

Abb. 1. Einfluß polärer Substituenten X auf die Klärtemperatur T_{ki} [$^{\circ}$ C] amphiphiler Diole 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]

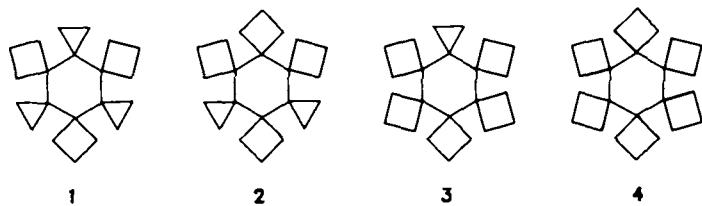
- [1] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [2] a) C. Tschierske, G. Brezesinski, F. Kuschel, H. Zaschke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. 6* (1989) 139; b) H. van Doren, *Dissertation*, Groningen 1989.
- [3] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 168; J. W. Goodby, M. A. Marcus, E. Chin, P. L. Finn, B. Pfannmüller, *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. B* 45 (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 OsO₄-katalysierte Dihydroxylierung entsprechender Olefine nach V. van Rheezen, R. C. Kelley, D. F. Cha, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1973 erhalten: 1, (o-1)-Alkadiene → **2b**–**2d**; 2-Hydroxymethyltridec-12-en-1-ol → **3**; Undec-10-en-1-ol → **5**. 3-Oxatetradec-13-en-1-ol (hergestellt durch Umsetzen von 1-Bromundec-10-en mit Ethylenglycol/MeOH) → **7**. Die Synthese der Verbindungen **4a** und **4b** erfolgte durch Reduktion von Undecan-1,1,11,11-tetracarbonsäuretetraethylester bzw. Tridecan-1,1,13,13-tetracarbonsäuretetraethylester mit LiAlH₄ in THF. Die Synthese der Verbindung **6** ist in [12] beschrieben. Die erhaltenen Polyole wurden säulenchromatographisch gereinigt (CHCl₃/MeOH 95:5) und anschließend umkristallisiert (Hexan/Ethylacetat oder CHCl₃).
- [6] Bolaamphiphile Kohlenhydratderivate und bolaamphiphile Polyole mit zwei Kohlenwasserstoffketten: W. V. Dahlhoff, *Z. Naturforsch. B* 43 (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. Lütsch 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]tetracosan ([6.4]Rotan) **

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

Vollständig substituierte Cyclohexane sind durch ein gehäuftes Auftreten von Anomalien in Struktur, Konformation und Dynamik gekennzeichnet^[1]. Beispiele dafür sind die Hexaspironane **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].



