fitjer, M. Giersig, D. Wehle, M. Dittmer, G.-W. Koltermann, N. Schormann, E. Egert, *Tetrahedron* 44 (1988) 393; f) L. Fitjer, U. Klages, D. Wehle, M. Giersig, N. Schormann, W. Clegg, D. S. Stephenson, G. Binsch, *ibid.* 44 (1988) 405; g) D. Wehle, N. Schormann, L. Fitjer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 2171.
- [2] Die bisher höchsten Inversionsbarrieren waren die von **20a** ($\Delta G_{413}^{\ddagger} = 134.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1 d], **20b** ($\Delta G_{413}^{\ddagger} = 136.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1 d] und **3** ($\Delta G_{423}^{\ddagger} = 136.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1 e].



- [3] L. Fitjer, U. Quabeck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1023.
- [4] R. H. Shapiro, *Org. React. (N.Y.)* 23 (1976) 405.
- [5] M. Giersig, D. Wehle, L. Fitjer, N. Schormann, W. Clegg, *Chem. Ber.* 121 (1988) 525.
- [6] Alle neuen Verbindungen (**4**, **6**, **9**, **11**, **12**, **15**, **16**, **17**, **19**, **21**–**23**) gaben korrekte C,H-Analysen und/oder korrekte Werte im hochaufgelösten Massenspektrum. Die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. ^{13}C -NMR-Daten (soweit im Text nicht erwähnt): **6** (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.46, 15.92, 23.55, 31.56$ (C_{alk}), 53.53, 53.60 (C_{quat}), 101.76 (C_{alk}), 171.60 (C_{quat}); **7** (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.92, 15.94, 16.05, 16.53, 16.84$ (C_{alk}), 23.61 (C_{tert}), 24.53, 24.96, 25.07, 25.16, 27.48, 28.57, 29.15, 29.42 (C_{alk}), 48.27, 51.62 (C_{quat}), 51.78 (C_{prim}), 53.87, 54.40, 55.39, 173.68 (C_{quat}); **8** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.01, 15.40, 15.64, 16.08, 16.47, 24.15, 24.32, 24.95, 25.29, 25.51, 27.95, 28.24, 29.22, 29.65, 41.73, 51.95, 53.12, 54.55, 55.58, 63.22$; **9** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.87, 15.54, 15.76, 16.29, 18.84, 24.37, 24.63, 24.86, 24.97, 27.19, 28.66, 28.71, 32.07$ (C_{alk}), 35.03 (C_{tert}), 51.33, 51.75, 53.67, 54.23, 54.99 (C_{quat}), 200.68 (C_{tert}); **11** (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.36, 16.83, 26.62, 26.72, 27.57, 28.27, 36.40$ (C_{alk}), 53.47, 54.74, 64.74 (C_{quat}), 136.30, 141.50 (C_{tert}); **15** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.90, 15.65, 16.25, 16.43, 16.51, 16.75, 18.80, 25.27, 25.34, 25.38, 25.88, 26.34, 26.56, 27.89, 28.61$ (Koinzidenz zweier Linien), 28.77, 34.06, 47.95, 49.16, 49.78, 50.72, 51.16, 51.90, 173.39; **15'** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.16, 16.18, 16.30, 16.49, 16.77, 16.80, 25.11, 25.33$ (Koinzidenz zweier Linien), 26.00, 26.15, 26.34, 27.20 (Koinzidenz zweier Linien), 28.75 (Koinzidenz zweier Linien), 31.27, 36.68, 49.41, 50.02, 50.23, 50.39, 50.59, 51.55, 174.14; **16** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.15, 15.29, 16.54$ (Koinzidenz dreier Linien), 16.83 (C_{alk}), 18.53 (C_{tert}), 25.22, 25.47, 25.62, 25.67, 26.50, 28.00, 28.27, 28.76, 28.92, 29.00, 29.62 (C_{alk}), 47.47, 49.17, 49.77, 50.61, 51.28, 61.37 (C_{quat}); **17** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.52, 15.41, 16.10, 16.43$ (Koinzidenz zweier Linien), 16.57, 25.09, 25.31 (Koinzidenz zweier Linien), 26.01, 27.00, 27.87, 28.66, 29.01 (Koinzidenz zweier Linien), 29.16 (C_{alk}), 29.52 (C_{tert}), 40.62, 48.13, 48.93, 50.29, 50.79, 51.20 (C_{quat}), 201.59 (C_{tert}); **19** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.10, 16.46, 16.57, 24.91, 25.16, 26.96, 27.15, 27.88, 28.03, 35.22, 47.99, 49.25, 49.69, 57.45, 135.39, 140.91$; **21** (22) (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.80, 18.86, 23.92, 25.23, 28.07, 31.31, 33.32, 33.92, 34.39, 35.55, 35.87, 37.36, 37.59, 37.99, 54.30, 58.01, 59.44, 63.75, 64.14, 200.85$; **22** (21) (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.74, 19.28, 25.57, 27.00, 27.87, 30.61$ (C_{alk}), 30.95 (C_{tert}), 33.37, 33.92, 34.24, 34.41, 35.90, 37.40, 37.78, (C_{alk}), 51.00, 56.37, 58.86, 62.98, 65.09 (C_{quat}), 200.81 (C_{tert}); **23** (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.07, 19.00$ (C_{alk}), 21.54 (C_{prim}), 23.73, 25.40 (C_{alk}), 26.87 (C_{tert}), 28.22, 31.28, 33.26, 33.88, 33.93, 34.93, 34.18, 36.02, 37.18, 38.07 (C_{alk}), 48.45, 57.61, 58.96, 63.51, 64.28 (C_{quat}), 127.98, 129.55 (C_{tert}), 135.22, 143.89 (C_{quat}), 154.10 (C_{tert}).
- [7] Konformationsisomere haben wir bei vergleichbaren Strukturen bereits mehrfach beobachtet [1 d, e]. Die stereochemische Zuordnung ist vorläufig und geht davon aus, daß Methoxycarbonylcarbonen bevorzugt äquatorial übertragen wird. Ein direkter Nachweis in Form einer Kristallstrukturanalyse von **15'**, **15** oder einem seiner Folgeprodukte (**16**, **17**) steht noch aus [14].



