

atome verteilen. Die Reaktion wird nur ablaufen, wenn die richtige Silanolgruppe ein Proton trägt. Die Aktivierungsbarrieren für die Protonenübertragungen haben wir im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

- [31] Da die Aktivierungsentropie negativ sein sollte, wird es immer noch eine Gibbs-Aktivierungsenergie ( $\Delta G^\ddagger$ ) geben.
- [32] Die Reaktion ist nach ersten Ergebnissen aus Kinetikuntersuchungen erster Ordnung bezüglich des Partialdrucks von Methanol und kleiner als erster Ordnung bezüglich des Partialdrucks von Allen. Methanol bewirkt eine ausgeprägte Hemmung, 2-Methoxypropen nicht, obwohl die berechnete Desorptionsenergie für 2-Methoxypropen um  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  größer ist als die für Methanol. Möglicherweise läßt sich dies mit einer Produktdesorption über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erklären.
- [33] a) J. H. Teles, N. Rieber, K. Breuer, C. W. Rieker, D. Demuth, H. Hibst, A. Hagemeyer (BASF AG), EP 0887331 A1, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 83191]; b) J. H. Teles, N. Rieber, K. Breuer, D. Demuth, H. Hibst, H. Etzrodt, U. Rheude (BASF AG), WO 9858894 A1, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 68148]; c) J. H. Teles, N. Rieber, K. Breuer, D. Demuth, H. Hibst (BASF AG), EP 0887332 A1, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 83192]; d) J. H. Teles, K. Breuer, N. Rieber, H. Hibst, D. Demuth, A. Hagemeyer (BASF AG), EP 0887330 A1, **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 83190].

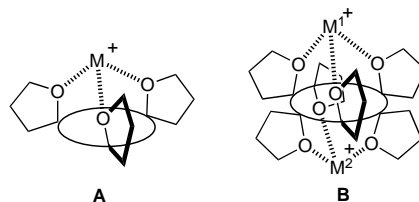
## Ein gürtelförmiger, monofacialer Ionophor mit hoher Selektivität für die Komplexierung von Lithiumionen\*\*

Leo A. Paquette,\* Jinsung Tae, Eugene R. Hickey und Robin D. Rogers

Die Suche nach neuen Liganden, die selektiv bestimmte Metallionen binden können, geht in schnellem Tempo voran.<sup>[1, 2]</sup> Dabei werden Unterschiede in den Komplexstabilitäten festgestellt, die allgemein auf die Form, die Größe des Hohlraums und die konformative Flexibilität des jeweiligen makrocyclischen Ethers zurückgeführt werden.<sup>[3]</sup> Für ausgewählte Beispiele wurden Wechselwirkungsenergien mit Kraftfeld-<sup>[4]</sup> und Moleküldynamik-Rechnungen bestimmt.<sup>[5]</sup> Dennoch sind quantitative Methoden zur Vorhersage des Zusammenhangs zwischen Bindungsstabilität und dreidimensionalen Eigenschaften eines Kronenethers erst seit relativ kurzer Zeit bekannt.<sup>[6]</sup>

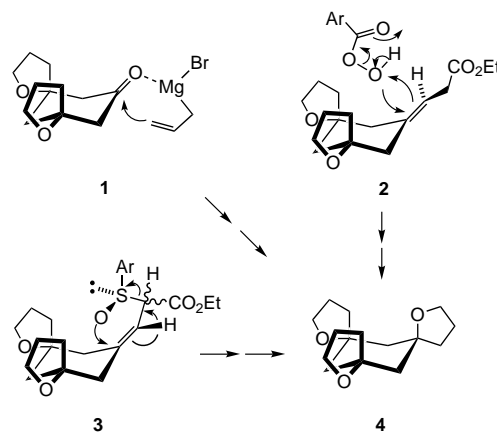
Vor einigen Jahren schlugen wir vor, daß die hohe Bindungseffizienz von Tetrahydrofuranen dadurch genutzt werden kann, daß diese Baueinheiten in gürtelförmige, spirocyclische Netze eingebunden werden.<sup>[7]</sup> Der Substitu-

