

stoffatome auf. Das Hexaaddukt **12** ist sehr gut in chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln löslich: Mehr als 40 mg **12** können in einem mL CHCl_3 gelöst werden.

Die Änderung der Ausdehnung des konjugierten Fullerenchromophors beim Übergang vom Mono- zum Hexaaddukt ist leicht anhand der Farben der Lösungen auszumachen. Entsprechend drastisch unterscheiden sich ihre Elektronenabsorptionspektren (Abb. 3). Im Vergleich zu C_{60} zeigt die für Monoadd-

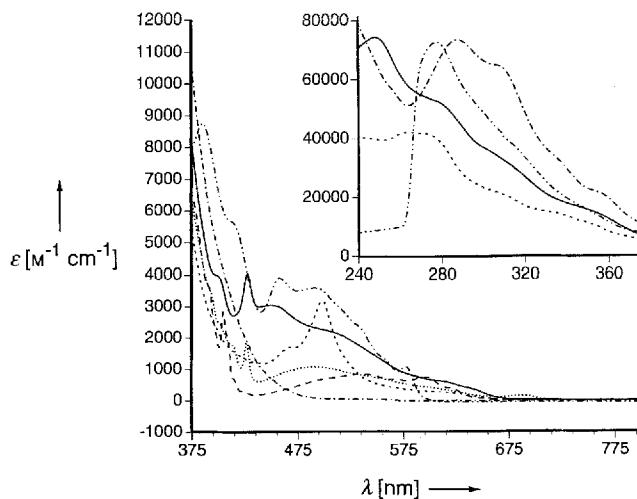


Abb. 3. Elektronenabsorptionspektren von C_{60} (---), **2a** (—), **10** (----), **11** (····), **12** (····) und **13** (····) in CH_2Cl_2 .

dukte vom Methanofulleren-Typ repräsentative Verbindung **13** (Schema 2) sehr viel weniger Feinstruktur im Bereich von 400 bis 700 nm, eine hypsochrome Verschiebung der breiten Absorptionsbande zu $\lambda_{\max} \approx 500$ nm sowie die diagnostischen Absorptionen bei $\lambda_{\max} = 430$ und 700 nm. Im Vergleich zu **13** hat das Bisaddukt **2a** die charakteristische Bande bei $\lambda_{\max} = 700$ nm verloren, und die breite Absorption im sichtbaren Bereich ist weiter hypsochrom nach $\lambda_{\max} = 449$ nm verschoben. Das Trisaddukt **10** zeigt nur geringe Feinstruktur, und die für Mono- und Bisaddukte typische Bande bei $\lambda_{\max} \approx 430$ nm tritt nicht auf. Es erscheint jedoch eine neue starke Absorption bei der überraschend hohen Wellenlänge $\lambda_{\max} = 498$ nm. Im Vergleich zu **10** ist das Spektrum des Tetraadduktes **11** sehr viel intensiver und strukturierter. Die Endabsorption liegt bei $\lambda_{\max} = 600$ nm. Das Hexaaddukt **12** hat ein π -System, das aus acht benzoiden Ringen besteht, die in den Ecken eines Würfels angeordnet sind und die jeweils mit drei benachbarten Benzolkernen über *meta*-Bindungen vom Biphenyltyp verbunden sind. Aus dieser, im Vergleich zu den Chromophoren der Vorstufen drastischen Reduzierung der π -Konjugation erklärt sich, daß in **12** Absorbtionen über 475 nm nicht mehr beobachtet werden.

Die hier beschriebene Methode zur fengelenkten Funktionalisierung von Fulleren sollte einen leichten Einstieg in das noch wenig erforschte Gebiet der mehrfach und unterschiedlich funktionalisierten Buckminsterfullerene ermöglichen, die Anwendung in chemischen, materialwissenschaftlichen und biomediцинischen Bereichen finden könnten.