- [8] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981, 165. **9** und **17** wurden roh weiterverarbeitet und enthielten geringe Mengen Triethylamin. Beim Versuch einer chromatographischen Reinigung an Kieselgel in Dichlormethan lagerte **9** zu einem Gemisch der Aldehyde **21** (**22**), Fp = 202–212 °C, 55% [6], und **22** (**21**), Fp = 188–198 °C, 29% [6], um.
- [9] Die bei Cyclopropancarboxaldehyd erfolgreiche Umsetzung mit Tosylhydrazid in wäßrigem Methanol [K. B. Wiberg, J. M. Lavanish, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5272] führte bei **9** zu einem von **21** oder **22** abgeleiteten Tosylhydrazon **23** (Fp = 40–50 °C, 87%) [6].
- [10] ^2H -NMR (30.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, breit, 1 D), 2.52 (s, breit, 1 D).
- [11] Kristallstrukturanalyse von **4** ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}$): Raumgruppe $P1$, $a = 775.5(2)$, $b = 807.0(2)$, $c = 827.8(2)$ pm, $z = 69.030(10)$, $\beta = 74.14(3)$, $\gamma = 76.130(10)$, $V = 0.4595(2) \text{ nm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{calc}} = 1.173 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.061 \text{ mm}^{-1}$. Von 1201 unabhängigen gemessenen Reflexen wurden 999 mit $|F| > 3\sigma(F)$ für die Strukturlösung und Verfeinerung berücksichtigt. Die anisotrope Verfeinerung unter Einschluß der Wasserstoffatome konvergierte bei $R = 0.036$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54863, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aller ^{13}C -markierten Verbindungen sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Der Markierungsgrad beträgt jeweils 99% und folgt aus dem Markierungsgrad des zur Methylierung von **14** eingesetzten (^{13}C)methyltriphenylphosphoniumiodids (99% ^{13}C).
- [13] ^{13}C -NMR (126 MHz, 1,3-Di-([D]₅)methoxybenzol, 1,3-Di-([D]₅)methoxybenzol int.): $\delta = 26.01$; $[1-^{13}\text{C}]\text{-4'}$: $\delta = 26.01$; $[1-^{13}\text{C}]\text{-4}$: $\delta = 28.82$. Als Standard verwendeten wir das Heptett der Methoxygruppen von 1,3-Di-([D]₅)methoxybenzol [$\delta_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 54.05$].
- [14] Anmerkung bei der Korrektur (18. 02. 1991): Laut Kristallstrukturanalyse von **15'** ist die stereochemische Zuordnung korrekt.

Molekulare Erkennung und Transport von Nucleobasen – Überlegenheit makrobicyclischer Wirtmoleküle**

Von Christian Seel und Fritz Vögtle*

Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einigen Jahren berichteten wir über große Hohlraum-moleküle, die kleine Ionen komplexieren: käfigförmige Tris(brenzcatechin)-^[1] und Tris(bipyridin)-Liganden^[2], die durch optimale Präorganisation ihrer Bindungszentren Metall-Kationen wie Fe^{3+} ^[3] und Ru^{2+} ^[4] extrem stark binden. Mit einer variablen Baukasten-Strategie^[5] konnten wir Tris(bipyridin)-Wirtverbindungen mit unterschiedlich aufgeweiteten Hohlräumen erhalten, die selektiv Trihydroxybenzole in organischer Lösung binden^[6]. Nach gleichem Muster gelang es zwar auch, große Tris(brenzcatechin)-Wirtte darzustellen; an ihrer mangelnden Löslichkeit scheiterten jedoch bisher alle Versuche zum Einschluß organischer Moleküle^[7]. Durch Erhöhung der Lipophilie mit sechs *N*-Benzylgruppen gelang uns nun bei neuer Hohlraumgröße die selektive Komplexierung biologisch relevanter Gastverbindungen.

Die Umsetzung des Tricarbonsäurechlorids **3a** mit dem Triamin **2** in Chlorbenzol unter Verdünnungsbedingungen^[8] (Cyclisierungsausbeute 61%!) und die anschließende sechsfache Etherspaltung ($\text{BBR}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 86% Ausbeute) ergaben in präparativen Mengen (2–3 g pro Ansatz) den Makrobicyclus **1**. Analog wurde **4** mit all-*para*-substituierten Triphenylbenzol-Einheiten dargestellt (Ausbeute 19% für die Cyclisierung, 65% für die Etherspaltung)^[9].

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Tris(bipyridin)-Verbindungen (basische Endorezeptoren) haben die neuen Ma-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. C. Seel
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.