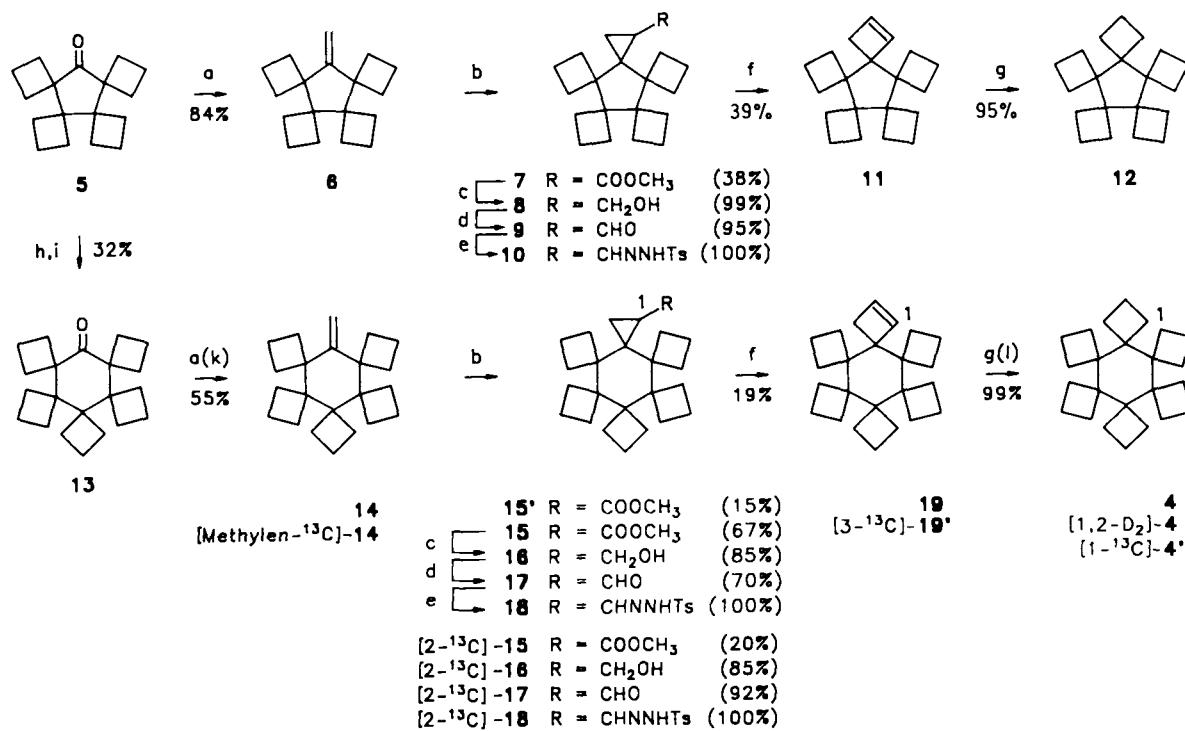
In einem Modellversuch zur Synthese von **4** wurde das Tetraspiroketon **5**^[3] über eine Cyclopropylcarben-Cyclobuten-Umlagerung^[4] als Schlüsselschritt (**10**→**11**) in [5.4]-Rotan **12** überführt. Anschließend wurde **5** homologisiert (→**13**)^[3] und die zur Herstellung von **12** erfolgreiche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

Zur experimentellen Realisierung wurden **5** und **13** methyliert (**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 Cyclopropancarbonssäureestern umgesetzt. Hierbei entstanden das Penataspiran **7** ($F_p = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$)^[6] bzw. die konformationsisomeren Hexaspironane **15** ($F_p = 130\text{--}134 \text{ }^{\circ}\text{C}$)^[6, 7] und **15'** ($F_p = 147\text{--}151 \text{ }^{\circ}\text{C}$)^[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, D-3400 Göttingen

Dr. M. Noltmeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-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.



Schema 1. (a) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, (b) $\text{N}_2\text{CHCOOCH}_3/\text{Cu}$, (c) LiAlH_4 , (d) $(\text{COCl})_2/\text{DMSO}/\text{NEt}_3$, (e) $\text{TsHNHNH}_2/\text{NEt}_3$, (f) CH_3ONa , (g) $\text{H}_2/\text{Pd/C}$, (h) $\text{c-C}_4\text{H}_6(\text{Li})\text{SeCH}_3$, (i) $\text{AgBF}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, (k) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$. Formelnummern mit ' haben C1 in axialer Position in Bezug auf den zentralen Sechsring, ohne ' ist C1 äquatorial angeordnet.

nung lediglich das Überschüßkonformer weiter eingesetzt wurde. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte die Alkohole **8** ($F_p = 49^\circ\text{C}$)^[6] bzw. **16** ($F_p = 135\text{--}185^\circ\text{C}$)^[6], deren Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Oxalylchlorid/Triethylamin^[8] die Aldehyde **9** (Öl)^[6] bzw. **17** (Öl)^[6]. Umsetzung mit Tosylhydrazid in Dichlormethan/Triethylamin^[9] und kurzzeitiges Erhitzen der rohen Hydrazone **10** bzw. **18** mit Natriummethanolat in Diethyleneglycoldimethylether (5 min bei 135°C) führte zu den Cyclobutenen **11** ($F_p = 105^\circ\text{C}$)^[6] bzw. **19** ($F_p = 175\text{--}188^\circ\text{C}$)^[6]. Die Hydrierung über Palladium/Kohlenstoff in Pentan lieferte die gewünschten Spiroverbindungen [5.4]Rotan **12** ($F_p = 70\text{--}110^\circ\text{C}$)^[6] bzw. [6.4]Rotan **4** ($F_p = 274^\circ\text{C}$)^[6]; Deuterierung von **19** er gab [1,2-D₂]-**4**^[10].

