

Synthese, Struktur und Komplexierungseigenschaften von amidsubstituierten Norbornadien- und Quadricyclanderivaten

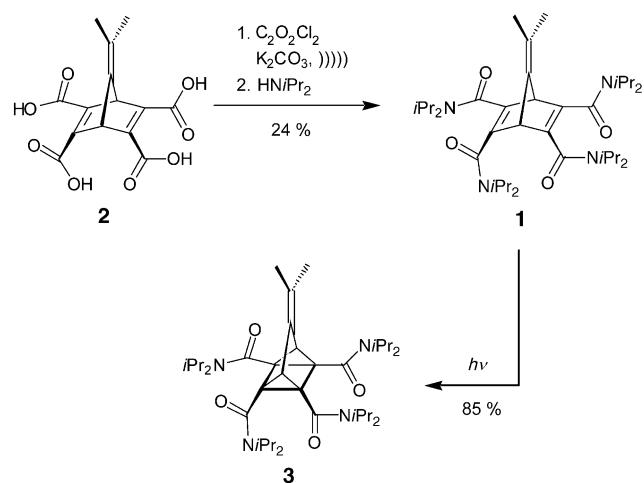
Torsten Winkler, Ina Dix, Peter G. Jones und Rainer Herges*

Eine der interessantesten Aufgaben in der supramolekularen Chemie ist die indirekte Kopplung externer Energiequellen (z.B. Licht, Redox- oder Protonengradienten, exergonische Reaktionen) mit schaltbaren Molekülen,^[1] um einen Transport gegen einen Gradienten oder eine gerichtete mechanische Bewegung zu induzieren oder endergonische Reaktionen zu bewirken.

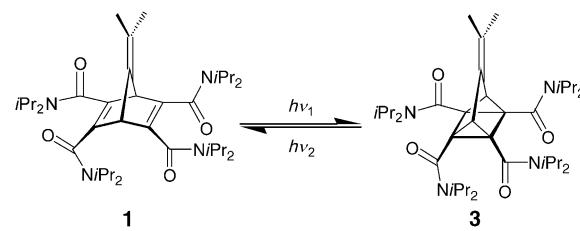
Ein Carrier-vermittelter, aktiver Transport durch eine Membran, der gegen einen Konzentrationsgradienten verläuft und durch Lichtenergie angetrieben wird, ist unseres Wissens bislang nicht beschrieben worden. Als Modellverbindung für einen solchen Ionencarrier haben wir einen Liganden entwickelt, der über eine Norbornadien-Quadricyclan-Isomerisierung^[2] durch Licht schaltbar ist.^[3] Quadricyclanderivate mit vier donorfunktionalisierten Substituenten am Cyclobutanring führen bei der Isomerisierung zum Norbornadien eine konzertierte „baggerartige“ Bewegung aus, die zur Komplexierung und Dekomplexierung von Gästen, z.B. Kationen, genutzt werden kann. Ein Vorteil dieser Verbindungen ist die hohe Reisomerisierungsenergie ($> 20 \text{ kcal mol}^{-1}$) zum Norbornadien. Deswegen ist der Schaltvorgang weitgehend unabhängig von der Gegenwart eines Gastions. Weitere Voraussetzungen für den Einsatz der Liganden als aktiver Ionencarrier sind hohe Lipophilie, ein deutlicher Unterschied in den Komplexierungsenergien beider Isomere und hohe Ausbeuten beim Schaltvorgang. Amidsubstituenten sind vielversprechend für derartige photoschaltbare Systeme, weil sie sowohl als Chromophore für eine effektive Isomerisierung als auch als Donorfunktionen für Alkalimetallkationen gut geeignet sind.^[4] Besonders

Calixarenderivate,^[5] die teilweise sogar konformativ schaltbar sind,^[6] sind in dieser Hinsicht intensiv untersucht worden.