Experimentelles

Trisaddukt 10: Zu einer Lösung von C_{60} (264 mg, 0.367 mmol) und **6** (96 mg, 0.183 mmol) in Toluol (155 mL) wurde DBU (29 mg, 0.187 mmol) in Toluol (5 mL) über 5 min zugetropft. Nach 2.75 h wurde das Reaktionsgemisch auf ein Volumen von 100 mL konzentriert, mit Hexan (100 mL) verdünnt und über SiO_2 chromatographiert. Zur Rückgewinnung von C_{60} wurde mit Toluol/Hexan, 1:1, eluiert; zur Isolierung des Monoadduktes **9** wurde das Verhältnis auf 2:1 erhöht. Aus der

resultierenden Lösung wurde am Rotationsverdampfer Hexan destilliert, das verbleibende Gemisch dann mit 1.5 L Toluol verdünnt und durch Einleiten von Argon während einer Stunde von Sauerstoff befreit. Daraufhin wurde die Lösung 83 h auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeignet und auf eine Kieselgelsäure aufgebracht, die mit Toluol eluiert wurde. Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ und Trocknen bei 25 °C/10⁻¹ Torr ergaben **10** (102 mg, 48 %) als schwarzen Feststoff. Hexaaddukt **12**: Eine Lösung von Diethyl- α -brommalonat (42.1 mg, 0.176 mmol) in wasserfreiem Chlorbenzol (0.45 mL) wurde unter Argon zu **10** (20.5 mg, 0.0176 mmol) gegeben und diese Suspension anschließend mit DBU (26.8 mg, 0.176 mmol) in wasserfreiem Chlorbenzol (0.55 mL) versetzt. Nach 5 min erhält man ein homogenes, leuchtend rotes Reaktionsgemisch. Nach 2 h wurde das Gemisch auf eine Kieselgelsäure gegeben, die mit CH_2Cl_2 eluiert wurde. Das leuchtend gelbe Produkt wurde isoliert und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ und Trocknen bei 25 °C/10⁻¹ Torr ergaben **12** (21.1 mg, 73 %) als gelben Feststoff.

Ein eingegangen am 21. Juli 1994 [Z 7150]

- [1] a) R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685–693; b) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189–1192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1138–1141; c) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 243–255.
- [2] a) J. M. Hawkins, A. Myer, T. A. Lewis, U. Bunz, R. Nunlist, G. E. Ball, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7954–7955; b) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 437–438; c) C. C. Henderson, C. M. Rohlfing, R. A. Assink, P. A. Cahill, *ibid.* **1994**, *106*, 803–805 bzw. **1994**, *33*, 786–788; d) M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1296–1298.
- [3] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408–9409; b) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wasserman, *Science* **1992**, *256*, 822–825; c) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134–142; d) A. L. Balch, D. A. Costa, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2071–2072.
- [4] a) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479–481; b) P. R. Birkett, A. G. Avent, A. D. Darwish, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1230–1232; c) A. G. Avent, P. R. Birkett, J. D. Crane, A. D. Darwish, G. J. Langley, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *ibid.* **1994**, 1463–1464.
- [5] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170–177.
- [6] A. Hirsch und I. Lamparth berichteten auf der International Winter School „Electronic Properties of Novel Materials: Progress in Fullerene Research“ in Kirchberg, Österreich, 5.–12. März 1994, über ein Hexaaddukt von C_{60} mit Di(ethoxycarbonyl)methylen.
- [7] L. Isaacs, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2454–2464.
- [8] B. Kräutler, M. Puchberger, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1626–1631.
- [9] a) J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220; b) F. Diederich, L. Isaacs, D. Philp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 391–394.
- [10] S. C. Berk, P. Knochel, M. C. P. Yeh, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5791–5793.
- [11] a) E. J. Corey, N. H. Andersen, R. M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlattas, R. E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3245–3247; b) R. C. Krug, T. F. Yen, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1082–1086; c) R. L. Frank, R. P. Seven, *Org. Syn. Coll. Vol. 3* **1955**, 499–500.
- [12] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.

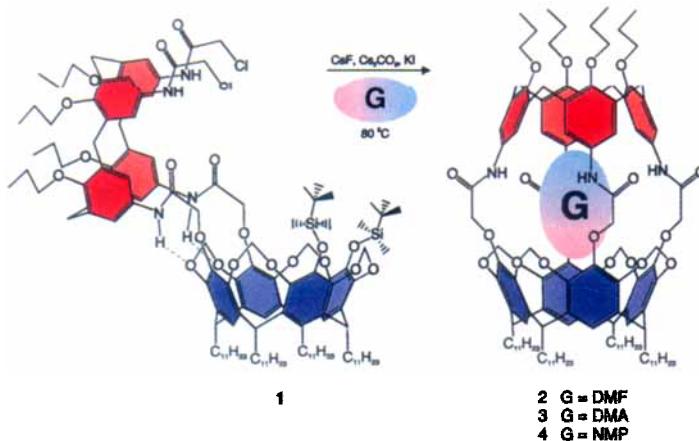
Ein neuer Typ von Stereoisomerie bei aus Calix[4]aren-Einheiten aufgebauten Carceplexen

