

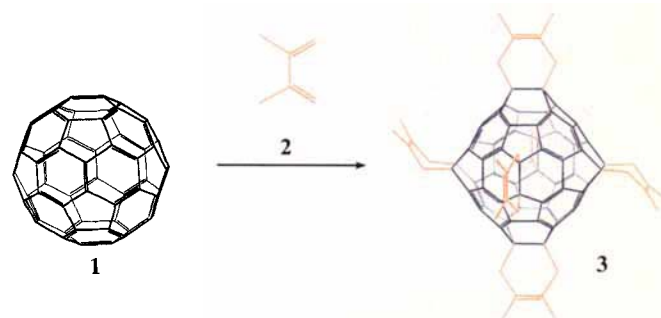
- [3] S. Busato, O. Tinembart, Z. Thang, R. Scheffold, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3155–3166.
- [4] Die Bildung des Dimers **D4** durch Reaktion von Co^I-Cobalamin mit 1,4-Dibrombutan wurde bereits 1964 vorgeschlagen, ein Nachweis für seine Struktur wurde damals aber nicht erbracht: E. L. Smith, L. Mervin, P. W. Muggleton, A. W. Johnson, N. Shaw, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1974**, *565*–574.
- [5] a) Zusammenfassungen über Alkandiy-verbückte Komplexe: C. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339–352; W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *107*, 969–996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) Alkandiy-verbückte porphinoide Eisenkomplexe: K. Shin, B.-S. Yu, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 889–890; c) oligomethylenverbückte, dimere Cobaloxime: K. P. Finch, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 253–266.
- [6] Auch die Zugabe eines Moläquivalents von Co₉-4'-Brombutylcobalamin **M4** zu einer Lösung von elektrochemisch hergestelltem Co^I-Cobalamin führte zur Bildung des Dimers **D4** (ca. 70% Ausbeute); bei Verwendung von Co₉-3'-Brompropylcobalamin **M3** konnte lediglich Desalkylierung beobachtet werden.
- [7] Eine Verbückung durch eine Trimethylengruppe sollte zu beträchtlicher Spannung führen (vgl. Diskussion in Lit. [4]).
- [8] NMR-Techniken: Siehe z.B.: H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 490; DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy): U. Piantini, W. O. Sorensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6800; ROESY (Rotating Frame Nuclear Overhauser Spectroscopy): A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, J. M. Lee, *ibid.* **1984**, *106*, 811; HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation): M. F. Summers, G. L. Marzilli, A. Bax, *ibid.* **1986**, *108*, 4285; HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation): A. Bax, M. F. Summers, *ibid.* **1986**, *108*, 2093.
- [9] a) Röntgenstrukturanalyse von **D4** · 63 H₂O: prismatische Kristalle aus H₂O, Raumgruppe *P*₄₁2₁2, *a* = 16.135(4), *c* = 70.902(14) Å, *V* = 18461(7) Å³, *Z* = 4, *ρ*_{calc} = 1.385 g cm⁻³, *μ*(Cu_{Kα}) = 2.48 mm⁻¹, *T* = 88(2) K. Datensammlung an modifiziertem STOE-Vierkreisdiffraktometer (Cu_{Kα}-Strahlung *λ* = 1.5418 Å, Ni-Filter); Strukturbestimmung mit 12540 gemessenen Reflexen, davon 11389 symmetrieeinabhängig (*R*_{int} = 0.0616); Strukturlösung mittels Patterson-Methoden; Verfeinerung gegen *F*_o², *ωR*₂ = 0.275 für alle 11389 Reflexe (*ω*⁻¹ = *σ*²(*F*_o²) + (0.18 *P*)², *P* = 1/3 max (0, *F*_o²) + 2/3 *F*_o²); *R*₁ = 0.097 für 6263 Reflexe (*F*_o² > 4σ(*F*_o²)); empirische Absorptions- und Volumenkorrektur [9d], verwendete Computerprogramme in Lit. [9a–d]. 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. b) SHELXTL 4.1, Siemens Crystallographic Research System, 1990; c) SHELXL-93: G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993; d) DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [10] a) V. B. Pett, M. N. Liebman, P. Murray-Rust, K. Prasad, J. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3207; b) M. Rossi, J. P. Glusker, L. Randaccio, M. F. Summers, P. J. Toscano, L. G. Marzilli, *ibid.* **1985**, *109*, 7894.
- [11] Zersetzungsraten [s⁻¹] bei der Thermolyse (110 °C, Ethylenglykol): **D4**: lg *k* = -4.09; **D5**: lg *k* = -3.38; **D6**: lg *k* = -3.17.
- [12] Eine Bildung von Cyclohexan konnte interessanterweise bei orientierenden Photolyseexperimenten an **D6** nicht nachgewiesen werden.
- [13] Siehe beispielsweise H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547.
- [14] J. Rétey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 573–379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 355.
- [15] D. Arigoni, P. K. Galliker, unveröffentlicht; vgl. P. K. Galliker „Zur Biosynthese der Etherlipide aus Methanobacterium thermoautotrophicum“, Dissertation ETH-Zürich, Nr. 9119, 1990.

