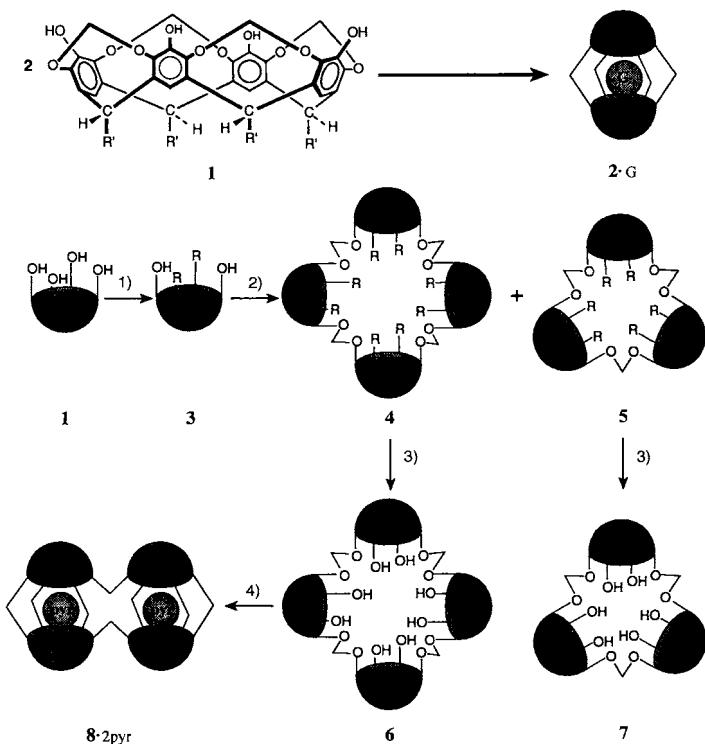


den, Verfeinerung anisotrop gegen F^2 (Programm SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome mit Riding-Modell; $wR(F^2) = 0.116$ (alle Reflexe), $R(F) = 0.047$ ($F > 4\sigma(F)$) für 223 Parameter; max. $\Delta\rho = 0.26 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 0.85$. – Kristallstrukturanalyse von 3: $C_{34}H_{20}$, $M_r = 428.50$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 8.2804(14)$, $b = 9.1917(14)$, $c = 14.951(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.334(12)$, $\beta = 79.560(12)$, $\gamma = 82.073(12)$, $V = 1108.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.284 \text{ Mgm}^{-3}$, $F(000) = 448$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$, $T = -130^\circ\text{C}$. Sonst wie bei 2, außer: Stoe-STADI-4-Diffraktometer, farblose Tafel $0.65 \times 0.4 \times 0.25 \text{ mm}$, 4159 Intensitäten bis $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, davon 3898 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.013$), $wR(F^2) = 0.103$, $R(F) = 0.040$, 308 Parameter, max. $\Delta\rho = 0.22 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $S = 1.05$. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100012“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [14] a) R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499–1509; b) D. A. Dougherty, H. B. Schlegel, R. A. Bell, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3479–3482; c) D. A. Dougherty, H. B. Schlegel, K. Mislow, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1441–1446; d) K. Harano, T. Ban, M. Yasuda, E. Osawa, K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2310–2317; e) Y. Okamoto, K. Harano, M. Yasuda, E. Osawa, K. Kanematsu, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31*, 2526.
- [15] C. S. Choi, P. L. Marinkas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2491–2493.
- [16] P. Gantzel, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 845–848.
- [17] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Chem. Lett.* **1995**, 751–752.
- [18] A. Dunand, J. Ferguson, G. B. Robertson, *Chem. Phys.* **1980**, *53*, 215–223.
- [19] G. Fritz, S. Wartanian, E. Matern, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 87–108.
- [20] Um zu praktikablen Rechenzeiten zu gelangen, haben wir im Dichlor-1,1,2,2-tetraphenylcyclobuta[b]naphthalin von Toda et al. die Dichlornaphthalin-Einheit durch Benzol ersetzt. Laut PM3-Rechnung ändert sich dadurch die Bindungslänge der langen C-C-Bindung nur unwesentlich von 1.6778 auf 1.6703 Å.
- [21] Analytische Gradienten und numerische zweite Ableitung der Energie nach der Länge der C1-C2-Bindung.
- [22] Wir danken Dr. Schiel von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig für die Aufnahme des Raman-Schwingungsspektrums.
- [23] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209; b) *ibid.* **1989**, *10*, 221; c) VAMP5.0: G. Rauhut, J. Chandrasekhar, A. Alex, T. Steinke, T. Clark, Oxford Molecular Limited, **1993**.
- [24] Die C1-C2-Streckschwingung existiert nicht als „reine“ Normalschwingung, sondern koppelt mit Deformationsschwingungen des Molekülgerüstes gleicher Symmetrie (A_1 , der Punktgruppe C_2). Es gibt daher mehrere Normalschwingungen mit unterschiedlich großem Anteil der C1-C2-Streckschwingung.
- [25] Als Modellsystem wurde 13,14-Benzotetracyclo[4.2.2.2^{1,2}.2^{2,5}]tetradeca-3,5,7,9,11,13-hexen ausgewählt, das sich aus 3 ableitet, indem die vier Benzoringe im Didehydroanthracen-Gerüst durch Doppelbindungen ersetzt werden. Das Modellsystem wurde mit der PM3-Näherung und der Becke3LYP/6-31G*-Methode unter der Annahme harmonischer Schwingungen analysiert. Aus dem Vergleich der vier Normalschwingungen mit den größten C-C-Streckschwingungsanteilen wurde ein Skalierungsfaktor von 0.948 für die PM3-Näherung abgeleitet. Die Länge der entsprechenden C-C-Einfachbindung im Modellsystem beträgt auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau übrigens 1.784 Å.
- [26] J. L. Adcock, A. A. Gakh, J. L. Pollitte, C. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3980–3981.

