

schwereren Elementen kann durch den Inert-Pair-Effekt erklärt werden und tritt auch in der Reihe von Verbindungen des Typs  $\text{RE}=\text{ER}$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ )<sup>[1]</sup> auf.

Die Bindungslängen im Molekül legen ein gewisses Maß an Doppelbindungsdelokalisation nahe. Der Abstand  $\text{Sb}-\text{C1}$  ( $2.056(10) \text{ \AA}$ ) ist länger als der anhand von Rechnungen (Hartree-Fock/3-21G\*-Basissatz) für das Stibaalken  $\text{HSb}=\text{CH}_2$  vorhergesagte ( $2.01 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup> und liegt damit im Bereich der Abstände, die in anderen Verbindungen mit delokalisierten Elektronensystemen, z.B. **1** ( $2.050 \text{ \AA}$ )<sup>[12]</sup>, oder resonanzstabilisierten Verbindungen, z.B. **3** ( $2.049(4) \text{ \AA}$ )<sup>[4]</sup>, ermittelt wurden. Auch der  $\text{Sb}-\text{Sb}'$ -Abstand ( $2.774(1) \text{ \AA}$ ) ist kürzer als der von  $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Einfachbindungen in Distibanen  $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$  wie  $\text{Ph}_4\text{Sb}_2$  ( $2.837(1) \text{ \AA}$ )<sup>[12]</sup>. Tatsächlich liegt dieser Wert in einer Größenordnung, welche für an Übergangsmetallkomplexfragmente  $\eta^2$ -koordinierte  $\text{Sb}=\text{Sb}$ -Einheiten typisch ist, wie das Beispiel  $[\text{Fe}\{\eta^2\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{CH}_2\text{Sb}_2\}(\text{CO})_4]$  ( $2.774(1) \text{ \AA}$ )<sup>[13]</sup> zeigt. Die relativ zu den Bindungslängen in Distibanen verkürzte  $\text{Sb}-\text{Sb}'$ -Bindung in **4** kann auch durch einen kleineren Atomradius des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten  $\text{Sb}$ -Zentrums, verglichen mit dem eines  $\text{sp}^3$ -hybridisierten  $\text{Sb}$ -Zentrums in Distibanen, erklärt werden. Ähnliche Bindungsverkürzungen treten auch bei P-P-Bindungen mit  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisierten P-Zentren auf<sup>[1]</sup>. Wahrscheinlich hat die ungewöhnliche Stabilität von **4** also ihren Grund in einer Kombination aus partieller Delokalisation der Doppelbindungen und starker sterischer Abschirmung eines jeden Antimonatoms. Die Stabilität der  $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung in **4**, welche durch ein Fehlen des monomeren Fragments  $[\text{Sb}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3)(\text{OSiMe}_3)]^+$  im Massenspektrum deutlich wird, läßt sich damit ebenfalls erklären. Im Massenspektrum entsprechender 2,3-Diphosphabutadiene treten dagegen Fragmente, die von einer P-P-Bindungsspaltung stammen, häufig auf<sup>[8]</sup>.

Betrachtet man den Reaktionsmechanismus für die Entstehung von **4**, so erscheint es plausibel, daß der erste Schritt die Salzeliminierung unter Bildung von **6** ist (Schema 1). Es folgt eine 1,3-Silylverschiebung, aus der das instabile Stibaalken **7** resultiert. Aus **7** entsteht über eine Kupplungsreaktion und unter Eliminierung von Hexamethyldisilan **4**. Ähnliche Kupplungsreaktionen, die unter Abspaltung von  $\text{Si}_2\text{Me}_6$  verlaufen, wurden auch bei der Herstellung von Disilen beobachtet<sup>[14]</sup>. Im Gegensatz dazu führt die verwandte Reaktion von **5** mit  $\text{Li}[\text{As}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$  zur Freisetzung von Hexamethyldisilan aus dem zu **6** analogen Arsenderivat, wobei das Arsaalkin ( $2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3\text{C}\equiv\text{As}$ ) entsteht<sup>[15, 16]</sup>; ein Stibaalkin bildet sich bei entsprechenden Umsetzungen jedoch nicht. Wir versuchen gegenwärtig, ein stabiles Stibaalkin auf anderem Wege herzustellen; daneben untersuchen wir die Ligandeneigenschaften von **4**.

### Experimentelles

**4:** Zu einer Lösung von  $\text{Li}[\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2(\text{DME})]$  ( $1.20 \text{ g}$ ,  $3.3 \text{ mmol}$ ) in DME ( $20 \text{ mL}$ ) gab man bei  $-40^\circ\text{C}$  **5** ( $1.02 \text{ g}$ ,  $3.3 \text{ mmol}$ ) in DME ( $15 \text{ mL}$ ). Nach 4 d bei  $20^\circ\text{C}$  (unter Ausschluß von Licht) wurden von der so erhaltenen Lösung die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Extrakte wurden filtriert und das Filtrat im Vakuum ( $10^{-3} \text{ mbar}$ ) auf ca.  $7 \text{ mL}$  eingengt. Nach 12 h Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  erhielt man aus dieser Lösung **4** als tiefrote Kristalle.