Peter Timmerman, Willem Verboom,
Frank C. J. M. van Veggel, John P. M. van Duynhoven
und David N. Reinhoudt*

Carceranden sind für ihre Fähigkeit bekannt, Gastmoleküle in ihrem Inneren aufzunehmen^[1, 2]. Im Verlauf ihrer Synthese bilden sie Carceplex, indem sie Gastmoleküle aus dem Medium in ihrem Hohlraum einschließen, den diese nur noch unter Bruch von mindestens einer kovalenten Bindung des Wirts ver-

[*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. P. Timmerman, Dr. W. Verboom, Dr. Ir. F. C. J. M. van Veggel, Dr. J. P. M. van Duynhoven
Laboratory of Organic Chemistry, University of Twente
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)
Telefax: Int. + 31/53312738

lassen können^[3–6]. Alle bisher synthetisierten Carceranden sind D_{4h} -symmetrisch. Die unterschiedlichen Orientierungen der Gäste im Hohlrauminneren führen wegen der Gesamtsymmetrie der Carceplex nicht zu diastereomeren Strukturen. Wir berichteten bereits über den ersten C_{4v} -symmetrischen Carceplex **2**, der aus Calix[4]aren- und Resorcineinheiten aufgebaut ist^[7] und dessen Hohlraum ein Molekül *N,N*-Dimethylformamid (DMF) enthält^[8]; **2** wurde in 27 % Ausbeute als Nebenprodukt der Synthese eines organischen Moleküls mit einem starren, nanometergroßen Hohlraum erhalten^[7]. Hier berichten wir über die Synthese und Struktur sowie das dynamische Verhalten der neuen Carceplex **3** und **4**, die einen neuartigen Typ von Stereoisomerie aufweisen, der aus den unterschiedlichen Orientierungen des Gastmoleküls im Hohlraum resultiert.



Gibt man innerhalb von 8 h eine Lösung von **1** in *N,N*-Dimethylacetamid (DMA), die nach Lit.^[7] hergestellt wurde, zu einer Lösung von CsF, Cs₂CO₃ und KI in DMA bei 80 °C und röhrt weitere 16 h bei dieser Temperatur, so entsteht nahezu quantitativ Carceplex **3**, der nicht zusätzlich gereinigt wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** (Abb. 1) ist mit einer C_{4v} -symmetrischen

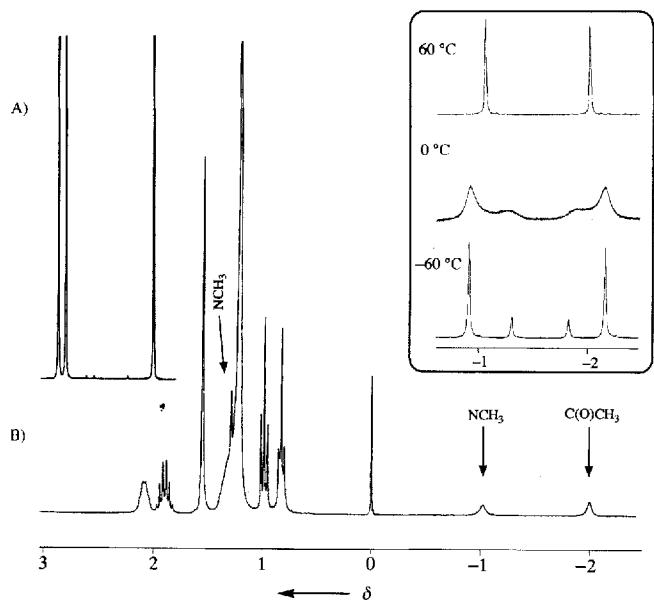
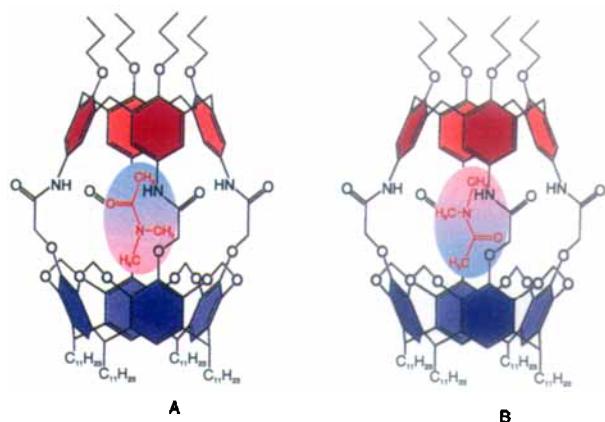


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (250 MHz) von DMA (A) und Carceplex **3** (B) in CDCl₃ bei Raumtemperatur; der Einschub zeigt Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren (400 MHz) von **3** bei mehreren Temperaturen (eingerafft).