Ein hochsymmetrisches Produkt einer sechsfa- chen [4 + 2]-Cycloaddition des C₆₀-Fullerens**

Bernhard Kräutler* und Josef Maynollo

Die Fullerene^[1] sind faszinierende Kohlenstoffgerüste für endo- und exohedrale chemische Modifizierungen^[2, 3]. Aufgrund ihres sphärischen Aufbaus aus regelmäßig angeordneten, ungesättigten Kohlenstoffzentren sind sie dreidimensional funktionalisierbar. Eine größere Zahl außenseitig monofunktionalisierter Fullerenderivate ist in den letzten Jahren in präparativem Maßstab hergestellt worden^[3, 4]. Eine Komplikation bei der Synthese von Mehrfachadditionsprodukten ist die Problematik der Regioselektivität am Fullerengerüst^[5, 6]. Bei metallorganischen Fullerenderivaten gelang die Herstellung von spezifischen (oft thermisch labilen und oxidationsempfindlichen) Zweifach- und Sechsfachaddukten^[7]. Wir beschäftigen uns mit der Diels-Alder-Reaktion von Fullerenen^[4] und berichten hier über einen Kohlenwasserstoff mit ungewöhnlichen Symmetrieeigenschaften, der durch eine bemerkenswert regioselektive sechsfache [4 + 2]-Cycloaddition eines 1,3-Diens an das C₆₀-Fulleren herstellbar ist.

Eine Ar-gesättigte Lösung von C₆₀-Fulleren **1** und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien **2** (Überschuß) in 1,2-Dichlorbenzol durchlief beim mehrtägigen Erhitzen unter Lichtausschluß einen Farbwechsel von rotviolett über braun nach hellem rotorange, wobei sich neben anderen, teils farbigen Produkten^[8] das praktisch farblose Hexaadditionsprodukt **3** bildete^[9]. Das Produktgemisch wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt. Eine einheitliche Probe des Hexaadditionsproduktes **3** ließ sich in 26% Ausbeute isolieren, seine Struktur ist spektroskopisch gesichert.



Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **3** finden sich nur zwei Singulets bei δ = 1.85 und 2.90, seiner jeweils symmetrieäquivalenten zwölf Methyl- bzw. Methylengruppen^[10]. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **3** treten nur sechs Signale auf: bei δ = 19.1, 45.7 und 129.0 die drei der zwölf symmetrieäquivalenten Kohlenstoffzentren der sechs [2]Butenobrücken, bei δ = 60.1, 142.0 und 152.0 die drei der zwölf- bzw. zweimal vierundzwanzig (untereinander) symmetrieäquivalenten gesättigten bzw. ungesättigten Fulleren-Kohlenstoffzentren^[10]. Die C-C-Konnektivität

[*] Prof. Dr. B. Kräutler, Mag. J. Maynollo
Institut für Organische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)
Telefax: Int. + 512/5072892

** Wir danken Dr. Robert Konrat und Mag. Walter Mühlecker für NMR-Spektren, Rolf Häfliger und Dr. Walter Amrein (ETH-Zürich) für FAB-Massenspektren, Dr. Ludwig Call für hilfreiche Kommentare, Mag. Michael Schranz und Dr. Michael Puchberger für Literaturdaten und der Fluka AG (Buchs, Schweiz) für eine Probe C₆₀. – FAB = Fast Atom Bombardment, NOBA = ortho-Nitrobenzylalkohol.