Ausb.  $280 \text{ mg}$  ( $18\%$ ); Schmp.  $213^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  ( $250 \text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS)  $\delta = 0.43$  (s, 18H),  $\text{OSiMe}_3$ ,  $1.39$  (s, 18H,  $\text{tBu}$ ),  $1.65$  (s, 36H,  $\text{tBu}$ ),  $7.47$  (s, 4H, Ar); MS ( $70 \text{ eV}$ ):  $m/z$  (%):  $936(5)$  [ $\text{M}^+$ ],  $879(3)$  [ $\text{M}^+ - \text{tBu}$ ],  $345(45)$  [ $\text{tBu}_3\text{PhCOSiMe}_3^+$ ],  $273(100)$  [ $\text{tBu}_3\text{PhCO}^+$ ],  $73(60)$  [ $\text{SiMe}_3^+$ ],  $57(58)$  [ $\text{tBu}^+$ ]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 12. September 1994 [Z 7307]

**Stichworte:** Antimonverbindungen · Heterobutadiene · Mehrfachbindungssysteme

- [1] N. C. Norman, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2431, zit. Lit.
- [2] G. D. Fong, R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe III, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *70*, 197.
- [3] a) A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1991**, *10*, 2068; b) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, *ibid.* **1992**, *11*, 1491.
- [4] G. Ferguson, C. Glidewell, I. Gosney, D. Lloyd, S. Metcalfe, H. Lumbroso, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 1829.
- [5] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2601.
- [6] G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 15.
- [7] J. Durkin, P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, noch unveröffentlicht.
- [8] G. Märkl, H. Seipka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 171.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **4**:  $T = 173 \text{ K}$ ;  $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sb}_2$ , triklin. Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 9.894(4)$ ,  $b = 11.031(4)$ ,  $c = 12.215(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.58(3)^\circ$ ,  $\beta = 110.97(3)^\circ$ ,  $\gamma = 98.02(3)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.31 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $V = 1187(1) \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ),  $\mu = 12.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 486$ , Kristallgröße  $0.2 \times 0.15 \times 0.1 \text{ mm}$ , Strukturlösung nach der Schweratommethode, Verfeinerungen:  $R = 0.074$ ,  $R_w = 0.084$  mit 3200 beobachteten Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ) (Gesamtzahl der unabhängigen Reflexe: 4156); 226 Parameter, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Maximale Restelektronendichte  $1.78(-0.33) \text{ e \AA}^{-3}$ ; verwendete Programme SHELXS-86, MolEN. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938.
- [11] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372.
- [12] K. van Deuter, D. Rehder, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 167.
- [13] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211.
- [14] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [15] G. Märkl, H. Seipka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 264.

## **C<sub>60</sub>H<sub>60</sub> und C<sub>54</sub>H<sub>48</sub>: Extraktion von Silber-Ionen mit neuen konkaven Kohlenwasserstoffen\*\***

Jens Groß, Gabriele Harder, Fritz Vögtle\*,  
Holger Stephan und Karsten Gloe

Sphärische Kohlenwasserstoffe mit intramolekularem Hohlraum sind sowohl für die Fulleren- als auch für die Wirt-Gast-Chemie interessant. So könnten einerseits aus sechzig Kohlenstoffatomen aufgebaute, dreidimensional verklammerte Molekülgerüste eventuell als Vorläufer zur gezielten Synthese von Fullerenen genutzt werden. Andererseits sollten sich in ihrem hydrophoben Hohlraum, der im Gegensatz zu dem von Fullerenen durch variable Öffnungen auf der Moleküloberfläche zugänglich ist, Metall-Ionen wie  $\text{Ag}^{I[1]}$  und  $\text{Ga}^{I[2]}$  sowie geladene<sup>[3]</sup> und ungeladene<sup>[4]</sup> organische Moleküle einschließen lassen.

Vor einiger Zeit haben wir über einen ersten sphärisch-konkaven Kohlenwasserstoff **1** berichtet, in dem vier Benzolringe über sechs Ethanobrücken verklammert sind<sup>[5, 6]</sup>.  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  **1** repräsentiert den kleinsten Vertreter einer ganzen Familie von makropolycyclischen Kohlenwasserstoffen, die aus 1,3,5-Trimethylenbenzol-Einheiten aufgebaut sind: In Abbildung 1 (oben) haben

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. J. Groß, Dipl.-Chem. G. Harder  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5662

Dr. H. Stephan, Prof. Dr. K. Gloe  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt-Nr.: 13N6070) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. V. Boekelheide und Herrn Prof. Dr. J. E. McMurry für die Überlassung von Vergleichsverbindungen sowie Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, Herrn Dipl.-Chem. J. Benkhoff und Herrn Dipl.-Chem. V. Breitkopf für die Durchführung der Hochdruckexperimente.