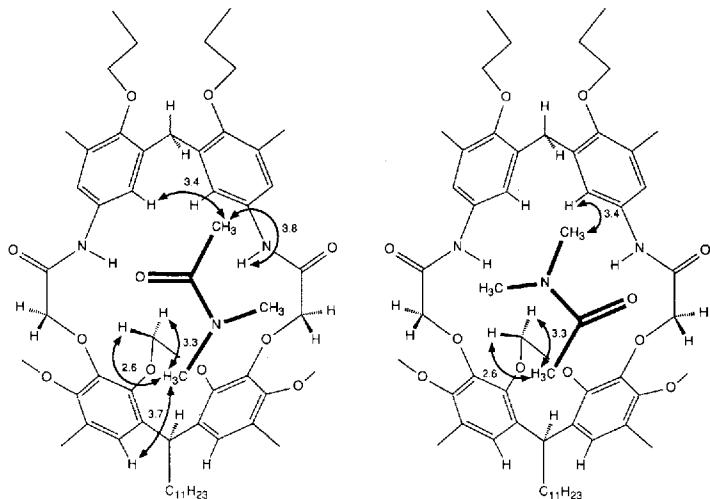
Struktur in Einklang, was darauf hinweist, daß die Rotation des Gasts DMA um die Molekülachse schnell auf der ¹H-NMR-Zeitskala (chemische Verschiebung) ist^[9]. Alle Signale der Protonen des Gastes sind wegen des Abschirmeffekts der Arene extrem hochfeldverschoben. Ähnliche Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale der Gastmoleküle zu höherem Feld wurden häufig bei den Carceranden von Cram et al. beobachtet^[4, 5]. Das Spektrum von **3** weist zwei breite Singulets bei $\delta = -1.0$ und -2.0 auf. Diese sind der *N*-Methylgruppe in *cis*-Stellung zur Carbonylgruppe, deren Signal normalerweise bei $\delta = 2.8$ liegt, bzw. der Methylgruppe der Acetyl-Einheit, deren Signal um 4.0 ppm gegenüber dem üblichen δ -Wert von 2.0 hochfeldverschoben ist, zuzuordnen^[10]. Die *N*-Methylgruppe in *trans*-Stellung zur Carbonylgruppe erzeugt ein Signal bei $\delta \approx 1.3$ (durch das Multiplett der Undecyl-Ketten überlagert), das gegenüber der üblichen Signallage solcher Protonen lediglich um $\Delta\delta \approx 1.6$ hochfeldverschoben ist. Offensichtlich ist diese Methylgruppe nicht im Inneren des aus Aren-Einheiten gebildeten Hohlraums lokalisiert.

Beim Abkühlen einer Probe von **3** dekoaleszieren die ¹H-NMR-Signale bei 0 °C (Abb. 1). Bei Temperaturen unterhalb von -30 °C werden die breiten Singulets zu zwei Signalgruppen aufgespalten, und zwar zu einem Satz von kleinen, gleich intensiven Signalen bei $\delta = -1.3$ und -1.8 sowie zu zwei größeren, ebenfalls gleich intensiven Signalen bei $\delta = -0.9$ und -2.2 . Dabei sind nach den Ergebnissen von 2D-EXSY-Experimenten das große und das kleine Singulett bei $\delta = -0.9$ und -1.3 sowie die anderen beiden Signale unterschiedlicher Intensität bei $\delta = -2.2$ und -1.8 korreliert. Offensichtlich wandeln sich zwei isomere Formen **A** und **B** des Calix[4]aren-Carceplexes **3** reversibel ineinander um, die sich durch die Orientierung



gen des DMA-Moleküls innerhalb des Hohlraums von **3** unterscheiden. Die Strukturen **A** und **B** wurden mit NOESY-Experimenten bestimmt.

