

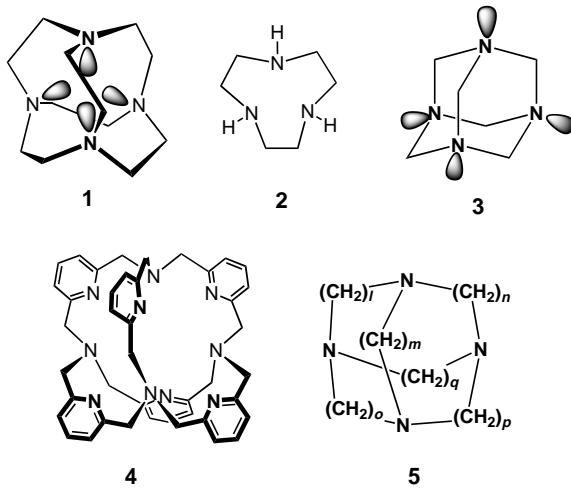
52 mg (0.33 mmol) getrocknetes 2,2'-Bipyridin eingetragen und 5 mL PMDTA aufpipettiert. Die Schlenk-Falle wird in Schräglage so befestigt, daß die Bipyridin-Lösung stets Kontakt mit dem Metallspiegel hat. Aus der violett-braunen Lösung wachsen innerhalb von 3 d tiefrote, luftempfindliche Blöcke. Kristallstrukturbestimmung: Tiefforte Blöcke $C_{10}H_8N_2Na_2 \cdot 2C_9H_{23}N_3$ ($M_r = 548.77$), $a = 1322.7(2)$, $b = 1427.6(2)$, $c = 1803.2(2)$ pm, $\beta = 105.380(8)^\circ$, $V = 3283.0(8) \times 10^6$ pm 3 ($T = 200$ K), $\rho_{\text{ber}} = 1.110$ g cm $^{-3}$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\mu = 0.091$ mm $^{-1}$, 6376 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, davon 5103 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0289$). Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 342 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + (0.0634P)^2 + 2.8032P$, R für 3120 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0592$, wR_2 für alle 5103 Daten = 0.1625, GOOF = 1.008, Restelektronendichte 0.33/−0.25 e Å $^{-3}$. N- und Na-Zentren sowie nicht fehlgeordnete C-Zentren werden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, fehlgeordnete C-Zentren mit isotropen Auslenkungsparametern und Wasserstoffzentren geometrisch ideal positioniert mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{\text{iso}(H)} = 1.2 \times U_{\text{eq}(C)} (\text{CH}/\text{CH}_2)$]; [$U_{\text{iso}(H)} = 1.5 \times U_{\text{eq}(C)} (\text{CH}_3)$] nach dem Reitermodell verfeinert. In einem der beiden PMDTA-Moleküle sind mehrere Kohlenstoffzentren über zwei Positionen ungeordnet, welche Besetzungen zwischen mindestens 30 % und 70 % aufweisen. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101832 ([$(C_{10}H_8N_2^2)_{\text{Na}}^+(\text{dme})_2$] $_{\infty} \cdot C_7H_8$), CCDC-101842 ([$(C_{10}H_8N_2Na_2 \cdot C_6H_{16}N_2)_6 \cdot O \cdot 2Na$] $\cdot 4C_2H_6$) und CCDC-101833 [$(C_{10}H_8N_2^2)_{\text{Na}}^+(\text{pmdta})_2$] $_{\infty}$ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] Die Dichtefunktional-Berechnungen erfolgten ausgehend von den experimentellen Strukturdaten^[10] mit dem Programm Gaussian 94 (Revision E.2, Autoren: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995). Zur Methode Density Functional Theory B3LYP vgl. a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785; c) B. Miehlich, A. Sariu, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200. Die Berechnungen mit 6–31G* Basissätzen (W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257; M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 76, 163) sind ausgehend von den Strukturkoordinaten der Verbindung^[10] auf dem Rechner „Biturbo“ (Dual Intel-Pentium II PC) des Arbeitskreises durchgeführt worden.
- [12] Die Annahme teilweise solvensgetrennter Ionentripel [M_{solv}^{+} (bpy) $^{2-}$] $_{\infty}$ [M_{solv}^{+}] (S. Herzog, R. Taube, *Z. Chem.* **1962**, 2, 208) trifft somit auf kristallisierte Salze nicht zu.
- [13] L. Echegoyen, A. DeCian, J. Fischer, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 838.
- [14] J.-M. Lehn, P. N. W. Baxter, und G. Hanan (Universität Straßburg) sowie H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl und V. Krenzel (Universität Frankfurt), unveröffentlichte Ergebnisse.