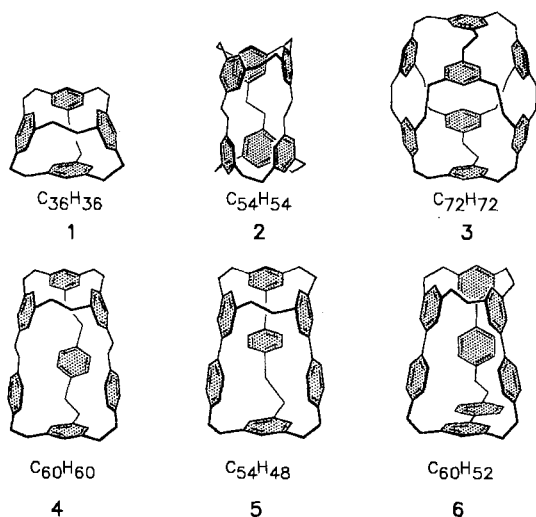


Abb. 1. Oben:  $C_{36}H_{36}$ ,  $C_{54}H_{54}$  und  $C_{72}H_{72}$  als Vertreter der Reihe der sphärischen 1,3,5-Trimethylenbenzol-Kohlenwasserstoffe. Unten: Einige ausgewählte konkave Kohlenwasserstoffe mit anderer als 1,3,5-Verknüpfung und anderen Spacerbausteinen.

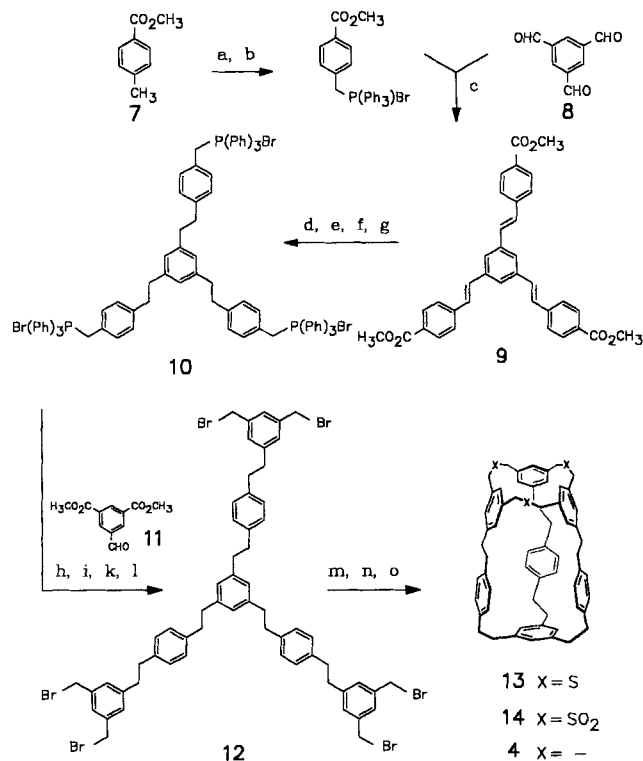
wir zwei weitere Beispiele aus dieser homologen Reihe skizziert, deren Verbindungen die allgemeine Summenformel  $[C_9H_9]_{2n}$ , hier  $n = 2, 3$  und  $4$ , haben<sup>[7]</sup>.

In der Verbindungsgruppe mit 1,3,5-Trimethylenbenzol-Einheiten sind jedoch keine „Sphäriphane“ mit 60 oder 70 Kohlenstoffatomen realisierbar, die sich in Fullerene umwandeln lassen könnten. Wie 4–6 (Abb. 1 unten) zeigen, sind aber auch ähnliche konkave Kohlenwasserstoffe denkbar, die eine andere als ausschließlich 1,3,5-Verknüpfung aufweisen oder die andere Spacerbausteine enthalten.

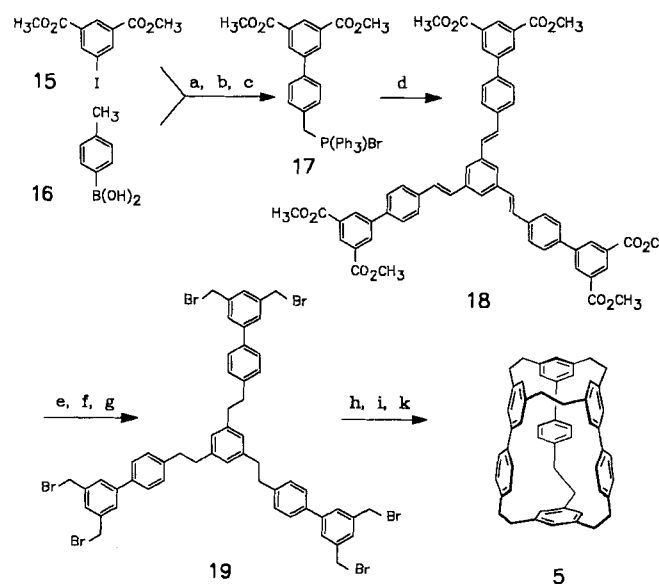
Wir berichten hier über die Synthese der bisher unbekannten sphärischen Kohlenwasserstoffe  $C_{60}H_{60}$  4 und  $C_{54}H_{48}$  5, mit denen die allgemeine Anwendbarkeit der Synthesestrategie für 1 untermauert wird.