Aufgrund der im Spektrum erhaltenen NOEs (Kern-Overhauser-Effekte) folgt, daß die Protonen der Methylgruppe der Acetyl-Einheit von Isomer **A** (großes Singulett bei $\delta = -2.2$) den Protonen in der oberen Hohlraumhälfte von **3** räumlich nahe sind, und zwar den NH- und den aromatischen Protonen des Calixarens in *ortho*-Stellung zu diesen Amidprotonen (Schema 1 links). Die Protonen der *N*-Methylgruppe in *cis*-Stellung zur Carbonylgruppe (großes Singulett bei $\delta = -0.9$) sind nach den NOEs in der Nähe der Protonen in der unteren Hohlraumhälfte von **3**, d. h. den bezüglich des Hohlraums nach innen und nach außen weisenden Protonen der Methylendioxy-Brücke und den Protonen der Resorcin-Einheiten in der Nähe der Undecyl-Ketten. Die Gruppe der kleinen Singulets von **B** bei



Schema 1. Orientierung des Gasts DMA im dominierenden Isomer A (links) und im weniger häufigen Isomer B (rechts) von 3. Die Pfeile verbinden die Protonen, die zu NOEs führen; die Zahlen geben die intermolekularen Abstände an.

$\delta = -1.3$ und -1.8 wird durch umgekehrte NOEs charakterisiert (Schema 1 rechts). Die dem Singulett bei $\delta = -1.8$ entsprechenden Protonen zeigen ausnahmslos NOEs mit Protonen im unteren Hohlraumbereich von 3; die Protonen, die dem Singulett bei $\delta = -1.3$ zuzuordnen sind, wechselwirken mit Protonen im oberen Hohlraumbereich. Die relevanten intermolekularen Abstände zwischen Wirt- und Gastprotonen der beiden Isomere wurden halbquantitativ^[11, 12] mit der Initial-rate-Näherung bestimmt^[13].

Der hier beobachtete Typ von Stereoisomerie, der demjenigen bei bestimmten Rotaxanen ähnelt^[14], ist insofern neuartig, als er auf den unterschiedlichen Orientierungen zweier Komponenten basiert, die *nicht* kovalent miteinander verbunden sind. Da es derzeit keinen offiziellen Namen für diese Art von Stereoisomerie gibt, schlagen wir die Bezeichnung *Carceroisomerie* (bezugnehmend auf die gehinderte Rotation eines Moleküls im Hohlraum eines Carceranden) vor.

Die gegenseitige Umwandlung der beiden Isomere (Carceroisomere) A und B, die nicht im Verhältnis 1:1 vorliegen ($\Delta G = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei -60°C in CDCl_3)^[15a], ist auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala oberhalb Raumtemperatur schnell; ihre Signale spalten jedoch unterhalb von -30°C auf und können dann dem einzelnen Isomer zugeordnet werden. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger für die Isomerisierung wurde anhand einer $^1\text{H-NMR}$ -Linienform-Analyse mit $13 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ abgeschätzt^[16a].

Bemerkenswert am NOESY-Spektrum von 3 ist auch, daß die Lagen der Signale für die Protonen des Wirts der beiden Isomere sich deutlich unterscheiden. Dies gilt insbesondere für die in den Hohlraum weisenden Protonen der Methylenoxy-Brücken. Diese Protonen ($\delta = 4.0$ für das dominierende Isomer A) sind laut den NOEs den Protonen der N-Methylgruppe in *cis*-Stellung zur Carbonylgruppe ($\delta = -0.9$) räumlich nahe. Für das andere Isomer B ist das Signal der Methylen-Protonen geringfügig zu $\delta = 4.1$ tieffeldverschoben. Diese Protonen sind nach den NOEs denen der Methylgruppe der Acetyl-Einheit ($\delta = -1.8$) nahe, was eindeutig die Zuordnung dieses Resonanzsignals zum weniger häufigen Isomer B belegt.

Führt man die Reaktion von 1 mit CsF, Cs_2CO_3 und KI in 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese in DMA durch, läßt sich Carceplex 4 in 50% Ausbeute isolieren. Daß auch bei 4 zwei unterschiedlich

konzentrierte Isomere vorliegen, zeigt das bei -10°C aufgenommene NMR-Spektrum am deutlichsten (Abb. 2). Die beiden Singulets bei $\delta = -1.3$ und -1.7 sind der Methylgruppe des eingeschlossenen NMP-Moleküls in dem häufigeren bzw. weniger häufigen Isomer von 4 ($\Delta G = 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei -60°C in CDCl_3) zuzuordnen^[15b]. DQ-COSY- und NOESY-Experimente belegen, daß das Multiplett bei $\delta = -1.0$ von der 4-CH₂-Gruppe des NMP-Moleküls im dominierenden Isomer stammt. Das entsprechende Signal für das weniger häufige Isomer liegt bei $\delta = -1.5$ und ist durch das Triplett der 3-CH₂-Gruppe des NMP-Moleküls im dominierenden Isomer verdeckt. Das kleine Triplett bei $\delta = -1.2$ ist der 3-CH₂-Gruppe im weniger häufigen Isomer zuzuordnen. Die Protonen der 5-CH₂-Gruppen der NMP-Moleküle von beiden Isomeren treten bei deutlich tieferem Feld ($\delta \approx 1.4$ und 1.5) in Resonanz, da sie nicht in Regionen des Hohlraums platziert sind, die von den Arenringen gebildet werden.

