

sung auf ein Volumen von etwa 10 mL eingengt und dann auf -40°C gekühlt. Dabei bildeten sich gelbe Kristalle von **2** in 45% Ausbeute. Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{63}\text{GeK}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: ber.: C 47.59, H 8.68; gef.: C 47.44, H 8.57. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.59$ (s, 27H, SiMe_3), 2.22, 2.62 (s, 6H, CMe), 3.09 (s, 24H, [18]Krone-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 3.98$ (SiMe_3), 15.96, 20.46 (CMe), 69.91 ([18]Krone-6), 137.13, 157.06 (CMe). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, DEPT): $\delta = -125.03$ (s, SiSiMe_3), -8.22 (s, SiMe_3).

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, 27H, SiMe_3), 2.26, 2.69 (s, 6H, CMe), 3.18 (s, 32H, [12]Krone-4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{THF}/[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 3.77$ (SiMe_3), 15.59, 20.30 (CMe), 69.19 ([12]Krone-4), 136.95, 157.03 (CMe). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, INEPT): $\delta = -125.57$ (s, SiSiMe_3), -8.43 (s, SiMe_3).

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 Me_3SiCl (4.71 mL, 37.14 mmol) gegeben. Nach 5 min Rühren wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der entstandene Rückstand mit Pentan (3×40 mL) extrahiert. Die Pentan-Extrakte wurden konzentriert und gekühlt (-40°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, 18H, SiMe_3), 1.86, 2.11 (s, 6H, CMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 0.51$ (SiMe_3), 14.71, 17.53 (CMe), 134.86, 145.67 (CMe). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, INEPT): $\delta = -7.55$ (s, SiMe_3).

5: Zu KCH_2Ph (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 $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{GeK}_2\text{O}_6\text{Si}_4$: ber.: C 49.55, H 8.15; gef.: C 49.55, H 8.01. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.54$ (s, 9H, SiMe_3), 2.26, 2.67 (s, 6H, CMe), 3.19 (s, 24H, [18]Krone-6). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 2.49$ (SiMe_3), 15.86, 20.06 (CMe), 70.07 ([18]Krone-6), 136.72, 158.56 (CMe). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (59.63 MHz, INEPT): $\delta = -3.86$ (s, SiMe_3).

Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7897]

Stichworte: Aromatizität · Germacyclopentadienid · Heterocyclen · Silacyclopentadienid

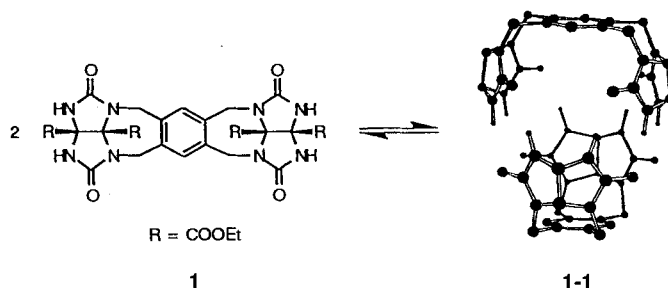
schärfer oder intensiver waren. Diese diffuse Beugung resultiert wahrscheinlich aus der erheblichen Fehlordnung im kationischen Komplex $[\text{Li}(\text{[12]krone-4})]^+$, der hohen thermischen Aktivität der Tris(trimethyl)silylgruppen und der niedrigen Gitterenergie, die von der extremen Isolierung der kationischen Ladung herrührt. Beugungsmeßwerte wurden nur bis $2\theta = 35^{\circ}$ erhalten. Eine Sammlung aller Profildaten wurde bei $2^{\circ}/\text{min}$ 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 \AA 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 Minimumstrukturen 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 C_2E -Ringe von der Planarität anzeigen, und zwar ist das E-Atom durch Faltung entlang des $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Vektors in entgegengesetzter Richtung zur SiH_3 -Gruppe (Faltungswinkel: Si 6.3° , Ge 6.0° , Sn 4.5°) versetzt. Deshalb ist α als der Winkel zwischen der $\text{C}_1\text{-E-C}_4$ -Ebene und der E-Si-Bindung definiert.
- [11] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, 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 lieferten einen ASE-Wert für C_4H_5^+ , der um $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (13%) niedriger ist als der von Schleyer et al. berechnete [3a]. Unsere Rechnungen enthielten keine Nullpunktsenergiekorrekturen, 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.*