Synthese von  $C_{60}H_{60}$ : Aus *p*-Tolylsäuremethylester 7 erhält man in elf Syntheseschritten die Cyclisierungskomponente 12. Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (a in Schema 1), Phosphorylierung (b) und dreifache Wittig-Reaktion (c) mit 1,3,5-Benzoltricarbaldehyd<sup>[8]</sup> 8 liefert das Triolefin 9 als Isomerengemisch. Im Zuge einer drei Stufen umfassenden Umfunktionalisierung (Doppelbindungshydrierung (d), Esterreduktion mit anschließender Acetylierung (e) und Reaktion mit Bromwasserstoff/Eisessig (f)) erhält man das entsprechende Benzylbromid, dessen Phosphorylierung (g) wiederum eine Wittig-Komponente 10 liefert. Nach dreifacher Olefinierung mit 5-Formylisophthalsäuredimethylester 11 und erneuter Anwendung der Umfunktionalisierungssequenz (h, i, k, l) erhält man die Cyclisierungskomponente 12. Durch Sulfidcyclisierung<sup>[9]</sup> mit Natriumsulfid unter Verdünnungsbedingungen<sup>[10]</sup> (m) ist der Makrotricyclus 13 zugänglich, der nach Oxidation zu 14 (n) durch pyrolytische Desulfurierung<sup>[11, 12]</sup> (o) den neuen decacyclischen Kohlenwasserstoff 4 liefert<sup>[13]</sup> (Gesamtausbeute ausgehend von 12: 5%). Die direkte Cyclisierung von 12 mit Phenyllithium, die sich bei der Synthese von  $C_{36}H_{36}$  als günstige Alternative erwies, liefert 4 nur in Spuren.

Synthese von  $C_{54}H_{48}$ : Durch Suzuki-Kupplung von 5-Iodisophthalsäuredimethylester 15 mit Dihydroxy-*p*-tolylboran (*p*-Tolylboronsäure) 16<sup>[14]</sup> (a in Schema 2), anschließender Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (b) und Phosphorylierung (c) erhält man das Phosphoniumbromid 17, das analog der vorher beschriebenen Synthese in einer dreifachen Wittig-



Schema 1. a) NBS, Azobisisobutyronitril,  $CH_2Cl_2$ ,  $h\nu$ , Rückfluß, 79%;  $PPh_3$ ,  $CHCl_3$ , 2 h Rückfluß, 99%; c)  $Na/MeOH$ , *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Argon, 4 h bei 50 °C, 24%; d) 3 bar  $H_2$ , Pd/C (10%), Toluol, 99%; e)  $LiAlH_4$ , THF, Argon, 2 h Rückfluß, dann  $Ac_2O$ , 4 h Rückfluß, 95%; f) HBr/Eisessig (30proz.), 8 h bei 60 °C, 88%; g)  $PPh_3$ ,  $CHCl_3$ , 2 h Rückfluß, 99%; h)  $Na/MeOH$ , DMF, Argon, 4 h bei 50 °C, 78%; i) 3 bar  $H_2$ , Pd/C (10%), Toluol, 99%; k)  $LiAlH_4$ , THF, Argon, 2 h Rückfluß, dann  $Ac_2O$ , 4 h Rückfluß, 95%; l) HBr/Eisessig (30%ig), 8 h bei 60 °C, 93%; m) Verdünnungsprinzip, 3 Äquiv.  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , 10 Äquiv.  $CS_2CO_3$ , Benzol/EtOH (1:1), Argon, 8 h Rückfluß, 14%; n) 12 Äquiv. *m*-Chlorperoxybenzoesäure,  $CHCl_3$ , 24 h Raumtemperatur, 96%; o)  $10^{-6}$  Torr, 580 °C, 38%; Gesamtausbeute m–o: 5%.



Schema 2. a)  $[Pd(Ph_3P)_4]$ , 2 N  $Na_2CO_3$ , Toluol, Argon, 95 °C, 8 h, 78%; b) NBS, Azobisisobutyronitril,  $CH_2Cl_2$ ,  $h\nu$ , Rückfluß, 73%; c)  $PPh_3$ ,  $CHCl_3$ , 3 h Rückfluß, 96%; d)  $Li/MeOH$ , THF, Argon; 57%; e) 3 bar  $H_2$ , Pd/C (10%), Toluol, 99%; f)  $LiAlH_4$ , THF, Argon, 2 h Rückfluß, dann  $Ac_2O$ , 4 h Rückfluß, 86%; g) HBr/Eisessig (33%ig), 8 h bei 60 °C, 73%; h) Verdünnungsprinzip, 3 Äquiv.  $Na_2S \cdot 9H_2O$ , 10 Äquiv.  $CS_2CO_3$ , Benzol/EtOH (1:1), Argon, 8 h Rückfluß, 13%; i) 12 Äquiv. *m*-Chlorperoxybenzoesäure,  $CHCl_3$ , 24 h Raumtemperatur, 71%; k)  $10^{-2}$  Torr, 600 °C, 38%; Gesamtausbeute h–k: 3.5%.