dung supramolekularer Anordnungen ist in der Natur und auch in den Materialwissenschaften nichts Ungewöhnliches, wie beispielsweise die flechtenartige Struktur von Collagen^[11] und der kontrollierte Aufbau von Kristallgittern^[2] demonstrieren. Um de novo Anordnungen mit derartiger Komplexität aufzubauen, ist es vorteilhaft, besonders starre Baueinheiten zu verwenden und die Möglichkeiten, diese Einheiten anzuordnen, zu beschränken.^[3] Wir zeigen hier die Verwendung von Cavitanden, also von starren Makrocyclen mit einem erzwungenen Hohlraum, zur Erzeugung neuer, komplexer Anordnungen, darunter vor allem des ersten „Biscarceplexes“.

Seit einigen Jahren ist bekannt, dass zwei schalenförmige Moleküle – die Cavitanden (oder „Schalen“) – in Gegenwart eines geeigneten Gastmoleküls zu einem Molekül mit geschlossener Oberfläche, dem Carceplex, verknüpft werden können, in dem der Gast dauerhaft in die neugebildete Schale eingeschlossen ist wie ein Buddelschiff in seine Flasche.^[4] Wir haben den Einfluss einer Reihe von Gästen als Template auf die Bildung von Carceplexen untersucht^[5] und dabei gefunden, dass die Bildung der Carceplex 2·G einem etwa millionenfachen Templateffekt unterliegt. Darüber hinaus beträgt die Ausbeute an 2·G bis zu 87%. Die Bildung von 2·G demonstriert die effiziente Verknüpfung zweier Cavitanden zu einer einzigen, relativ kleinen Kapsel mit geschlossener Oberfläche (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Verbindungen **3–8**. Die Schalen der Carceplex 2·G und des Biscarceplexes 8·2·pyr (pyr = Pyrazin) sind durch OCH_2O -Gruppen verknüpft. $\text{R} = \text{OCH}_2\text{Ph}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{G} = \text{Gast}$. 1) CH_2ClBr , K_2CO_3 , DMF; Ausbeute an **3**: 6%. 2) CH_2ClBr , K_2CO_3 , DMF; Ausbeute an **4**: 15%; Ausbeute an **5**: 5%. 3) H_2 , Pd/C , 4 atm; Ausbeute an **6** (bezogen auf **4**): 94%; Ausbeute an **7** (bezogen auf **5**): 90%. 4) CH_2ClBr , K_2CO_3 , *N*-Methylpyrrolidinone, Pyrazin; Ausbeute an **8·2·pyr**: 74%.