Das Norbornadientetramid **1** ist ausgehend von der entsprechenden Tetracarbonsäure **2** zugänglich: Aus **2** und Oxalylchlorid wird zunächst *in situ* das Carbonsäurechlorid generiert, das ohne weitere Aufarbeitung direkt mit Diisopropylamin umgesetzt wird. Die photochemische Umwandlung von **1** zu **3** durch [2+2]-Cycloaddition verläuft annähernd quantitativ ($> 95\%$ laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie; 85% nach Chromatographie). Nebenprodukte konnten nicht detektiert werden (Schema 1). Die Cycloaddition verläuft in Gegenwart von Na^+ -Ionen unter gleichen Bedingungen mit der gleichen Ausbeute. Die Öffnung von **3** zu **1** (Schema 2) wird durch Bestrahlung mit kurzwelligem UV-Licht mit einer Ausbeute von 50% induziert (photostationäres Gleichgewicht). Bei längerer Bestrahlung beobachtet man die Abspaltung von Propen in untergeordnetem Maße als Nebenreaktion (Norrish-II-Reaktion).



Schema 1. Synthese der Norbornadien- und Quadricyclantetramide **1** und **3** aus der Carbonsäure **2**. CH_2Cl_2 , K_2CO_3 , CH_2Cl_2 , HNiPr_2 , $h\nu$ = Ultraschallbehandlung.



Schema 2. Photoinduzierter Schaltvorgang zwischen dem Norbornadientetramid **1** und dem Quadricyclantetramid **3**.

Besonders wichtig im Hinblick auf die Komplexierung von Metallkationen ist die räumliche Anordnung der Donorfunktionen und die Größe des Hohlraums zwischen ihnen. Die Strukturen der Tetramide **1** und **3** wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt: Die Symmetrie des Norbornadientetramids **1** ist auf C_2 erniedrigt, das Quadricyclantetramid **3** nimmt eine ähnliche, annähernd C_2 -symmetrische Struktur ein. Aus sterischen Gründen weisen diagonal

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dr. T. Winkler
Institut für Organische Chemie
Christian-Albrechts-Universität Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1558
E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

I. Dix
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

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

versetzt zwei Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum des Moleküls, während sich die anderen beiden nach außen hin anordnen. Dadurch stehen die sperrigen Diisopropylsubstituenten in sterisch günstiger Orientierung alternierend nach oben und nach unten (Abbildung 1, oben). Der Abstand der beiden nach innen orientierten Sauerstoffatome beträgt in **1**

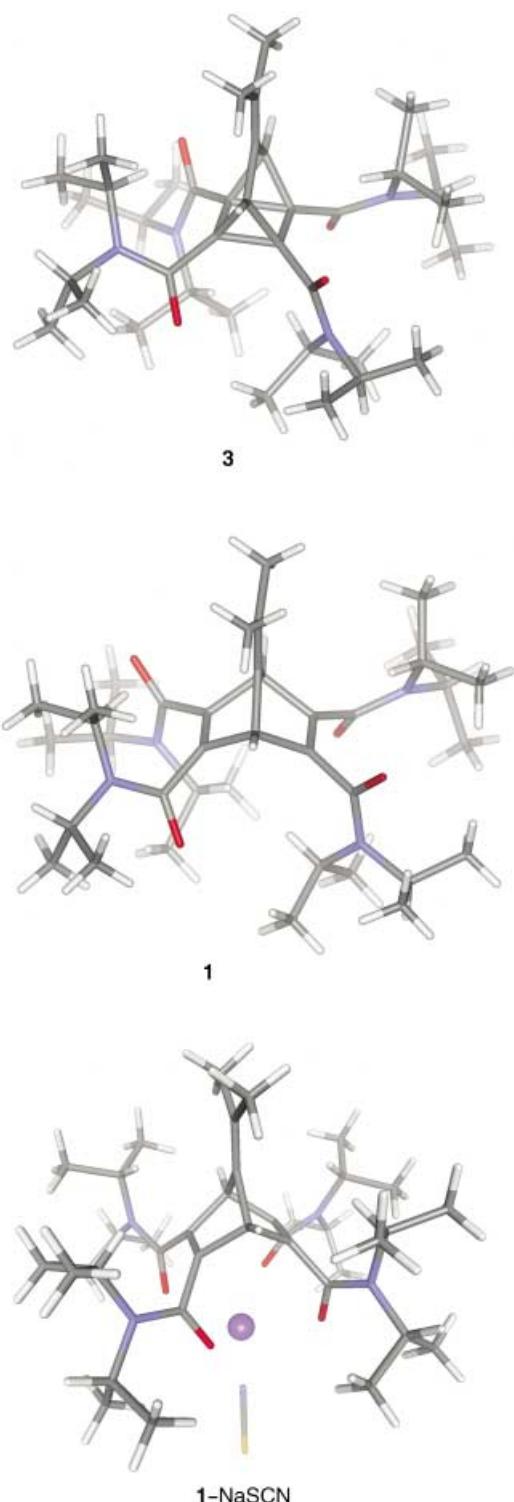


Abbildung 1. Strukturen der Tetramide **3** und **1** sowie des Komplexes **[1-NaSCN]** im Festkörper.

