

schwereren Elementen kann durch den Inert-Pair-Effekt erklärt werden und tritt auch in der Reihe von Verbindungen des Typs $\text{RE}=\text{ER}$ ($\text{E} = \text{N, P, As}$)^[11] auf.

Die Bindungslängen im Molekül legen ein gewisses Maß an Doppelbindungsdelokalisation nahe. Der Abstand $\text{Sb}-\text{C1}$ (2.056(10) Å) ist länger als der anhand von Rechnungen (Hartree-Fock/3-21G*-Basisatz) für das Stibaalken $\text{HSb}=\text{CH}_2$ vorhergesagte (2.01 Å)^[11] und liegt damit im Bereich der Abstände, die in anderen Verbindungen mit delokalisierten Elektronensystemen, z.B. **1** (2.050 Å)^[2], oder resonanzstabilisierten Verbindungen, z.B. **3** (2.049(4) Å)^[4], ermittelt wurden. Auch der $\text{Sb}-\text{Sb}'$ -Abstand (2.774(1) Å) ist kürzer als der von $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Einfachbindungen in Distibananen $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$, wie Ph_2Sb_2 (2.837(1) Å)^[12]. Tatsächlich liegt dieser Wert in einer Größenordnung, welche für an Übergangsmetallkomplexfragmente η^2 -koordinierte $\text{Sb}=\text{Sb}$ -Einheiten typisch ist, wie das Beispiel $[\text{Fe}\{\eta^2\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{Sb}_2\}\text{CO}_4]$ (2.774(1) Å)^[13] zeigt. Die relativ zu den Bindungslängen in Distibananen verkürzte $\text{Sb}-\text{Sb}'$ -Bindung in **4** kann auch durch einen kleineren Atomradius des sp^2 -hybridisierten Sb -Zentrums, verglichen mit dem eines sp^3 -hybridisierten Sb -Zentrums in Distibananen, erklärt werden. Ähnliche Bindungsverkürzungen treten auch bei P-P-Bindungen mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierten P-Zentren auf^[11]. 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 $[\text{Sb}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Bu}_3)\text{-}(\text{OSiMe}_3)]^+$ 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^[8].

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 Stibaalkin **7** resultiert. Aus **7** entsteht über eine Kupplungsreaktion und unter Eliminierung von Hexamethyldisilan **4**. Ähnliche Kupplungsreaktionen, die unter Abspaltung von Si_2Me_6 verlaufen, wurden auch bei der Herstellung von Disilenen beobachtet^[14]. Im Gegensatz dazu führt die verwandte Reaktion von **5** mit $\text{Li}[\text{As}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ zur Freisetzung von Hexamethyldisiloxan aus dem zu **6** analogen Arsanderivat, wobei das Arsaaalkin (2,4,6-C₆H₂/Bu₃)C≡As entsteht^[15, 15]; 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 g, 3.3 mmol) in DME (20 mL) gab man bei -40°C **5** (1.02 g, 3.3 mmol) in DME (15 mL). Nach 4 d bei 20°C (unter Ausschluß von Licht) wurden von der so erhaltenen Lösung die flüchtigen Bestandteile unter verminderter Druck (10^{-3} mbar) entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Extrakte wurden filtriert und das Filtrat im Vakuum (10^{-3} mbar) auf ca. 7 mL eingengt. Nach 12 h Kühlen auf -30°C erhielt man aus dieser Lösung **4** als tiefrote Kristalle.