tionsgrad, die Positionen der Sauerstoffatome und die relative Konfiguration sind dabei die wichtigsten Kriterien für ein rationales Design. Es wurde erwartet, daß so ein erhöhter Grad an struktureller Präorganisation zu erreichen sei, der mit einer verbesserten Selektivität der Bindung von Metallionen verbunden wäre. Darüber hinaus können solche neuen Strukturen in einzigartiger Weise maßgeschneidert werden, um als einseitig komplexierende (monofaciale; wie in **A**)<sup>[8]</sup> oder als zweiseitig komplexierende Ionophore (bifaciale; siehe **B**) zu wirken.<sup>[9]</sup> Die letztgenannte Verbindungsklasse



bietet zusätzlich die interessante Möglichkeit, zwei verschiedene Metallionen einzuschließen und Leiterpolymere zu entwickeln, die abwechselnd aus Liganden und  $M^+$ -Ionen bestehen. Wir beschreiben hier die Synthese und die kristallographische Charakterisierung von *cis,cis*-1,8,14-Trioxatrispiro[4.1.4.1]octadecan **9**, die Bestimmung der außergewöhnlichen Selektivität seiner Bindung an Alkalimetallionen und die rechnerische Quantifizierung der strukturellen Voraussetzungen für die Wechselwirkung zwischen Metallionen und dem Donor.

Mit der Entdeckung, daß *cis*-Dispirocyclohexanon **1**<sup>[10]</sup> ausschließlich aus äquatorialer Richtung nucleophil angegriffen wird und daß seine *exo*-Methylen-derivate **2** und **3** glatt auf der gegenüberliegenden Seite des  $\pi$ -Systems reagieren (Schema 1), ergab sich die Schlußfolgerung, daß die Bildung des



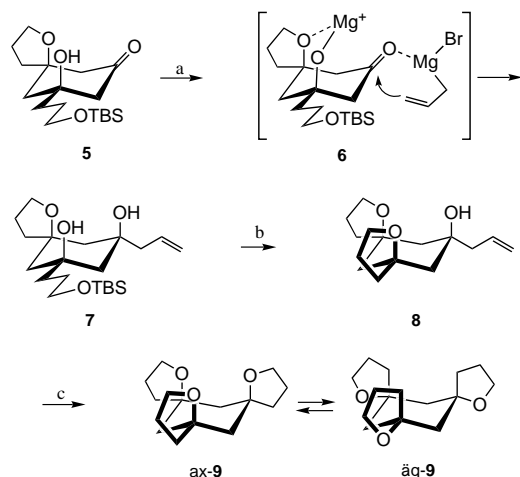
Schema 1.  $\pi$ -Faciale Stereoselektivität des Angriffs auf *cis*-Dispirocyclohexanon **1** und dessen *exo*-Methylen-Derivate **2** und **3**.

*cis,trans*-Trispiroprodukts **4** umgangen und auf ein besseres Prinzip zur Stereokontrolle zurückgegriffen werden mußte. Der silylgeschützte 3-Hydroxypropyl-Substituent in **5** erwies sich für diesen Zweck als gut geeignet. Die räumlich anspruchsvolle Seitenkette garantierte erwartungsgemäß die Besetzung der äquatorialen Position. Dies ermöglichte eine

[\*] Prof. L. A. Paquette, J. Tae, Dr. E. R. Hickey  
Evans Chemical Laboratories  
The Ohio State University  
Columbus, OH 43210 (USA)  
Fax: (+1) 614-292-1685  
E-mail: paquette.1@osu.edu  
Prof. R. D. Rogers  
Department of Chemistry  
The University of Alabama  
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Paquette Research Fund gefördert.

rasche Deprotonierung unter Bildung des Chelats **6** nach Umsetzen mit Grignard-Reagentien wie Allylmagnesiumbromid (siehe **6**, Schema 2). Die in **6** axial ausgerichteten C-O-Bindungen schirmen die Carbonylgruppe ausreichend gegen einen *syn*-Angriff ab. Als Folge dessen werden die drei Sauerstoffatome in **7** in einer all-*syn*-Anordnung fixiert.



