

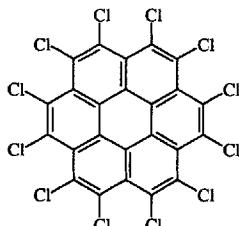
Trigonale Symmetrie als Element zum Design von Wirtmolekülen; die Konformation von Dodecakis(3,5-dimethylphenylthio)coronen im Addukt mit 1,4-Dioxan^{**}

Gary A. Downing, Christopher S. Frampton,
David D. MacNicol* und Paul R. Mallinson

Wie heute in zunehmenden Maße deutlich wird, ist die Rotationssymmetrie eines Wirtmoleküls ein entscheidender Formfaktor im Hinblick auf die Entdeckung und Entwicklung neuer Wirtverbindungen mit der Fähigkeit zur Bildung kristalliner Einschlußkomplexe^[1]. Die Bedeutung einer C_2 -Achse wird durch Wirtsysteme abgeleitet von *exo*-2, *exo*-6-Dihydroxy-2,6-dimethylbicyclo[3.3.1]nonan^[2] oder Tetraphenylen^[3] sowie mit Dach-, Scheren-^[4] oder Spinnenform^[5] unterstrichen. Dagegen belegen die nachfolgend aufgeführten Systeme die besondere Bedeutung einer C_3 -Achse: Wirte vom Cyclotriphosphazenen^[6] und Cyclododecatrien-Typ^[7], racemisches und optisch reines *trans,anti,trans,anti,trans*-Perhydrotriphenylen^[8], Cyclotriferratrylen und verwandte Werte^[9] sowie „Hexa-Wirte“, d.h. Benzolderivate mit sechs Seitenketten, die Hohlräume umschließen können^[10], zusammen mit ihren Piedford-Gegenstücken^[11].

Die Hexa-Wirte^[10], die typischerweise eine *ababab*-Konformation mit abwechselnd über und unter dem zentralen Benzolring angeordneten Seitenketten aufweisen, gaben uns den Anstoß zur Entwicklung einer analogen Reihe von Werten mit sechs Paaren von Seitenketten – entsprechend einem dodecasubstituierten Coronen. Als Vorläufer für die Synthese solcher Werte war Perchlorcoronen **1** bereits in hoher Ausbeute durch

Perchlorierung von Coronen mit $\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{S}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ hergestellt worden^[12]. Wie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und elektronenmikroskopische Untersuchungen in einer Auflösung von 1 Å zeigten^[13], ist **1** signifikant nichtplanar, was auf ausgeprägte *peri*-Wechsel-

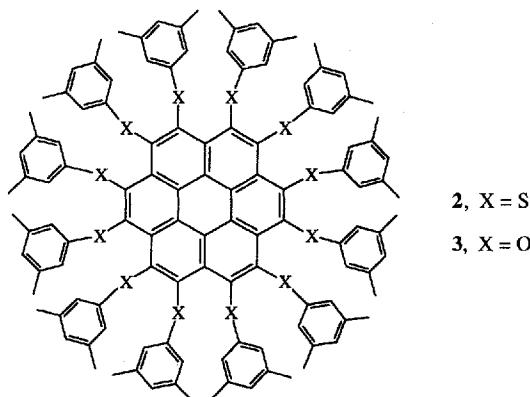


1

wirkungen hinweist und zu einer ungefähren D_{3d} -Symmetrie führt. Das Molekül weist zwei konkave Seitenflächen auf, und seine Konformation ist – in Fortführung einer früher beschriebenen Nomenklatur^[14] – die vielversprechende *aabbbaabbab* mit einer regelmäßig wechselnden Abfolge von Chloratompaaßen über und unter der Ebene des Coronenkerns. Das Auftreten einer solchen Konformation in verwandten Molekülen sollte deren Eigenschaften als Werte verbessern, nicht nur wegen der C_3 -Achse senkrecht zum zentralen Coronenkern, sondern auch wegen der vorteilhaften gesamten Molekülgestalt, die an einen