Anhand einer systematischen Auswertung der NOEs konnten die räumlich nahen Wirt- und Gastprotonen bestimmt werden, woraus sich die Strukturen beider Isomere einfach ergaben (Schema 2)^[17]. Die N-Methylgruppe von NMP im häufigeren

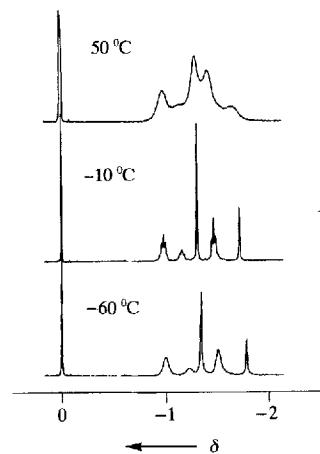
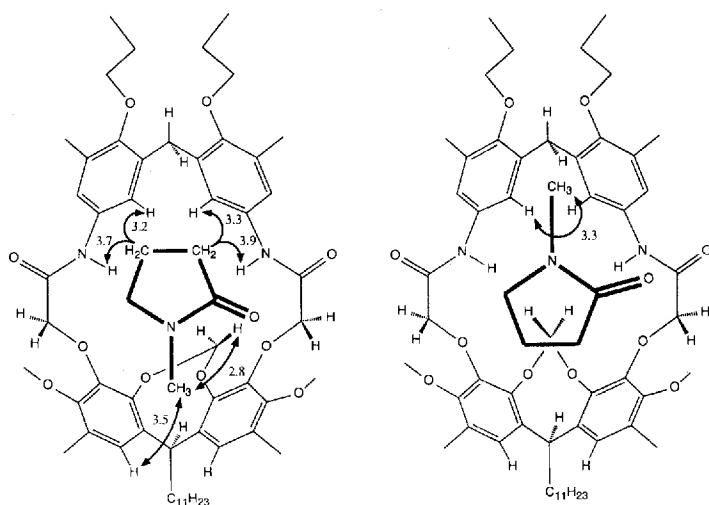


Abb. 2. Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Carceplexes 4 bei mehreren Temperaturen.



Schema 2. Orientierung des Gasts NMP im dominierenden Isomer (links) und im weniger häufigen Isomer (rechts) von 4. Die Pfeile verbinden die Protonen, die zu NOEs führen; die Zahlen geben die intermolekularen Abstände an.

Isomer ist in der unteren Hohlraumhälfte von Carceplex 4, da ihre Protonen ausschließlich mit den bezüglich des Hohlraums nach innen und außen weisenden Protonen der Methylenoxy-Brücken sowie mit den aromatischen Protonen der Resorcin-Einheiten in der Nähe der Undecyl-Ketten wechselwirken. Im weniger häufigen Isomer ist diese Methylgruppe in der oberen Hohlraumhälfte lokalisiert, da diese Protonen nur mit den NH- und den aromatischen Protonen des Calixarens in *ortho*-

Stellung zu den Amidprotonen NOEs ergeben. Die Nachbarschaft der 3- und 4-CH₂-Gruppen zu den NH- und den aromatischen Protonen des Calixarens in *ortho*-Stellung zu den Amidprotonen führen zu starken NOEs beim häufigeren Isomer, wohingegen diese Protonen im weniger häufigen Isomer in der Nähe der Protonen der Methylendioxy-Brücken und der aromatischen Protonen der Resorcin-Einheiten bei den Undecylketten sind. Alle relevanten intermolekularen Abstände zwischen Wirt- und Gastprotonen der beiden Isomere wurden auch bei **4** halbquantitativ^[11, 17] mit einer Initial-rate-Näherung bestimmt^[13].