5.66 Å, in **3** 5.53 Å. Der Kristall des Norbornadientetramids **1** enthält zusätzlich nicht geordnete Lösungsmittelmoleküle (Diethylether oder Pentan).

Dass **1** eine Konformation einnehmen kann, in der alle vier Carbonylsauerstoffatome zur Koordination eines geeigneten Kations zur Verfügung stehen, zeigt die Röntgenstrukturanalyse eines Na^+ -Komplexes (Abbildung 1, unten). Im Unterschied zu der Anordnung im freien Liganden weisen in **[1-NaSCN]** alle vier Carbonylsauerstoffatome in den Hohlraum hinein und koordinieren an das Kation. Das Na^+ -Ion hat in diesem Komplex die Koordinationszahl 5 mit annähernd quadratisch-pyramidaler Struktur. Der Komplex ist C_2 -symmetrisch: Das Thiocyanat-Anion, das Na^+ -Ion und die beiden Kohlenstoffatome der Isopropylidengruppe liegen genau auf der Symmetriechse. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und dem Na^+ -Ion betragen 2.40 bzw. 2.49 Å, der Abstand des Na^+ -Ions zum Thiocyanat-Stickstoffatom 2.32 Å. Die O-Na-O-Winkel zwischen diagonal gegenüberliegenden Sauerstoffatomen betragen 135.1 und 142.3°. Die vier Carbonylsauerstoffatome liegen annähernd in einer Ebene, das Na^+ -Ion befindet sich ca. 0.44 Å unterhalb dieser Ebene.

Die Komplexierungseigenschaften der Quadricyclan- und Norbornadientetramide wurden mithilfe der Picrateextraktionsmethode untersucht: Intensiv gelb gefärbte Alkalimetallpicrate (Li^+Pic^- , Na^+Pic^- , K^+Pic^- und Cs^+Pic^-) werden durch eine Chloroformlösung des Liganden aus einer wässrigen Lösung extrahiert und UV/Vis-spektroskopisch detektiert. Die Berechnung der Extraktionskonstanten K_{ex} und der Assoziationskonstanten K_{ass} nach Cram et al.^[7] wurde von uns bereits bei der Untersuchung des Komplexierungsverhaltens von Quadricyclan- und Norbornadienderivaten mit Ether-Donorfunktionen angewandt.^[8] Beim Vergleich von K_{ex} und K_{ass} fällt auf, dass die Werte für das Norbornadientetramid **1** stets höher sind als für das Quadricyclantetramid **3**. Während die Assoziationskonstante bei **3** mit abnehmender Ionengröße kontinuierlich zunimmt, zeigt sie im Fall von **1** für Na^+ ein Maximum; dies spricht für einen Hohlraum mit definierter Größe. Für Li^+ sind die Assoziationskonstanten von **1** und **3** nahezu identisch, für Na^+ besteht dagegen ein deutlicher Unterschied (Tabelle 1, Abbildung 2).

Tabelle 1: Assoziationskonstanten K_{ass} und Extraktionskonstanten K_{ex} für die Komplexierung von Alkalimetallkationen mit **1** und **3** in Chloroform.