Das Proton-Cryptat von Hexaethylentetramin**

Yuji Miyahara,* Yurika Tanaka, Kiichi Amimoto, Takamitsu Akazawa, Tsutomu Sakuragi, Haruhito Kobayashi, Kazuomi Kubota, Masahiko Suenaga, Hiroyuki Koyama und Takahiko Inazu*

Hochsymmetrische Moleküle waren seit jeher faszinierende Ziele für synthetisch arbeitende Chemiker.^[1] Hexaethylentetramin **1** ist unser Ziel, seit 1,4,7-Triazacyclonanon **2** erstmals in unserem Labor hergestellt wurde;^[2] dies jedoch nicht nur aufgrund seiner Schönheit als *T*-symmetrisches Molekül, sondern auch, da man infolge der Ansammlung der vier freien Elektronenpaare des Stickstoffatoms im Zentrum des kleinen Käfigs eine außergewöhnlich hohe Elektronendichte im molekularen Hohlraum erwartete. Letzteres unterscheidet sich stark von dem wohlbekannten Hexamethylentetramin **3**, in dem die freien Elektronenpaare in der *T*_d-symmetrischen Adamantan-Struktur nach außen gerichtet sind.



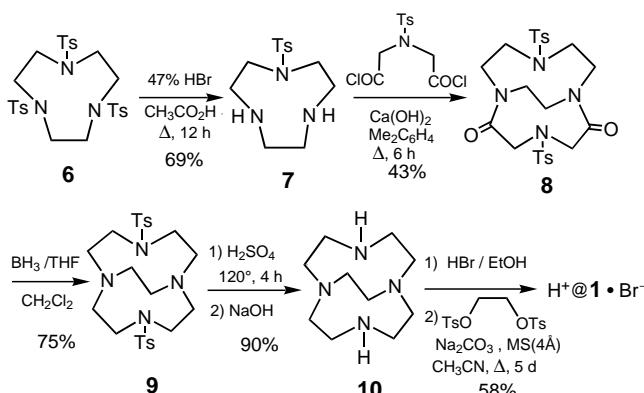
Während sich **3** durch bloßes Mischen von Ammoniak und Formalin auf einfache Weise bildet, blieben unsere Versuche, **1** herzustellen, aufgrund seiner bedeutenden Spannung^[3] und der Schwäche der C-N-Bindungen viele Jahre erfolglos. Obwohl ein Hohlraum mit hoher Elektronendichte in **4**,^[4] welches ebenfalls *T*-symmetrisch ist, verwirklicht werden

[*] Dr. Y. Miyahara, Prof. Dr. T. Inazu, Y. Tanaka, K. Amimoto, T. Akazawa, T. Sakuragi, H. Kobayashi, K. Kubota, Dr. M. Suenaga, Prof. Dr. H. Koyama
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashiku, Fukuoka 812-8581 (Japan)
Fax: (+81) 92-642-2607
E-mail: miyahsc@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for COE-Research „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 08CE2005) unterstützt und z.T. auf dem 27th Symposium on Structural Organic Chemistry an der Osaka Prefecture University (Oktober 1997) vorgestellt. Wir danken Dr. M. Shiro von den Röntgenforschungslabors der Rigaku Corporation für die Aufnahme der Röntgenstrukturdaten von $H^+@1 \cdot Br^-$.

konnte, waren wir doch um so mehr von dem kleineren und einfacheren **1** fasziniert. Springborg et al. berichteten über die Synthese von **5** ($l=3, m=n=o=p=2, q=3$),^[5] das nur um zwei Kohlenstoffatome größer ist als unser Zielmolekül.^[6] Hier berichten wir nun über die erfolgreiche Synthese von **1**, wenngleich in Form des Proton-Cryptats $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$, wobei im letzten Cyclisierungsschritt die Methode von Springborg et al. angewendet wurde.

Die Syntheseroute zur vorletzten Stufe, dem Tetramin **10**, ist eher konventioneller Art (Schema 1), erfordert jedoch bei jedem Schritt besondere Vorsicht. Zwei der Tosylgruppen in **6**



Schema 1. Synthese von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$. Ts = Tosyl = Toluolsulfonyl.