Erwärmte man eine Probe von **4** auf 50 °C, so führt dies zur Koaleszenz der NMP-Resonanzsignale im ¹H-NMR-Spektrum. Diese Koaleszenz resultiert aus der Isomerisierung der beiden Carceromere und findet bei erheblich höherer Temperatur als die von **3** statt. Die Aktivierungsenthalpie ($\Delta H^\ddagger = 16 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[16b] ist um 4 kcal mol^{-1} höher als die für **3**^[18]. In erster Linie ist dies der Tatsache zuzuschreiben, daß NMP ein Kohlenstoffatom mehr als DMA aufweist; aber auch die cyclische Struktur von NMP macht dieses Molekül viel stärker als DMA, was ebenfalls zur höheren Aktivierungsenthalpie für den Einschluß des Gasts beitragen dürfte.

Beim Abkühlen der Probe auf –60 °C verbreitern sich die Signale der Gastprotonen erheblich. Diese Verbreiterung resultiert wahrscheinlich aus der Rotation des Gasts um die C₄-Achse des Carceranden; diese Rotation wird mit zunehmender Größe des Gasts immer langsamer. Die Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung bei den Carceplexen **3** und **4** ist viel höher als die bei **2**. Selbst bei –60 °C beobachtet man für die Isomere des Carceplexes **2** noch gemittelte Signale im ¹H-NMR-Spektrum.

Der bei den aus Calix[4]aren- und Resorcineinheiten aufgebauten Carceplexen **3** und **4** beobachtete Stereoisomerietyp könnte zu neuartigen molekularen Schaltern mit potentiellen Anwendungen auf dem Gebiet der Datenspeicherung und der molekularen Elektronik führen^[21].

Eingegangen am 14. Juli 1994 [Z 7126]

