

derung von $^1\text{O}_2$ sensibilisiert. Die Quantenausbeute der $^1\text{O}_2$ -Bildung ist hoch: 0.81 ± 0.07 (95% Zuverlässigkeit).

Proben von Cercosporin **1** ($1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $A_{532} = 1.25$) oder Mesoporphyrin-IX-dimethylester **2** ($3.0 \cdot 10^{-4}$ M, $A_{532} = 1.15$) wurden in C_6D_6 mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm) bestrahlt^[6]. Die Lumineszenz wurde mit einer Germanium-Photodiode nachgewiesen^[4]. Die Lumineszenzintensität bei 1270 nm ist für beide Sensibilisatoren sowohl unter Luft als auch unter Sauerstoff gleich; folglich sind nur Triplett-Zustände an der $^1\text{O}_2$ -Bildung beteiligt. Die Lebensdauer der Lumineszenz bei 1270 nm (617 μs) und die Tatsache, daß sie von 2,3-Dimethyl-2-buten gelöscht wird, zeigen, daß sie von $^1\text{O}_2$ herrührt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen optischen Dichten der beiden Sensibilisatoren wurde die maximale Intensität der Lumineszenz von $^1\text{O}_2$ verglichen, das 1- und 2-sensibilisiert entsteht. Da die Quantenausbeute für die Bildung des Triplets von **2** 0.81 beträgt^[5] und da dieser Triplett-Zustand durch Sauerstoff unter Bildung von $^1\text{O}_2$ quantitativ abgefangen wird^[5], konnte die absolute Quantenausbeute der 1-sensibilisierten $^1\text{O}_2$ -Bildung bestimmt werden. Aus vier unabhängigen Messungen ergab sich ein Verhältnis der Lumineszenz, die durch **2** produziert wurde, zu der durch **1** produzierten von 1.01 ± 0.04 . Zwei unabhängige Bestimmungen der relativen Geschwindigkeiten der 2- und 1-sensibilisierten Photooxidation von 2-Methyl-2-penten in Benzol führten zu einem Verhältnis von 1.00 ± 0.12 . Aus beiden Werten ergibt sich für die Quantenausbeute der 1-sensibilisierten $^1\text{O}_2$ -Bildung: 0.81 ± 0.07 .

Die große Quantenausbeute der durch **1** sensibilisierten $^1\text{O}_2$ -Bildung stützt den Vorschlag, daß Singulett-Sauerstoff das toxische Agens in Pflanzen ist. Dies ist ein überzeugendes Beispiel dafür, wie sich Parasiten durch Verwendung eines chemischen Mechanismus einen „Umweltvorteil“ schaffen.

Eingegangen am 26. April,
ergänzt am 12. Juli 1983 [Z 358]