Ausb. 280 mg (18%); Schmp. 213 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ = 0.43 (s, 18 H, OSiMe_3), 1.39 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.65 (s, 36 H, $t\text{Bu}$), 7.47 (s, 4 H, Ar); MS (70 eV): m/z (%): 936(5) [M^+], 879(3) [$M^+ - t\text{Bu}$], 345(45) [$t\text{Bu}_3\text{PhCOSiMe}_3^+$], 273(100) [$t\text{Bu}_3\text{PhCO}^+$], 73(60) [SiMe_3^+], 57(58) [$t\text{Bu}^+$]; 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-Taweei, *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] D. Durkin, P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, noch unveröffentlicht.
- [8] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 171.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **4**: $T = 173\text{ K}$; $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sb}_2$, triklin. Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.894(4)$, $b = 11.031(4)$, $c = 12.215(4)$ Å, $\alpha = 101.58(3)$, $\beta = 110.97(3)$, $\gamma = 98.02(3)^\circ$, $Z = 1$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.31\text{ gcm}^{-3}$, $V = 1187(1)$ Å³, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.7107$ Å), $\mu = 12.3\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 486$, Kristallgröße $0.2 \times 0.15 \times 0.1$ 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 $1.78(- 0.33)$ e Å⁻³; verwendete Programme SHELXS-86, MolEN. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, 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. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 264.

$\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ und $\text{C}_{54}\text{H}_{48}$: 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 Fullerene- 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 $\text{Ag}^{[11]}$ und $\text{Ga}^{[12]}$ sowie geladene^[3] und ungeladene^[4] organische Moleküle einschließen lassen.

Vor einiger Zeit haben wir über einen ersten sphärisch-konkaven Kohlenwasserstoff **1** berichtet, in dem vier Benzolringe über sechs Ethanobrücke verklammert sind^[5, 6]. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$ **1** repräsentiert den kleinsten Vertreter einer ganzen Familie von makropolyzyklischen 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. Benkoff und Herrn Dipl.-Chem. V. Breitkopf für die Durchführung der Hochdruckexperimente.

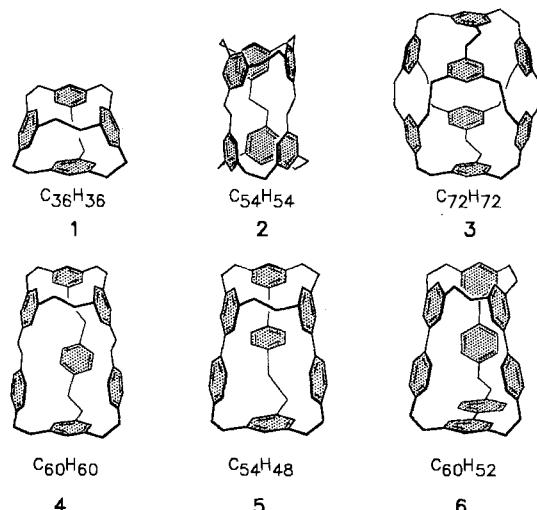


Abb. 1. Oben: $C_{36}H_{36}$, $C_{54}H_{54}$ und $C_{72}H_{72}$ als Vertreter der Reihe der sphärischen 1,3,5-Trimethylenbenzol-Kohlenwasserstoffe. Unten: Einige ausgewählte konvexe Kohlenwasserstoffe mit anderer als 1,3,5-Verknüpfung und anderen Spacerbausteinen.