Hexa-Wirt höherer Ordnung erinnert (siehe weiter unten). Wie vorläufige Untersuchungen^[12] zeigten, gelingt die Persubstitution von **1** mit Arenthiolat-Nucleophilen leicht bei Raumtemperatur in 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (DMEU) als Lösungsmittel. Die dabei entstandenen dodecasubstituierten Coronene waren jedoch nur mäßige Wirtverbindungen, was darauf hinaus, daß die Wahl der Seitenkette von entscheidender Bedeutung sein sollte.

Wir berichten nun über die Synthese der vielseitigen Coronen-Wirtverbindung Dodecakis(3,5-dimethylphenylthio)coronen **2** mit optimierter Seitenkette, die stabile kristalline Einschlußkomplexe mit einer Reihe von Gästen bildet, z.B. mit *N*-Methylmorpholin, 1,4-Dioxan, 1,4-Thioxan, THF, Tetrahydrothiophen, Cyclohexanon, Cycloheptanon und DMEU, sämtliche mit einem Wirt-Gast-Verhältnis von 1:2. Wir beschreiben außerdem die Ergebnisse einer genauen Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Addukts aus 1,4-Dioxan und **2**, mit der wir die Struktur und Konformation des Wirts **2** ebenso wie die Wirt-Gast-Packung in dieser hochkristallinen Einschlußverbindung aufklären wollten. Darüber hinaus stellen wir die Synthese der Dodecaether-Wirtverbindung **3** vor.



Das Dioxan-2-Addukt ist triklin^[15] mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und zwei Wirt- und vier Gastmolekülen pro Elementarzelle. Da die gut gewachsenen Kristalle dieses Addukts bei Raumtemperatur nur schwach streuen, mußte die Datensammlung bei tiefer Temperatur (120 K) erfolgen. Das Stereobild in Abbildung 1 verdeutlicht die Molekülstruktur von **2**. Man erkennt, daß der Coronenkern signifikant nichtplanar ist. Ein wesentliches Merkmal des Moleküls ist eine ungefähre C_3 -Achse senkrecht zum Coronenkern. Da das Molekül keine spezielle Lage in der Elementarzelle einnimmt, ist dies nicht eine Folge der kristallographischen Symmetrie. In Einklang mit dieser nicht-kristallographischen C_3 -Achse gibt es zwei Arten von paarig angeordneten Seitenketten, gespreizt oder parallel, über- und unterhalb des Coronenkerns. Erfreulicherweise weist das Molekül die *aabbbaabbab*-Konformation auf, wobei die Schwefelatome paarweise abwechselnd aus der besten Ebene der zwölf Perimeter-Kohlenstoffatome C1-C12 nach oben und unten herausragen (siehe Abb. 2 und Legende). Die Kohlenstoffatome

[*] Dr. D. D. MacNicol, Dr. G. A. Downing, Dr. C. S. Frampton, Dr. P. R. Mallinson

Department of Chemistry, University of Glasgow
GB-Glasgow G128QQ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 41/330-4888

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert. Wir danken der BASF AG für die Überlassung von Coronen.