täten in **3** wurden durch H,C-Weitbereichskorrelationen im HMBC-Spektrum (HMBC = Heteronuclear Multiple Bond Correlation)^[11] ermittelt. Der hohe Grad der Dekonjugation des ungesättigten Kohlenstoffgitters von **1** bewirkt im UV/Vis-Spektrum von **3** ein Verschwinden der für Fullerene charakteristischen Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich; das längstwellige Absorptionsmaximum einer Lösung von **3** tritt im UV-Bereich bei $\lambda = 348$ nm ($\lg \varepsilon = 3.87$) auf. Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum von **3** zeigt neben dem Basispeak bei $m/z = 720$ (C_{60}^+) Signale bei $m/z = 1213.5$ (6%, M^+) und 1212.5 (8%) sowie schwächere Signale von Fragmenten (durch sequentiellen Verlust der Butadienaddenden aus **3**) bei $m/z = 1131$, 1048, 966, 884 und 802.

Die ungewöhnlich hohe, effektive Molekülsymmetrie von **3** (T_h)^[10] ist auf eine sechsfache Diels-Alder-Reaktion des 1,3-Diens an den sechs symmetrieäquivalenten, zwischen Sechsringen liegenden „6-6-Bindungen“ des C_{60} -Fullerens **1** zurückzuführen. Es bleibt abzuklären, ob die damit offengelegte, bemerkenswerte Regiokontrolle bei der Mehrfach-Diels-Alder-Reaktion mit **1** (durchschnittliche effektive Selektivität > 80% pro Additionsstufe)^[12] auf thermodynamische oder kinetische Faktoren zurückzuführen ist. **3** ist wesentlich stabiler als metallorganische Mehrfachaddukte, die in Lösung thermisch labil und extrem oxidationsempfindlich sind^[7]. Das 1H -NMR-Spektrum einer unter N_2 bei Raumtemperatur zwölf Stunden aufbewahrten Lösung von **3** zeigt keine Zersetzung an.

Die partielle Absättigung des Fulleren-Kohlenstoffgerüsts durch die Sechsfachaddition führt zu einer Chromophorstruktur, die aus acht untereinander vollständig symmetrieäquivalenten, jeweils sechsfach überbrückten, gespannten Benzolringen besteht. In **3** liegt damit offenbar ein neuer Typ eines Mehrfachcyclophans vor^[13].

Der Gerüstaufbau von **3** ist durch zwei Konstitutionsgrundmuster bestimmt, die in Form einer für Kohlenwasserstoffe noch unbekannten Überlagerung^[14] zweier platonischer Grundkörper angeordnet sind: die [2]Butenobrücken von **3** spannen das Netz eines Oktaeders, die cyclisch konjugierten Sechsringe jenes eines Kubus auf (Abb. 1).

Das Kohlenstoffgitter der Fullerene ergibt eine einzigartige Grundlage für den Aufbau vielfältig strukturierter Molekülge-

rüste mit sphärischem Kern^[3–7]. Durch exohedrale kovalente Modifizierung lassen sich neue Kohlenstoffverbindungen herstellen, für deren Formvielfalt und Gerüstaufbau die äußeren Silikatskelette von Radiolarien^[15] (natürliche) Strukturvorbilder sein können. Partiiell ungesättigte Kohlenstoffverbindungen mit sphärisch aufgebautem Kern, wie **3**, die durch exohedrale Mehrfachfunktionalisierung aus Fullerenen hervorgehen, könnten demnach mit dem bildhaften Sammelbegriff „Radiolarene“ bezeichnet werden.

Mit dem Hexaaddukt **3** steht ein in mancher Hinsicht ungewöhnlicher Kohlenwasserstoff zur Verfügung, dessen neuartige und hochgespannte, mehrfach-überbrückte (1,2,3,4,5,6)-Cyclophangerüststruktur dank der im Fullerenbaustein schon enthaltenen hohen Spannung^[16] durch „gewöhnliche“ Diels-Alder Reaktionen^[4a] aufgebaut werden kann.