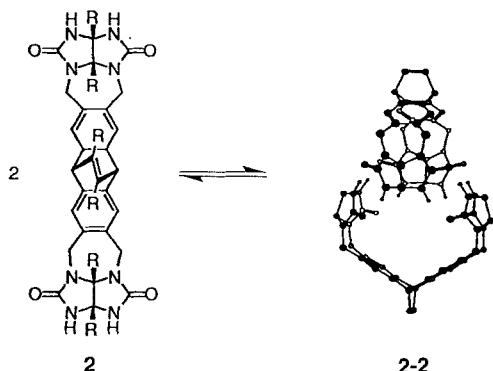
1993 gelang uns die Synthese von **1**, und wir konnten Belege für dessen Selbstorganisation zu **1-1**, einem pseudokugelförmigen Dimer, präsentieren^[1]. Der innere Hohlraum des Dimers dient als Wirt für kleine Gäste mit komplementärer Form und Größe^[2]. Ersetzt man in **1** den Benzolring als Abstandhalter



[*] 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.

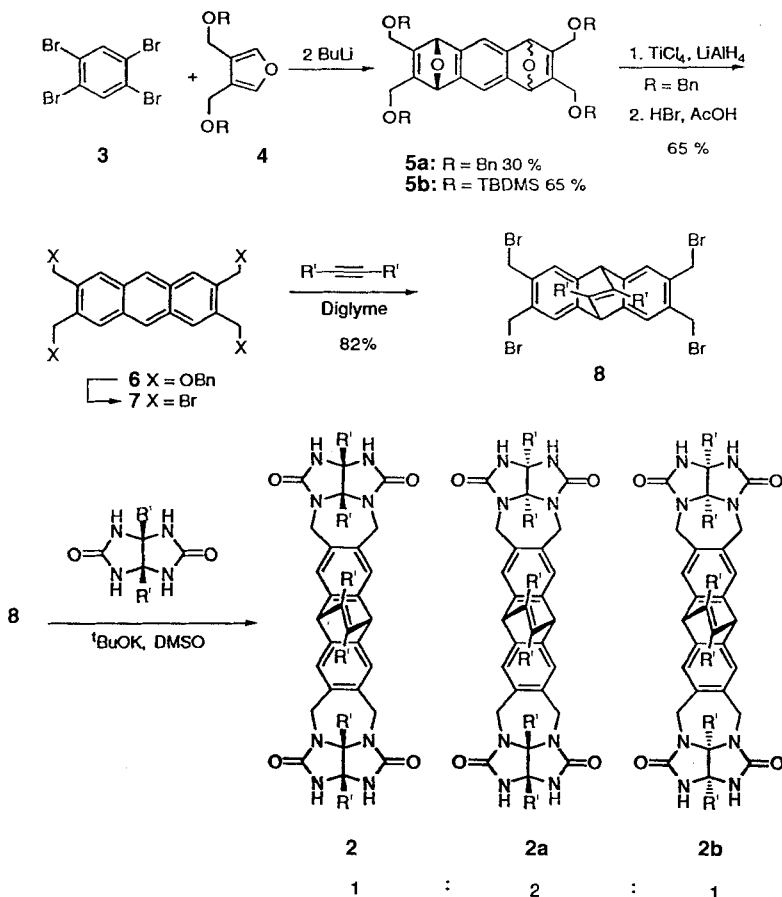
durch eine überbrückte Anthraceneinheit, entsteht das vergrößerte System **2**, in dem die für eine Dimerisierung erforderliche Selbstkomplementarität erhalten ist (Schema 1). Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von **2** sowie die unerwartete Bildung eines gemischten „Dimers“ aus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



