

ruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59188 angefordert werden.

- [9] Die Salze **3b–d** wurden ebenfalls durch Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen charakterisiert. Die für **3d** erhaltenen Parameter unterscheiden sich nur geringfügig von denen in **6d**; D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmacher, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [10] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
 [11] a) G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1884; b) B. G. Ramsey, R. W. Taft, *ibid.* **1966**, *88*, 3058.
 [12] a) W. J. Hehre, L. Random, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; b) *Gaussian92/DFT*, Revision G.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**; c) R. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**; d) „CCGVF-Color Coded Gradient Vector Fields“, R. Glaser, D. Farmer, University of Missouri, Columbia, **1995**, noch unveröffentlicht; e) LANL1DZ + P⁺ bezieht sich auf die LANL1DZ-Basisätze (P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 284), erweitert durch je 6 kartesische D-artige Polarisationsfunktionen mit den Exponenten 0.8 (C, O) und 0.65 (S), die für den 6-31G*-Basisatz von Pople empfohlen werden, und mit den von Huzinaga et al. vorgeschlagenen Exponenten 0.338 (Se) und 0.237 (Te) (S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, New York, **1984**). f) Die Gradientenvektorfeld-Analyse wurde mit Gesamtelektronen-RHF-Wellenfunktionen berechnet und basiert auf RHF-geometrieoptimierten Strukturen. Für H,C,O,S wurden 6-31G*-Basisätze benutzt, und für Se und Te wurden die von Huzinaga et al. vorgeschlagenen Basisätze (43321/4321/311*) und (43321/43321/4211*) verwendet.

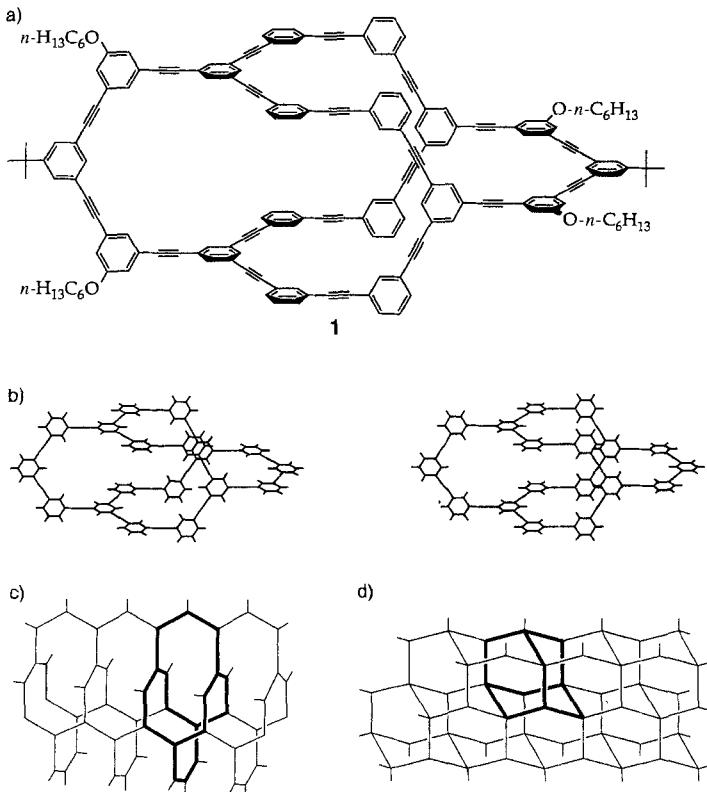


Abb. 1. a) Strukturformel des Makrotricyclus **1**; b) Stereodarstellung des Kohlenstoffgerüsts von **1** (computerberechnetes Modell, die Seitenketten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen); c) das Siliciumgerüst in $\alpha\text{-ThSi}_2$; d) das Kohlenstoffgerüst im Diamant. Die fett hervorgehobenen Linien in (c) und (d) kennzeichnen die einfachsten Käfige in diesen Netzen.