Kation	$K_{\text{ex}} [\text{L}^2 \text{mol}^{-2}]$ Quadricyclan 3	$K_{\text{ex}} [\text{L}^2 \text{mol}^{-2}]$ Norbornadien 1	$K_{\text{ass}} [\text{Lmol}^{-1}]$ Quadricyclan 3	$K_{\text{ass}} [\text{Lmol}^{-1}]$ Norbornadien 1
Li^+	13.90 ± 0.54	14.06 ± 0.38	9786.80 ± 281.04	9899.50 ± 172.16
Na^+	8.57 ± 0.25	23.31 ± 1.07	4925.86 ± 120.74	13394.15 ± 425.35
K^+	5.13 ± 0.32	6.22 ± 0.16	2013.43 ± 83.45	2440.01 ± 41.26
Cs^+	6.87 ± 0.25	18.54 ± 0.46	1040.72 ± 30.50	2809.50 ± 52.01

Die Größenselektivitäten für Alkalimetallkationen verlaufen für die tertiären Amide **1** und **3** entgegengesetzt zu denen von Norbornadienen und Quadricyclanen mit Ether-Donorfunktionen:^[8] Die Assoziationskonstanten der „offenen“ Norbornadien-Form sind größer als die der „geschlossenen“ Quadricyclan-Form. Offensichtlich ist der

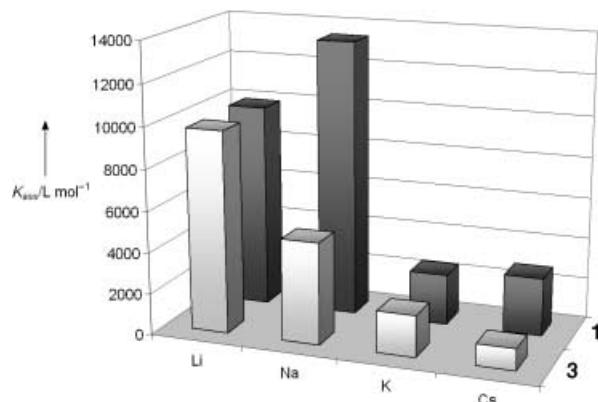
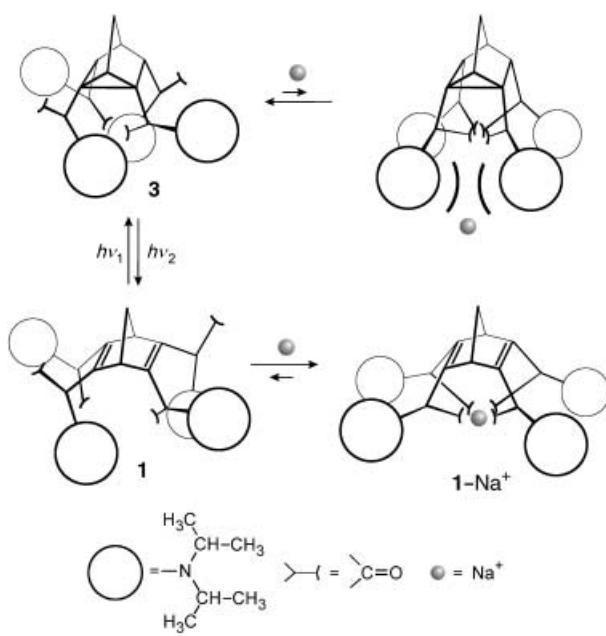


Abbildung 2. Assoziationskonstanten K_{ass} für die Komplexbildung von Alkalimetallkationen mit den Tetramiden **1** und **3** in Chloroform.

Hohlraum des Quadricyclans **3** zu klein für alle Kationen außer Li^+ . Darüber hinaus ist die zur Kationenbindung notwendige Konformation, bei der alle Carbonylsauerstoffatome nach innen und die sperrigen Isopropylsubstituenten nach außen stehen, im Quadricyclan sterisch stärker benachteiligt als im Norbornadien (Schema 3).



Schema 3. Schalt- und Komplexbildungsvorgänge von **1** und **3** (schematisch, die Isopropylidengruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Die konvergente Ausrichtung der vier Carbonylgruppen zur Komplexbildung von Na^+ -Ionen ist durch den sterischen Anspruch der raumfüllenden Isopropylgruppen im Quadricyclan **3** stärker behindert als im Norbornadien **1**. Darüber hinaus ist der Hohlraum im Quadricyclan deutlich kleiner.