Die Struktur der neuen Rotane ist aus ihren ¹³C-NMR-Spektren ableitbar. **12** zeigt drei Signale ($\delta = 16.78, 27.40, 55.30$) für eine planare oder bei Raumtemperatur schnell invertierende Spezies (effektive Symmetrie D_{5h}), **4** dagegen vier Signale ($\delta = 16.76, 25.65, 28.53, 49.79$) für eine bei Raumtemperatur fixierte Sesselkonformation (D_{3d} -Symmetrie). Auch im Kristall^[11] liegt **4** in einer Sesselkonformation vor (Abb. 1); es hat ein Inversionszentrum. Interessante Anomalien zeigen die Cyclobutanringe: Sie stehen nahezu ideal gestaffelt (Diederwinkel 48.1–49.9°), sind annähernd

planar (Diederwinkel 0.6–2.5°) und mit den kleinsten Bindungswinkeln an den Spirozentren (87.2–87.5°) drachenförmig verzerrt. Hierdurch werden 1,3-diaxiale Wechselwirkungen offenbar effektiver abgebaut als durch eine deutlichere Abflachung des Zentralringes ($\sum \omega = 306^\circ$), die zu stärkeren 1,2-diäquatorialen Wechselwirkungen geführt hätte.

[6.4]Rotan **4** ist extrem schwerlöslich. Versuche, seine Inversionsbarriere ²H-NMR-spektroskopisch über eine Hochtemperaturäquilibration von [1,2-D₂]-**4** zu bestimmen, scheiterten an zu großer Linienbreite und mangelnder Löslichkeit. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit mußte stereospezifisch ¹³C-markiertes Material hergestellt werden. Hierzu wurde **13** ([¹³C]Methylen)triphenylphosphoran methyleniert und anschließend wie für unmarkiertes **4** beschrieben zu [1-¹³C]-**4'** umgesetzt (**13** → [¹³C]Methylen-¹³C]-**14** → [2-¹³C]-**15** → [2-¹³C]-**16** → [2-¹³C]-**17** → [2-¹³C]-**18** → [3-¹³C]-**19'** → [1-¹³C]-**4'**)^[12]. Zur Bestimmung der Barriere wurde [1-¹³C]-**4'** in 1,3-Di([D₃]methoxy)benzol gelöst und die Äquilibration mit [1-¹³C]-**4** bei $+214 \pm 3^\circ\text{C}$ durch Integration der zugehörigen ¹³C-NMR-Signale messend verfolgt^[13]. Hieraus ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante der Äquilibration bei $+214 \pm 3^\circ\text{C}$ von $k = (1.547 \pm 0.019) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und damit eine Freie Aktivierungsenthalpie für die Sessel/Sessel-Inversion von $\Delta G_{487(S/S)}^* = 156.8 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies ist die weitaus höchste bisher bekannte Inversionsbarriere eines Cyclohexans^[2].

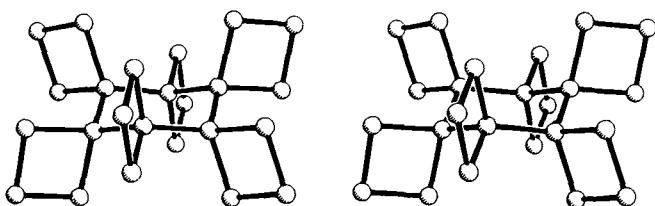
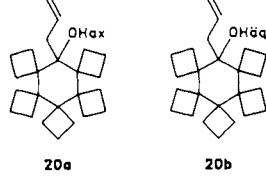


Abb. 1. Stereoskopische Seitenansicht der Struktur von **4** (ohne Wasserstoffatome) im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cyclohexanring: C-C 154.4–154.6, C-C-C 112.6–112.9; Cyclobutanringe: C-C_{spiro} 157.0–157.6, C-C_{peripher} 152.8–153.5, C-C_{spiro}-C 87.2–87.5, restliche C-C-C 90.2–91.3.