Ein zusammenklappbarer Makrotricyclus mit einem molekularen Hohlraum **

Ziyan Wu und Jeffrey S. Moore*

Wir beschreiben hier die Synthese und die Charakterisierung des kohlenstofffreien Makrotricyclus **1**, dessen Ketten einen molekularen Hohlraum mit Abmessungen von $36 \times 12 \times 12 \text{ \AA}^3$ bilden (Abb. 1a, b). Die Topologie von **1** entspricht der des prototypischen dreidimensionalen Netzes aus den dreifach verknüpften Siliciumatomen der Intermetallverbindung $\alpha\text{-ThSi}_2$ ^[1] (Abb. 1c). Eines der einfachsten cyclischen Fragmente dieses Netzes ist ein 18-gliedriger Tricyclus, in dem vier parallele zentrale Kanten paarweise mit vier dreifach verknüpften Brückenköpfen verbunden sind. Der Tricyclus wird durch jeweils eine drei Scheitelpunkte enthaltende Kette geschlossen, die die Brückenkopfpaares an jedem Ende verbindet. Die Winkel zwischen den Kanten dieses vier Brücken enthaltenden Tricyclus betragen sämtlich 120° (d.h. die Scheitelpunkte sind jeweils trigonal-planar verknüpft). Insofern verhält sich der 18-gliedrige Tricyclus **1** zu $\alpha\text{-ThSi}_2$ wie Adamantan zu Diamant (Abb. 1c, d).

* Prof. J. S. Moore

Roger Adams Laboratory Box 55

Departments of Chemistry and Materials Science & Engineering and
The Beckman Institute for Advanced Science and Technology
University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Telefax: Int. +217/244-8068
E-mail: moore@aries.scs.uiuc.edu

Dr. Z. Wu

Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109-1055 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-94-23121) und durch das Young Investigator Program der NSF (CHE-94-96105) gefördert. Für zusätzliche Unterstützung durch die 3M Company sowie das Camille Dreyfus Teacher-Scholar Awards Program wird gedankt.

In jüngerer Zeit haben viele Strukturelemente des Siliciumnetzes von $\alpha\text{-ThSi}_2$ beachtliche Aufmerksamkeit erfahren. Hoffmann et al. beschrieben 1983 ein hypothetisches Kohlenstoffallotrop mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Topologie als eine zu Graphit alternative Packung für trigonal-planar verknüpfte sp^2 -Kohlenstoffatome^[2], und Diederich und Rubin postulierten andere Kohlenstoffnetze, die das Verknüpfungsmuster des $\alpha\text{-ThSi}_2$ aufweisen^[3, 4]. In einer theoretischen Arbeit zeigten Baughman und Galvão^[5] 1993, wie solche Topologien zu Materialien mit außergewöhnlichen mechanischen (negatives Poisson-Verhältnis oder auxeticisches^[6] Verhalten) und thermischen Eigenschaften führen könnten, wenn das Netz so stark aufgeweitet ist, daß der Anteil des inneren Volumens (die „nicht überfüllte“ frei klappbare Netzphase) signifikant ist. Diese zusammenklappbaren Netze haben die besondere Eigenschaft, daß sich das gesamte Gitter durch eine nahezu ungehinderte Twistbewegung um einen Satz parallel angeordneter Bindungen reorganisieren kann, die sich durch das Gitter fortsetzt.

Interessanterweise wurde kürzlich versucht, mit supramolekularen Verfahren ausgedehnte Verbindungen mit $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Struktur aufzubauen. Wie Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ergaben, bilden Silber(I)-Salze mit einigen tritopen, planaren Liganden $\alpha\text{-ThSi}_2$ -artige Metallkoordinationsnetze^[7, 8]. Zwar haben diese die richtige Topologie, doch durchdringen sie sich gegenseitig sehr stark^[9], so daß in keiner Richtung freier Raum übrigbleibt und somit keine größere mechanische Deformation möglich ist. Ein Ansatz, um die Durchdringung bei der Bildung der Netze in solchen supramolekularen Konstruktionen zu vermeiden, könnte die Verwendung von cyclischen Bauelementen sein^[10]. Wegen ihrer kovalenten Verknüpfung wären solche