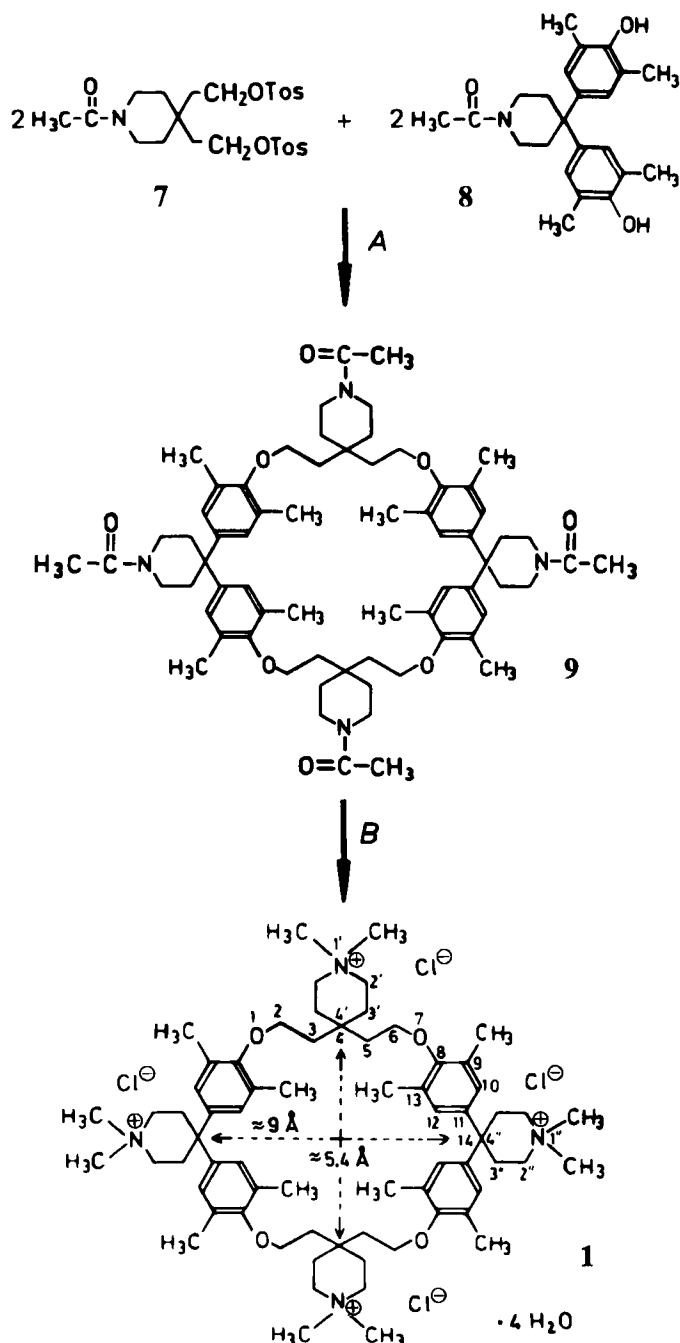
- [1] S. Yamazaki, T. Ogawa, *Agric. Biol. Chem.* 36 (1972) 1707; R. J. J. C. Lousberg, U. Weiss, C. A. Salemink, A. Arnone, L. Merlini, G. Nasini, *Chem. Commun.* 1971, 1463.
[2] M. E. Daub, *Phytopathology* 69 (1982) 1361.
[3] a) M. E. Daub, *Physiol. Biochem.* 72 (1982) 370; b) M. E. Daub, persönliche Mitteilung.
[4] a) P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2069; b) 105 (1983) 3423.
[5] R. Bonnett, A. A. Charalambides, E. J. Land, R. S. Sinclair, D. Tait, T. G. Truscott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76 (1980) 852.
[6] Cercosporin erhielten wir von Dr. M. E. Daub, Michigan State University; Identität und Reinheit wurden durch Vergleich der Absorptions- und NMR-Spektren mit den publizierten Daten [1] geprüft. 2-Methyl-2-penten (Aldrich) wurde durch Säulenchromatographie an basischem Al_2O_3 gereinigt. C_6H_6 (Mallinckrodt) wurde jeweils direkt vor der Verwendung von P_2O_5 destilliert. **2** (Sigma) und C_6D_6 (Cambridge Isotope Laboratories) wurden direkt benutzt. – Die Apparatur zur Messung der $^1\text{O}_2$ -Lumineszenz wurde schon früher beschrieben [4].

Einschlußkomplexe aus einem makrocyclischen Wirtmolekül und aromatischen Kohlenwasserstoffen in wäßriger Lösung

Von François Diederich* und Klaus Dick

Wir sind an cyclophanartigen Makrocyclen interessiert, die einen hydrophoben Hohlraum definierter Größe enthalten und die Bildung stöchiometrischer Einschlußkom-

plexe mit unpolaren Substraten in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur und pH ≈ 7 ermöglichen^[2]. Schlüsselreaktion der Synthese des neuartigen Wirtmoleküls **1** ist die in 18% Ausbeute verlaufende Cyclisierung von je zwei Äquivalenten **7** und **8** zum Makrocyclus **9**; über vier weitere Schritte wird **1** in guter Ausbeute erhalten^[3]. Die ^1H -NMR-Signale von **1** in D_2O (303 K, siehe Tabelle 1) sind im Bereich von $2 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ M konzentrationsunabhängig und hochaufgelöst. Die ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte kritische Micellarkonzentration (CMC) von **1** in Wasser beträgt $7.5 \cdot 10^{-3}$ M.