Schema 2. Synthese des *syn,syn*-Trispiroliganden **9**. a) Allylmagnesiumbromid, Et<sub>2</sub>O/THF (1:1), 20 °C, 15 h, 77 %; b) TBAF, THF, 20 °C, 4 h; TsCl, Et<sub>3</sub>N, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 12 h, 88 % (über zwei Stufen); c) BH<sub>3</sub>, THF, 0 °C, 1 h; TsCl, Et<sub>3</sub>N, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6 h bei 20 °C, dann 15 h Rückfluß, 81 % (über zwei Stufen). – DMAP = *p*-Dimethylaminopyridin, TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TsCl = *p*-Toluolsulfonylchlorid.

Die C<sub>3v</sub>-Symmetrie von **9** (Schmp. 111–113 °C) wird anhand des NMR-Spektrums deutlich sichtbar (fünf <sup>13</sup>C-Signale; Tabelle 1). Die Struktur im Kristall (Abbildung 1) zeigt, daß im Festkörper die Konformation eingenommen wird, in der alle Sauerstoffatome äquatorial angeordnet sind.<sup>[11]</sup> Dies ist umso bemerkenswerter, als auf MM3 basierende Kraftfeldrechnungen (MacroModel 5.0) ergeben, daß äq-**9** um 3.93 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil ist als ax-**9**. Dafür könnten intermolekulare Stapelwechselwirkungen eine Erklärung sein. Gleichwohl wird diese Konformation anscheinend auch in Lösung bevorzugt (siehe unten), was wahrscheinlich eine Folge von günstigeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ist.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **4**, **9** und **10**.<sup>[a]</sup>

<b>4</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1448, 1349, 1177, 1047 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 3.75–3.60 (m, 4H), 3.60–3.48 (m, 2H), 2.15–1.95 (m, 3H), 1.75–1.40 (mehrere m, 15H); <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): $\delta$ = 82.9, 82.5, 66.7, 65.9, 48.0, 45.9, 38.9, 36.7, 26.4, 25.2; HR-MS: <i>m/z</i> : ber.: 252.1725 [ <i>M</i> <sup>+</sup> ]; gef.: 252.1730
<b>9</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1454, 1222, 1044 cm <sup>-1</sup> ; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 3.80 (t, <i>J</i> = 6.9 Hz, 6H), 1.95–1.80 (m, 9H), 1.70–1.65 (m, 6H), 1.57 (d, <i>J</i> = 13.6 Hz, 3H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 81.5, 66.0, 45.5, 37.5, 25.3; HR-MS: <i>m/z</i> : ber.: 252.1725 [ <i>M</i> <sup>+</sup> ]; gef.: 252.1712
<b>10</b> : <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 3.76 (t, <i>J</i> = 6.2 Hz, 6H), 1.95–1.70 (m, 15H), 1.55 (d, <i>J</i> = 14.0 Hz, 3H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 81.6, 68.1, 45.3, 39.7, 25.0; Positivionen-FAB-MS: <i>m/z</i> (%): ber. für 9 · Li <sup>+</sup> : 259; gef.: 259.15 (100); ber. für (9) <sub>2</sub> · Li <sup>+</sup> : 511; gef.: 511.42 (13.5)

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 300 MHz (<sup>1</sup>H) und 75 MHz (<sup>13</sup>C) aufgenommen. Für alle Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