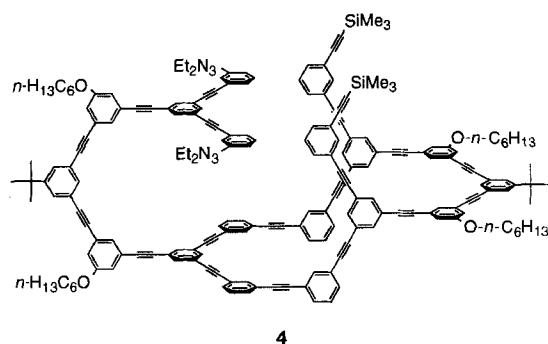
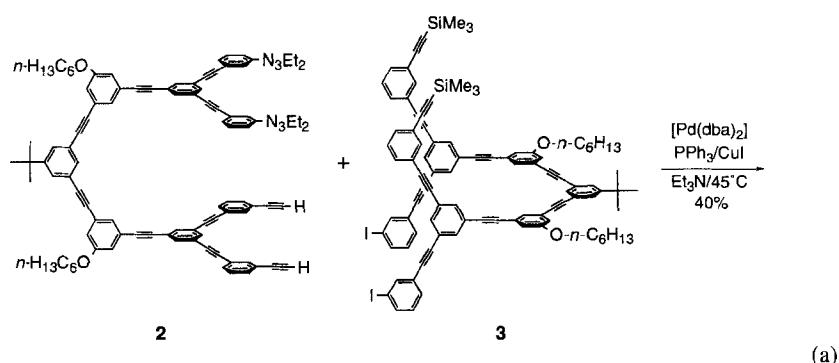
Bauelemente nicht in der Lage, während der Kristallisation verketzte Netze zu bilden. Darüber hinaus sollten entsprechend funktionalisierte Derivate des Makrotetracyclus **1** geometrisch vororientiert sein, um sich zu ausgedehnten supramolekularen α -ThSi₂-artigen Netzen zu organisieren.

Jeder der 18 Scheitelpunkte von **1** ist ein 1,3-di- oder 1,3,5-trisubstituierter aromatischer Ring. Diese Ringe werden durch lineare Ethinylbrücken miteinander verbunden, so daß das Gerüst von **1** einen großen Hohlraum aufweist (Abb. 1 b). Kraftfeldrechnungen^[11] an **1** zufolge ist eine gelenkartige Rotation um die C_{sp}-C_{sp}²-Einfachbindungen zur Perimeterdeformation mühelos möglich. Hingegen ist das Gerüst entlang der Längsachse des Moleküls hinsichtlich Stauchung und Streckung relativ steif. Die gelenkartige laterale Konformationsänderung ist das Ergebnis einer konzertierten Torsion um die acht parallelen Kanten von **1**. Diese Drehbewegung wird nur eingeschränkt, wenn die Zelle unter Bildung einer nahezu ebenen, gefalteten Struktur in sich zusammenbricht. Es handelt sich um eine reine Torsionsbewegung ohne wesentliche Änderungen der Bindungslängen. Die simulierte mechanische Reaktion dieses endlichen Fragments ist somit der von Baughman und Galvão^[5] für unendliche Gitterstrukturen beschriebenen ähnlich.

Der Makrocyclus **1** wurde durch Cyclisierung von vorbereiteten verzweigten Bausteinen synthetisiert. Wir haben bereits eine effiziente Methode zur Synthese von verzweigten Phenylacetylenbausteinen^[12, 13] und deren doppelte Cyclisierung zu dreidimensionalen Makrobiacylen beschrieben^[14]. Die Bauelemente wurden so konzipiert, daß ausschließlich die Topologie des Makrotricyclus **1** erhalten wird. Dies wird in Schema 1 beim Vergleich von drei Syntheserouten deutlich, die ausgehend von je zwei verzweigten Strukturelementen zu zwei isomeren Makrotricyclen führen. Dabei bedeuten A und B funktionelle Gruppen, die aneinander kovalent gebunden werden können, sowie A_p und B_p, die geschützten Analoga dieser Gruppen. Bei allen drei in Schema 1 gezeigten Routen erfordert der erste Cyclisierungsschritt eine bimolekulare Tandem-Kupplung von zwei verzweigten Segmenten und die anschließende intramolekulare Cyclisierung. Der zweite Schritt ist die zweifache Cyclisierung der resultierenden verzweigten Verbindung. Die