wurden entfernt, indem die Verbindung **5** 5 h in 47proz. $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2/1) unter Rückfluß erhitzt wurde; aus der Lösung kristallisierte das Bis(hydrogenbromid)-Salz von **7** aus.^[7] Die Umsetzung des Salzes mit festem KOH in Benzol unter Rückfluß und azeotroper Entfernung des Wassers ergab in 69 % Ausbeute **7** in Form eines schwach gelben Feststoffs. Der kritischste Syntheseschritt war die Kupplung von **7** mit *N*-(*p*-Tosyl)iminodiacetylchlorid zum bicyclischen Diamid **8**. Um **8** in akzeptablen Ausbeuten von 30–43 % zu erhalten,^[8] mußte, vermutlich, um den Spannungsaufbau von **7** nach **8** zu überwinden, als Lösungsmittel für die Reaktion unter Hochverdünnungsbedingungen das hochsiedende Xylool verwendet werden. Die Nebenreaktionen des basenempfindlichen Säurechlorids, die bei der hohen Reaktionstemperatur besonders ausgeprägt sind, konnten unterdrückt werden, indem als milde und nichtflüchtige Base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und gleichzeitig 4-Å-Molekularsieb zum Auffangen des gebildeten Wassers eingesetzt wurden.

Die Reduktion des Diamids **8** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in Dichlormethan verlief glatt und in 75 % Ausbeute. Die Detosylierung von **9** in H_2SO_4 bei 120°C und die anschließende Umsetzung mit KOH lieferten in 90 % Ausbeute **10** in Form von farblosen Kristallen (Schmp. 97–99 °C nach Sublimation bei 50 °C/20 Torr).

Der abschließende Ringschluß wurde, abgesehen davon, daß zur Ethylenverbrückung statt Trimethylenglycoldi-*p*-tosylat Ethylenglycoldi-*p*-tosylat eingesetzt wurde, unter den von Springborg et al. beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Es wurde eine Mischung aus **5** · 3HBr, dem Di-*p*-tosylat, Na_2CO_3 und pulverisiertem 4-Å-Molekularsieb in Acetonitril fünf Tage unter Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, das Acetonitril verdampft und der Rückstand aus Chloroform kristallisiert, wobei farblose, rechteckige

Plättchen erhalten wurden, die das bei der Kristallisation verwendete Lösungsmittel leicht verloren und sich an der Luft verflüssigten. Auf Grundlage der analytischen und spektroskopischen Daten erwies sich das Produkt als das Proton-Cryptat der Zielverbindung **1** mit Br^- als Gegenion, wenngleich bei der Cyclisierung Di-*p*-tosylat eingesetzt wurde; beschrieben werden kann es durch die Formel $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$. Eine Ausbeute in Höhe von 58 % war möglich, wenn die aufgrund der (in Lösung besonders ausgeprägten) Empfindlichkeit von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$ gegenüber Säuren, Luft, Licht und hohe Temperaturen nötigen Vorsichtsmaßnahmen getroffen wurden.

Das FAB-Massenspektrum des Produktes zeigte den Ionpeak der Ausgangsverbindung bei m/z 225.3, der $\text{H}^+@1$ zugeordnet werden kann. Die für eine im Vakuum getrocknete Probe erhaltene Elementaranalyse (C 46.16, H 7.94, N 17.37) ist zufriedenstellend, wenn Reste von Chloroform berücksichtigt werden (berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot \text{HBr} \cdot 0.09\text{CHCl}_3$: C 45.95, H 8.00, N 17.73).

Der endgültige Beweis der Struktur des Cryptats $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Ein in Chloroform gezüchteter Kristall wurde in eine Kapillare eingeschlossen und während der Datensammlung mit einem Flächendetektor auf -120°C gekühlt, um Strahlungsschäden so gering wie möglich zu halten.^[9] Wie in Abbildung 1

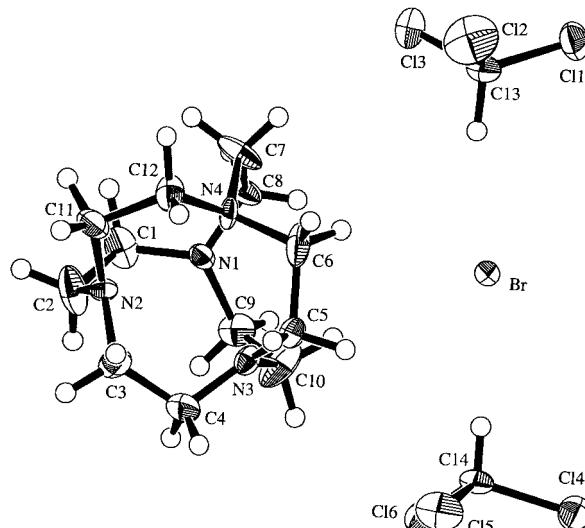


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^- \cdot 2\text{CHCl}_3$ (thermische Ellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeit).