Reaktion mit 1,3,5-Benzotricarbaldehyd (d) zum Triolefin **18** umgesetzt wird. Hydrierung (e), Reduktion der Methylester mit anschließender Acetylierung (f) und Bromierung (g) liefern die Cyclisierungsvorstufe **19**, die durch Sulfidcyclisierung (h), Oxidation zum Sulfon (i) und Sulfonpyrolyse (k) zum Kohlenwasserstoff **5**<sup>[15]</sup> umgesetzt wird (Gesamtausbeute ausgehend von **19**: 3.5%).

Beide Makrotricyclen **4** und **5** sind hochschmelzende Verbindungen<sup>[13,15]</sup>, die im Massenspektrum nur den Molekülionenpeak zeigen und nicht weiter fragmentieren. Während **5** in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich ist, weist **4** wegen der zahlreichen Ethanobrücken gute Löslichkeitseigenschaften auf, eine wichtige Voraussetzung zur Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die symmetrische Struktur der Verbindungen folgt aus ihren NMR-Spektren<sup>[16,17]</sup>. Für **5** findet man aufgrund teilweiser Isochronie nur drei <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die aromatischen Protonen, bei **4** hingegen fünf.

Durch Geometrieoptimierung<sup>[18]</sup> bestimmten wir die Strukturen und die Dimensionierung der Hohlräume der Makrocyclen (Abb. 2), um für Komplexierungsstudien geeignete Gastver-

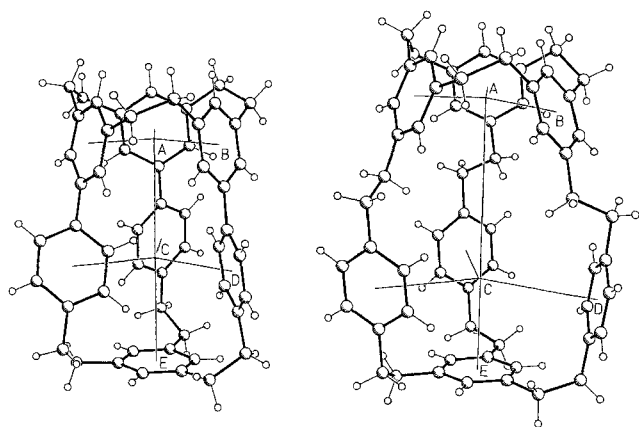


Abb. 2. Die anhand von Geometrieoptimierungen<sup>[18]</sup> ermittelten Strukturen ermöglichen eine Abschätzung der Hohlraumdimensionen<sup>[20]</sup>. Links:  $C_{54}H_{48}$ : A-B: 250 pm; C-D: 315 pm; A-E: 800 pm. Rechts:  $C_{60}H_{60}$ : A-B: 270 pm; C-D: 415 pm; A-E: 947 pm.

bindungen auswählen zu können. Der Kohlenwasserstoff **5** bietet beispielsweise eine maßgeschneiderte Nische für ein Acetonitril-Molekül, während **4** mit seinem größeren Hohlraum Moleküle wie Adamantylamin oder *tert*-Butylamin einschließen könnte. Während Kristallisationsexperimente zur Darstellung der entsprechenden Komplexe erfolglos blieben, weisen orientierende Versuche darauf hin, daß die Komplexe eventuell unter extrem hohen Drücken erhalten werden können<sup>[19]</sup>.

Neben kleinen Neutramolekülen bieten sich insbesondere Metall-Ionen wie  $Ag^I$  als potentielle Gäste an<sup>[21]</sup>. Während die bislang bekannten  $\pi$ -Prismanden<sup>[1a,b,2]</sup> und  $\pi$ -Sphäranden<sup>[1c]</sup>  $Ag^I$  oder  $Ga^I$  ringförmig ummanteln, könnten die konkaven Kohlenwasserstoffe Ionen im Inneren ihres dreidimensional verklammerten Molekülgerüsts einschließen. Durch Extraktionsexperimente mit Silber-Ionen aus wäßriger Phase<sup>[22]</sup> bestimmten wir nun das Komplexbildungsvermögen der Kohlenwasserstoffe **1**, **4** und **5**, des bekannten  $\pi$ -Prismanden **20** und  $\pi$ -Sphäranden **21**, sowie der Vergleichsverbindungen **22** und **23**<sup>[23]</sup> quantitativ<sup>[24]</sup>. Dazu wurden wäßrige Silbernitrat/Pikrinsäure-Lösungen mit einer den Kohlenwasserstoffliganden in unterschiedlicher Konzentration enthaltenden Chloroformphase extrahiert (Abb. 3). Die Bestimmung des Gehalts an Silber-Ionen in beiden Phasen mit der Radiotracer-Methode<sup>[25]</sup> ermöglicht