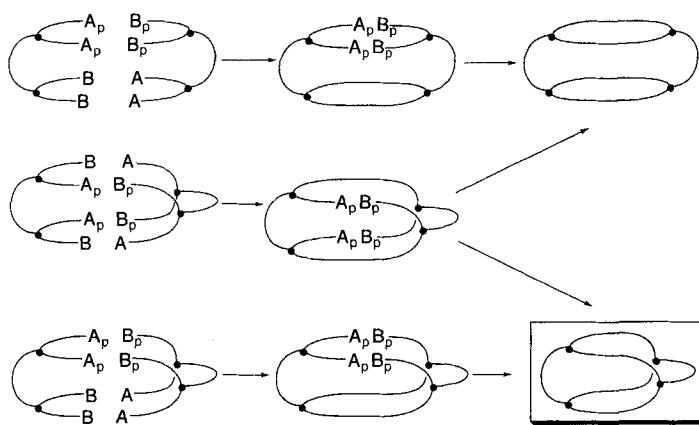
drei Routen unterscheiden sich im Substitutionsmuster der verzweigten Bausteine. Nur eine führt eindeutig zur gewünschten Verknüpfung: Der gewünschte Makrocyclus wird als einziges Isomer durch Verknüpfung einer an den Verzweigungspunkten symmetrisch substituierten Verbindung mit einer an diesen Stellen asymmetrisch substituierten erhalten.

Die erforderlichen Bausteine **2** und **3** wurden durch wiederholte Anwendung der in unserem Labor entwickelten Methoden^[12–14] synthetisiert. Der erste Cyclisierungsschritt [Gl. (a)] war besonders kritisch, da er eine bimolekulare Tandem-Kupplung und eine unimolekulare Cyclisierung beinhaltete. Außer mit der unkontrollierten Oligomerisierung konkurrierte die gewünschte Kupplungsreaktion mit der oxidativen Dimerisierung, eine wichtige, in dieser Chemie häufig auftretende Nebenreaktion, die zu Diacetylenen führt. Diese Nebenreaktion wird möglicherweise durch zufällig vorhandenen molekularen Sauer-



4

stoff katalysiert. Umfangreiche experimentelle Studien ergaben, daß mit einem molaren Katalysator-Substrat-Verhältnis von 1:2 und einer Substratkonzentration von 0.002 M (in wasserfreiem Triethylamin) die Verbindung **4** in den besten Ausbeuten erhalten wird [Gl. (a)]. Dabei waren der strikte Ausschluß von Sauerstoff, niedrige Temperaturen und lange Reaktionszeiten optimal. Interessanterweise ist es vorteilhafter, die beiden Ausgangsverbindungen vorzulegen, als eine langsam zur anderen zu geben. Das Produkt **4** wurde nach Chromatographie an Kieselgel in 40% Ausbeute erhalten. Nach Abspaltung der Triazene und Trimethylsilylschutzgruppen wurde die resultierende Verbindung zum Makrotricyclus **1** zweifach cyclisiert [Gl. (b); dba = Dibenzylidenacetone] der als weißes Pulver in 50% Ausbeute isoliert wurde.



Schema 1. Drei zu Makrotricyclen mit unterschiedlichen Topologien führende Cyclisierungsstrategien.

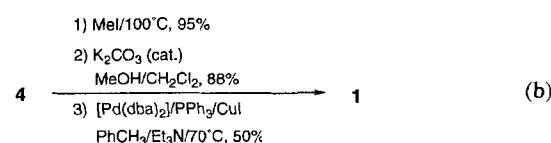


Tabelle 1. Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von **1** im aromatischen Bereich [a].

aromatischer Ring	Spinsystem	relative Intensität	δ
1	A_2X	1	7.54, 7.48
2	ABX	2	7.34, 7.05, 7.02
3	A_2B	2	7.66 [b]
4	ABMX	4	7.52, 7.43, 7.36, 7.27

[a] 500 MHz, CDBr_3 , 100 °C. [b] Die chemischen Verschiebungen sind in diesem ABC-Spinsystem äquivalent.