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

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

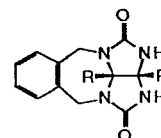
Die zentrale Einheit des Monomers **2** wurde, wie von Hart et al.^[3] beschrieben, durch Tandem-Addition von Dehydrobenzol an Furan hergestellt (Schema 2). Im vorliegenden Fall führte die Umsetzung des Tetrabrombenzols **3** mit BuLi in Gegenwart eines disubstituierten Furans **4** im Überschuß zu einem



Schema 2. Synthese von **2**. TBDMS = *t*BuMe₂Si, R' = CO₂Et.

Gemisch zweier isomerer Endoxide, *syn*- und *anti*-**5**, in 30% (R = Bn) bzw. 65% Gesamtausbeute (R = TBDMS). Das tetrasubstituierte Anthracen **6** wurde aus **5a** durch Reduktion des *syn/anti*-Gemisches mit Ti⁰[4] erhalten. Die Umsetzung des Tetrabenzylethers **6** mit einer Lösung von HBr/AcOH in CHCl₃ führte in 65% Ausbeute zum Tetrabromid **7**. Dessen Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäurediethylester verlief in heißem Diglyme glatt unter Bildung des gewünschten Ethenoanthracentetrabromids **8**. Die Umsetzung von **8** mit einem Überschuß des löslichen Glycolurils **9**^[2b] in DMSO lieferte ein Gemisch der drei möglichen Isomere von **2**^[5] 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 CHCl₃ abgetrennt und durch Säulenchromatographie weiter gereinigt.

Spektroskopische Untersuchungen in CDCl₃ weisen auf eine vollständig dimerisierte Struktur (**2-2**) in Lösung hin. Das Signal der NH-Protonen von **2** ist zu δ = 8.45 tieffeldverschoben; das IR-Spektrum in CHCl₃ zeigt eine breite Absorptionsbande bei 3229 cm⁻¹. Diese Werte sind denen von **1** sehr ähnlich^[6] und unabhängig von der Konzentration. Im Gegensatz dazu zeigt die Referenzverbindung **10**^[7] für die NH-Protonen konzentrationsabhängige NMR-Signale (zwischen δ = 6.17 bei 35 mM und 5.45 bei 1.5 mM) sowie eine scharfe Absorptionsbande bei 3442 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 = CO₂Et

Der Einschluß von Gastmolekülen wurde ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Wurde eine Lösung von **1-1** in CDCl₃ (einem Gast, der zu groß ist, um gut zu **1-1** zu passen) mit CD₂Cl₂ titriert, beobachtete man das Auftreten und Zunehmen eines neuen, breiten NH-Signals bei δ = 8.5. Dieses neue Signal entspricht dem Dimer **1-1** mit CD₂Cl₂ im Hohlraum. Die Hochfeldverschiebung relativ zu „leerem“ **1-1**^[8] (δ (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 CD₂Cl₂ in CDCl₃ 20% erreicht. Die direkte Beobachtung des Gastes im Innern des Hohlraums von **1-1** ist durch ¹³C-NMR-Spektroskopie mit ¹³C-markierten Proben möglich. Der Zusatz von 10% ¹³CH₂Cl₂ zu einer Lösung von **1** in CDCl₃ zieht im ¹³C-NMR-Spektrum bei 0 °C (Abb. 1) ein neues Signal nach sich, das im Vergleich zu dem von freiem ¹³CH₂Cl₂^[9] um 2 ppm hochfeldverschoben ist. Seine Intensität relativ zu den Signalintensitäten des Wirtes **1-1** (mit Δ markiert) deutet darauf hin, daß die Mehrzahl der Wirtmoleküle 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 ¹H-NMR-Signalen, entsprechend einem langsamen Austausch zwischen „leerem“ und „gefülltem“ Wirt^[1, 2]. Das ist mit **2** jedoch nicht der Fall. Vermutlich findet sogar bei tiefen Temperaturen ein, bezogen auf die NMR-Zeitskala, schneller Lö-