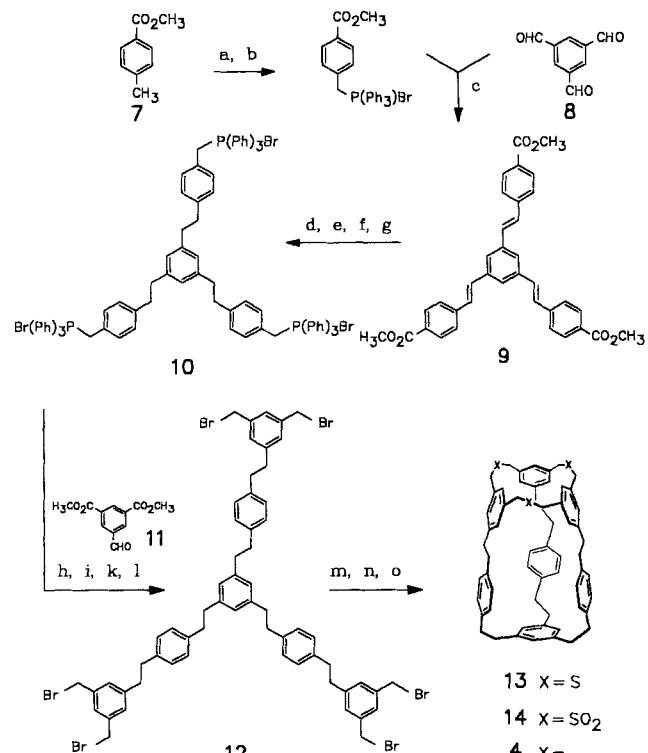
wir zwei weitere Beispiele aus dieser homologen Reihe skizziert, deren Verbindungen die allgemeine Summenformel $[C_9H_9]_{2n}$, hier $n = 2, 3$ und 4 , haben^[17].

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 konvexe Kohlenwasserstoffe denkbar, die eine andere als ausschließlich 1,3,5-Verknüpfung aufweisen oder die andere Spacerbausteine enthalten.

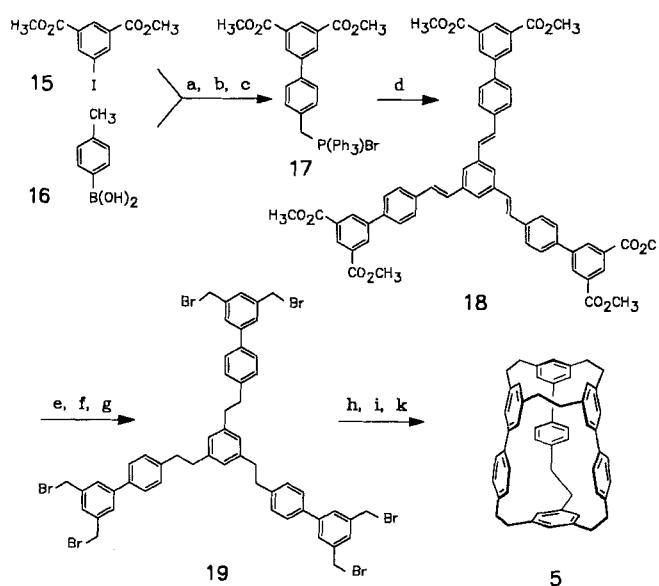
Wir berichten hier über die Synthese der bisher unbekannten sphärischen Kohlenwasserstoffe $C_{60}H_{60}$ **4** und $C_{54}H_{48}$ **5**, mit denen die allgemeine Anwendbarkeit der Synthesestrategie für **1** untermauert wird.

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^[8] **8** liefert das Triolefin **9** als Isomerengemisch. Im Zuge einer drei Stufen umfassenden Umfunktionalisierung (Doppelbindungsdehydrierung (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^[9] mit Natriumsulfid unter Verdünnungsbedingungen^[10] (m) ist der Makrotricyclus **13** zugänglich, der nach Oxidation zu **14** (n) durch pyrolytische Desulfurierung^[11, 12] (o) den neuen decyclischen Kohlenwasserstoff **4** liefert^[13] (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**^[14] (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%; $PPPh_3$, $CHCl_3$, 2 h Rückfluß, 99%; c) $Na/MeOH$, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), Argon, 4 h bei $50^\circ C$, 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 $60^\circ C$, 88%; g) $PPPh_3$, $CHCl_3$, 2 h Rückfluß, 99%; h) $Na/MeOH$, DMF, Argon, 4 h bei $50^\circ C$, 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 $60^\circ C$, 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*-Chlorperoxybenzoësäure, $CHCl_3$, 24 h Raumtemperatur, 96%; o) 10^{-6} Torr, $580^\circ C$, 38%; Gesamtausbeute m–o: 5%.