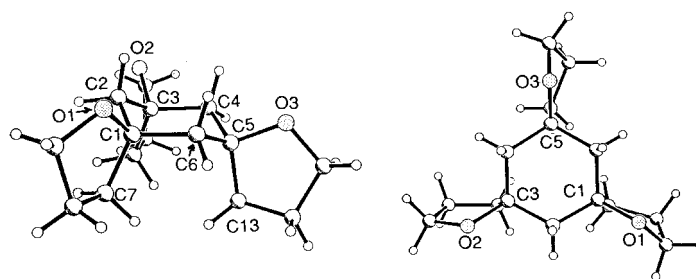
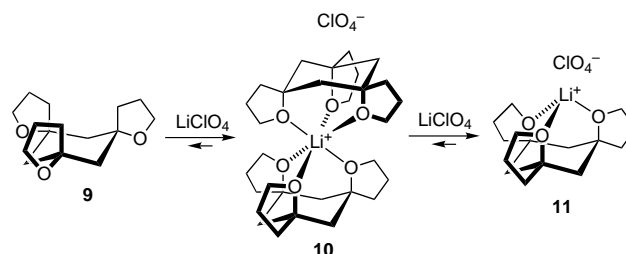


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **9** im Kristall von der Seite (links) und von oben (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–C1 1.465(4), O2–C3 1.459(4), O3–C5 1.453(4), C1–C6 1.520(5), C1–C2 1.527(4), C2–C3 1.522(4), C3–C4 1.514(4), C4–C5 1.534(5), C5–C6 1.527(4); C1–C2–C3 114.4(3), C2–C3–C4 109.7(3), C3–C4–C5 116.1(3), C4–C5–C6 109.7(3), C5–C6–C1 116.6(3), C6–C1–C2 110.3(2).

Die Assoziationskonstanten (*K*<sub>a</sub>) für die Komplexierung von Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>-Ionen (in Form ihrer Pikrate eingesetzt) durch **9** wurden in H<sub>2</sub>O/CDCl<sub>3</sub> gemessen.<sup>[12]</sup> Diesen Werten zufolge weist **9** eine hohe Selektivität für Lithiumionen auf (*K*<sub>a</sub>(Li<sup>+</sup>)/*K*<sub>a</sub>(Na<sup>+</sup>) = 7.9 × 10<sup>7</sup>/2.5 × 10<sup>6</sup> = 32, *K*<sub>a</sub>(Li<sup>+</sup>)/*K*<sub>a</sub>(K<sup>+</sup>) = 7.9 × 10<sup>7</sup>/3.3 × 10<sup>4</sup> = 2400), ähnlich wie hochgradig präorganisierte Sphäranden<sup>[13]</sup> und kleinere Kryptanden.<sup>[14]</sup> Die entsprechenden Werte für [15]Krone-5 betragen *K*<sub>a</sub>(Li<sup>+</sup>)/*K*<sub>a</sub>(Na<sup>+</sup>) = 0.94 × 10<sup>5</sup>/6.3 × 10<sup>6</sup> = 0.015 und *K*<sub>a</sub>(Li<sup>+</sup>)/*K*<sub>a</sub>(K<sup>+</sup>) = 0.94 × 10<sup>5</sup>/1.1 × 10<sup>6</sup> = 0.085. Die Folgen der gürtelförmigen Umschließung wie bei **9** sind offensichtlich bemerkenswert, und hierfür ist es unbedingt erforderlich, daß die Anordnung der drei Heteroatome präzise definiert ist. Dieser Aspekt zeigt sich darin, daß mit **4** auch nur eines der Pikrate in meßbarem Ausmaß extrahiert werden kann.

Die unabhängige Herstellung eines 2:1-Sandwichkomplexes von **9** mit LiBF<sub>4</sub> und NaBF<sub>4</sub> lieferte Verbindungen des Typs **10** (Schema 3), aus denen geeignete Kristalle für die



Schema 3. Bildung von **10** und **11** aus **9** durch Zugabe von 0.5 bzw. 1.0 Äquivalenten LiClO<sub>4</sub>.