Experimentelles

20.0 mg C_{60} **1** [4a] (2.77×10^{-5} mol), 2.28 g, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien **2** (2.77×10^{-2} mol) sowie 6.1 mg Hydrochinon (5.54×10^{-5} mol) [17] wurden in einer gasdicht verschließbaren Ampulle unter Lichtausschluss in 0.5 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und durch drei Entgasungszyklen von Sauerstoff befreit. Nach dem letzten Auftauen wurde mit Argon belüftet und die Reaktionsmischung 234 h auf 110 °C erhitzt. Abkühlen, Abziehen des Lösungsmittels (max. 35 °C) und anschließende Säulenchromatographie unter Inertgas (Kieselgel, Hexan/ CH_2Cl_2 , 9:1) lieferten neben anderen Produkten eine farblose, chromatographisch einheitliche Fraktion des Hexaadditionsproduktes **3**. Nach Filtration durch Watte, Zusatz von Cyclohexan und Abziehen des Lösungsmittels sowie Trocknen am Hochvakuum erhielt man 8.8 mg des blaßgelben Hexaadditionsproduktes **3** (7.25×10^{-6} mol, 26%). – Hellgelber Festkörper, Schmp. > 275 °C (Zersetzung); 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 30 °C): $\delta = 1.85$ (s, 3nH), 2.90 (s, 2nH); ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$, 30 °C): $\delta = 19.1, 45.7, 60.1, 129.0, 142.0, 152.0$; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \varepsilon$) = 290.5(4.21), 308 sh (4.13), 348 (3.87) nm; IR($CDCl_3$): $\nu = 2874, 2854, 1722, 1672, 1441, 1379, 1261, 1099, 1024$ cm^{-1} ; Positiv-Ionen-FAB-MS (NOBA-Matrix): m/z (%): 1214 (7.5), 1213 (5.9), 1212 (8.5) [1212.471, M^+ , berechnet für $C_{60}H_{60}$: 1212.468], 1048 (3.7) [$M^+ - C_{12}H_{20}$], 967 (4.3) [$M^+ - C_{18}H_{30}$], 884 (5.7) [$M^+ - C_{24}H_{40}$], 802 (11.7) [$M^+ - C_{30}H_{50}$], 720 (100) [C_{60}^+].

Eingegangen am 10. August 1994 [Z 7229]

Stichworte: Diels-Alder-Reaktionen · Fullerene

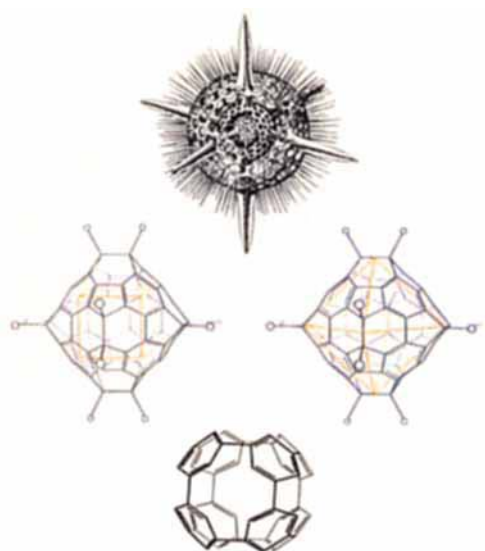


Abb. 1. Wiedergabe des Gerüstskellets der Radiolarie *Hexacontium asteracanthic* (oben, nach Haeckel aus Lit. [15]), Überlagerungen des Gerüsts von T_h -symmetrischen Hexaaddukten (wie **3**) mit Würfel (Mitte links) und mit Oktaeder (Mitte rechts) sowie Struktur ihres Restchromophors (unten).

- [1] a) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111; b) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* **1991**, *265* (10), 32; *Spektrum Wissensch.* **1991** (12), 88; c) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354; d) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; e) *Fullerenes* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (ACS Symp. Ser. **1992**, 481).
- [2] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 293; b) *Nova Acta Leopold. NF* **1993**, *167*; c) M. Sanders, H. A. Jimenez-Vasquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256.
- [3] Siehe beispielsweise a) J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 150; b) T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301; c) A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldruff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388; d) A. Hirsch, *ibid.* **1993**, *105*, 1189 bzw. **1993**, *32*, 1138; e) *Chem. Unserer Zeit* **1994**, *18*, 79; f) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685; g) J. Osterodt, M. Nieger, P.-M. Windscheif, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2331.
- [4] a) B. Kräutler, M. Puchberger, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1626; b) Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretzian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344; c) P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78; d) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919; e) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1296; f) J. A. Schlueter, J. M. Seaman, S. Taha, H. Cohen, K. R. Lykke, H. H. Wang, J. M. Williams, *ibid.* **1993**, 972; g) M. F. Meidine, R. Roers, G. J. Langley, A. G. Avent, A. D. Darwish, S. Firth, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *ibid.* **1993**, 1342; h) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2445; i) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 854.
- [5] J. F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wasserman, *Science* **1992**, *256*, 822; b) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437; c) J. M. Hawkins, A. Meyer,

- M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9844; d) C. Caron, R. Subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *ibid.* **1993**, *115*, 8505; e) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479.
- [6] Eine elegante (schrittweise) Lösung dieses Problems mittels intramolekular gesteuerter („tether-directed“) Diels-Alder-Reaktion wurde kürzlich beschrieben: L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339.
- [7] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408; b) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134; c) A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10984; d) A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356; e) M. Rasinkangas, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen, M. Ahlgren, J. Rouvinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4901. – f) Anmerkung der Redaktion: Nach Annahme dieses Manuskripts erschien eine Publikation über die stufenweise Sechsfachaddition des Carbens (EtO₂C)₂C an C₆₀: A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385.
- [8] Laut NMR- und FAB-Massenspektren unvollständig getrennter Proben Zweibis Fünffachadditionsprodukte von **1** und **2**.
- [9] Dem Nomenklaturvorschlag von Chemical Abstracts für **1** nach (vgl. *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 4461CS und *ibid.* **1992**, *116*, Index Guide, 1551) wäre das Hexaaddukt **3** als 1,9,16,17,30,31,21,40,44,45,52,60-Hexa-(2,3-dimethyl-[2]buteno)-1,9,16,17,30,31,21,40,44,45,52,60-dodecahydro-[5,6]fulleren-C₆₀ zu benennen.
- [10] Die NMR-Spektren von **3** bei Raumtemperatur sind mit einer effektiven T_h-Symmetrie kompatibel.
- [11] A. Bax, M. F. J. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093; b) vgl. H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 490.
- [12] Die Bildung von **3** verdeutlicht die aus früheren Daten [3e, 4, 6] vorliegende Information, daß [4+2]-Cycloadditionen an **1** eine beträchtliche Selektivität für eine der dreißig 6-6-Bindungen aufweisen. Selbst unter dieser Prämisse setzt die Synthese von **3** aus **1** aber eine hohe effektive Regioselektivität voraus: So führen z.B. von acht möglichen konstitutionsisomeren Bisaddukten nur zwei (die als „antipodal“ und „orthogonal“ bezeichnet werden könnten) über drei von 46 möglichen konstitutionsisomeren Trisaddukten tatsächlich zu **3**. Die Bildung von **3** kann zudem nur auf einem einzigen von 25 formulierbaren Wegen der Sechst-Addition des Diens **2** an das schon konstitutionell korrekt vorgeformte Pentaaddukt erfolgen.
- [13] a) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; b) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie* Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [14] Eine vergleichbare Gerüststruktur besteht auch im reversibel gebildeten metallorganischen Hexaaddukt von [(Et₃P)₂Pt] oder [(Et₃P)₂Pd] an C₆₀ [7a] sowie in dem von Diederich et al. beschriebenen Mehrfachadditionsprodukt von **1** (Lit. [6]). – Siehe auch Lit. [7f].
- [15] Vgl. K. G. Grell in *Protozoologie* (Hrsg.: H.-E. Gruner), Springer, Berlin, **1956**, S. 218 ff.
- [16] H.-D. Beckhaus, S. Verevkin, C. Rüchardt, F. Diederich, C. Tilgen, H.-U. ter Meer, H. Mohn, W. Müller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 996.
- [17] Ohne Hydrochinon war die Ausbeute an **3** deutlich geringer.