Lassen sich drei oder mehr Cavitanden auch zu größeren und/oder komplexeren Einheiten verknüpfen? Wir berichten hier über die Synthese der ersten cyclischen Tri- und Tetramere von Cavitanden,^[6] die sowohl als neue Wirtverbindungen als auch als Vorstufen zu solchen vielversprechend sind. Zur Veranschaulichung des Potentials dieser cyclischen Oligomere berich-

Ein Biscarceplex aus einem cyclischen Cavitandentetramer^{**}

Naveen Chopra und John C. Sherman*

Eines der wichtigsten Ziele der supramolekularen Chemie ist der Aufbau von komplexen molekularen Anordnungen aus möglichst einfachen Untereinheiten oder Bausteinen. Die Bil-

[*] Dr. J. C. Sherman, N. Chopra
Department of Chemistry, University of British Columbia
2036 Main Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z1 (Kanada)
Telefax: Int. + 604/822-2847
E-mail: sherman@chem.ubc.ca

[**] Diese Arbeit wurde durch den NSERC Kanadas gefördert. Wir danken A. S. Causton für hilfreiche Diskussionen.

ten wir darüber hinaus über den ersten Biscarceplex, der aus dem cyclischen Tetramer hergestellt wurde.

Das Tetrol **1** diente als Ausgangsmaterial für die Carceplex-**2·G** und kann leicht in Multigramm-Mengen hergestellt werden.^[7] Um drei oder mehr davon effizient in eine cyclische Anordnung zu bringen, muß einerseits die Zahl der reaktiven Zentren eingeschränkt und andererseits die Bildung von **2·G** ausgeschlossen werden. Beides kann durch Schützen zweier gegenüberliegender OH-Gruppen von **1** erreicht werden. Wir entschieden uns für die Benzylschutzgruppe, da ihre Größe die Carceplexbildung verhindert, sie außerdem bei den Bedingungen der Acetalbildung ($K_2CO_3/CH_2ClBr/DMF/60^\circ C$) stabil ist und dennoch leicht zu entfernen ist (Hydrogenolyse an Pd/C). Außerdem ist ihre Reaktivität orthogonal zu der von Acetalen (die unter Hydrogenolysebedingungen stabil sind). Die Behandlung von **1** mit 2.2 Äquiv. Benzylbromid und K_2CO_3 im Überschuss ergab ein Gemisch der Benzylether, aus dem das gewünschte Bis(benzylxyloxy)diol **3** in 6 % Ausbeute isoliert werden konnte (Schema 1). Das übrige Produktgemisch wurde zur Rückgewinnung von **1** einer Hydrogenolyse unterzogen. Auf diese Art gelang sukzessive eine nahezu quantitative Umwandlung des Tetrols **1** in das Diol **3**. Dieses wurde mit CH_2ClBr als Verknüpfungsbaustein cyclisiert, wobei ein Gemisch cyclischer Oligomere entstand, aus dem das cyclische Cavitandentetramer **4** und das Trimer **5** isoliert wurden. Diese beiden Oligomere wurden anschließend an Pd/C zu **6** bzw. **7** debenzyliert. Über das Trimer **7** wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Nach Kalottenmodellen weist das Tetramer **6** einen großen Hohlraum auf, der Platz für Moleküle vom Ausmaß von C_{60} bieten sollte.^[8] Es könnte außerdem so gestapelt werden,^[9] daß Kanäle entstehen.^[10] Denkbar ist auch, es oben und unten mit je einem Molekül **1** abzudeckeln, so daß ein sehr großer Carceplex entstünde. Zugleich ist **6** aber auch flexibel genug, daß es sich auf sich selbst falten kann, wie unten beschrieben wird.