Kristallstrukturanalyse erhalten wurden.<sup>[15]</sup> Der Hauptunterschied der beiden Strukturen besteht im größeren Abstand von Na<sup>+</sup> (1.554 Å) gegenüber dem von Li<sup>+</sup> (1.279 Å) zu der Ebene, die von den drei Sauerstoffatomen aufgespannt wird. Kraftfeldrechnungen<sup>[16]</sup> geben für die Verzerrung, die **9** beim Einschluß von Na<sup>+</sup> erfährt, einen um ca. 3.4 kcal mol<sup>-1</sup> größeren Betrag an als für die bei der Komplexierung von Li<sup>+</sup>. Beim Übergang von Na<sup>+</sup> zu K<sup>+</sup> steigt der Energiebeitrag um weitere 11 kcal mol<sup>-1</sup> an. Demzufolge besteht also eine hervorragende Übereinstimmung mit der auf passender Größe basierenden Selektivität. <sup>13</sup>C-NMR-Titrationen mit **9** und LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (4:1) belegen eindeutig die Bildung des 2:1-Komplexes **10** (bei Zugabe von bis zu 0.50 Äquivalenten Salz). Dieser wandelt sich glatt in den

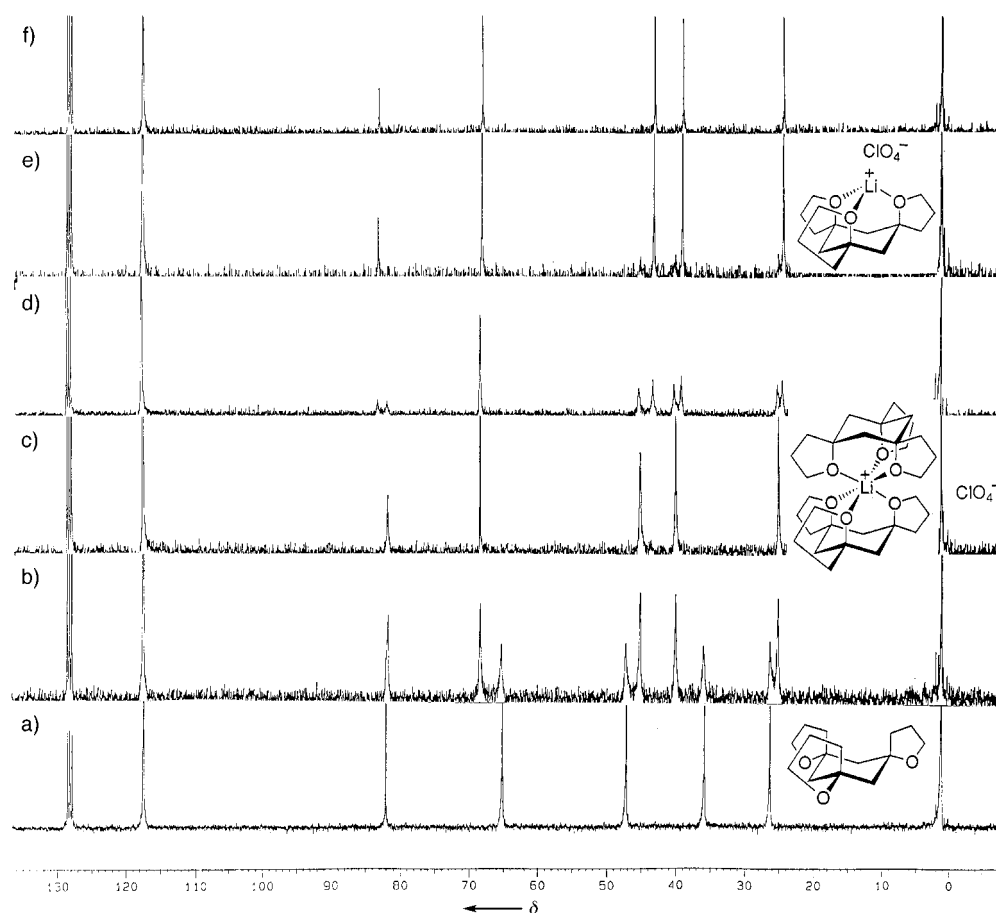


Abbildung 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (75 MHz) der stufenweisen Titration von **9** mit  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{D}_6$  (4:1). Zugegebene Äquivalente  $\text{LiClO}_4$ : a) 0.00, b) 0.25, c) 0.50, d) 0.75, e) 1.00, f) 1.50.