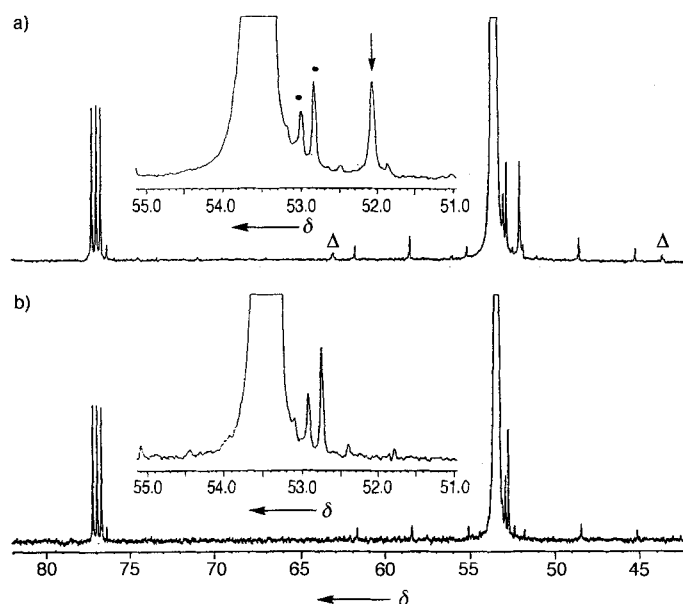
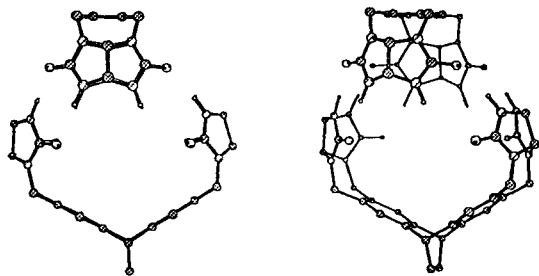


Abb. 1. a) ^{13}C -NMR-Spektrum von **1-1** in einer CDCl_3 -Lösung, die 10 % $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ enthält. Der Pfeil kennzeichnet das Signal von eingeschlossenem $^{13}\text{CH}_2\text{Cl}_2$, die Punkte die Signale von Verunreinigungen. b) ^{13}C -NMR-Spektrum des Lösungsmittelgemisches.

sungsmittelaustausch statt. Die Öffnungen auf beiden Seiten des Dimers (Schema 1) dürften 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 Einschlußphänomene. 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 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 % CDCl_3 zugegeben worden waren. Der Ersatz von $\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$ im Innern des Hohlraums durch 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 ^1H -NMR-Spektrum eines äquimolaren Gemisches aus **1** und **2** in 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°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 ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. In 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 CDCl_3 wurde zu -3 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 CH_2Cl_2 auf, nicht aber 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 CHCl_3 oder sogar CHBr_3 zu beherbergen.

Diese Vermutungen werden durch die Daten in Tabelle 1 bestätigt: In CHCl_3 (und sogar noch stärker in CHBr_3) ist die Bildung des Hybrids bevorzugt, in CD_2Cl_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	CD_2Cl_2	CDCl_3	CDBr_3	$\text{CDCl}_2\text{CDCl}_2$
$K^{298} = \frac{[\text{1-2}]^2}{[\text{1-1}][\text{2-2}]}$	kein 1-2	11.6	42	Spuren von 1-2

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

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. Grotzfeld, C. Valdés, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 85–88.
- [3] H. Hart, C. Lay, G. C. Nwokogu, S. Shamouilian, *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}C -NMR-Methode hat den Vorteil, daß überlappende Signale vermieden werden, da nur angereicherte Verbindungen sichtbar werden.
- [10] Zur Assoziation zweier Calixaren-Komponenten siehe K. Koh, K. Araki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 8255.