Das Tetramer **6** wurde unter den für die Bildung von **2·G** optimalen Bedingungen^[5] umgesetzt (Schema 1). Dazu gehört auch, daß Pyrazin als Gastmolekül verwendet wurde, da es sich als das beste Templatmolekül für die Bildung von **2·G** erwiesen hat.^[5] Die Reaktion lief glatt unter Bildung von **8·2 pyr** in 74 % Ausbeute ab. Zur Charakterisierung der neuen Verbindung als **8·2 pyr** dienten eine Elementaranalyse, das MALDI-TOF-Massenspektrum, das ausschließlich Peaks der entsprechenden Na^+ - und K^+ -Addukte enthält, und das 1H -NMR-Spektrum. Letzteres ist für ein derart komplexes Molekül bemerkenswert einfach (siehe *Experimentelles*). Die Signale des Wirts konnten ebenso leicht zugeordnet werden wie die des eingeschlossenen Pyrazins. Die Integration bestätigt, daß pro Wirtmolekül zwei Pyrazinmoleküle vorliegen. Das Signal der Pyrazinprotonen ist um 4.3 ppm gegenüber der üblichen Position in $CDCl_3$ hochfeldverschoben, wie es für eingeschlossenes Pyrazin typisch ist.^[5, 12] **8·2 pyr** konnte ohne Pyrazinverlust 84 h in 1,2,4-Trichlorbenzol unter Rückfluß erhitzt werden. Dies bestätigt den „ewigen“ Einschluß der Gastmoleküle. Wie bei den Carceplexen **2·G** befindet sich auch beim Biscarceplex **8·2 pyr** die größte Öffnung am „Boden“ der Schale, wie Abbildung 1 verdeutlicht.^[11]

An **8·2 pyr** wurde eine MM2-Rechnung durchgeführt; die dabei erhaltene Struktur zeigt Abbildung 1. Die sich gegenüberliegenden Cavitandenpaare wurden vor der Energieminimierung jeweils um 21° gegeneinander verdreht, wie es aus der Struktur von **2·pyr** im Kristall folgt.^[12] Die MM2-Minimierung enthüllte dann eine 90° -Verdrehung zwischen den beiden Kapseln.^[13] Durch weitere Berechnungen und Experimente soll geklärt werden, inwieweit die Konformation des Biscarceplexes

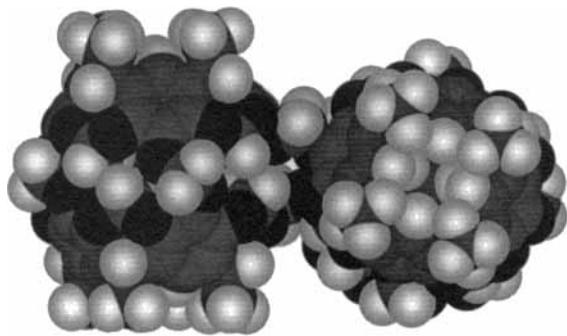


Abb. 1. Mit dem MM2-Verfahren minimierte Struktur von **8·2 pyr** in Kalotten-darstellung. Zur Vereinfachung der Berechnung und zur besseren Übersicht wurden die Phenylethylsubstituenten durch Methylsubstituenten ersetzt.

Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen in den beiden Kapseln beeinflußt; solche Wechselwirkungen könnten für die Entwicklung von molekularen Schaltern bedeutsam sein.

Experimentelles

DMF (Fisher), HPLC-reines EtOAc (Fisher) und MeOH (Fisher) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. *N*-Methylpyrrolidinon (Aldrich) wurde von BaO destilliert und über 4-Å-Molekularsieb aufbewahrt, Benzol (Fisher) wurde über ihm getrocknet. Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-WH-400-Spektrometer in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur aufgenommen und auf das Lösungsmittel-signal bezogen (falls nicht anders angegeben). Bei den NMR-Zuordnungen bezieht sich „acetal“ auf die OCH_2O -Brücke zwischen den Schalen sowie H_{in} und H_{out} auf die OCH_2O -Einheiten innerhalb einer Schale. Die Massenspektren wurden mit einem Bruker-Reflex-MALDI-TOF-Spektrometer im Reflectron-Modus von Proben (0.5 μ L, an der Luft mindestens 10 min getrocknet) aufgenommen, die durch Vermischen von 5 μ L 1 mM Proben in $CHCl_3$ mit 5 μ L einer 80 mM Dihydroxybenzoësäurematrix in THF erhalten worden waren. Der Massenfehler beträgt $\pm 0.1\%$. Die berechneten relativen Molekülmassen sind wegen der beschränkten Auflösung nicht exakt, sondern gemittelt. Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden auf einem Thomas-Hoover-Apparat bestimmt. Alle Verbindungen schmelzen bei $> 250^\circ C$, wenn nicht anders angegeben. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (BDH, 230–400) verwendet. Kieselgel-Dünnschichtchromatographie wurde auf Glas-DC-Platten von Aldrich (Kieselgel 60, F_{254} , 0.25 mm) durchgeführt.

3: Zu 250 mL DMF wurden 3 g (2.95 mmol) **1**, 772 μ L (6.5 mmol, 2.2 Äquiv.) Benzylbromid und 4 g (29 mmol, 10 Äquiv.) K_2CO_3 gegeben. Es wurde 24 h bei $25^\circ C$ unter N_2 gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und 150 mL 2 M HCl wurden zum Rückstand gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit EtOAc (3 \times 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei ein viskoses, gelbes Öl erhalten wurde. Dieses wurde auf eine trockene Kieselgelsäule aufgebracht und **3** durch Gradientenelution mit 1:4 EtOAc:Hexan, gefolgt von 1:3 EtOAc:Hexan erhalten. Der Rückstand wurde aus $CHCl_3$ /Hexan umkristallisiert und ergab 200.4 mg **3** (0.167 mmol, 6 %) als weißer Feststoff, Schmp. 157 – $159^\circ C$; 1H -NMR: $\delta = 2.47$ (m, 8 H, $CH_2CH_2C_6H_5$), 2.67 (m, 8 H, $CH_2CH_2C_6H_5$), 4.44 (d, $J = 7.0$ Hz, 4 H, H_{in}), 4.82 (t, $J = 7.9$ Hz, 4 H, H_{methin}), 4.97 (s, 4 H, $OCH_2C_6H_5$), 5.35 (s, 2 H, OH), 5.86 (d, $J = 7.0$ Hz, 4 H, H_{out}), 6.65 (s, 2 H, $para\text{-}H_{out}$), 6.87 (s, 2 H, $para\text{-}H_{out}$), 7.10–7.30 (br. m, $OCH_2C_6H_5$, $CH_2CH_2C_6H_5$, $CHCl_3$); MS: m/z : 1219 [100%, ($M + Na$) $^+$]; ber. für $C_{78}H_{68}O_{12}$ + Na^+ : 1220. C,H-Analyse ber. für $C_{78}H_{68}O_{12}\cdot H_2O$: C 77.08, H 5.81; gef.: C 76.98, H 5.61.