Experimentelles

1: **2** (750 mg, 2.44 mmol) und Kaliumcarbonat (3.00 g, 21.7 mmol) wurden in wasserfreiem CH_2Cl_2 (25 mL) suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Unter Ultraschallbehandlung wurde Oxalylchlorid (0.9 mL, 10.4 mmol) und anschließend DMF (2–3 Tropfen) mit einer Spritze zugegeben. Heftige Gasentwicklung setzte ein, die

nach etwa 1 h beendet war. Zu der Lösung des Säurechlorides wurde Diisopropylamin (5.0 mL, 48.4 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Daraufhin bildete sich ein feiner farbloser Niederschlag. Die Mischung wurde noch 2 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Rohprodukt wurde mit Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1, $R_f = 0.60$) gereinigt. Ausbeute: 380 mg (0.59 mmol, 24 %); Schmelzpunkt: 212°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.15$ (s, 2H, 1,4-H), 3.89 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 4H, 11-H), 3.40 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 4H, 11-H), 1.55 (s, 6H, 9-H), 1.44 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, 12-H), 1.40 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, 12-H), 1.15 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 12H, 12-H), 1.13 ppm (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 12H, 12-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 166.50$ ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-10$), 162.14 ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-7$), 144.01 ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-2,3,5,6$), 98.31 ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-8$), 56.30 (CH, C-1,4), 50.50, 45.48 (CH, C-11), 21.30, 21.02, 20.66, 20.26 ($\text{CH}_3, \text{C}-12$) 18.37 ppm ($\text{CH}_3, \text{C}-9$); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 640 (25) [M^+], 541 (50), 498 (15), 442 (28), 413 (52), 355 (20), 313 (19), 260 (55), 218 (25), 176 (20), 158 (42), 100 (75), 86 (28), 58 (12), 43 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2961$ (s), 2932 (m), 1628 (ss), 1440 (s), 1371 (m), 1344 (s), 1329 (s), 1208 (m), 1156 (w), 1136 (w), 1037 (m), 815 (w), 781 (w), 610 (w), 570 cm^{-1} (w); HRMS: $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$; ber. für $[M^+]$: 640.4927, gef. 640.4913; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 250 (sh, 11965), 285 nm (sh, 2680 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$: C 71.21, H 10.06, N 8.74, gef. C 71.31, H 10.20, N 8.76.

3: **1** (150 mg, 0.23 mmol) wurde in fünf Portionen in Normalglas-NMR-Röhrchen in wasserfreiem THF (je 1 mL) gelöst und mit einer 150-W-Quecksilber-Hochdrucklampe und Pyrex-Filter 2 h im Eisbad bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **3** wurde durch Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester 3:1, $R_f = 0.27$) isoliert. Der farblose Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 125 mg (0.20 mmol, 85 %); Schmelzpunkt: 200°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 4.09$ (br, 4H, 11-H), 3.38 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 4H, 11-H), 2.69 (s, 2H, 2,4-H), 1.97 (s, 6H, 9-H), 1.39 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, 12-H), 1.36 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 12H, 12-H), 1.29 (br, 12H, 12-H), 1.11 ppm (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.3$ Hz, 12H, 12-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 164.24$ ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}=\text{O}$), 133.06 ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-8$), 126.72 ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-3$), 49.57, 47.54 ($\text{C}_{\text{q}}, \text{C}-1,5,6,7$), 46.02 (CH, C-1,4), 37.97 (CH, C-11), 22.58 ($\text{CH}_3, \text{C}-9$), 21.53, 20.66, 20.57, 20.43 ppm ($\text{CH}_3, \text{C}-12$); MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 640 (15) [M^+], 597 (9), 541 (29), 496 (33), 442 (19), 413 (45), 355 (26), 313 (17), 270 (22), 260 (52), 218 (26), 158 (44), 100 (100), 72 (68); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3447$ (br), 2965 (s), 1638 (ss), 1438 (s), 1374 (m), 1325 (s), 1215 (m), 1038 cm^{-1} (m); UV/Vis (EtOH): λ_{max} (ϵ) = 207 nm (29047 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); HRMS: ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4$: $[M^+]$ 640.4927, gef. 640.49250 \pm 3 ppm.