1:1-Komplex **11** um, wenn die Salzmenge erhöht wird (Schema 3, Abbildung 2). Der Übergang des Signalmusters von **10** zu dem von **11** im NMR-Spektrum ist klar abgegrenzt. Hierfür ist ein langsamer Austausch zwischen dem freien Liganden, **10** und **11** unter den Meßbedingungen erforderlich. Die für die drei Spezies gemessenen unterschiedlichen chemischen Verschiebungen legen die Vermutung nahe, daß bei der Komplexbildung des Metallions eine Konformationsänderung stattfindet.<sup>[16]</sup> Wenn dies so ist, dann wird den vorliegenden Daten zufolge die Lage des Gleichgewichts  $\text{ax-9} \rightleftharpoons \text{äq-9}$  durch eine Energiebarriere bestimmt, die hoch genug ist, um auf der NMR-Zeitskala zum Vorliegen einer einzigen Konformation (äq-9) zu führen. Die Barriere ist aber niedrig genug, um über die Bildung von ax-9 eine Komplexbildung kleiner Alkalimetallionen leicht zu ermöglichen.

Die Leichtigkeit, mit der **9** 2:1-Komplexe mit  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  wie **10** bildet, könnte ein Hinweis auf die äußerst erwünschte Fähigkeit seiner bifacialen Homologen sein, Leiterkomplexe zu bilden, was bislang nicht beschrieben wurde. Aus den Eigenschaften von **9** ist klar ersichtlich, daß die Anwesenheit eines Gürtels eine selektive Ionen-Komplexierung positiv beeinflusst, besonders dann, wenn die stereochemischen und räumlichen Gegebenheiten die Strukturanforderungen erfüllen, die eine starke Koordination begünstigen.

Eingegangen am 16. November 1998 [Z12663]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1409–1411

**Stichwörter:** Dreizählige Liganden • Ionophore • Kronenverbindungen • Spiroverbindungen • Stapelwechselwirkungen

[1] Das Programm „Sci-Finder“ des Chemical Abstracts Service führt gegenwärtig (20. September 1998) 38709 Zitate zu Arbeiten auf, die das Wort Ionophor („ionophore“) enthalten, 12215 Zitate für Kronenether („crown ether“) und 1778 Zitate zu Arbeiten über Kryptanden („cryptands“). Besonders sei auf Untersuchungen zur konformativen Kontrolle der Bindung von Kationen der Arbeitsgruppen von Still (Tetrahydropyrane; M. T. Burger, A. Armstrong, G. Guarneri, D. Q. McDonald, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3593) und U. Koert (Tetrahydrofurane; U. Koert, M. Stein, H. Wagner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1170) verwiesen.

[2] Übersichten: a) G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; b) *Crown Compounds: Toward Future Applications* (Hrsg.: S. R. Cooper), VCH, New York, **1992**; c) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**; d) Y. Inoue, G. W. Gokel, *Cation Binding by Macrocycles*, Marcel Dekker, New York, **1990**; e) *Polyether Antibiotics, Vols. I and II* (Hrsg.: W. J. Westlay), Marcel Dekker, New York, **1983**; f) M. Dobler, *Ionophores and Their Structures*, Wiley, New York, **1981**; g) R. M. Izatt, J. J. Christensen, *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York, **1978**; h) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.