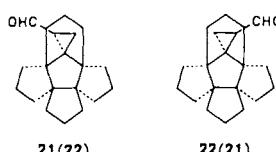
CAS-Registry-Nummern:

4, 117593-17-6; [1,2-D₂]-**4**, 132235-13-3; [1-¹³C]-**4**, 132235-14-4; **5**, 108451-21-4; **6**, 132235-15-5; **7**, 132235-16-6; **8**, 132235-17-7; **9**, 132235-18-8; **10**, 132235-19-9; **11**, 132235-20-2; **12**, 132235-21-3; **13**, 89546-45-2; **14**, 118162-34-8; [¹³C]Methylen-¹³C]-**14**, 132235-30-4; **15**, 132235-23-5; [2-¹³C]-**16**, 132235-31-5; **17**, 132235-24-6; [2-¹³C]-**17**, 132235-32-6; **18**, 132235-25-7; [2-¹³C]-**18**, 132235-33-7; **19**, 132236-26-8; [3-¹³C]-**19**, 132235-29-1; **20**, 132339-25-4; **21**, 132235-27-9; **22**, 132339-26-5; **23**, 132235-28-0; C-C₄H₆(Li)SeCH₃, 78814-62-7.

- [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** ($\Delta G_{41,3}^{\ddagger} = 134.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1d], **20b** ($\Delta G_{41,3}^{\ddagger} = 136.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1d] und **3** ($\Delta G_{42,3}^{\ddagger} = 136.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1e].



- [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**) geben korrekte C,H-Analysen und/oder korrekte Werte im hochauflösten Massenspektrum. Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (soweit im Text nicht erwähnt): **6** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.46, 15.92, 23.55, 31.56 (\text{C}_{\text{ter}})$, $53.53, 53.60 (\text{C}_{\text{qua}})$, $101.76 (\text{C}_{\text{ter}})$, $171.60 (\text{C}_{\text{qua}})$; **7** (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.92, 15.94, 16.05, 16.53, 16.84 (\text{C}_{\text{ter}})$, $23.61 (\text{C}_{\text{ter}})$, $24.53, 24.96, 25.07, 25.16, 27.48, 28.57, 29.15, 29.42 (\text{C}_{\text{ter}})$, $48.27, 51.62 (\text{C}_{\text{qua}})$, $51.78 (\text{C}_{\text{prim}})$, $53.87, 54.40, 55.39, 173.68 (\text{C}_{\text{qua}})$; **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): $\delta = 14.87, 15.54, 15.76, 16.29, 18.84, 24.37, 24.63, 24.86, 24.97, 27.19, 28.66, 28.71, 32.07 (\text{C}_{\text{ter}})$, $35.03 (\text{C}_{\text{ter}})$, $51.33, 51.75, 53.67, 54.23, 54.99 (\text{C}_{\text{qua}})$, $200.68 (\text{C}_{\text{ter}})$; **11** (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.36, 16.83, 26.62, 26.72, 27.57, 28.27, 28.27, 36.40 (\text{C}_{\text{ter}})$, $53.47, 54.74, 64.74 (\text{C}_{\text{qua}})$, $136.30, 141.50 (\text{C}_{\text{ter}})$; **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 (Koordinanz 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 (Koordinanz zweier Linien), 26.00, 26.15, 26.34, 27.20 (Koordinanz zweier Linien), 28.75 (Koordinanz 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): $\delta = 11.15, 15.29, 16.54 (Koordinanz dreier Linien), 16.83 (\text{C}_{\text{ter}})$, $18.53 (\text{C}_{\text{ter}})$, $25.22, 25.47, 25.62, 25.67, 26.50, 28.00, 28.27, 28.76, 28.92, 29.00, 29.62 (\text{C}_{\text{ter}})$, $47.47, 49.17, 49.77, 50.61, 51.28, 61.37 (\text{C}_{\text{qua}})$; **17** (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.52, 15.41, 16.10, 16.43 (Koordinanz zweier Linien), 16.57, 25.09, 25.31 (Koordinanz zweier Linien), 26.01, 27.00, 27.87, 28.66, 29.01 (Koordinanz zweier Linien), 29.16 (\text{C}_{\text{ter}})$, $29.52 (\text{C}_{\text{ter}})$, $40.62, 48.13, 48.93, 50.29, 50.79, 51.20 (\text{C}_{\text{qua}})$, $201.59 (\text{C}_{\text{ter}})$; **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** (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): $\delta = 18.74, 19.28, 25.57, 27.00, 27.87, 30.61 (\text{C}_{\text{ter}})$, $30.95 (\text{C}_{\text{ter}})$, $33.37, 33.92, 34.24, 34.41, 35.90, 37.40, 37.78, (\text{C}_{\text{ter}})$, $51.00, 56.37, 58.86, 62.98, 65.09 (\text{C}_{\text{qua}})$, $200.81 (\text{C}_{\text{ter}})$; **23** (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.07, 19.00 (\text{C}_{\text{ter}})$, $21.54 (\text{C}_{\text{prim}})$, $23.73, 25.40 (\text{C}_{\text{ter}})$, $26.87 (\text{C}_{\text{ter}})$, $28.22, 31.28, 33.26, 33.88, 33.93, 34.93, 34.18, 36.02, 37.18, 38.07 (\text{C}_{\text{ter}})$, $48.45, 57.61, 58.96, 63.51, 64.28 (\text{C}_{\text{qua}})$, $127.98, 129.55 (\text{C}_{\text{ter}})$, $135.22, 143.89 (\text{C}_{\text{qua}})$, $154.10 (\text{C}_{\text{ter}})$.$$$$$
- [7] Konformationsisomere haben wir bei vergleichbaren Strukturen bereits mehrfach beobachtet [1d, e]. Die stereochemische Zuordnung ist vorläufig und geht davon aus, daß Methoxycarbonylcarbene 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**), $F_p = 202\text{--}212^\circ\text{C}$, 55% [6], und **22** (**21**), $F_p = 188\text{--}198^\circ\text{C}$, 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 Tosylhydrazen **23** ($F_p = 40\text{--}50^\circ\text{C}$, 87%) [6].