dargestellt, ist der Käfig leicht infolge der erwarteten T -Symmetrie verzerrt. Unerwarteterweise konnte das eingeschlossene Proton nicht in der Fourier-Differenzkarte lokalisiert werden. Jedoch unterscheidet sich eines der vier Stickstoffatome, N4, in einigen Punkten von den anderen: 1) Die N···N-Abstände zu den anderen Stickstoffatomen sind fast gleich (N4-N1 2.650, N4-N2 2.598, N4-N3 2.603 Å) und kürzer als die zwischen den anderen Stickstoffatomen (N1-N2 2.857, N1-N3 2.860, N2-N3 2.827 Å), 2) alle von N4 ausgehenden N-C-Bindungen sind relativ lang (N4-C7 1.491, N4-C6 1.455, N4-C12 1.484 Å), und 3) die N-C-Bindungen an den „Enden“ der von N4 ausgehenden Ketten sind alle ungewöhnlich kurz (C8-N1 1.372, C5-N3 1.376, C11-N2 1.393 Å). Das einge-

schlossene Proton sollte daher wegen der elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Gegenion im festen Zustand dem N4-Atom benachbart sein.

Interessant ist, daß der Kristall zwei Moleküle Chloroform enthält, die Wasserstoffbrückenbindungen zum Bromid-Ion bilden ($C_{13}\text{-Br}$ 3.553, $C_{14}\text{-Br}$ 3.627 Å); die Atome C13, Br und C14 sind in beinahe linear aufgereiht (175.7°). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse zeigte eine Chloroform-enthaltende Probe von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$ in Nujol im IR-Spektrum eine Absorption bei 2450 cm^{-1} (Abbildung 2C). Diese Absorption trat nicht auf,

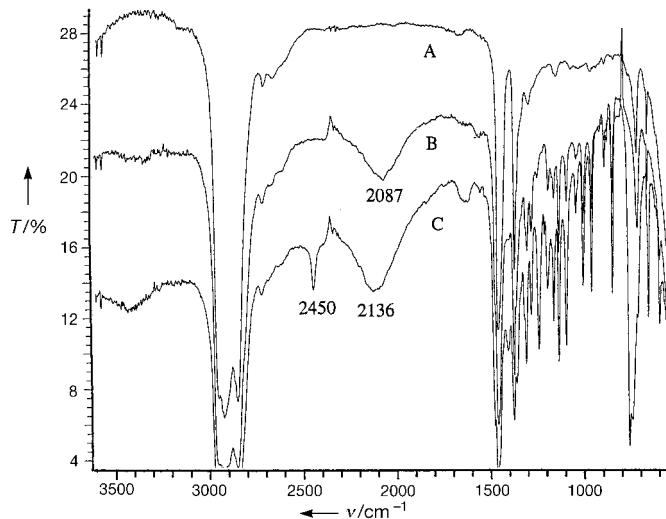


Abbildung 2. IR-Spektren von Nujol (A), von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$ in Nujol (B) und von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^- \cdot 2\text{CHCl}_3$ in Nujol (C). T = Transmission.

als die gleiche Probe in CH_2Cl_2 gemessen oder das eingeschlossene CHCl_3 entfernt wurde (Abbildung 2B). Die ausgeprägte Verschiebung der Bande der C-H-Streckschwingung zu einer im Vergleich zu der von freiem CHCl_3 (3040 cm^{-1}) niedrigeren Frequenz sollte von der Wasserstoffbrückenbindung herrühren.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der IR-Spektren ist jedoch das Auftreten einer breiten, aber deutlichen Bande bei ca. 2100 cm^{-1} . Form und Position dieser Bande wurden kaum beeinflußt, wenn die Messungen in CH_2Cl_2 durchgeführt wurden (2132 cm^{-1}), was zu dem Schluß führt, daß äußere Effekte keine Wirkung darauf haben. Ausführliche Untersuchungen von Alder et al. an über Wasserstoffbrücken zwischen Brückenköpfen gebundenen Ionen bei bicyclischen Diaminen zeigten, daß die Streckschwingungsbande über Wasserstoffbrücken gebundener N-H-Gruppen im Bereich von 2450 cm^{-1} (bei Systemen mit einem N–H \cdots N-Winkel von 130°) bis zu $1400\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ (bei einem linearen N–H \cdots N-System mit starken Wasserstoffbrückenbindungen) liegt.^[10] Unter der Annahme, daß sich das eingeschlossene Proton im Zentrum des Käfigs befindet, weist das vorliegende System daher sogar bei den ungünstigeren tetraedrischen Bindungswinkeln von 109° günstige Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen auf.