Reisomerisierung **3** \rightarrow **1**: **3** (20 mg, 0.03 mmol) wurde in einem Normalglas-NMR-Röhrchen in wasserfreiem THF (1 mL) gelöst und mit einer 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe mit Quarzfilter 4 h im Eisbad bestrahlt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (CDCl_3) wurde ein Umsatz von 50 % detektiert. Bei längerer Bestrahlung (8 h) änderte sich das Norbornadien-Quadricyclan-Verhältnis nicht, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden jedoch geringe Mengen (< 10 %) 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis(isopropylamid) beobachtet.

Eingegangen am 16. Januar 2003 [Z50959]

Stichwörter: Amid-Liganden · Assoziationskonstanten · Natrium · Photochemie · Valenzisomerisierung

[1] a) S. Shinkai in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, New York, **1996**, 671–700; b) B. E. Feringa in *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, S. **2001**.

[2] Übersichtsartikel: a) K. Hirao, A. Yamashida, O. Yonemitsu in *Carbocyclic Cage Compounds* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu),

VCH, **1992**, 383–399; siehe auch: b) K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawabata, *Chem. Lett.* **1984**, 743–746; c) K. Maruyama, H. Tamiaki, T. Yanai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 781–782; d) K. Maruyama, H. Tamiaki, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 602–606; e) K. Maruyama, H. Tamaki, S. Kawabata, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 543–549; f) K. Maruyama, H. Tamaki, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3967–3970; g) G. Kaupp, H. Prinzbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 725, 52–63; h) S. Sakai, K. Ohkubo, F. Fujiwara, A. Ohyoshi, *J. Mol. Catal.* **1982**, 16, 181; i) K. Hirao, A. Yamashita, A. Ando, T. Hamada, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2913–2916; j) K. Hirao, A. Ando, T. Hamada, O. Yonemitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 300–302; k) C. Katal, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 882–887; l) H. Meier, *Photochemie I* in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band IV/5a, Thieme, Stuttgart, **1975**, 222–261.

- [3] a) R. Herges, W. Reif, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1143–1145; b) R. Herges, W. Reif, *Liebigs Ann.* **1996**, 761–768; c) F. Starck, P. G. Jones, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2533–2539; d) R. Herges, F. Starck, T. Winkler, M. Schmittel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2965–2969.
- [4] a) L. J. Govenlock, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, D. Parker, R. D. Peacock, G. Siligardi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2415–2418; b) F. Zamora, P. Amo-Ochoa, B. Fischer, A. Schimanski, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 111, 2415–2417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2274–2275; c) L. Frkanec, A. Visnjevac, B. Kojic-Prodic, M. Zinic, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 442–453; d) H. Tsukube, Y. Mitsutani, S. Shinoda, M. Tadokoro, K. Hori, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5021–5024; e) H. Tsukube, Y. Mitsutani, S. Shinoda, T. Okazaki, M. Tadokoro, K. Hori, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3506–3512; f) P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. A. Heath, M. I. Ogden, H. R. Powell, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5880–5893; g) I. L. Karle, *Biochemistry* **1974**, 13, 2155–2162; h) R. S. Dickins, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, D. Parker, R. D. Peacock, G. Siligardi, *Chem. Commun.* **1997**, 1747–1748; i) R. S. Dickins, J. A. K. Howard, C. L. Maupin, J. M. Moloney, D. Parker, R. D. Peacock, J. P. Riehl, G. Siligardi, *New J. Chem.* **1998**, 22, 891–899.
- [5] a) M. A. McKervey, M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Elsevier, New York, **1996**, 537–603; b) A. Casnati, S. Barboso, H. Rouquette, M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, J. F. Dozol, R. Ungaro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12182–12190; c) A. Casnati, L. Baldini, N. Pelizzi, K. Rissanen, F. Ugozzoli, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3411–3415; d) F. Arnaud-Neu, S. Barboso, A. Casnati, A. Pinalli, M. J. Schwing-Weill, R. Ungaro, *New J. Chem.* **2000**, 24, 967–972; e) E. Pinkhassik, I. Stibor, A. Casnati, R. Ungaro, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8654–8659.
- [6] P. J. Skinner, A. G. Cheetham, A. Beeby, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 2146–2153.
- [7] a) J. M. Timko, S. S. Moore, D. M. Walba, P. C. Hiberty, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4207–4219; b) S. S. Moore, T. L. Tarnowski, M. Newcomb, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6398–6405.
- [8] R. Herges, T. Winkler, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4419–4422.