4 und 5: Zu 150 mL DMF wurden 297.3 mg (0.248 mmol) **3**, 81 μ L (1.25 mmol, 5 Äquiv.) CH_2ClBr und 261.5 mg (1.89 mmol, 8 Äquiv.) K_2CO_3 gegeben. Die Mischung wurde unter N_2 24 h bei $60^\circ C$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und 120 mL 2 M HCl wurden zugegeben. Die wäßrige Phase wurde mit $CHCl_3$ (3 \times 40 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und eingedampft. Das erhaltene viskose, gelbe Öl wurde mit $CHCl_3$ durch eine Lage Kieselgel eluiert. Das Lösungsmittel wurde verdampft, 50 mL EtOAc wurden zugegeben und die Lösung 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, wobei 45.8 mg **4** (0.00947 mmol, 15 %) erhalten wurden. Das Filtrat wurde auf eine trockene Kieselgelsäule aufgebracht und mit 3:1 $CHCl_3$:Hexan eluiert. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der erhaltene Feststoff aus $CHCl_3$:Hexan umkristallisiert. Es wurden 15.1 mg **5** (0.00416 mmol, 5 %) erhalten.

4: 1H -NMR ($[D_6]DMSO$, $120^\circ C$): $\delta = 2.50$ (br, 32 H, $CH_2CH_2C_6H_5$), 2.65 (br., 32 H, $CH_2CH_2C_6H_5$), 4.37 (d, $J = 7.4$ Hz, 16 H, H_{in}), 4.76 (br., 16 H, H_{methin}), 4.93 (s, 16 H, $OCH_2C_6H_5$), 5.37 (s, 8 H, H_{acetal}), 5.70 (d, $J = 7.4$ Hz, 16 H, H_{out}), 7.36 (s, 8 H, $para\text{-}H_{acetal}$ oder $para\text{-}H_{out}$), 7.38 (s, 8 H, $para\text{-}H_{acetal}$ oder $para\text{-}H_{out}$); MS: m/z : 4865 [100%, ($M + Na$) $^+$]; ber. für $C_{316}H_{272}O_{48}$ + Na^+ : 4861. C,H-Analyse ber. für $C_{316}H_{272}O_{48}$: C 78.46, H 5.67; gef.: C 78.38, H 5.60.

5: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.47$ (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.65 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.36 (d, $J = 7.2$ Hz, 12H, H_{in}), 4.82 (t, $J = 7.9$ Hz, 12H, H_{methin}), 4.84 (s, 12H, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5.59 (s, 6H, H_{acetal}), 5.87 (d, $J = 7.1$ Hz, 12H, H_{out}), 6.81 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$ oder $\text{para-H}_{\text{OBn}}$), 6.85 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$ oder $\text{para-H}_{\text{OBn}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3); MS: m/z : 3651 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{237}\text{H}_{204}\text{O}_{36} + \text{Na}^+$: 3651. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{237}\text{H}_{204}\text{O}_{36}$: C 78.46, H 5.67; gef.: C 78.20, H 5.60.

6: In einem Glasautoklaven wurden 98.2 mg (0.0203 mmol) **4** in 50 mL Benzol gelöst und jeweils 2.5 mL Methanol und Aceton sowie 98 mg 10proz. Pd/C zugegeben. Nach der Hochdruckhydrogenolyse wurde die Reaktionsmischung wie für **7** beschrieben aufgearbeitet. 78.4 mg **6** (0.0190 mmol, 94%) wurden isoliert. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 20/1): $\delta = 2.40$ (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.59 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.31 (d, $J = 7.1$ Hz, 16H, H_{in}), 4.75 (t, $J = 7.8$ Hz, 16H, H_{methin}), 5.50 (s, 8H, H_{acetal}), 5.85 (d, $J = 7.2$ Hz, 16H, H_{out}), 6.58 (s, 8H, $\text{para-H}_{\text{out}}$), 6.85 (s, 8H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3). MS: m/z : 4136 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{260}\text{H}_{224}\text{O}_{48} + \text{Na}^+$: 4140. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{260}\text{H}_{224}\text{O}_{48}$: C 75.86, H 5.48; gef.: C 76.10, H 5.68.