Schema 2. a) $[Pd(Ph_3)_4]$, 2 N Na_2CO_3 , Toluol, Argon, $95^\circ C$, 8 h, 78%; b) NBS, Azobisisobutyronitril, CH_2Cl_2 , $h\nu$, Rückfluß, 73%; c) $PPPh_3$, $CHCl_3$, 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 $60^\circ C$, 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*-Chlorperoxybenzoësäure, $CHCl_3$, 24 h Raumtemperatur, 71%; k) 10^{-2} Torr, $600^\circ C$, 38%; Gesamtausbeute h–k: 3.5%.

Reaktion mit 1,3,5-Benzoltricarbaldehyd (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**^[15] umgesetzt wird (Gesamtausbeute ausgehend von **19**: 3.5%).

Beide Makrotricyclen **4** und **5** sind hochschmelzende Verbindungen^[13, 15], 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 Ethanobrücke gute Löslichkeitseigenschaften auf, eine wichtige Voraussetzung zur Untersuchung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die symmetrische Struktur der Verbindungen folgt aus ihren NMR-Spektren^[16, 17]. Für **5** findet man aufgrund teilweiser Isochronie nur drei ¹H-NMR-Signale für die aromatischen Protonen, bei **4** hingegen fünf.

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

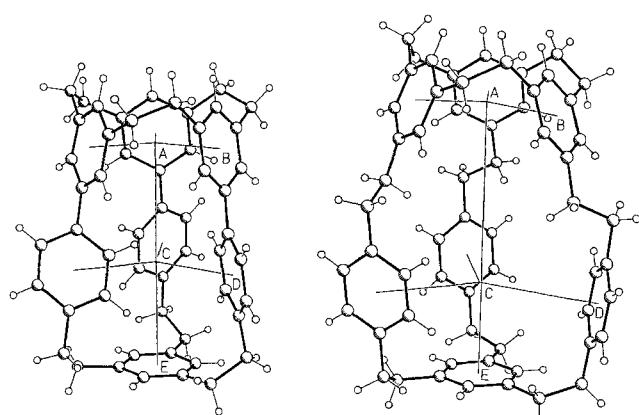


Abb. 2. Die anhand von Geometrieoptimierungen [18] ermittelten Strukturen ermöglichen eine Abschätzung der Hohlraumdimensionen [20]. Links: $C_{54}H_{48}$: A-B: 250 pm; C-D: 315 pm; A-E: 800 pm. Rechts: $C_{60}H_{60}$: A-B: 270 pm; C-D: 415 pm; A-E: 947 pm.

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^[19].

Neben kleinen Neutralmolekülen bieten sich insbesondere Metall-Ionen wie Ag^I als potentielle Gäste an^[21]. Während die bislang bekannten π -Prismanen^[1a, b, 2] und π -Sphäranden^[1c] 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^[22] bestimmten wir nun das Komplexbildungsvermögen der Kohlenwasserstoffe **1**, **4** und **5**, des bekannten π -Prismanen **20** und π -Sphäranden **21**, sowie der Vergleichsverbindungen **22** und **23**^[23] quantitativ^[24]. Dazu wurden wäßrige Silbernitrat/Pikrinsäure-Lösungen mit einer den Kohlenwasserstoffen in unterschiedlicher Konzentration enthaltenden Chloroformphase extrahiert (Abb. 3). Die Bestimmung des Gehalts an Silber-Ionen in beiden Phasen mit der Radiotracer-Methode^[25] ermöglicht