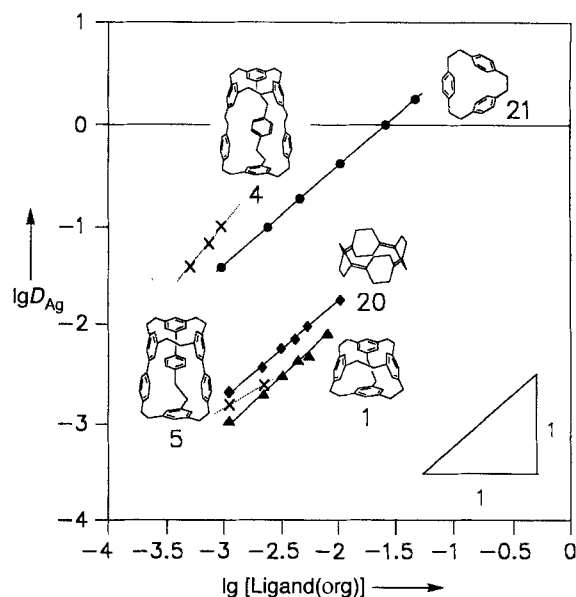


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses  $D_{Ag}$  ( $D_{Ag} = [Ag]$  in Chloroform)/ $[Ag]$  in Wasser) von der Konzentration des Liganden in Chloroform läßt Rückschlüsse auf das Extraktionsvermögen und die Komplexzusammensetzung zu. (Bedingungen: Wäßrige Phase:  $[AgNO_3] = 2.7 \times 10^{-4}$  M, [Pikrinsäure] =  $1 \times 10^{-2}$  M; Org. Phase:  $[Ligand] = 5 \times 10^{-4}$  bis  $5 \times 10^{-2}$  M in  $CHCl_3$ ).

anschließend einen Vergleich des Extraktionsvermögens und gibt Aufschluß über die Stöchiometrie der Komplexe.

Erwartungsgemäß extrahieren die Vergleichsverbindungen **22** und **23**, die einen zu kleinen Hohlraum aufspannen, keine  $Ag^I$ -Ionen (Abb. 4).  $C_{36}H_{36}$  **1** und das Tetraen **20** bilden 1:1-Kom-

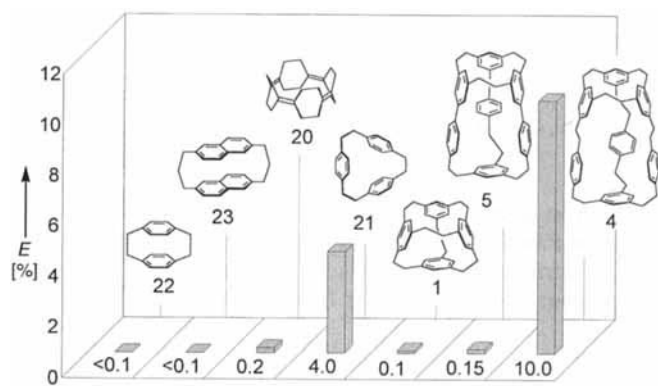


Abb. 4. Vergleich der Extrahierbarkeiten  $E$  für  $Ag^I$  mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen ( $[Ligand] = 1 \times 10^{-3}$  M in  $CHCl_3$ ).

plexe in der organischen Phase, weisen jedoch, wie auch  $C_{54}H_{48}$  **5**, ein relativ geringes Extraktionsvermögen auf. Das [2.2.2]Paracyclophan **21** vermag wegen seiner guten Löslichkeit über einen weiten Konzentrationsbereich effizient zu extrahieren (bei einer Ligandkonzentration von  $5 \times 10^{-2}$  M extrahiert man 67%  $Ag^I$ ), wobei ebenfalls ein 1:1-Komplex in der organischen Phase gebildet wird. Die beste Extraktion von Silber-Ionen ermöglicht jedoch  $C_{60}H_{60}$  **4**, das bei niedrigen Ligandkonzentrationen (bis  $1 \times 10^{-3}$  M) im Vergleich zu **21** mehr als doppelt soviel  $Ag^I$  extrahiert<sup>[26]</sup>. Bei höheren Konzentrationen bilden sich Niederschläge des Komplexes, so daß weitere Untersuchungen im gewählten Extraktionssystem nicht möglich sind. Aufgrund der wenigen Meßpunkte ist deshalb, wie auch bei **5**,

eine eindeutige Bestimmung der Komplexzusammensetzung nicht möglich<sup>[27]</sup>.