Wie erwartet lieferte die NMR-Spektroskopie mehr Informationen über die Struktur von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$. Im Unter-

schied zu den komplexen Multipletts, die man für die CH_2 -Protonen von **10** und seinen Salzen beobachtet, ist das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$ in CDCl_3 sehr einfach. Es besteht aus einem Singulett des eingeschlossenen Protons bei $\delta = 15.00$ und einem scharfen Signal bei $\delta = 3.04$ für die CH_2 -Protonen im Verhältnis 1:24; die charakteristischen *p*-Tosyl-Peaks sind nicht vorhanden. Am bezeichnendsten ist, daß das Signal der CH_2 -Protonen nicht ein Singulett, sondern ein enges Dublett ist, dessen Signale um 1.0 Hz voneinander getrennt sind. Daß diese Aufspaltung durch die Kopplung mit dem eingeschlossenen Proton verursacht wird, wurde durch ein Entkopplungsexperiment mit Einstrahlung bei $\delta = 15.00$ bestätigt. Das Auftreten eines einzigen Peaks im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$ bei $\delta = 48.05$ deutet ebenfalls auf eine symmetrische Struktur hin.

Die offensichtliche T_d -Symmetrie von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$ leitet sich offensichtlich von einer Mittelung der Signale auf der NMR-Zeitskala ab. ^1H -NMR-Untersuchungen (400 MHz) bei verschiedenen Temperaturen ergaben, daß das enge Dublett der CH_2 -Protonen bei Temperaturerniedrigung zu einem breiten Singulett zusammenfiel und unterhalb der Koaleszenztemperatur von -65°C auf ähnliche Weise wie die Signale der axialen und äquatorialen Protonen in Cyclohexan in ein AA'BB'-System aufgespalten wird (Abbildung 3).

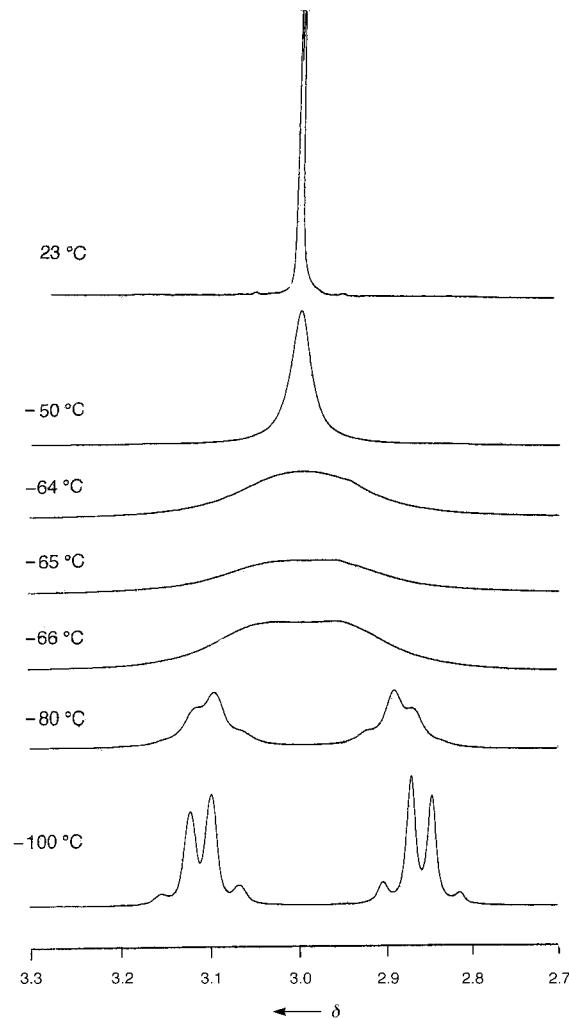


Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von $\text{H}^+@1\cdot\text{Br}^-$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ (3/2).

Wie in Abbildung 4 gezeigt, sind die interessantesten Eigenschaften von $\text{H}^+@1$ als *T*-symmetrische Spezies dessen Chiralität und die Tatsache, daß sich die Enantiomere ineinander umwandeln. Wird das chirale Shift-Reagens (*R*)-(-)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol bei Raumtemperatur zu

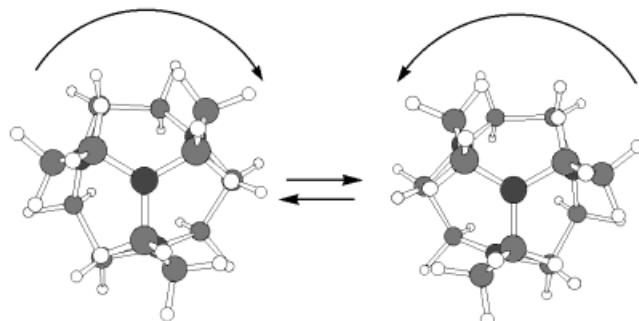


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Umwandlung der Enantiomere des *T*-symmetrischen $\text{H}^+@1$ ineinander.