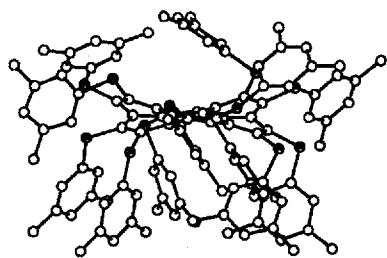
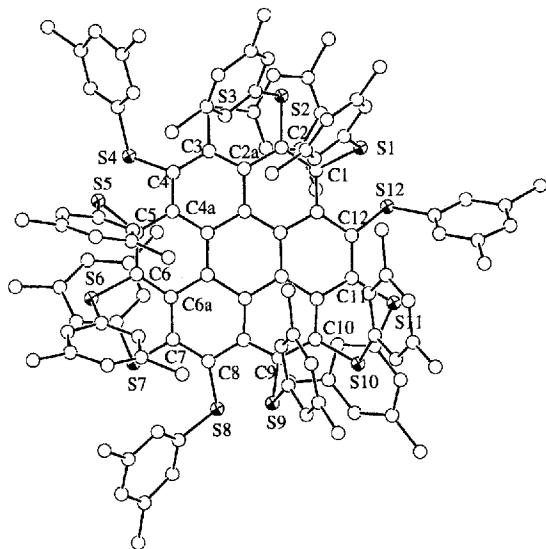
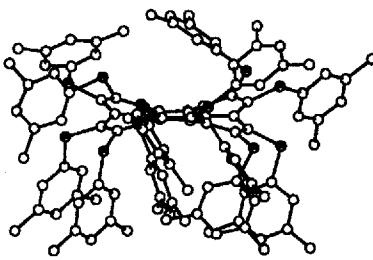


Abb. 1. Stereodarstellung der Molekülstruktur und Konformation von 2 in seinem Dioxanaddukt.

Abb. 2. Eine Ansicht von 2 in seinem Dioxanaddukt mit Numerierung der Wirtatome. Die Verschiebungen der näherungsweise C₃-symmetrieverwandten Paare von Schwefelatomen aus der besten Ebene der zwölf Kohlenstoffatome C1–C12 sind: S1,S2: -1.12, -0.85; S5,S6: -1.20, -0.78; S9,S10: -1.26, -0.90. – S3,S4: +1.28, +1.14; S7,S8: +1.50, +1.25; S11,S12: +1.20, +1.25. Die auf dieselbe Ebene bezogenen Verschiebungen der C-Atome sind: C1,C2: -0.38, -0.34; C5,C6: -0.42, -0.34; C9,C10: -0.44, -0.39. – C3,C4: 0.49, +0.40; C7,C8: +0.57, +0.47; C11,C12: +0.50, +0.45. Die Kohlenstoffatome C6a, C2a und C4a sind +0.06, +0.04 bzw. -0.03 Å von dieser Ebene entfernt. Die verbleibenden neun inneren Kohlenstoffatome sind innerhalb ± ca. 0.02 Å coplanar. Standardabweichungen für S und C: 0.002 bzw. 0.007 Å.

des zentralen Benzolrings und die direkt an sie gebundenen Perimeter-Kohlenstoffatome sind zwar nahezu planar, jedoch nicht ganz so planar wie in der Ausgangsverbindung Perchlorcoronen angeordnet^[12].

Abb. 3. Stereodarstellung der Wirt-Gast-Packung im 1,4-Dioxan-2-Addukt. Zwei nicht fehlgeordnete Dioxanmoleküle befinden sich bei etwa $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, wohingegen die zweite Gastspezies, dargestellt mit nur fünf Atomen, nahe an zwei Ecken der Zelle liegt.

Abbildung 3 zeigt die Wirt-Gast-Packung in 1,4-Dioxan · 2 entlang der *a*-Achse. Die Elementarzelle enthält zweimal zwei kristallographisch unabhängige Gastmoleküle, beide auf keinen speziellen Lagen. Ein Paar von nicht fehlgeordneten Molekülen des ersten Typs lässt sich nahe $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, das Zentrum der Zelle überspannend, erkennen; dagegen konnte der zweite Gasttyp – nahe bei 0,0,1 – nicht vollständig lokalisiert werden. Im entsprechenden (isostrukturellen) Addukt aus 1,4-Thioxan und 2^[15]

nehmen die Gastmoleküle zwei ähnliche Lagen ein, offensichtlich aber mit Austausch von Ordnung und Fehlordnung an den beiden Positionen.