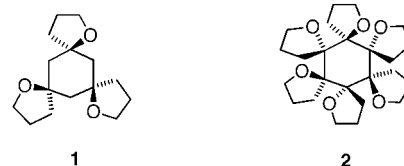
- [3] a) D. J. Cram, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, 6, 397; b) J. M. Lehn, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, 6, 351; c) C. J. Pedersen, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, 6, 337; d) R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1875; e) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1721; f) A. V. Bajaj, N. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 87, 55.
- [4] a) R. D. Hancock, P. W. Wade, M. P. Ngwenya, A. S. deSouza, K. V. Damu, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1968; b) E. Pretsch, M. Badertscher, M. Welti, T. Maruizumi, W. E. Morf, W. Simon, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 567; c) J. H. Burns, R. M. Kessler, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1370.
- [5] a) R. D. J. Grootenhuys, P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2152; b) G. Wipff, P. Weiner, P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3249.
- [6] a) B. P. Hay, J. R. Rustad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6316; b) B. P. Hay, J. R. Rustad, C. J. Hostetler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11158.
- [7] a) J. T. Negri, R. D. Rogers, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5073; b) L. A. Paquette, J. T. Negri, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3947; c) L. A. Paquette, M. Stepanian, U. V. Mallavadhani, T. D. Cutarelli, T. B. Lowinger, H. J. Klemeyer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7492.
- [8] Die Anwesenheit von drei syn-axialen Sauerstoffatomen an einem Sechsring ist relativ ungewöhnlich. Diese Anordnung gibt es nicht bei Zuckern und wurde nur bei cis-Inositol (S. J. Angyal, R. J. Hickman, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 1279), Muellitol (S. J. Angyal, D. Greeves, L. Littlemore, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 1561) und 2-Desoxy-2-methyl-epi-

- inositol (S. J. Angyal, D. Greeves, V. A. Pickles, *Carbohydr. Res.* **1974**, 35, 165) gefunden.
- [9] Bifaciale Ionophore sind nahezu unbekannt, siehe a) W. Y. Lee, C. H. Park, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7149; b) L. A. Paquette, J. Tae, B. M. Branan, S. W. E. Eisenberg, J. E. Hofferberth, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1412.
- [10] Dieses Zwischenprodukt wurde aus 3,5-Dimethoxybenzoesäure in folgender Sequenz hergestellt: Birch-Reduktion, Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, O-Benzilylierung, Behandlung mit einer katalytischen Menge Schwefelsäure in Isobutanol, Kupplung an das Normant-Reagens (ClMg(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OMgCl), Hydrolyse mit 4-Methylbenzolsulfonsäure (TsOH) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, eine weitere Maskierung mit dem Normant-Reagens und chromatographische Trennung der Diastereomere.
- [11] Kristallstrukturdaten von **9**: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, *M*<sub>r</sub> = 252.34, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 5.9063(6), *b* = 16.716(2), *c* = 13.8555(14) Å, β = 96.378(2)°, *V* = 1359.5(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.233 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 552, μ(MoKα) = 0.084 mm<sup>-1</sup>, *T* = 173(2) K. Insgesamt wurden 8504 Reflexe gemessen, 3517 davon waren unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 0.056), 1623 wurden berücksichtigt [*I* > 2σ(*I*)]. Die Verfeinerung konvergierte gegen *R*<sub>1</sub> = 0.092, *wR*<sub>2</sub> = 0.214 und *S* = 1.045. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111932“ 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).
- [12] K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Struckler, T. Kaneda, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3553.
- [13] D. J. Cram, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3657.
- [14] J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700.
- [15] Im Fall von (**9**)<sub>2</sub>·NaBF<sub>4</sub> wurde ein CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Solvat untersucht.
- [16] Die Rechnungen erfolgten mit dem CHEM-3D-PLUS-Softwarepaket für Macintosh, mit dem die freien Elektronenpaare sowohl des freien Liganden (die besetzten Orbitale sind nahezu coplanar mit den C-C-Bindungen des Cyclohexans) als auch der Komplexe (ein Elektronenpaar jedes Sauerstoffatoms für Bindungszwecke zentral ausgerichtet) korrekt ausgerichtet werden konnten. Die Metallkationen wurden entfernt, ohne dabei die räumliche Anordnung der nunmehr „verzerrten“ Liganden zu stören. Diese wurden dann ohne weitere Bearbeitung mit CHEM-3D und MODEL auf ihre Energien (MM2) hin untersucht. Die angegebenen Werte können höher als die tatsächlichen sein, denn die Kristallstrukturen zeigen, daß die freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen nicht wirklich auf das Metallion weisen. Eine Line, die von einem Sauerstoffatom zum Metallzentrum gezogen wird, teilt vielmehr den Winkel zwischen dem einen freien Elektronenpaar, dem Sauerstoffatom und dem zweiten freien Elektronenpaar annähernd in zwei Hälften. Dies führt zu einer Verringerung der Spannung des Liganden. Derartige Anpassungen erniedrigen den Wert von 3.4 kcal mol<sup>-1</sup> auf nur 0.57 kcal mol<sup>-1</sup>.