einer Lösung von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$ in CD_2Cl_2 gegeben und das ^1H -NMR-Spektrum unmittelbar darauf bei -90°C gemessen, spalten die Signale des eingeschlossenen Protons und eines der CH_2 -Protonen in zwei Signale mit ungefähr gleicher Intensität auf (Abbildung 5). Die Aktivierungsenergie ΔG_{208} für die Umwandlung der Enantiomere ineinander wurde aus

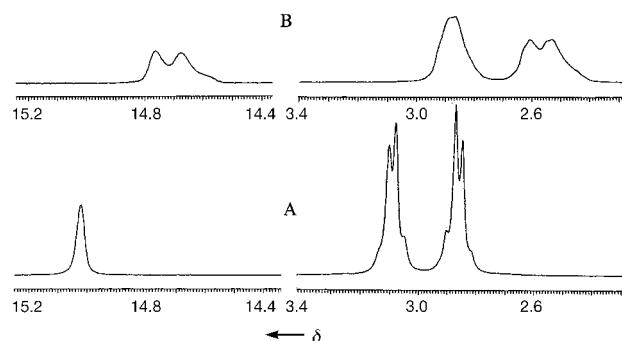


Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektren von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$ in CD_2Cl_2 bei -90°C vor (A) und nach Zugabe des chiralen Shift-Reagens (*R*)-(-)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol (B).

dem Unterschied in der chemischen Verschiebung bei -100°C und einer Linienformanalyse auf der Grundlage des AA'BB'-Spinsystems zu ungefähr $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt.

Das Protonensignal bei so tiefem Feld wie $\delta = 15.00$ ist für das Proton einer Wasserstoffbrückenbindung typisch.^[10] So-
gar im größeren **5** ($l=3, m=n=o=p=q=3; \delta = 15.2$ in D_2O) ist das eingeschlossene Proton durch die Wasserstoff-
brückenbindungen sehr fest im Hohlraum gebunden und
konnte mit wäßriger Base nicht entfernt werden.^[5] Ebenso
deutete nichts darauf hin, daß sich das eingeschlossene Proton
von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$ ($\delta = 15.17$ in D_2O) entfernen ließe, um freies **1**
zu bilden; ebensowenig konnte es in einer stark alkalischen
Lösung (3 M NaOD) gegen ein externes Deuteron ausge-
tauscht werden, auch wenn die Lösung 14 Tage bei Raum-
temperatur stehengelassen und anschließend drei Tage auf
 95°C erhitzt wurde.

Zusätzlich zu den fortgesetzten Anstrengungen, protonen-
freies **1** herzustellen, versuchen wir, ein Alkali- oder ein
Übergangsmetallion in **1** einzuschließen, wobei unser letzt-
endliches Ziel die Einkapselung eines Metallatoms ist.

Eingegangen am 9. Oktober 1998 [Z12510]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 956–959