Die erwähnte ungefähre C₃-Symmetrie ist kein reiner Zufall, sondern spiegelt die annähernd trigonale Packung der Moleküle 2 wider. Dies lässt sich vielleicht am besten aus Abbildung 4

Abb. 4. Darstellung der annähernd trigonalen Packung der Wirtmoleküle 2 im Dioxanaddukt (nur nicht fehlgeordneter Gastmolekültyp gezeigt).

ersehen, die einem Blick entlang der Rhombendiagonale einer Zelle – R $\bar{3}$ angenähert – entspricht; das Orientierungsschema der Gäste (nur nicht fehlgeordneter Gast gezeigt) jedoch stimmt nicht mit der annähernd trigonalen Packung überein. Der Umriß der wahren triklinen Zelle (Blick ungefähr senkrecht zur *ab*-Ebene) ist zum Vergleich in Abbildung 4 ebenfalls gezeigt.

Die zu 2 analoge Dodecaether-Wirtverbindung 3 bildet nach dem Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan hellgelbe Kristalle eines Addukts mit dem Lösungsmittel. In diesem Fall sind die Kristalle jedoch monoklin und nicht triklin, und über ¹H-NMR-Untersuchungen wurde ein Wirt-Gast-Verhältnis von ca. 1:6 ermittelt. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieses 1,4-Dioxan-3-Addukts wird zur Zeit durchgeführt.

1654

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1994

0044-8249/94/1515-1654 \$ 10.00 + .25/0

Angew. Chem. 1994, 106, Nr. 15/16

Experimentelles

Synthese von **2**: **1** [12] (0.25 g, 0.3 mmol) und Natrium-3,5-dimethylbenzolthiolat (1.15 g, 7.2 mmol), hergestellt aus 3,5-Dimethylbenzolthiol und Natrium in absolutem Ethanol, wurden in 20 mL wasserfreiem, entgastem DMEU 2 d unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde hiernach in 250 mL Toluol gegeben und mit Wasser gewaschen (250 × 10 mL). Abziehen des Lösungsmittels ergab ein rotes Öl, aus dem sich Verbindung **2** (als Dioxanaddukt) nach Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan/Methanol isolieren ließ. Ausbeute 0.52 g (90%), purpurfarbene Kristalle, Schmp. 275–278 °C (Dioxanaddukt). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.89 (s, 72 H), 6.25 (s, 24 H), 6.55 (s, 12 H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 21.1, 123.6, 124.4, 127.1, 134.4, 137.5, 138.8, 139.7; FAB-MS: m/z: 1933.52 (±0.17) [M⁺ + H]; C₁₂₀H₁₀₈S₁₂ erfordert 1933.52.

Synthese von **3**: **1** [12] (0.2 g, 0.28 mmol) und Natrium-3,5-dimethylphenolat (1.20 g, 9.8 mmol), hergestellt aus 3,5-Dimethylphenol und Natrium in absolutem Ethanol, wurden sieben Wochen in 20 mL wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid bei 90 °C unter Stickstoff gerührt. Das Gemisch wurde hiernach in 350 mL Toluol gegeben und mit Wasser gewaschen (350 × 10 mL). Abziehen des Lösungsmittels ergab ein braunes Öl, das an Silicagel (Petrolether(40–60)/Diethylether 97/3, trockene Säule) chromatographiert wurde. Man erhielt 88 mg (18%) **3** als gelbes Pulver, Schmp. 291–292 °C. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.00 (s, 72 H), 6.04 (s, 24 H), 6.40 (s, 12 H); FAB MS: m/z: 1741 [M⁺ + H].