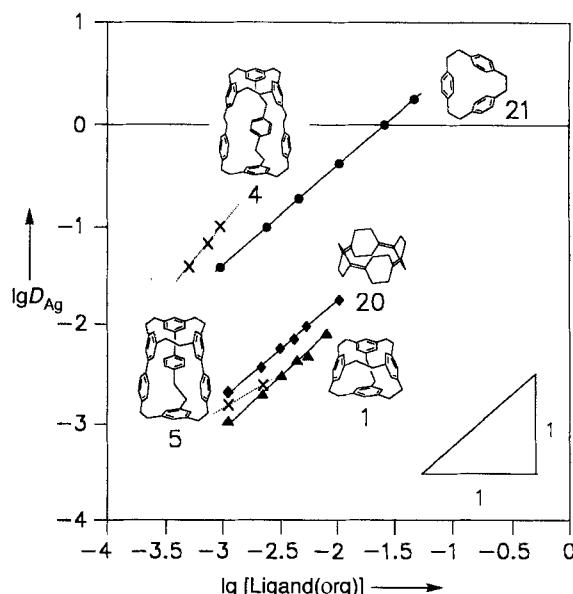


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses D_{Ag} ($D_{Ag} = [Ag]$ in Chloroform)/[Ag] von der Konzentration des Liganden in Chloroform läßt Rückschlüsse auf das Extraktionsvermögen und die Komplexzusammensetzung zu. (Bedingungen: Wäßrige Phase: $[AgNO_3] = 2.7 \times 10^{-4}$ M, [Pikrinsäure]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

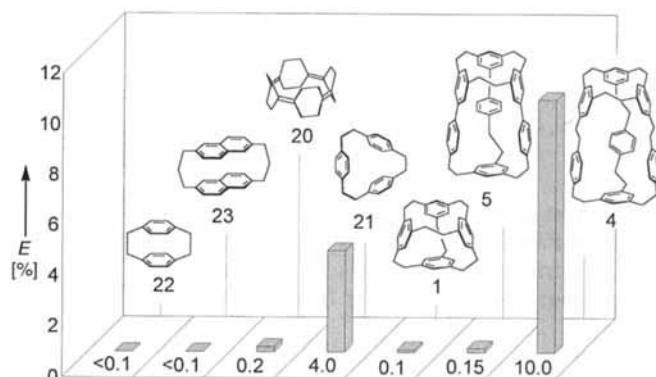


Abb. 4. Vergleich der Extrahierbarkeiten E für Ag^I mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen ($[Ligand] = 1 \times 10^{-3}$ M in $CHCl_3$).

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 5×10^{-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 1×10^{-3} M) im Vergleich zu **21** mehr als doppelt soviel Ag^I extrahiert^[26]. 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^[27].

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 Tl^I und Hg^{II} , die einen ähnlichen Ionenradius wie Ag^I haben, nachweisbar extrahiert, findet man bei $C_{36}H_{36}$ für Tl^I eine Extraktionsausbeute von 0.1% (für Na^I , Ca^{II} , Zn^{II} , Hg^{II} < 0.1%). Im Falle von $C_{60}H_{60}$ 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). $C_{60}H_{60}$ zeigt also verglichen mit anderen Kohlenwasserstoffen das bisher höchste Extraktionsvermögen für Silber bei hoher Selektivität.

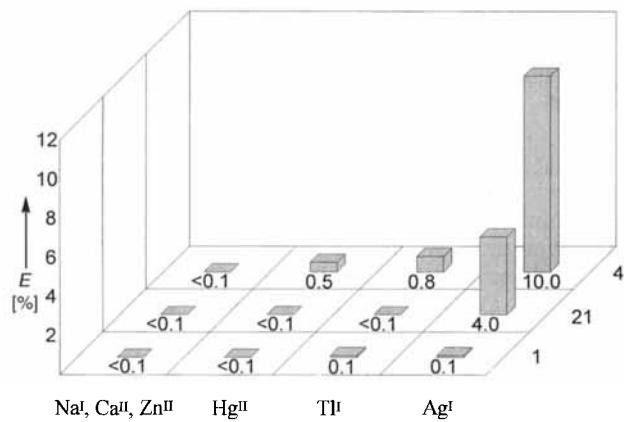


Abb. 5. Vergleich der Extrahierbarkeiten E für verschiedene Kationen mit den Kohlenwasserstoffen **1**, **21**, **4** ($[Ligand] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ in $CHCl_3$). Die Extrahierbarkeiten für Na^I , Ca^{II} und Zn^{II} wurden in getrennten Experimenten untersucht).