7: In einem Glasautoklaven wurden 65.7 mg (0.0181 mmol) **5** in 30 mL Benzol gelöst und jeweils 1.5 mL Methanol und Aceton sowie 66 mg 10proz. Pd/C zugegeben. Der Autoklav wurde unter Vakuum drei Gefrier-AufTau-Cyclen unterzogen, danach auf -196°C abgekühlt, 15 min unter 1 atm H_2 geöffnet, wieder verschlossen und anschließend die Lösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Kühlen auf -196°C wurde der Autoklav geöffnet. Das auf Raumtemperatur gekommene Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und mit THF nachgewaschen. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum blieb ein fast weißer Rückstand, der aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ umkristallisiert wurde. Es wurden 50.1 mg **7** (0.0162 mmol, 90%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 20/1): $\delta = 2.41$ (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.59 (m, 24H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.31 (d, $J = 7.1$ Hz, 12H, H_{in}), 4.76 (t, $J = 7.8$ Hz, 12H, H_{methin}), 5.69 (s, 6H, H_{acetal}), 5.85 (d, $J = 7.1$ Hz, 12H, H_{out}), 6.59 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{OH}}$), 6.79 (s, 6H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3). MS: m/z : 3111 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{195}\text{H}_{168}\text{O}_{36} + \text{Na}^+$: 3110. C,H-Analyse ber. für $\text{C}_{195}\text{H}_{168}\text{O}_{36} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 75.42, H 5.52; gef.: C 75.18, H 5.66.

8·2·pyr: Zu 15 mL *N*-Methylpyrrolidon wurden 32.8 mg (0.00797 mmol) **6**, 150 mg (1.08 mmol, 135 Äquiv.) K_2CO_3 , 2.7 μL (0.0415 mmol, 5 Äquiv.) CH_2ClBr und 5 Mol-% Pyrazin (626 mg, 982 Äquiv.) gegeben. Das Gemisch wurde 24 h bei 25°C und danach 24 h bei 60°C unter N_2 gerührt. Nach dem ersten Tag wurden weitere 2.7 μL CH_2ClBr zugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und 30 mL 2 M HCl wurden zum Rückstand gegeben. Die wäßrige Phase wurde mit CHCl_3 (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten Extrakte getrocknet (MgSO_4), filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit CHCl_3 durch eine Lage Kieselgel eluiert und danach aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ umkristallisiert. Es wurden 25.4 mg 8·2·pyr (0.00587 mmol, 74%) erhalten. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.51$ (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.67 (m, 32H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.07 (d, $J = 7.6$ Hz, 8H, H_{in}), 4.25 (d, $J = 7.4$ Hz, 8H, H_{in}), 4.30 (s, 8H, eingeschlossenes Pyrazin), 4.77 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H, H_{methin}), 4.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 8H, H_{methin}), 5.63 (s, 4H, H_{acetal}), 6.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 16H, H_{out}), 6.06 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_{acetal}), 6.26 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, H_{acetal}), 6.51 (s, 4H, H_{acetal}), 6.87 (s, 4H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 6.91 (s, 8H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.02 (s, 4H, $\text{para-H}_{\text{acetal}}$), 7.10–7.30 (br. m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, CHCl_3). MS: m/z : 4345 [100%, ($M + \text{Na}^+$)]; ber. für $\text{C}_{264}\text{H}_{224}\text{O}_{48} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2 + \text{Na}^+$: 4348. C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{264}\text{H}_{224}\text{O}_{48} \cdot (\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$: C 75.45, H 5.41, N 1.30; gef.: C 75.33, H 5.32, N 1.19.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z10018]

Stichworte: Carceplex · Cavitanden · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] M. Goodman, Y. Feng, G. Melacini, J. P. Taulane, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5156.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- [3] G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37.
- [4] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29; b) J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3395; c) A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, S. Che, *Naturwissenschaften* **1993**, *80*, 77; d) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3523.
- [5] R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochran, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369. Der Templateffekt bei der Hemicarceplexbildung wurde ebenfalls untersucht: N. Chopra, J. C. Sherman, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 31.
- [6] a) Über eine cyclische Verbindung aus zwei Cavitanden und zwei Calixarenen wurde berichtet: P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1292. Zur cyclischen Anordnung von 3–8 Calixarenen siehe b) P. D. Beer, A. D. Keefe, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3675; c) D. Kraft, J.-D. van Loon, M. Owens, W. Verboom, W. Vogt, M. A. McKervey, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4941; d) P. Lhoták, M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12399.