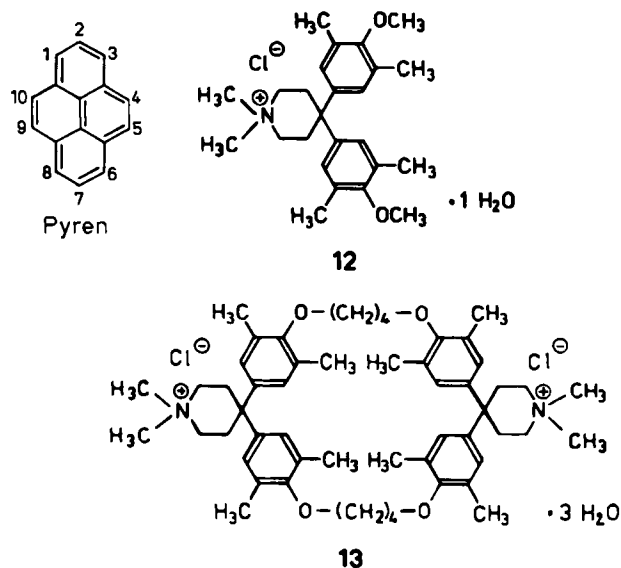


A: KOH, [18]Krone-6, Tetrahydrofuran, 48 h, 65°C, 18%; B: 1) NaOH, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 124°C, 85%; 2) HCHO , HCOOH , 100°C, 91%; 3) FSO_3CH_3 , CHCl_3 , 25°C, 82%; 4) Dowex 1 $\times 8$ Cl^- , 79%.

Rührt oder schüttelt man bei Raumtemperatur eine durch Beschallung hergestellte Suspension von festem Pyren in einer $2 \cdot 10^{-5}$ M wäßrigen Lösung von **1**, zentrifugiert und filtriert, so zeigt die Lösung die intensive Fluoreszenz von monomerem Pyren.

[*] Dr. F. Diederich, K. Dick
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Bei dieser Fest-Flüssig-Extraktion bildet sich ein Einschlußkomplex aus Pyren und 1, das einen hydrophoben Hohlraum komplementärer Größe aufweist. Eine Lösung von 13 (mit kleinerem Hohlraum) ist wesentlich schwächer wirksam. γ -Cyclodextrin in $2 \cdot 10^{-5}$ M Lösung zeigt einen noch schwächeren Effekt; eine $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von 12 führt zu keiner Intensitätssteigerung gegenüber der Extraktion mit Wasser.



Lösungen des Komplexes 1-Pyren in Wasser können auch durch Flüssig-Flüssig-Extraktion hergestellt werden: Man schüttelt z. B. eine 10^{-2} M Lösung von Pyren in *n*-Heptan mit einer $2 \cdot 10^{-5}$ M wäßrigen Lösung von 1.

Durch mehrfache Extraktion einer wäßrigen Lösung des 1-Pyren-Komplexes mit *n*-Hexan wird Pyren quantitativ in die organische Phase überführt; aus dem Absorptionsspektrum der wäßrigen Phase läßt sich die Konzentration von 1 vor der Komplexbildung ermitteln. Die Pyrenkonzentration in der organischen Phase ergibt unter Berücksichtigung der Löslichkeit von Pyren in Wasser^[10] die Komplexkonzentration. Mit einer $5.5 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von 1 konnte durch Fest-Flüssig-Extraktion eine Komplexkonzentration von $2.9 \cdot 10^{-3}$ M erreicht werden.

Hinweise auf die 1:1-Stöchiometrie und die Geometrie des 1-Pyren-Komplexes in wäßriger Lösung wurden ¹H-NMR-spektroskopisch erhalten (Tabelle 1). Die großen Unterschiede der chemischen Verschiebung zwischen der Lösung des Komplexes und Lösungen der Komponenten lassen sich am besten durch folgende begünstigte Komplex-Geometrie erklären: Die lange Pyren-C₂-Achse durch C(2) und C(7) liegt in Richtung der C₂-Achse, die durch den Hohlraum von 1 senkrecht zur mittleren Molekülebene verläuft. Pyren paßt nur dann ganz in den Hohlraum, wenn seine kurze C₂-Achse, welche die Bindungen C(4)–C(5) und C(9)–C(10) schneidet, in der Richtung der C₂-Achse von 1 durch die Spirokohlenstoffatome der beiden Diphenylmethan-Einheiten verläuft. H-2,7 von Pyren ragen somit aus dem Hohlraum hinaus und werden am wenigsten verschoben; H-1,3,6,8 und H-4,5,9,10 hingegen sind auf die Diphenylmethan-Einheiten zu gerichtet und werden stark hochfeldverschoben.