Eingegangen am 15. Februar 1994 [Z 6693]

- [1] Siehe z.B.: a) *Inclusion Compounds*, Vol. 1–3 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, 1984; b) *Inclusion Compounds*, Vol. 4 + 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [2] R. Bishop, I. G. Dance in Lit. [1 b], Vol. 4, Kap. 1; *Top. Curr. Chem.* **1988**, *149*, 137.
- [3] T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 141; *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 148.
- [4] E. Weber in Lit. [1 b], Vol. 4, Kap. 5; E. Weber, M. Czugler, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *149*, 45; siehe auch F. Toda in Lit. [1 b], Vol. 4, Kap. 4.
- [5] D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. D. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1649.
- [6] H. R. Allcock in Lit. [1 a], Vol. 1, Kap. 8.
- [7] D. D. MacNicol, S. Swanson, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2969.
- [8] M. Farina in Lit. [1 a], Vol. 2, Kap. 3.
- [9] A. Collet in Lit. [1 a], Vol. 2, Kap. 4.
- [10] D. D. MacNicol in Lit. [1 a], Vol. 2, Kap. 5, S. 132; siehe auch A. A. Freer, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 261.
- [11] A. S. Jessiman, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, I. Vallance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1619.
- [12] T. Baird, J. H. Gall, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. R. Michie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1471.
- [13] W. Dong, T. Baird, J. R. Fryer, C. J. Gilmore, D. D. MacNicol, G. Bricogne, D. J. Smith, M. A. O'Keeffe, S. Hövmöller, *Nature (London)* **1992**, *355*, 605.
- [14] D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. D. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1649.
- [15] 1,4-Dioxan · **2**: Kristalldaten: C₁₂₀H₁₀₈S₁₂ · 2C₄H₈O₂, M = 2111.1, triklin, Raumgruppe P1, a = 17.094(6), b = 17.489(6), c = 23.987(6) Å, α = 74.63(2), β = 71.72(3), γ = 60.53(3)^o, V = 5874(3) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.193 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Zelparameter aus 25 Reflexen, θ = 11–15°, μ = 2.63 cm⁻¹, T = 120 K, tief purpurfarbener Rhombus 0.5 × 0.5 × 0.4 mm³. Datensammlung: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, θ_{max} = 27°, (ω = 2θ)-Abtastung; keine Absorptionskorrektur; 25554 unabhängige Reflexe, davon 14741 beobachtet [I > 2σ(I)]. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst (SHELXS-86 [16]) und bezüglich F verfeinert. R = 0.097, R_w = 0.129 für die 14741 beobachteten Reflexe. w = 1/σ²(F). Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen gesetzt und nicht verfeinert. Die Sauerstoffatome der Dioxanmoleküle wurden wie Kohlenstoffatome behandelt. Ein Ringatom eines der Dioxanmoleküle wurde nicht lokalisiert. Die Dioxan-Wasserstoffatome wurden nicht in die Berechnungen einbezogen. Eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde mit dem NRC-Paket [17] durchgeführt. Andere Rechnungen stützten sich auf GX [18], das eine teilweise veränderte Version von ORTEP enthält [19]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. – 1,4-Thioxan · **2**: Kristalldaten: C₁₂₀H₁₀₈S₁₂ · 2C₄H₈OS, M = 2143.3, triklin, Raumgruppe P1, a = 17.250(4), b = 17.461(11), c = 24.046(10) Å, α = 74.32(4), β = 72.02(3), γ = 60.03(4)^o, V = 5908(5) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.204 g cm⁻³.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86. Program for solution of crystal structures*, Universität Göttingen, 1986.
- [17] A. C. Larson, F. L. Lee, Y. Le Page, M. Webster, J. P. Charland, E. J. Gabe, *The NRCVAX Crystal Structure System*, Chemistry Division, NRC, Ottawa, Kanada.
- [18] P. R. Mallinson, K. W. Muir, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 51.
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP II. Report ORNL-3794*, 2. überarbeitete Aufl. und ergänzende Angaben, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1970.

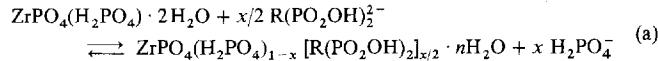
Synthese und vorläufige Charakterisierung eines kovalent verstrebten Zirconiumphosphat-diphosphonats mit Zwischenschicht-Mikroporosität**

Giulio Alberti*, Fabio Marmottini, Sonia Murcia-Mascarós und Riccardo Vivani

Die Fortschritte in der Chemie der γ-M^{IV}-Phosphate (Verbindungen, die lange Zeit als M^{IV}(HPO₄)₂ · 2H₂O angesehen wurden, nunmehr aber als M^{IV}PO₄(H₂PO₄) · 2H₂O formuliert werden)^[1] und die Zunahme unseres Wissens über die Schichtstrukturen dieser Verbindungen^[2] haben das Interesse an diesen Materialien wieder entfacht. Viele organische Derivate konnten in den letzten Jahren in topotaktischen Reaktionen, die den ursprünglich von Yamanaka^[3] vorgeschlagenen ähneln, synthetisiert und charakterisiert werden^[4]. Des weiteren hat uns der kürzliche Erfolg bei der Synthese eines mikroporösen, verstrebten Zirconiumdiphosphonats mit Schichten vom α-Typ^[5] ermutigt, die Synthese mikroporöser γ-Verbindungen zu versuchen.

Wir fanden, daß, während verstrebte Verbindungen vom α-Typ nur durch direkte Synthese erhältlich sind, die kovalente Verstrebung beim γ-Typ einfacher durch eine topotaktische Reaktion zwischen γ-Zirconiumphosphat (γ-ZrP, **1**) und einer geeigneten diphosphorigen Säure erreicht werden kann^[6]. Zwar wiesen die ersten verstrebten γ-Verbindungen keine bedeutende Porosität auf, aber uns wurde sofort klar, daß der Mangel an Zwischenschicht-Mikroporosität seine Ursache sehr wahrscheinlich in der zu großen Zahl an Diphosphonatgruppen im Zwischenschichtbereich oder in ihrer zu geringen Länge hat. Deshalb wurde die teilweise Substitution des ursprünglich in den Schichten vorhandenen H₂PO₄⁻ durch eine längere, steife Diphosphonatgruppe, das Biphenyldiphosphonat, als Strebe systematisch untersucht. Wir hofften, stabile Phasen zu finden, deren Strenkenkonzentration so gering ist, daß Zwischenschicht-Mikroporosität entstehen kann. Deshalb wurden aus **1** viele Proben mit einer wachsenden Konzentration an Streben hergestellt, die durch chemische Analyse^[7] und Röntgenpulverbeugung^[8] charakterisiert wurden. Die Ergebnisse für einige ausgewählte Proben (**2a**–**2e**) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Folgende allgemeine Zusammenhänge ergaben sich:

1) Liegt die topotaktische Substitution unterhalb von 50%, so wird ein großer Teil der anfangs in der Lösung vorhandenen Diphosphonat-Ionen vom Festkörper aufgenommen und eine äquivalente Menge H₂PO₄⁻-Ionen an die Lösung abgegeben; insofern ähnelt diese topotaktische Reaktion einem Anionenaustauschprozeß, bei dem einwertige Anionen mit hoher Selektivität durch zweiwertige Anionen ersetzt werden [Gl. (a)]. Ge-



mäß der so formulierten Austauschreaktion ist der Ausdruck „„prozentualer Verstrebungsanteil“ gleichbedeutend mit „„prozentualer Anteil an topotaktischem Ersatz von H₂PO₄⁻ durch Diphosphonatgruppen““. Die in Tabelle 1 angegebenen x-Werte sind mit diesem prozentualen Anteil über einen Faktor von 100 verknüpft.

[*] Prof. Dr. G. Alberti, Dr. F. Marmottini, Dr. S. Murcia-Mascarós, Dr. R. Vivani

Dipartimento di Chimica, Università di Perugia
via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia (Italien)
Telefax: Int. +75/585-5566

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero Università Ricerca Scientifica e Tecnologica gefördert.