- [7] J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2194.
- [8] Andere Wirtverbindungen mit großem Hohlraum sind in Lit. [6] beschrieben und in a) J. H. Small, D. J. McCord, J. Greaves, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11588; b) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469; c) J. W. Steed, C. P. Johnson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. Reilly, R. L. Hollis, P. H. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426; d) S. Watanabe, K. Goto, T. Kawashima, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7677; e) K. Araki, K. Akao, A. Ikeda, T. Suzuki, S. Shinkai, *ibid.* **1996**, *37*, 73; f) A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 879; g) P. A. Brady, R. P. Bonar-Law, S. J. Rowan, C. J. Suckling, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1996**, 319.

[9] Wir berichteten kürzlich über einen reversibel entstehenden Komplex aus zwei Molekülen **1**, in dem vier geladene Wasserstoffbrücken ($\text{ArO}^- \cdots \text{HOAr}$) die Schalen verknüpfen. Siehe R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1081. **6** kann möglicherweise über solche Verknüpfungen unter Kanalbildung oligomerisieren. Untersuchungen dazu sind im Gange.

- [10] a) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1994**, *370*, 126; b) C. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013; c) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buchler, *Nature* **1994**, *369*, 301; d) J.-A. Pérez-Adelmar, H. Abraham, C. Sánchez, K. Rissanen, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1009.

[11] Zum „Tor“-Mechanismus für das Ausschleusen von Gastmolekülen aus Carceplexen und Hemicarceplexen siehe: a) K. N. Houk, K. Nakamura, C. Sheu, A. E. Keating, *Science* **1996**, *273*, 627; b) C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8056; c) K. Nakamura, K. N. Houk, *ibid.* **1995**, *117*, 1853.

- [12] J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1207.
- [13] a) CS Chem 3D, CambridgeSoft Corporation: Cambridge, MA, USA, **1995**; b) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1982**.

Selbstorganisation von konvexen und konkaven molekularen Tektonen zu einem linearen Molekülassoziat im festen Zustand**

Frédérique Hajek, Mir Wais Hosseini,* Ernest Graf, André De Cian und Jean Fischer

Das vollkommene Verständnis und damit die Voraussagbarkeit aller intermolekularen Wechselwirkungen in kristallinen Phasen liegt bei unserem heutigen Kenntnisstand noch in weiter Ferne, und es herrscht der Eindruck, Kristallstrukturen seien nicht voraussagbar.^[1] Entsprechend der Feststellung von Jack Dunitz, „A crystal is, in a sense, the supramolecule *par excellence*“^[2] sollte man jedoch mit geeigneten molekularen Bauelementen einige der strukturspezifischen Wechselwirkungen voraussagen können. Gegenwärtig interessiert man sich für das gezielte Design molekularer Netze in Festkörpern.^[3] Die dabei verfolgte Strategie stützt sich zum einen auf die Analyse der Bauelemente, aus denen der Festkörper besteht (molekulare Ebene), und zum anderen auf die Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und zwischen einzelnen Strukturmotiven (supramolekulare Ebene).^[4] Die zweite Analyse ist offenkundig die schwierigere. Für das Design und die Synthese

[*] Prof. Dr. M. W. Hosseini, F. Hajek, Dr. E. Graf
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 388-41266
E-mail: hosseini@chimie.u-strasbg.fr

Dr. A. De Cian, Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et Chimie Structurale (URA CNRS)
Université Louis Pasteur, Institut Le Bel
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Molecular Tectonics, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom CNRS und vom Institut Universitaire de France (IUF) gefördert. Wir danken M. Smitana für die Hilfe bei der Synthese der Verbindung **5**. – 5. Mitteilung: O. Félix, M. W. Hosseini, A. DeCian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1933.