Im Vergleich zu heteroatomhaltigen Komplexliganden wie Thiakronen, die Metall-Ionen über freie Elektronenpaare binden, erwarteten wir im Falle der neuen konkaven Kohlenwasserstoffe eine selektivere Komplexierung von Metall-Ionen. Wir untersuchten deshalb das Extraktionsvermögen der Kohlenwasserstoffe **1**, **21** und **4**, die uns in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen, für mehrere Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetall-Ionen. Während **21** tatsächlich weder Alkalimetall-Ionen, noch  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  und  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , die einen ähnlichen Ionenradius wie  $\text{Ag}^{\text{I}}$  haben, nachweisbar extrahiert, findet man bei  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  für  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  eine Extraktionsausbeute von 0.1 % (für  $\text{Na}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$  < 0.1 %). Im Falle von  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$  liegen die Extraktionsausbeuten für Natrium, Calcium und Zink gleichfalls unter 0.1 %, für Quecksilber und Thallium liegen die Werte mit 0.5 % bzw. 0.8 % geringfügig höher (Abb. 5).  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}$  zeigt also verglichen mit anderen Kohlenwasserstoffen das bisher höchste Extraktionsvermögen für Silber bei hoher Selektivität.

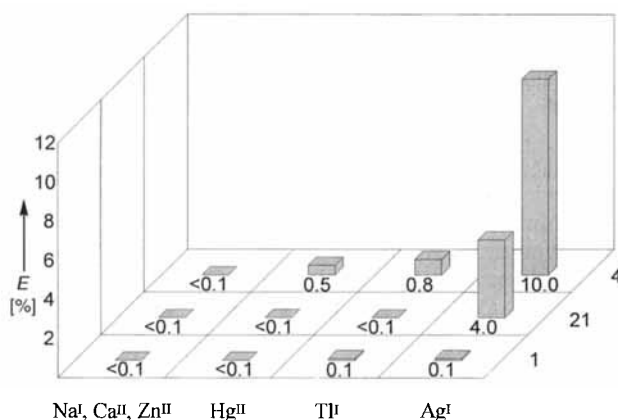


Abb. 5. Vergleich der Extrahierbarkeiten  $E$  für verschiedene Kationen mit den Kohlenwasserstoffen **1**, **21**, **4** ([Ligand] =  $1 \times 10^{-3}$  M in  $\text{CHCl}_3$ ). Die Extrahierbarkeiten für  $\text{Na}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  wurden in getrennten Experimenten untersucht.

Damit ist gezeigt, daß konkave Kohlenwasserstoffe nicht nur eine neue Familie architektonisch ansprechender Moleküle bilden, sondern auch als selektive Wirtverbindungen für die Extraktion von Metall-Ionen von Interesse sein könnten.

Eingegangen am 10. August 1994 [Z 7226]

**Stichworte:** Kohlenwasserstoffe · Silberverbindungen · Sphäranden · Wirt-Gast-Chemie

- [1] Beispiele für Silber- $\pi$ -Prismanden und Sphäranden: a) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985; b) J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *ibid.* **1981**, *103*, 2986–2988; C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1346–1349; c) J. E. McMurry, G. J. Harley, J. R. Matz, J. C. Clardy, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 515–516; d) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1108–1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1089–1090. e) Weitere Beispiele für die  $\pi$ -Donorbeteiligung bei der Komplexierung von Silber-Ionen vgl. A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3102–3110; R. Leppkes, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 215–219.
- [2] a) H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 338–340; b) C. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 177–183.
- [3] Zur Kationen- $\pi$ -Wechselwirkung quartärer Ammoniumsalze mit elektronenreichen Wirtverbindungen vgl. P. C. Kearney, L. S. Mizoue, R. A. Kumpf,

- J. E. Forman, A. McCurdy, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9907–9919; M. A. Petti, T. J. Shepodd, R. E. Barrans, Jr., D. A. Dougherty, *ibid.* **1988**, *110*, 6825–6840.
- [4] Zum Einschluß ungeladener Moleküle in Käfigverbindungen vgl. T. A. Robbins, C. B. Knobler, D. R. Bellew, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 111–122; Übersicht: D. J. Cram, *Nature (London)* **1992**, *356*, 29–36.
- [5] a) F. Vögtle, J. Groß, C. Seel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1069–1070; F. Vögtle, C. Seel, R. Berschheid, J. Groß, P.-M. Windscheif in *Computational Approaches in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: G. Wipff) (NATO ASI Ser. Ser. C **1994**, *426*, 311–317); b) L. F. Lindoy, *Nature (London)* **1992**, *359*, 778–779.
- [6] Unter dem Gesichtspunkt der Konjugation wurde das über Ethenbrücken verknüpfte Analogon von  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  ( $\text{C}_{36}\text{H}_{24}$ ) berechnet: O. Wennerström, U. Noriander, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3233–3237; jüngst wurde über elektronische Strukturen von durchkonjugierten „Sphäriphanen“ berichtet: P. W. Fowler, S. J. Austin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 264–269.
- [7] Faßt man die Benzolringe als Ecken und die Ethenbrücken als Kanten von Polyedern auf, erhält man für  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$  einen Tetraeder, für  $\text{C}_{54}\text{H}_{54}$  ein Prisma und für  $\text{C}_{72}\text{H}_{72}$  einen Würfel. Die Flächen der Polyeder entsprechen den Eintrittsoffnungen auf der Moleküloberfläche, wobei eine durch  $n$  Ecken begrenzte Fläche einem  $[n]$ Metacyclopghan-Fenster entspricht.
- [8] W. Ried, F.-J. Königstein, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2532–2545; H.-E. Högberg, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1982**, *36*, 661–667.
- [9] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**; *Cyclophane Chemistry*, Wiley, Chichester, **1993**.
- [10] P. Knops, N. Sendhoff, H.-B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *161*, 1–36.
- [11] A. Dohm, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 69–106.
- [12] Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Jansen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, für die Bereitstellung der Hochvakuumanlage und Herrn Dipl.-Chem. H. Seyed für die freundliche Unterstützung.
- [13]  $R_f = 0.48$  (Petrolether 40–60/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1); Schmp. > 340 °C; IUPAC-Name: Decacyclo[19.19.8.26.9.214.28.243.46.13.39.112.16.119.23.176.30]hexaconta-1,3(57),6,8,12,14,16(58),19,21,23(59),26,28,30(60),33,35,39,43,45,49,53,55-heneicosaen.
- [14] Darstellung analog R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3053–3059.
- [15]  $R_f = 0.43$  (Kieselgel; Laufmittel: Petrolether 40–60/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1); Schmp. > 340 °C; IUPAC-Name: Decacyclo[17.17.6.26.9.212.26.239.42.229.32.13.35.110.14.117.21.124.28]tetrapentaconta-1,3(51),6,8,10,12,14(52),17,19,21(53),24,26,28(54),29,31,35,39,41,43,47,49-heneicosaen.
- [16] Spektroskopische Daten von **4**:  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.80$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 6H; ArH), 6.77 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, 3H; ArH), 6.67 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 6H; ArH), 6.63 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, 6H; ArH), 6.42 (s, 3H; ArH), 3.0 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (s, 12H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.81$  (3C;  $\text{C}_q$ ), 140.34 (3C;  $\text{C}_q$ ), 139.60 (6C;  $\text{C}_q$ ), 138.94 (3C;  $\text{C}_q$ ), 138.25 (3C;  $\text{C}_q$ ), 128.73 (6C; CH), 127.94 (6C; CH), 126.97 (3C; CH), 126.92 (3C; CH), 126.34 (6C; CH), 38.15 (3C;  $\text{CH}_2$ ), 37.82 (3C;  $\text{CH}_2$ ), 36.31 (3C;  $\text{CH}_2$ ), 36.25 (3C;  $\text{CH}_2$ ), 34.08 (3C;  $\text{CH}_2$ ); MS (DEI):  $m/z$  (%): 780.4(100) [ $M^+$ ].
- [17] Spektroskopische Daten von **5**:  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.95$  (s, 3H; ArH), 6.73 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 1.5$  Hz, 6H; ArH), 6.64 (s, 15H; ArH), 3.07 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 3.04 (s, 12H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140.48$  (3C;  $\text{C}_q$ ), 139.91 (3C;  $\text{C}_q$ ), 139.36 (6C;  $\text{C}_q$ ), 139.25 (3C;  $\text{C}_q$ ), 139.07 (3C;  $\text{C}_q$ ), 128.83 (6C; CH), 127.89 (3C; CH), 126.76 (6C; CH), 126.39 (6C; CH), 126.32 (3C; CH), 35.12 (3C;  $\text{CH}_2$ ), 33.45 (6C;  $\text{CH}_2$ ), 32.71 (3C;  $\text{CH}_2$ ); MS (70 eV),  $m/z$  (%): 696.3770(100) [ $M^+$ ], ber.: 696.3756.
- [18] Die Geometrien wurden mit PM3 (Mopac 6.0, QCPE 455) auf RHF-SCF-Niveau optimiert.
- [19] Lösungen von **5** in Chloroform wurden dazu mit Acetonitril versetzt und in einem abgeschmolzenen Teflonschlauch bei 10 kbar 24 h auf 60 °C erwärmt. Die Proben wurden anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.
- [20] Die Punkte B, D und E markieren jeweils die Schwerpunkte der Benzolringe, A und C die Zentren der jeweiligen Benzolschwerpunkte.
- [21] Zu ab-initio-Berechnungen der endo- und exohedralen Komplexierung von Alkalimetallkationen mit **1** vgl. J. Cioslowski, Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [22] K. Gloe, P. Mühl, J. Beger, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 1–14.
- [23] Das [3.3](2,6)Naphthalenophan **23** wurde uns freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. F. Ott zur Verfügung gestellt. Über die Synthese wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [24] Der Silberkomplex des Deltaphans (siehe Lit. [1 a]) ist unlöslich in Chloroform und kann daher nicht untersucht werden.
- [25] K. Gloe, P. Mühl, *Isotopenpraxis* **1983**, *19*, 257–260.
- [26] Aus den Komplexen läßt sich das Silber ohne Beeinträchtigung des Liganden durch Ausschütteln mit Ammoniak-Lösung als Almminkomplex wiedergewinnen.
- [27] Ein 1:1-Komplex liegt dann vor, wenn die Steigung der Geraden in Abbildung 4 den Wert 1 aufweist.