## Synthese und konformative Eigenschaften des sterisch überladenen, *D*<sub>3d</sub>-symmetrischen all-*trans*-Hexa(spirotetrahydrofuranyl)-cyclohexans\*\*

Leo A. Paquette,\* Jinsung Tae, Bruce M. Branan, Shawn W. E. Eisenberg und John E. Hofferberth

In der vorangehenden Arbeit<sup>[1]</sup> stellten wir den gürtelförmigen Trispiroether **1** als einen Liganden vor, der mit Alkalimetallionen supramolekulare Komplexe bilden kann. Dieser Ionophor weist eine ausgeprägte Selektivität für Li<sup>+</sup>-Ionen auf, die gut von dem Konformer von **1** eingeschlossen



werden, dessen Sauerstoffatome sich in *syn*-axialer Stellung befinden. Sehr ähnliche räumliche Gegebenheiten liegen in **2** vor, wobei diese funktionalisierte molekulare Anordnung in ihrer O-axialen Konformation ein Metallion auf beiden ihrer elektronenreichen Oberflächen binden kann. Bifaciale, d.h. zweiseitig komplexierende Kronenether sind nahezu unbekannt.<sup>[2]</sup>

Kraftfeldrechnungen (MM3) zufolge entspricht das Konformer äq-**2** dem globalen Energieminimum dieses relativ überladenen Moleküls, wobei ax-**2** im Vergleich dazu um 4.6 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil ist (Abbildung 1a). Die räumlichen Eigenschaften einer Triade von Sauerstoffatomen in 1-, 3- und 5-Position oberhalb und unterhalb des sesselartigen Cyclohexangerüsts in ax-**2** begünstigen eine bifaciale Komplexierung. Es gab vorläufige Anzeichen dafür, daß der Zugang zu Leiterpolymeren, die aus ax-**2** und Alkalimetallionen bestehen, ein realistisches Ziel sein könnte. Der hypothetische Komplex (**2**)<sub>3</sub>·4Li<sup>+</sup> **3** ist in Abbildung 1b gezeigt.

Auf der Grundlage einer beträchtlichen Zahl von Versuchen wurde klar, daß das funktionalisierte Cyclohexanon **4**<sup>[3, 4]</sup> mit metallorganischen Reagentien 1,2-Additionen eingeht, die aus der *syn*-Richtung in bezug auf die Methylenkohlenstoffatome erfolgen. Der äquatoriale Angriff auf **4** in der Konformation, in der alle Sauerstoffatome äquatorial stehen, ist daher eindeutig kinetisch bevorzugt<sup>[5]</sup> (Schema 1). Aus diesem Grund muß das Sauerstoffatom an diesem Zentrum zuletzt eingeführt werden. Daher wurde der tertiäre Alkohol

[\*] Prof. L. A. Paquette, J. Tae, Dr. B. M. Branan, Dr. S. W. E. Eisenberg, J. E. Hofferberth  
Evans Chemical Laboratories  
The Ohio State University  
Columbus, OH 43210 (USA)  
Fax: (+1) 614-292-1685  
E-mail: paquette.1@osu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Paquette Research Fund gefördert. Wir danken Prof. R. D. Rogers (University of Alabama) für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse.