

sung auf ein Volumen von etwa 10 mL eingegengt und dann auf  $-40^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle von **2** in 45% Ausbeute. Elementaranalyse für  $\text{C}_{29}\text{H}_{63}\text{GeKO}_4\text{Si}_4$ : ber.: C 47.59, H 8.68; gef.: C 47.44, H 8.57.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 0.59$  (s, 27 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.22, 2.62 (s, 6 H, CMe), 3.09 (s, 24 H, [18]Krone-6).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz):  $\delta = 3.98$  (SiMe<sub>3</sub>), 15.96, 20.46 (CMe), 69.91 ([18]Krone-6), 137.13, 157.06 (CMe).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, DEPT):  $\delta = -125.03$  (s, SiSiMe<sub>3</sub>), -8.22 (s, SiMe<sub>3</sub>).

**3:** Zu einer Mischung von **1** (0.26 g, 0.61 mmol) und [12]Krone-4 (0.22 g, 1.20 mmol) in Diethylether (25 mL) wurde  $n\text{BuLi}$  (0.632 mmol, 0.395 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) tropfenweise innerhalb 1 min gegeben, und die entstehende gelbe Lösung wurde 30 min gerührt. Langsames Eindiffundieren von Pentan in diese Lösung über die Gasphase lieferte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle in 42% Ausbeute. Elementaranalyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{GeLiO}_8\text{Si}_4$ : ber.: C 50.30, H 9.10; gef.: C 50.22, H 9.10.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 0.62$  (s, 27 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.26, 2.69 (s, 6 H, CMe), 3.18 (s, 32 H, [12]Krone-4).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, THF/[D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 3.77$  (SiMe<sub>3</sub>), 15.59, 20.30 (CMe), 69.19 ([12]Krone-4), 136.95, 157.03 (CMe).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, INEPT):  $\delta = -125.57$  (s, SiSiMe<sub>3</sub>), -8.43 (s, SiMe<sub>3</sub>).

**4:** THF (250 mL) wurde bei Raumtemperatur in einen Kolben mit  $\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeCl}_2$  [16] (2.28 g, 9.06 mmol) und zerkleinertem Kalium (1.45 g, 37.14 mmol) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 4 d gerührt. Zu der entstandenen tiefroten Lösung wurde tropfenweise  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (4.71 mL, 37.14 mmol) gegeben. Nach 5 min Röhren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der entstandene Rückstand mit Pentan ( $3 \times 40$  mL) extrahiert. Die Pentan-Extrakte wurden konzentriert und gekühlt ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) und lieferten das Produkt bei Raumtemperatur als Öl in 60% Ausbeute. Elementaranalyse für  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{GeSi}_2$ : ber.: C 51.39, H 9.26; gef.: C 50.40, H 8.98.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 0.22$  (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>), 1.86, 2.11 (s, 6 H, CMe).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz):  $\delta = 0.51$  (SiMe<sub>3</sub>), 14.71, 17.53 (CMe), 134.86, 145.67 (CMe).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, INEPT):  $\delta = -7.55$  (s, SiMe<sub>3</sub>).

**5:** Zu  $\text{KCH}_3\text{Ph}$  (0.138 g, 1.01 mmol) und [18]Krone-6 (0.247 g, 0.935 mmol) wurde **4** (0.329 g, 1.01 mmol) in Toluol (100 mL) gegeben, und die entstandene Lösung wurde 30 min gerührt. Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Zugabe von Diethylether (25 mL) ergaben eine rote Lösung. Langsames Eindiffundieren von Pentan in diese Lösung über die Gasphase innerhalb von 3 Tagen lieferte das Produkt in 45% Ausbeute. Elementaranalyse für  $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{GeKO}_6\text{Si}$ : ber.: C 49.55, H 8.15; gef.: C 49.55, H 8.01.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz):  $\delta = 0.54$  (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.26, 2.67 (s, 6 H, CMe), 3.19 (s, 24 H, [18]Krone-6).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz):  $\delta = 2.49$  (SiMe<sub>3</sub>), 15.86, 20.06 (CMe), 70.07 ([18]Krone-6), 136.72, 158.56 (CMe).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (59.63 MHz, INEPT):  $\delta = -3.86$  (s, SiMe<sub>3</sub>).

Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7897]

**Stichworte:** Aromatizität · Germacyclopentadienid · Heterocyclen · Silacyclopentadienid

- [1] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215; E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *ibid.* **1990**, *90*, 265; H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 295.
- [2] M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anvari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972; J. R. Damewood, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5028.
- [3] a) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; b) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1553.
- [4] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883.
- [5] M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4241; *ibid.* **1969**, *91*, 6011; P. Jutzi, A. Karl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 19.
- [6] P. Dufour, J. Dubac, M. Dartigueneuve, Y. Dartigueneuve, *Organometallics* **1990**, *9*, 3001.
- [7] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**:  $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{GeSi}_4$ ,  $M_r = 429.4$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.065(3)$ ,  $b = 9.585(4)$ ,  $c = 15.925(7)$  Å,  $\alpha = 92.49(4)$ ,  $\beta = 98.27(3)$ ,  $\gamma = 113.74(3)$ °,  $V = 1245.6(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.145 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 13.99 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 173 \text{ K}$ ; 4381 unabhängige Reflexe mit  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  wurden gesammelt, von denen 3812 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$  in der Verfeinerung verwendet wurden.  $R(F) = 0.0253$ ,  $R_w(F) = 0.0370$ , GOF = 0.96. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt,  $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 1.47$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome als idealisierte isotrope Beiträge behandelt, ausgenommen H(1), das lokalisiert und verfeinert wurde. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1744.
- [9] Röntgenkristallstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{33}\text{H}_{71}\text{GeLiO}_8\text{Si}_4$ ,  $M_r = 787.8$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 17.73(3)$ ,  $b = 14.871(10)$ ,  $c = 18.83(2)$  Å,  $\beta = 111.60(3)$ °,  $V = 4617(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.133 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 8.06 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ ; 4916 unabhängige Reflexe mit  $4^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  wurden gesammelt (Siemens P4), von denen 3237 mit  $F_o > 5\sigma(F_o)$  in der Verfeinerung verwendet wurden.  $R(F) = 0.1236$ ,  $R_w(F) = 0.1684$ , GOF = 2.68. Alle Proben, die untersucht wurden, zeigten extrem breite Beugungssignale, die bei 220 K nicht signifikant

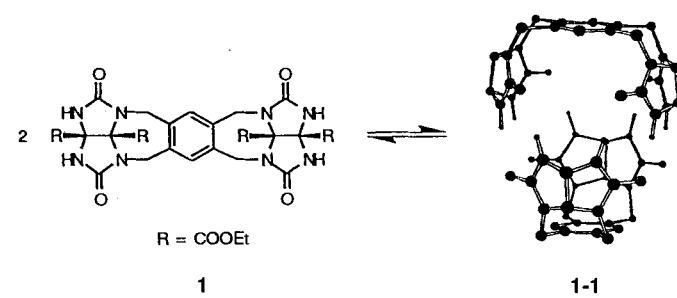
schärfer oder intensiver waren. Diese diffuse Beugung resultiert wahrscheinlich aus der erheblichen Fehlordnung im kationischen Komplex  $[\text{Li}([\text{12}-\text{kronen-4}]_2)]^+$ , der hohen thermischen Aktivität der Tris(trimethyl)silylgruppen und der niedrigen Gitterenergie, die von der extremen Isolierung der kationischen Ladung herrührt. Beugungsmeßwerte wurden nur bis  $2\theta = 35^\circ$  erhalten. Eine Sammlung aller Profildaten wurde bei 2°/min durchgeführt, und „erlernte“ Profile wurden eingesetzt, um die Genauigkeit der Vermessung schwacher Reflexe zu verbessern. Die C-Si-Abstände wurden auf einen Wert von 1.82 Å fixiert [7b].

- [10] GAMESS-Paket [11] auf einem SGI-Indigo-2-Computer, RHF-Niveau mit dem SBKJ-CEP-31-Basisatz, ergänzt durch Polarisationsfunktionen für die d-Orbitale und diffuse Funktionen mit gemeinsamen Exponenten ( $s = p$ ) für alle Schweratome.  $C_s$ -Symmetrie wurde angenommen und Strukturen als Minimumsstrukturen durch Schwingungsanalyse bestätigt. Es sei erwähnt, daß Mopac-6-Rechnungen unter Verwendung der AM1- oder PM3-Parameter von Steward [12] bei der Vorhersage einer Pyramidalisierung an Ge versagten sowie daß unsere Rechnungen für E = Si, Ge und Sn eine leichte Abweichung der  $\text{C}_4\text{E}$ -Ringe von der Planarität anzeigen, und zwar ist das E-Atom durch Falten entlang des  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Vektors in entgegengesetzter Richtung zur SiH<sub>3</sub>-Gruppe (Faltungswinkel: Si 6.3°, Ge 6.0°, Sn 4.5°) versetzt. Deshalb ist  $\alpha$  der Winkel zwischen den  $\text{C}_1\text{-E-C}_4$ -Ebene und der E-Si-Bindung definiert.
- [11] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [12] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1. zit. Lit.
- [13] A. Julg, P. Francois, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *7*, 249.
- [14] Unsere Methoden liefern einen ASE-Wert für  $\text{C}_4\text{E}_5^-$ , der um 3.7 kcal mol<sup>-1</sup> (13%) niedriger ist als der von Schleyer et al. berechnete [3a]. Unsere Rechnungen enthielten keine Nullpunktsenergiokorrekturen, wurden aber mit einem vollständigeren Basisatz auf dem RHF-Niveau durchgeführt.
- [15] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428.
- [16] P. J. Fragan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.

## Pseudokugelförmige Wirtmoleküle: Synthese, Dimerisierung und „Keimbildungseffekte“\*\*

Carlos Valdés, Urs P. Spitz, Stefan W. Kubik und Julius Rebek, Jr.\*

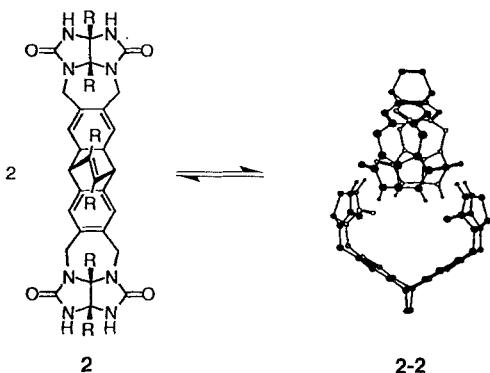
1993 gelang uns die Synthese von **1**, und wir konnten Belege für dessen Selbstorganisation zu **1-1**, einem pseudokugelförmigen Dimer, präsentieren<sup>[11]</sup>. Der innere Hohlraum des Dimers dient als Wirt für kleine Gäste mit komplementärer Form und Größe<sup>[2]</sup>. Ersetzt man in **1** den Benzolring als Abstandshalter



[\*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. C. Valdés, Dr. U. P. Spitz, Dr. S. W. Kubik  
Department of Chemistry  
Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
Telefax: Int. + 617/253-7929

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. C.V. dankt dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia für ein MEC-Fulbright-Postdoc-Stipendium, U.P.S. dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Postdoc-Stipendium und S.W.K. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein NATO-Postdoc-Stipendium.

durch eine überbrückte Anthraceneinheit, entsteht das vergrößerte System **2**, in dem die für eine Dimerisierung erforderliche Selbstkomplementarität erhalten ist (Schema 1). Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von **2** sowie die unerwartete Bildung eines gemischten „Dimers“ aus **1** und **2**



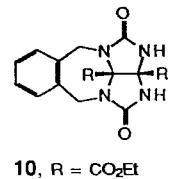
Schema 1. MM2-Minimumsstruktur des Homodimers **2-2**. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome und die Glycolilestergruppen weggelassen.

in Lösung. Der Einfluß von Gästen auf die Organisationsprozesse, der NMR-spektroskopisch bestimmt wurde, wird ebenfalls beschrieben.

Die zentrale Einheit des Monomers **2** wurde, wie von Hart et al.<sup>[3]</sup> beschrieben, durch Tandem-Addition von Dehydrobenzol an Furan hergestellt (Schema 2). Im vorliegenden Fall führte die Umsetzung des Tetrabrombenzols **3** mit BuLi in Gegenwart eines disubstituierten Furans **4** im Überschuß zu einem

Gemisch zweier isomerer Endoxide, *syn*- und *anti*-**5**, in 30% ( $R = \text{Bn}$ ) bzw. 65% Gesamtausbeute ( $R = \text{TBDMS}$ ). Das tetrasubstituierte Anthracen **6** wurde aus **5a** durch Reduktion des *syn/anti*-Gemisches mit  $\text{Ti}^{0,4}$  erhalten. Die Umsetzung des Tetrabenzylethers **6** mit einer Lösung von  $\text{HBr}/\text{AcOH}$  in  $\text{CHCl}_3$  führte in 65% Ausbeute zum Tetrabromid **7**. Dessen Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonylsäurediethylester verlief in heißem Diglyme glatt unter Bildung des gewünschten Ethenoanthracentetrabromids **8**. Die Umsetzung von **8** mit einem Überschuß des löslichen Glycolurils **9**<sup>[2b]</sup> in DMSO lieferte ein Gemisch der drei möglichen Isomere von **2**<sup>[5]</sup> im erwarteten statistischen Verhältnis (1:2:1). Die Zielverbindung **2** (12% Ausbeute) ist als einziges Isomer in nichtpolaren organischen Solventien löslich; sie wurde aus dem Gemisch durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$  abgetrennt und durch Säulenchromatographie weiter gereinigt.

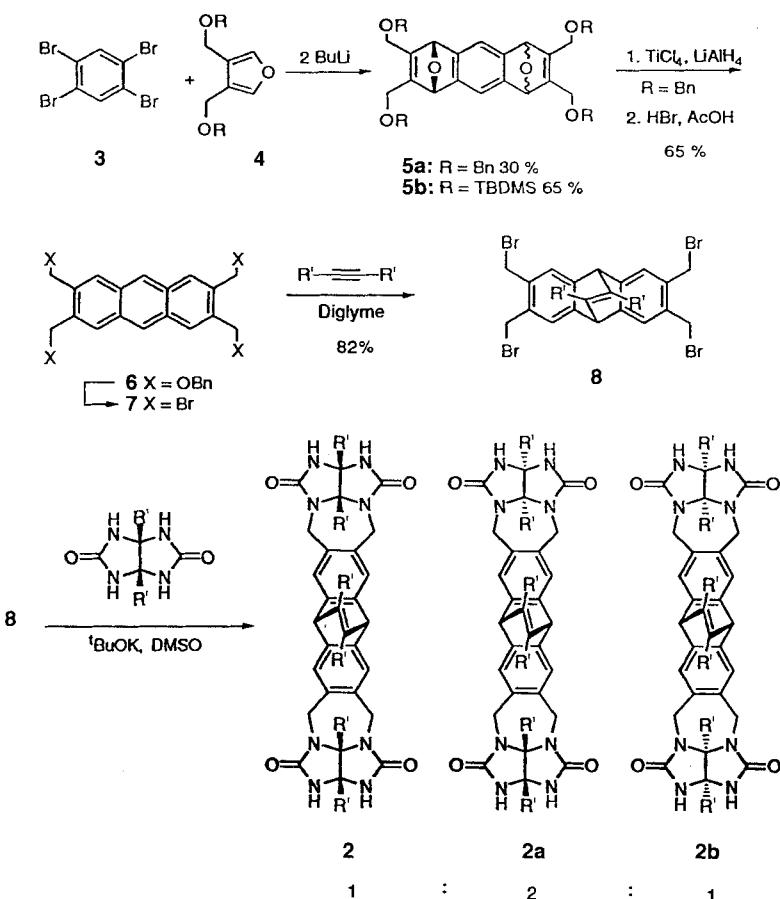
Spektroskopische Untersuchungen in  $\text{CDCl}_3$  weisen auf eine vollständig dimerisierte Struktur (**2-2**) in Lösung hin. Das Signal der NH-Protonen von **2** ist zu  $\delta = 8.45$  tieffeldverschoben; das IR-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$  zeigt eine breite Absorptionsbande bei  $3229 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte sind denen von **1** sehr ähnlich<sup>[6]</sup> und unabhängig von der Konzentration. Im Gegensatz dazu zeigt die Referenzverbindung **10**<sup>[7]</sup> für die NH-Protonen konzentrationsabhängige NMR-Signale (zwischen  $\delta = 6.17$  bei 35 mM und 5.45 bei 1.5 mM) sowie eine scharfe Absorptionsbande bei  $3442 \text{ cm}^{-1}$  im FT-IR-Spektrum. Die für **2** vorgeschlagene dimere Anordnung ermöglicht die Bildung der maximalen Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen und ist in Einklang mit den spektroskopischen Eigenschaften.



**10**,  $R = \text{CO}_2\text{Et}$

Der Einschluß von Gastmolekülen wurde ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Wurde eine Lösung von **1-1** in  $\text{CDCl}_3$  (einem Gast, der zu groß ist, um gut zu **1-1** zu passen) mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  titriert, beobachtete man das Auftreten und Zunehmen eines neuen, breiten NH-Signals bei  $\delta = 8.5$ . Dieses neue Signal entspricht dem Dimer **1-1** mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Hohlraum. Die Hochfeldverschiebung relativ zu „leerem“ **1-1**<sup>[8]</sup> ( $\delta(\text{NH}) = 9.13$ ) wird der Verlängerung und Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen als Folge der Aufnahme des Gastes zugeschrieben. Das Signal des leeren Dimers verschwindet völlig, wenn die Konzentration von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{CDCl}_3$  20% erreicht. Die direkte Beobachtung des Gastes im Innern des Hohlraums von **1-1** ist durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie mit  $^{13}\text{C}$ -markierten Proben möglich. Der Zusatz von 10%  $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer Lösung von **1** in  $\text{CDCl}_3$  zieht im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $0^\circ\text{C}$  (Abb. 1) ein neues Signal nach sich, das im Vergleich zu dem von freiem  $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>[9]</sup> um 2 ppm hochfeldverschoben ist. Seine Intensität relativ zu den Signalintensitäten des Wirtes **1-1** (mit  $\Delta$  markiert) deutet darauf hin, daß die Mehrzahl der Wirtsmoleküle markierte Gastmoleküle beherbergt, und bestätigt die frühere Zuordnung der Signale zu „gefülltem“ und „leerem“ **1-1**.

Bei Einschlußexperimenten mit dem Dimer **1-1** zeigten die Spektren immer zwei Sätze von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen, entsprechend einem langsamen Austausch zwischen „leerem“ und „gefülltem“ Wirt<sup>[1, 2]</sup>. Das ist mit **2** jedoch nicht der Fall. Vermutlich findet sogar bei tiefen Temperaturen ein, bezogen auf die NMR-Zeitskala, schneller Lö-



Scheme 2. Synthesis of **2**.  $\text{TBDMS} = t\text{BuMe}_2\text{Si}$ .  $\text{R}' = \text{CO}_2\text{Et}$ .

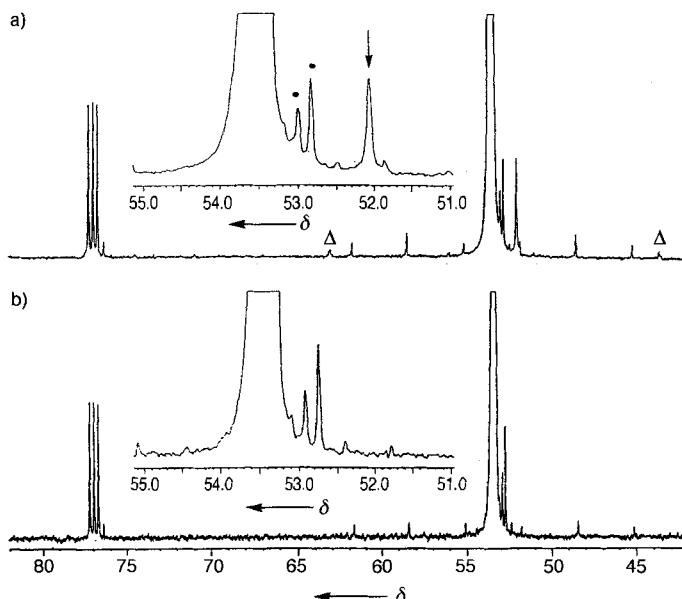
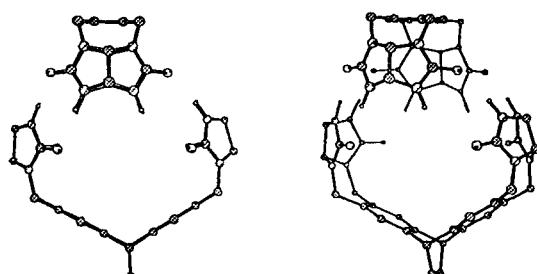


Abb. 1. a)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1-1** in einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung, die 10%  $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthält. Der Pfeil kennzeichnet das Signal von eingeschlossenem  $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die Punkte die Signale von Verunreinigungen. b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Lösungsmittelgemischs.

sungsmittelaustausch statt. Die Öffnungen auf beiden Seiten des Dimers (Schema 1) dürfen groß genug sein, daß Gastmoleküle in den Hohlraum ein- und aus ihm wieder austreten können, ohne daß davon viele der Wasserstoffbrückenbindungen des Wirts betroffen sind. Dennoch sprechen Titrationsexperimente für Einschlüssephänomene. Beispielsweise wurde eine Lösung von **2** in  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$  (einem schlechten Gastmolekül für **2-2**, da es zu groß sein dürfte) mit  $\text{CDCl}_3$  (einem idealen Gast für **2-2**) titriert. Das NH-Signal verschob sich dabei allmählich von  $\delta = 7.75$  zu tieferem Feld und stabilisierte sich bei  $\delta = 8.25$ , nachdem 20%  $\text{CDCl}_3$  zugegeben worden waren. Der Ersatz von  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$  im Innern des Hohlraums durch  $\text{CDCl}_3$  hat eine Verkürzung der Wasserstoffbrückenbindungen des Wirts und so die Tieffeldverschiebung seiner NH-Signale zur Folge.

Die Verbindungen **1** und **2** sind jeweils selbstkomplementär, passen aber auch zueinander gut. Das gemischte Aggregat aus ihnen (**1-2**) ist in Schema 3 gezeigt. Die berechnete Geometrie des birnenförmigen **1-2** läßt auf die Bildung von nur sechs „starken“ Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Die beiden weiteren Bindungen sind bedeutend länger.

Im Experiment erwiesen sich **1-1** und **2-2** fähig zur Rekombination unter Bildung der gemischten Verbindung. So zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines äquimolaren Gemisches aus **1** und **2** in  $\text{CDCl}_3$  Signale, die drei verschiedenen Verbindungen entsprechen. Neben den Signalen der beiden Homodimere **1-1** und **2-2**



Schema 3. Zwei Ansichten der MM2-Minimumsstruktur des gemischten Dimers **1-2**. Der Übersichtlichkeit halber wurden einige Wasserstoffatome und die Estergruppen weggelassen.

gab es einen dritten Satz von Signalen, den wir dem Heterodimer **1-2** zuordneten. Diese Zuordnung wurde durch NOE-Experimente gestützt: Bei  $-40^\circ\text{C}$  trat im Spektrum des Heterodimers ein starker NOE auf, wenn in das NH-Signal der Halbschale **1** oder in das der Halbschale **2** eingestrahlt wurde. Die Disproportionierungskonstante  $K$  und die thermodynamischen Größen der Hybridbildung wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. In  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K beträgt  $K$  11.6 (Titrationen von **1** mit **2** und umgekehrt ergaben denselben Wert). Die Enthalpie für die Heterodimerisierung in  $\text{CDCl}_3$  wurde zu  $-3 \text{ kcal mol}^{-1}$  und die Entropie zu  $-5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bestimmt.

Was ist die treibende Kraft für die Rekombination, insbesondere da **1-1** besser Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann als **1-2**? Die Antwort lautet wahrscheinlich: der „Keimbildungseffekt“ von Gastmolekülen. Die Verteilung der „Dimere“ im Gleichgewicht wird durch die Gegenwart geeigneter Gäste beeinflußt. Alle drei „Dimere“ sind in der Lage, Gastmoleküle zu beherbergen, sie unterscheiden sich aber in der Größe ihrer Hohlräume. Beispielsweise nimmt das Dimer **1-1** leicht  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, nicht aber  $\text{CHCl}_3$ . Nur das überbrückte Anthracendimer **2-2** sollte groß genug sein, um  $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$  einzuschließen, aber sowohl **2-2** als auch das Heterodimer **1-2** sind groß genug, um  $\text{CHCl}_3$  oder sogar  $\text{CHBr}_3$  zu beherbergen.

Diese Vermutungen werden durch die Daten in Tabelle 1 bestätigt: In  $\text{CHCl}_3$  (und sogar noch stärker in  $\text{CHBr}_3$ ) ist die Bildung des Hybrids bevorzugt, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$  dagegen bildet sich nur sehr wenig Heterodimer **1-2**. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß eine Spezies begünstigt ist, wenn ihr Hohlraum gut ausgefüllt werden kann.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten für die Disproportionierung (Rekombination) von **1-1** und **2-2** in Lösungsmitteln zunehmender molekularer Größe.

Lösungsmittel	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{CDCl}_3$	$\text{CDBr}_3$	$\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$
$K^{298} = \frac{[\mathbf{1-2}]^2}{[\mathbf{1-1}][\mathbf{2-2}]}$	kein <b>1-2</b>	11.6	42	Spuren von <b>1-2</b>

Weitere Belege für diesen „Keimbildungseffekt“ wurden durch Titrationsexperimente erhalten und werden an anderer Stelle beschrieben werden. Bereits jetzt aber verheißen das hier gefundene, überraschend stabile Heterodimer die Bildung von Hybriden auch in anderen Selbstorganisationsprozessen<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 27. März 1995 [Z 7840]

**Stichworte:** Pseudodimere · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699–1701.
- [2] a) N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr., *Science* **1994**, *263*, 1267–1268; b) N. Branda, R. M. Grotfeld, C. Valdés, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85–88.
- [3] H. Hart, C. Lay, G. C. Nwokogu, S. Shamoulian, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5203.
- [4] N. Z. Huang, Y. D. Xing, D. Y. Ye, *Synthesis* **1982**, 1041–1044.
- [5] Die zweifelsfreie Unterscheidung zwischen der C-förmigen Struktur **2** und der W-förmigen **2b** ist schwierig. Jedoch sollte **2b** über Wasserstoffbrückenbindungen polymere, bandartige Strukturen mit geringer Löslichkeit in nichtpolaren Solventien bilden.
- [6] Die NH-Protonen von **2** sind gegenüber den entsprechenden Protonen von **1** um 0.68 ppm hochfeldverschoben; Molekülmodelle deuten darauf hin, daß die Hochfeldverschiebung Folge einer nicht ganz idealen Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen in **2-2** ist.
- [7] Verbindung **10** wurde aus Bis(chlormethyl)benzol mit dem bereits beschriebenen Verfahren [2] hergestellt.
- [8] „Leeres“ **1-1** enthält wahrscheinlich gelöste atmosphärische Gase.
- [9] Diese  $^{13}\text{C}$ -NMR-Methode hat den Vorteil, daß überlappende Signale vermieden werden, da nur angeregte Verbindungen sichtbar werden.
- [10] Zur Assoziation zweier Calixarene-Komponenten siehe K. Koh, K. Araki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 8255.