Der Makrotricyclus **1** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln nur geringfügig löslich, was seine Charakterisierung erschwerte. Die Signale des ^1H -NMR-Spektrums von **1** wurden anhand eines zweidimensionalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums zugeordnet (Tabelle 1). Das COSY-Spektrum (Abb. 2) zeigt erwartungsgemäß für die unterschiedlichen aromatischen Ringe vier Spinsysteme, A_2X , ABX, A_2B und ABMX, im Intensitätsverhältnis 1:2:2:4. Für die *tert*-Butylgruppen wird nur ein

Experimentelles

4: 94.8 mg (0.06 mmol) **3**, 82.9 mg (0.06 mmol) **2**, 31.4 mg (0.03 mmol) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), 78.8 mg (0.16 mmol) Triphenylphosphan, 5.2 mg (0.015 mmol) Kupfer(I)-iodid und 100 mL wasserfreies Triethylamin wurden nach dreimaligem Entgasen unter Stickstoff 24 h bei 45 °C gerührt. Nach vollständiger Umsetzung der Ausgangsverbindungen (dünnschichtchromatographische Kontrolle) wurde die Mischung mit Dichlormethan verdünnt, dreimal mit Wasser und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan (1/1) gereinigt und lieferte das Hauptprodukt **4** als klares, farbloses, glasartiges Material (70.1 mg, 40%): $R_f = 0.5$ (Dichlormethan/Hexan 1/1); ^1H -NMR (360 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.15$ (m, 2H), 7.95 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 7.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.80 (m, 3H), 7.76 (m, 1H), 7.71 (m, 5H), 7.67 (m, 3H), 7.65 (m, 2H), 7.64–7.60 (m, 10H), 7.41–7.29 (m, 14H), 7.22 (t, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.90 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 4H), 6.81 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.55 (m, 8H), 3.35 (br. s, 8H), 1.56 (m, 8H), 1.26–1.17 (m, 24H), 1.14 (s, 9H), 1.12 (s, 9H), 1.08–0.86 (m, 24H), 0.25 (s, 18H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.84, 158.82, 151.64, 151.61, 151.14, 135.07, 134.95, 134.60, 134.22, 134.03, 133.98, 133.94, 132.12, 131.90, 131.82, 131.52, 131.39, 128.99, 128.95, 128.81, 128.57, 128.37, 128.18, 127.54, 127.22, 124.37, 124.33, 124.19, 124.03, 123.88, 123.83, 123.62, 123.54, 123.40, 123.35, 123.12, 123.05, 122.92, 121.29, 118.08, 117.89, 117.75, 117.28, 103.97, 95.13, 90.98, 89.98, 89.81, 89.79, 89.72, 89.60, 89.47, 89.45, 89.38, 89.19, 88.61, 88.57, 88.41, 88.39, 88.25, 88.19, 87.99, 87.94, 87.30, 68.29, 48.0 (br.), 42.0 (br.), 34.72, 31.54, 31.09, 29.10, 25.66, 22.61, 14.04, 12.0 (br.), ~ 0.11 .$

1: Die Methoden für die Umwandlung des Triazens zum entsprechenden Aryliodid sowie des Trimethylsilylacetylen zum entsprechenden endständigen Acetylen ähneln den bereits beschriebenen [12]. Zur doppelten Cyclisierung wurden 37 mg (0.031 mmol) Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), 6.1 mg (0.016 mmol) Kupfer(I)-iodid und 92.7 mg (0.173 mmol) Triphenylphosphan unter Stickstoff mit wasserfreiem Triethylamin (10 mL) und Toluol (20 mL) versetzt und die Lösung bei 65 °C gerührt. Die entzündete Verbindung **4** (56 mg, 0.021 mmol) wurde in 10 mL wasserfreiem Triethylamin und 10 mL Toluol gelöst und mit einer Spritzenpumpe mit einer Geschwindigkeit von 1.67 mL h^{-1} zur Katalysatorlösung gegeben. Nach der ersten halben Stunde begann ein weißer Feststoff auszufallen. Nach der Zugabe wurde die Mischung 10 h auf 70 °C erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert und in einer großen Menge an Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde mit 1 N Salzsäure, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Chloroform und Ether umgesetzt und als weißes Pulver erhalten (24.3 mg, 50%). Die massenspektrometrischen und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten von **1** sind im Text und in Tabelle 1 wiedergegeben.