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- π -Prismanen 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 π -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- π -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. Sheppard, 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. Berseheid, 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 Ethenobrücken verknüpfte Analogon von $C_{36}H_{36}$ ($C_{36}H_{24}$) berechnet: O. Wennerström, U. Norriander, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3233–3237; jüngst wurde über elektronische Strukturen von durchkonjugierten „Sphäriphenen“ 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 Ethanobrücken als Kanten von Polyedern auf, erhält man für $C_{36}H_{36}$ einen Tetraeder, für $C_{54}H_{54}$ ein Prisma und für $C_{72}H_{72}$ einen Würfel. Die Flächen der Polyeder entsprechen den Eintrittsöffnungen auf der Moleküloberfläche, wobei eine durch n Ecken begrenzte Fläche einem $[2_n]Metacyclophan$ -Fenster entspricht.
- [8] W. Ried, F. J. Königstein, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2532–2545; H.-E. Höglberg, 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. Mekelburger, 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. Seyeda für die freundliche Unterstützung.
- [13] $R_f = 0.48$ (Petrolether 40–60/ CH_2Cl_2 1:1); Schmp. > 340 °C; IUPAC-Name: Decacyclo[19.19.8.2^{6,9}.2^{14,28}.2^{23,46}.1^{3,39}.1^{12,16}.1^{19,23}.1^{76,30}]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-heneicosanen.
- [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/ CH_2Cl_2 1:1); Schmp. > 340 °C; IUPAC-Name: Decacyclo[17.17.6.2^{6,9}.2^{12,26}.2^{39,42}.2^{29,32}.1^{3,35}.1^{10,14}.1^{17,21}.1^{24,28}]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-heneicosanen.
- [16] Spektroskopische Daten von **4**: ¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.80$ (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 6H; ArH), 6.77 (t, ³J(H,H) = 1.5 Hz, 3H; ArH), 6.67 (d, ³J(H,H) = 8 Hz, 6H; ArH), 6.63 (d, ³J(H,H) = 1.5 Hz, 6H; ArH), 6.42 (s, 3H; ArH), 3.0 (m, 12H; CH_2), 2.70 (m, 12H; CH_2), 2.61 (s, 12H; CH_2); ¹³C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 140.81$ (3C; C_q), 140.34 (3C; C_q), 139.60 (6C; C_q), 138.94 (3C; C_q), 138.25 (3C; 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; CH_2), 37.82 (3C; CH_2), 36.31 (3C; CH_2), 36.25 (3C; CH_2), 34.08 (3C; CH_2); MS (DEI): m/z (%): 780.4(100) [M^+].
- [17] Spektroskopische Daten von **5**: ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.95$ (s, 3H; ArH), 6.73 (d, ³J(H,H) = 1.5 Hz, 6H; ArH), 6.64 (s, 15H; ArH), 3.07 (m, 12H; CH_2), 3.04 (s, 12H; CH_2); ¹³C-NMR (62.89 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 140.48$ (3C; C_q), 139.91 (3C; C_q), 139.36 (6C; C_q), 139.25 (3C; C_q), 139.07 (3C; 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; CH_2), 33.45 (3C; CH_2), 32.71 (3C; 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 exohedralem Komplexierung von Alkalimetallkationen mit **1** vgl. J. Ciosowski, 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. [1a]) 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 Amminkomplex wiedergewinnen.
- [27] Ein 1:1-Komplex liegt dann vor, wenn die Steigung der Geraden in Abbildung 4 den Wert 1 aufweist.