Molekulare Erkennung von Anionen durch zwitterionische Wirte in Wasser**

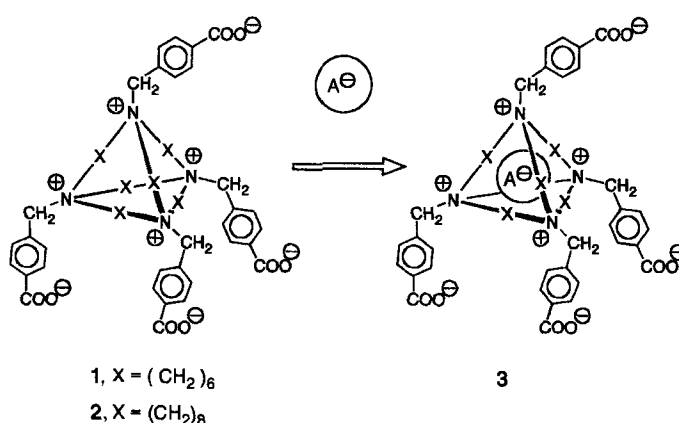
Karin Worm und Franz P. Schmidtchen*

Für die molekulare Erkennung von Anionen haben sich kationische künstliche Wirtverbindungen bewährt^[1], die allerdings zwangsläufig durch die Anwesenheit der Gegenionen eine ungünstige Konkurrenzsituation für die Komplexbildung des Ziel-Anions schaffen. Nach außen elektroneutrale Wirte könnten dies vermeiden, und erfolgreiche Beispiele auf der Basis polytoper Lewis-Säuren^[2] sowie Ion-Dipol-Wechselwirkun-

gen^[3,4] sind bekannt. Leider sind diese Wirt-Gast-Interaktionen nicht stark genug, um der Konkurrenz durch protische Lösungsmittel zu widerstehen.

Natürliche Anionenwirte, z.B. Enzyme, nutzen in diesen Medien die Strategie, den negativ geladenen Gast mit positiven Haftgruppen in Kontakt zu bringen, wobei in räumlich deutlichem Abstand angebrachte, negativ geladene Funktionen dafür sorgen, daß nach außen keine großen Nettoladungen auftreten. Dieser zwitterionische Charakter der biogenen Wirte, verbunden mit einem exakt definierten Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen, garantiert die enthalpisch feste und spezifische Bindung des Gast-Ions^[5,6].

Zur Nachahmung dieses natürlichen Bindungskonzepts haben wir die künstlichen Wirte **1** und **2** konstruiert. Die elektrostatische Abstoßung der innenliegenden kationischen Zentren soll eine zum Anioneneinschluß taugliche molekulare Höhle



aufspannen, während versteifte Substituenten, die am Ende eine negative Ladung tragen, von dieser Kernstruktur nach außen ragen. Der hohe Verknüpfungsgrad des Molekülskeletts soll dabei den internen Kollaps durch Ionenpaarung der geladenen Gruppen verhindern. Einleitende Molecular-Modelling-Studien^[7] zeigten jedoch, daß diese Wirte im Vakuum durch Annäherung der Carboxylat-Ionen an die benachbarten quartären Ammoniumzentren beinahe eine kugelige Gestalt annehmen. Die Arene bedecken dann die Tetraederflächen, so daß ein außen plaziertes Bromid-Ion selbst bei hoher kinetischer Energie (1000 K) in Moleküldynamik-Simulationen keinen Weg ins Innere der Molekülhöhle fand. Enthalpisch ist der Einschlußkomplex aber um ca. 23 kcal mol⁻¹ stabiler als die nächstgünstige Wirt-Gast-Struktur mit einem von außen an den Tetraederwirt assoziierten Gast-Ion. Die Ergebnisse der Rechnungen waren ermutigend, da vermutet werden konnte, daß die Solvation der ionischen Gruppen das gegenseitige Verhaken aufheben und damit die Zugänglichkeit der Molekülhöhle wiederherstellen würde. Ausgehend von den makrotricyclischen tertiären Aminen^[8] konnten die Zielverbindungen **1** und **2** durch Menshutkin-Alkylierung mit α-Bromtolylsäureester, nachfolgende Verseifung und chromatographische Entsalzung an Umkehrphasen in > 85% Ausbeute dargestellt werden. Die zwitterionischen Betaine sind bei Raumtemperatur nur schlecht in Wasser löslich, lösen sich aber bedeutend leichter bei Salzzusatz. Dabei verschiebt sich die ¹H-Resonanz der endo- und exocyclischen N-CH₂-Gruppen zu tieferem bzw. höherem Feld, wie es bei Wirten beobachtet wird, die in einem bezüglich der NMR-Zeitskala schnellen Austauschgleichgewicht stehen. Die bei 54 °C in homogener wäßriger Lösung erhaltenen Titrationskurven konnten

[*] Prof. Dr. F. P. Schmidtchen, Dr. K. Worm
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3345

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.