Die vorgeschlagene Komplex-Geometrie wird durch die Tieffeldverschiebung der Protonen von 1 in der Pyren-

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten (360 MHz) des Komplexes 1-Pyren in D₂O ([1] = $5.5 \cdot 10^{-3}$ M, [1-Pyren] = $2.9 \cdot 10^{-3}$ M; δ gegen Natrium-2,2,3,3-tetradeuterio-3-(trimethylsilyl)propionat (TSP) in D₂O als ext. Standard) und Vergleichsdaten von Pyren (δ gegen TSP_{ext.} in [D₄]Methanol) und 1 ([1] = $2 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ M, δ gegen TSP_{ext.} in D₂O). *J* in Hz.

	Pyren in [D ₄]Methanol		Komplex 1-Pyren in D ₂ O	
	303 K		303 K	353 K
H-1	8.21(d, <i>J</i> = 7.6, 4H)		7.19(d, <i>J</i> = 7.5, 4H)	7.19
H-2	8.02(t, <i>J</i> = 7.6, 2H)		7.58(t, <i>J</i> = 7.5, 2H)	7.54
H-4	8.10(s, 4H)		6.95(s, 4H)	6.95
1 in D ₂ O				
	303 K	353 K		
H-3'	1.87(mz, 8H)	1.87	1.13(mz, br, 8H)	1.17(mz, 8H)
H-3	1.96(„t“, <i>J</i> = 7, 8H)	1.96	1.47(mz, br, 8H)	1.45(„t“, <i>J</i> = 7.5, 8H)
Aryl-CH ₃	2.08(s, 24H)	2.08	2.10(s, 24H)	2.09(s, 24H)
H-3''	2.73(mz, 8H)	2.68	[a]	2.86(mz, 8H)
N(1')-CH ₃	3.16(s, 24H)	3.15	2.96(s, 12H)	2.96(s, 12H)
N(1'')-CH ₃			3.18(s, 12H)	3.17(s, 12H)
H-2'			[a]	2.94(mz, 8H)
H-2''	3.43(mz, 16H)	3.41	3.50(mz, 8H)	3.48(„t“, <i>J</i> = 5.2, 8H)
H-2	3.88(„t“, <i>J</i> = 7, 8H)	3.88	[a]	3.10(„t“, <i>J</i> = 7.5, 8H)
H-10	7.01(s, 8H)	6.95	7.30(s, br, 8H)	7.23(s, 8H)

[a] Diese Signale sind stark verbreitert und koaleszieren bei δ = 2.6–3.1.

Molekülebene ebenso gestützt wie durch die Hochfeldverschiebung der Protonen senkrecht zu dieser Ebene. Die unerwartete Hochfeldverschiebung von H-2' und N(1')–CH₃ läßt sich durch die konformative Beweglichkeit der C₅-Brücken mit den Piperidiniumringen erklären, die sich, begünstigt durch zusätzliche hydrophobe Wechselwirkungen, dem Pyren nähern können. Im Gegensatz zu den zwischen 273 und 353 K hochaufgelösten Pyren-Signalen sind die Signale von 1 im Komplex unterhalb 333 K sehr stark verbreitert. Ursache hierfür ist wahrscheinlich der Austausch von Pyren innerhalb der ¹H-NMR-Zeitskala zwischen den im Überschuß vorliegenden Wirtmolekülen^[16].

Analog wurden Einschlußkomplexe aus 1 und wasserunlöslichen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Perylen, Fluoranthren, Naphthalin und Durol hergestellt. ¹H-NMR- und optische Spektren bestätigen die bei der Pyrenkomplexierung gewonnenen Erkenntnisse.

Eingegangen am 28. April 1983 [Z 363]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 957–972

[2] F. Diederich, K. Dick, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3167.

[3] Diese Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.

[10] Durch das beschriebene Verfahren läßt sich bei Raumtemperatur eine $8 \cdot 10^{-7}$ M (0.162 mg/L) wäßrige Pyrenlösung herstellen; dieser photometrisch erhaltene Wert stimmt mit den Literaturdaten überein. H. B. Kleven, *J. Phys. Chem.* 54 (1950) 283; W. W. Davis, M. E. Krah, G. H. A. Clowes, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 108.

[16] Das ¹H-NMR-Experiment wurde mit ähnlichem Konzentrationsverhältnis [1]:[Pyren] und einer Komplexkonzentration von $5.5 \cdot 10^{-3}$ M durchgeführt (303 K); dabei wurden fast gleiche chemische Verschiebungen (z. B. der Pyrenprotonen bei δ = 7.57, 7.19 und 6.95) und ähnliche Linienverbreiterungen der Signale von 1 erhalten – ein wichtiger Hinweis auf die gleiche Komplexform bei Konzentrationen unterhalb der CMC von 1.