Stichwörter: Cryptate • Käfigverbindungen • Stickstoff-
heterocyclen

- [1] Sogar die höchstmögliche ikosaedrische Symmetrie (I_h) ist inzwischen mit der Struktur des Dodecahedrins realisiert worden: a) R. J. Ternansky, D. W. Balough, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4503–4504; b) L. A. Paquette, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 4495–4500; c) L. A. Paquette, Y. Miyahara, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1716–1718.
- [2] H. Koyama, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 481–484.
- [3] Die sterische Energie von **1** ($74.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist beträchtlich höher als die von **10** ($46.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), wie mit Allingers in ein SYBYL-Molecular-Modeling-Paket (Tripos Associates) implementiertes MM3(94)-Molecular-Mechanics-Programm errechnet wurde. Neue Ab-initio-Rechnungen an **1** und $\text{H}^+@1$ ergaben, daß das eingeschlossene Proton in $\text{H}^+@1$ im Zentrum des Hohlraums eine sehr starke Vierzentren-Wasserstoffbrückenbindung eingeht: S. T. Howard, I. A. Fallis, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7117–7119.
- [4] H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1323–1331.
- [5] J. Springborg, C. E. Olsen, I. Søtofte, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 555–563. Das Tetramin **5** ($l=m=n=o=p=q=3$) wurde ebenfalls beschrieben: a) J. Springborg, U. Pretzmann, C. E. Olsen, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 294–298; b) J. Springborg, U. Pretzmann, C. E. Olsen, I. Søtofte, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 289–296.
- [6] Springborg et al. erwähnten ihren Fehlschlag, mit ihrer Methode **10** herzustellen: J. Springborg, P. Kofod, C. E. Olsen, I. Søtofte, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 564–570.
- [7] J. L. Sessler, J. W. Sibert, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4143–4146.
- [8] Die Ausbeute an **8** stieg bei Erhöhung der Siedetemperatur des Lösungsmittels durch Wechsel von Benzol auf Toluol und Xylol. Hinzu kam, daß, wenn eine der Ethylenbrücken in **7** durch eine sterisch weniger anspruchsvolle *o*-Phenylengruppe ersetzt wurde, die Cyclisierung bereitwillig bei Raumtemperatur in 53 % Ausbeute verlief: Y. Miyahara, K. Handou, T. Inazu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von $\text{H}^+@1 \cdot \text{Br}^-$: Die Messungen wurden an einem farblosen Prisma ($0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$) in einer versiegelten Kapillare bei -120°C durchgeführt; Rigaku-RAXIS-II-Gerät mit einem Bildplatten-Flächendetektor, graphitmonochromatisierte $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) bis $2\theta = 54^\circ$. Von 5363 gesammelten Gesamtrflexen wurden 3733 beobachtet [$F > 3.0\sigma(F)$]; Lorentz-Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt. Kristalldaten: $C_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot \text{Br} \cdot 2\text{CHCl}_3$, $M_r = 543.01$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 21.078(3)$, $b = 17.378(3)$, $c = 12.560(3) \text{ \AA}$, $V = 4600(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.57 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 24.95 \text{ cm}^{-1}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS86). Alle Wasserstoffatome (außer dem eingeschlossenen Proton) wurden gefunden, aber als in idealisierten Positionen fixiert verfeinert. Die abschließenden Restwerte $R = 0.051$ und $R_w = 0.025$ wurden nach Verfeinerung gegen $|F|$ erhalten; min./max. Restelektronendichte $-1.25/1.08 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103234“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Übersichtsartikel: R. W. Alder, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 683–713.

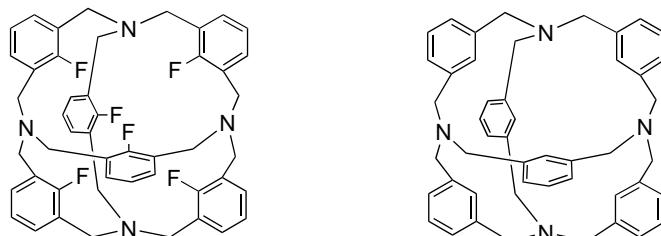
Ein Kaliumkomplex einer fluorhaltigen makrocyclischen Käfigverbindung: Wechselwirkungen zwischen Fluoratomen und Metallionen**

Hiroyuki Takemura,* Noriyoshi Kon, Mikio Yasutake, Hiroyuki Kariyazono, Teruo Shinmyozu und Takahiko Inazu

Wechselwirkungen zwischen kovalent gebundenen Fluoratomen (C–F) und Metallkationen sind schon in Festkörpern beobachtet und anhand kristallographischer Daten diskutiert worden.^[1] Obgleich theoretische Studien zeigen, daß solche Wechselwirkungen auch in Lösung vorliegen können,^[2] sind nur wenige experimentelle Untersuchungen darüber bekannt.^[3] Cram et al. beschäftigten sich 1984 zuerst mit diesem Thema,^[4] aber die fluorierten Sphäranden zeigten keine Komplexierungstendenzen gegenüber Alkalimetallkationen.

Plenio et al. synthetisierten kürzlich verschiedene Makrocyclen mit Sauerstoff und Fluor als Donoratomen. Aus den ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Daten, den Kristallstrukturanalysen und den Stabilitätskonstanten schlossen sie, daß das Fluoratom eine wichtige Rolle bei der Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallkationen spielt.^[5] Diese Ergebnisse sind wahrscheinlich der erste experimentelle Nachweis von C–F…M⁺-Wechselwirkungen. Allerdings enthalten die untersuchten Makrocyclen Ethylenoxagruppen, deren O-Atome zweifellos beträchtlich zur Komplexierung der Metallionen beitragen. Deshalb muß der komplexierende Effekt der Sauerstoffatome von den Gesamtkationaffinitäten abgezogen werden, und die einzelnen Daten müssen sorgfältig im Hinblick auf eine Diskussion der C–F…M⁺-Wechselwirkungen geprüft werden.