- [1] D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29–36.
- [2] Zum Einsatz von Hemicarceranden zur Stabilisierung hochreaktiver Spezies wie Cyclobutadien siehe: D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [3] D. J. Cram, S. Karbach, Y. Hwan Kim, L. Baczyński, K. Marti, R. M. Sampson, G. W. Kalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2554–2560.
- [4] J. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2167–2172.
- [5] J. C. Sherman, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2194–2204.
- [6] R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochien, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369–370.
- [7] P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1313–1315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1292–1295.
- [8] Auch nachdem eine Lösung von **2** in [D₂]DMF für 1 h bei 100 °C erhitzt wurde, konnte kein Austausch des Gasts DMF gegen deuteriertes DMF (aus dem Lösungsmittel) beobachtet werden. Dies belegt eindeutig, daß das Gastmolekül im Inneren des Hohlraums cingeschlossen ist.
- [9] Die Moleküalachse ist als diejenige Achse definiert, die die Zentren der Calix[4]aren- und der Resorcin-Einheiten miteinander verbindet.
- [10] Ein hinreichender Beleg für die Zuordnung der Signale der Methylgruppen konnte durch Erhitzen einer Lösung von **3** in [D₂]Nitrobenzol erhalten werden. Bei Temperaturen oberhalb 100 °C koalesziert das Singulett bei $\delta = -1.0$. Dies ist auf die gehinderte Rotation um die C-N-Bindung, zurückzuführen, die auf der ¹H-NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam, bei Temperaturen über 100 °C jedoch schnell ist. Auf diese Weise konnte das Singulett bei $\delta = -2.0$ der Methylgruppe der Acetyl-Einheit und das Singulett bei $\delta = -1.0$ der N-Methylgruppe in *cis*-Stellung zur Carbonylgruppe eindeutig zugeordnet werden.
- [11] Alle intermolekularen Abstände zwischen den Protonen von Wirt und Gast nehmen Werte zwischen einem minimalen und einem maximalen Wert an infolge der schnellen Rotation des Gastmoleküls um die C₄-Achse des Wirts. Da NOEs zwischen zwei Protonen umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des intermolekularen Abstands sind, tragen kleine Abstände wesentlich stärker als größere zu den NOEs bei. Aus diesem Grunde sollten die berechneten Abstände zwischen zwei Protonen eher als die Obergrenze für den minimalen Abstand zwischen diesen Protonen, als für deren gemittelte Entfernung angesehen werden.
- [12] Für die beiden Isomere A und B des Carceplexes **3** wurden die in Schema 1 angegebenen intermolekularen Abstände in Å (± 0.2 Å) bestimmt (aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Teil der Strukturen wiedergegeben).
- [13] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun in *International Series of Monographs on Chemistry*, Vol. 14 (Hrsg.: R. Breslow, J. B. Goodenough, J. Halpern, J. S. Rowlinson), Clarendon, Oxford, **1987**, Kap. 9.
- [14] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [15] Eine systematische Suche mit dem Programm Quanta/CHARMM, Version 3.3, wurde durchgeführt, um möglichst viele lokale Minima zu finden, die den unterschiedlichen Orientierungen des Gasts im Hohlrauminneren entsprechen. Dazu wurde der Gast jeweils in 30°-Schritten um die x- (0–60°), die y- (0–330°) und die z-Achse (0–330°) rotiert, anschließend die Energie minimiert (konjugierter Gradient) bis die kleinsten Fehlerquadrate des Gradienten kleiner 0.01 betragen. Die Betrachtung der minimierten Strukturen ergab, daß sie mehreren unterschiedlichen Orientierungen des Gasts im Wirt entsprechen. Die Struktur mit der jeweils niedrigsten Energie jeder Orientierung wurde mit ABNR (adopted-basis set Newton-Raphson) weiter minimiert, bis die kleinsten Fehlerquadrate des Gradienten kleiner 0.001 waren. a) Für **3** wurden sieben Energieminima mit unterschiedlichen Orientierungen von DMA im Hohlraum bestimmt. Moleküldynamik-Simulationen bei 300 K ergaben, daß alle Orientierungen innerhalb von 100 ps zu einer der beiden energieärmsten Orientierungen isomerisieren. Diese beiden energieärmsten Orientierungen haben dieselbe Struktur (innerhalb der experimentellen Genauigkeit der NOE-Messungen) wie die beiden experimentell gefundenen Isomere A und B. Für das dominierende Isomer A wurde eine um 1.7 kcal mol^{-1} niedrigere innere Energie ΔE berechnet. Diese Energiedifferenz [$E(\text{Isomer B}) - E(\text{Isomer A})$] ist nur geringfügig größer als die experimentell bestimmte Differenz der Gibbs-Energien ΔG von 0.7 kcal mol^{-1} . b) Für **4** wurden sechs Energieminima mit unterschiedlichen Orientierungen von NMP im Hohlraum gefunden. Auch hier hatten die beiden energieärmsten Orientierungen dieselbe Struktur (innerhalb der experimentellen Genauigkeit der NOE-Messungen) wie A und B [17]. Bei **4** hat das dominierende Isomer eine um 1.3 kcal mol^{-1} niedrigere innere Energie ΔE ; diese Energiedifferenz ist geringfügig größer als die experimentell bestimmte Differenz der Gibbs-Energien ΔG von 0.4 kcal mol^{-1} .
- [16] Die Isomerisierung von **3** und **4** wurde mit dem Computer-Simulationsprogramm Conjugate Peak Refinement (TRAVEL) untersucht [19]. Für einen vorgegebenen Isomerisierungsprozeß findet dieses Programm Sattelpunkte auf der adiabatischen Äquipotentialfläche; für die TRAVEL-Untersuchungen wurde CHARMM, Version 22g3, eingesetzt. a) Bei **3** wurde die Aktivierungsenthalpie für die gegenseitige Umwandlung der beiden energieärmsten Strukturen zu 9.8 kcal mol^{-1} berechnet [20]. Sie ist somit um 3.2 kcal mol^{-1} niedriger als der experimentell bestimmte Wert. b) Bei **4** wurde die Aktivierungsenthalpie für die gegenseitige Umwandlung der beiden energieärmsten Strukturen zu 12.4 kcal mol^{-1} berechnet [20]. Damit liegt sie um 3.6 kcal mol^{-1} unter dem experimentell bestimmten Wert.
- [17] Für die beiden Isomere von **4** wurden die in Schema 2 aufgeführten intermolekularen Abstände in Å (± 0.2 Å) bestimmt (aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Teil der Strukturen wiedergegeben).
- [18] Versuche, die Aktivierungsenthalpie für die gegenseitige Umwandlung mit einer ¹H-NMR-Linienform-Analyse zu bestimmen, wurden durch die Komplexität des Spektrums erschwert. Sie wurde daher durch Messung der Austauschgeschwindigkeit mit bei fünf Temperaturen aufgenommenen EXSY-Spektren bestimmt.
- [19] S. Fischer, M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *194*, 252–261.
- [20] Eine physikalisch sinnvolle Aktivierungsenthalpie für die gegenseitige Umwandlung wurde nur dann erhalten, wenn eine (im Falle von **3**) oder zwei (im Falle von **4**) der energiereicheren Strukturen als Intermediate genutzt wurden.
- [21] a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 98–99; b) *ibid.* **1990**, *2*, 378–379.