[10] $^1\text{H-NMR}$ (30.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, breit, 1D), 2.52 (s, breit, 1D).

[11] Kristallstrukturanalyse von **4** ($C_{24}\text{H}_{36}$): Raumgruppe **P1**, $a = 775.5(2)$, $b = 807.0(2)$, $c = 827.8(2)$ pm, $\alpha = 69.030(10)$, $\beta = 74.14(3)$, $\gamma = 76.130(10)$, $V = 0.4595(2)$ nm 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{he}} = 1.173 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.061 \text{ mm}^{-1}$. Von 1201 unabhängig 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 Methylenierung von **14** eingesetzten (^{13}C Methyl)triphenylphosphoniumiodids (99% ^{13}C).

[13] $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, 1,3-Di- $([\text{D}_3]\text{methoxy})$ benzol, 1,3-Di- $([\text{D}_3]\text{methoxy})$ benzol int.): [$1\text{-}^{13}\text{C}$]-**4**: $\delta = 26.01$; [$1\text{-}^{13}\text{C}$]-**4**: $= 28.82$. Als Standard verwenden wir das Heptett der Methoxygruppen von 1,3-Di- $([\text{D}_3]\text{methoxy})$ benzol [$\delta_c(\text{CDCl}_3) = 54.05$].

[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 Hohlraummoleküle, die kleine Ionen komplexieren: käfigförmige Tris(brenzcatechin)-^[11] und Tris(bipyridin)-Liganden^[12], die durch optimale Präorganisation ihrer Bindungszentren Metall-Kationen wie Fe^{3+} ^[13] und Ru^{2+} ^[14] extrem stark binden. Mit einer variablen Baukasten-Strategie^[15] konnten wir Tris(bipyridin)-Wirtverbindungen mit unterschiedlich aufgeweiteten Hohlräumen erhalten, die selektiv Trihydroxybenzole in organischer Lösung binden^[16]. Nach gleichem Muster gelang es zwar auch, große Tris(brenzcatechin)-Werte darzustellen; an ihrer mangelnden Löslichkeit scheiterten jedoch bisher alle Versuche zum Einschluß organischer Moleküle^[17]. 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^[18] (Cyclisierungsausbeute 61%!) und die anschließende sechsfache Etherspaltung ($\text{BBr}_3\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 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)^[19].

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.