Ist es möglich, die Wechselwirkungen bei Kationenrezeptoren, die das Fluoratom als einziges Donoratom aufweisen, zu beobachten? Um diese Frage eindeutig beantworten zu können, konzipierten wir ein Wirtmolekül, in dem nur das Fluoratom als Donor fungiert. Wir haben bereits über die einfache Synthese der Käfigverbindung **2** und ihrer Analoga berichtet.^[6] Das Pyridinanalagon von **2** ist ein ideales

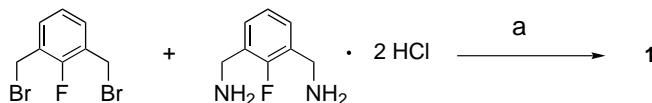


1

2

Wirtmolekül für sphärische Kationen, da es eine präorganisierte Struktur mit einem „erzwungenen“ Hohlraum aufweist. Die Verbindung zeigte ausgeprägtes Komplexierungsvermögen gegenüber Alkalimetallkationen, dem Ammoniumion und Protonen. In Anlehnung an diese Wirtstrukturen konstruierten wir den fluorhaltigen Sphäranden, indem die Pyridin- oder Benzoleinheiten durch Fluorbenzol ersetzt wurden und somit ein präorganisierter Hohlraum mit sechs nach innen weisenden C–F-Donoreinheiten entstand (**1**). Wir berichten hier über die Synthese des Wirts **1**, sein Komplexierungsvermögen gegenüber Kationen sowie über die Struktur des Kaliumkomplexes von **1**.

Die Synthese von **1** verläuft ähnlich der von **2**.^[6f] Die Umsetzung von 2-Fluor-1,3-bis(brommethyl)benzol mit 2-Fluor-1,3-bis(aminomethyl)benzol-Dihydrochlorid unter Phasentransferbedingungen ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bu}_4\text{NBr}$ /wäbr. KOH) lieferte **1** in 2.3 % Ausbeute (Schema 1). Zur Bestimmung



Schema 1. Synthese der Käfigverbindung **1**: a) CH_2Cl_2 /wäbr. KOH, Bu_4NBr .

des Komplexierungsvermögens wurden Extraktionsexperimente mit Metallpikraten (Metall: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ und NH_4^+ ; Pikrat (Pic^-) = $2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$) durchgeführt. In Abbildung 1 ist die Verteilung der Pikrate zwischen der wäßrigen und der CHCl_3 -Phase angegeben. **1** bindet K^+ selektiv unter den Alkalimetallionen und zeigt sehr

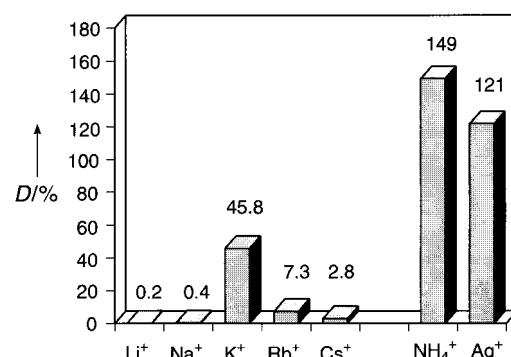


Abbildung 1. Verteilung D der Metallpikrate. D [%] = $[\text{Pic}^-]_{\text{org}} / ([\text{Pic}^-]_{\text{org}} + [\text{Pic}^-]_{\text{aq}}) \times 100$. $[\text{Pic}^-]_{\text{org}}$ ist die Anfangskonzentration des Pikrats in der wäßrigen Phase und $[\text{Pic}^-]_{\text{org}}$ die festgestellte Konzentration des Pikrats in der organischen Phase. Ligand **1**: 1.0×10^{-3} M in Chloroform; die Metallpikrate wurden aus einer 0.10 M Lösung des entsprechenden Metallchlorids oder -nitrats (Ag^+) und einer 1.01×10^{-3} M Lithiumpikratlösung hergestellt.

[*] Dr. H. Takemura

Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyushu University
Ropponmatsu 4-2-1, Chuo-ku, Fukuoka, 810-8560 (Japan)
Fax: (+81) 92-726-4755
E-mail: takemura@rc.kyushu-u.ac.jp

N. Kon, H. Kariyazono, T. Inazu
Department of Chemistry, Faculty of Science
Kyushu University
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka (Japan)

M. Yasutake, T. Shinmyozu
Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry
Kyushu University
Hakozaki 6-10-1, Higashi-ku, Fukuoka (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for COE Research „Design and Control of Advanced Molecular Assembly Systems“ vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (No. 08CE2005).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.