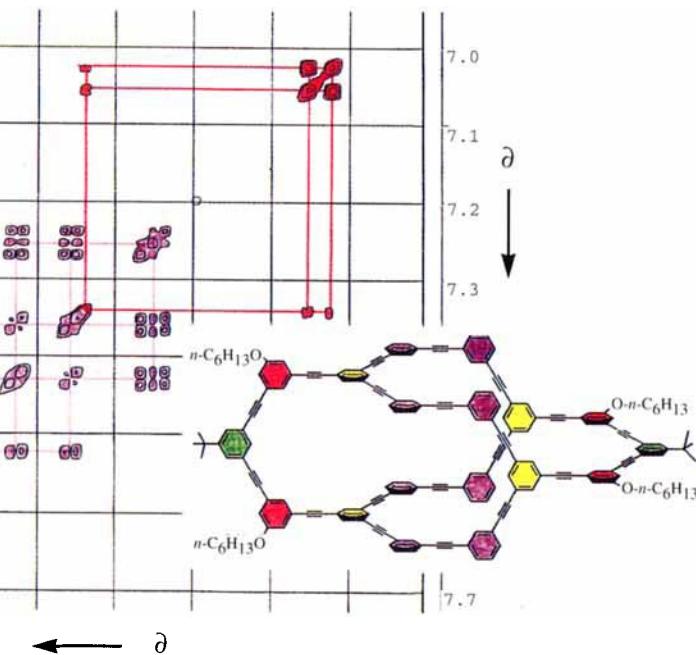
Eingegangen am 22. August 1995 [Z 8332]

Stichworte: Kohlenstoffverbindungen · Makrocyclen · Polycyclen

Abb. 2. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von **1** im Bereich der aromatischen Protonen (500 MHz, CDBr_3 , 100 °C). Die vier Spinsysteme sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet.

Singulett beobachtet, was mit der D_{2d} -Symmetrie von **1** in Einklang ist. Bei der Größenausschlußchromatographie (size exclusion chromatography, SEC) tritt nur ein scharfer symmetrischer Peak auf, was die Reinheit des Makrotetracyclus **1** bestätigt. Die SEC-Retentionszeit von **1** ist wie erwartet geringfügig größer als die der weniger kompakten, verzweigten Vorstufe **4**. Die Elementzusammensetzung von **1** wurde durch Laser-Desorptions-FT-Massenspektrometrie mit chemischer Ionisierung durch Silber^[15] bestätigt (m/z : ber. für $\text{C}_{180}\text{H}_{132}\text{O}_4\text{Ag}$ 2465.9244, gef. 2465.9420)^[16].

Wir haben also einen zusammenklappbaren Makrocyclus mit einem molekularen Hohlraum synthetisiert, wobei das auf Kohlenstoff basierende Gerüst topologisch gesehen ein endliches Fragment des Si-Gitters in α -ThSi₂ ist. Geeignet funktionalisierte Derivate des Makrocyclus **1** könnten als nanomechanische Strukturelemente zum Aufbau von nicht durchdrungenen, offenen Netzen geeignet sein, wie sie für ein rationales Design von auxetischen Materialien auf molekularer Basis benötigt werden.



- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1993, S. 110–116.
- [2] R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertész, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4831–4832.
- [3] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123.
- [4] F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199–207.
- [5] R. H. Baughman, D. S. Galvão, *Nature* **1993**, *365*, 735–737.
- [6] I. E. Evans, M. A. Nkansah, I. J. Hutchinson, S. C. Rogers, *Nature* **1991**, *353*, 124.
- [7] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [8] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562–4569.
- [9] O. Ermer, L. Lindenberg, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825–877.
- [10] D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, *371*, 591–593.
- [11] DISCOVER, Biosym Technologies Inc., 10065 Barnes Canyon Road, San Diego, CA (USA).
- [12] J. Zhang, D. J. Pesak, J. J. Ludwick, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4227–4239.
- [13] J. K. Young, J. C. Nelson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10841–10842.
- [14] Z. Wu, S. Lee, J. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730–8732.
- [15] M. S. Kahr, C. L. Wilkins, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1993**, *4*, 453–460.
- [16] Wir danken Dr. Michael S. Kahr und Professor Charles L. Wilkins, University of California Riverside, für diese Messung.