

## Hochselektive Clathrat-Wirtmoleküle für verzweigte und unverzweigte Alkohole, insbesondere für 2-Propanol und Ethanol

Edwin Weber<sup>\*a</sup>, Fritz Vögtle<sup>a</sup>, Hans-Peter Josel<sup>a</sup>, George R. Newkome<sup>b</sup> und Wallace E. Puckett<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1, BRD, und

Louisiana State University, Department of Chemistry<sup>b</sup>,  
Baton Rouge, Louisiana 70 803, U. S. A.

Eingegangen am 29. September 1982

---

Mit den Kronenverbindungen **1**, **4** und **11** wird ein neuartiger Typ von Alkohol-bindenden Clathrat-Wirtmolekülen erschlossen, der strukturell vielseitig variiert ist. Damit ist es möglich, unverzweigte von verzweigten sowie nieder- von höhermolekularen Alkoholen zu selektieren. Umkristallisation aus alkoholhaltigen Lösungsmittelgemischen führt bevorzugt zu den Alkohol-clathraten. Aus den bisher ersichtlichen qualitativen Beziehungen zwischen Wirtstruktur und Clathratbildung werden Richtlinien zum Entwurf neuer selektiver Clathratbildner abgeleitet. – Die Ausbeuten an cyclischen Verbindungen lassen sich mit Hilfe des „Cäsium-Effektes“ ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in DMF) zum Teil drastisch erhöhen.

### Highly Selective Clathrate Host Molecules for the Inclusion of Branched and Unbranched Alcohols, Especially for 2-Propanol and Ethanol

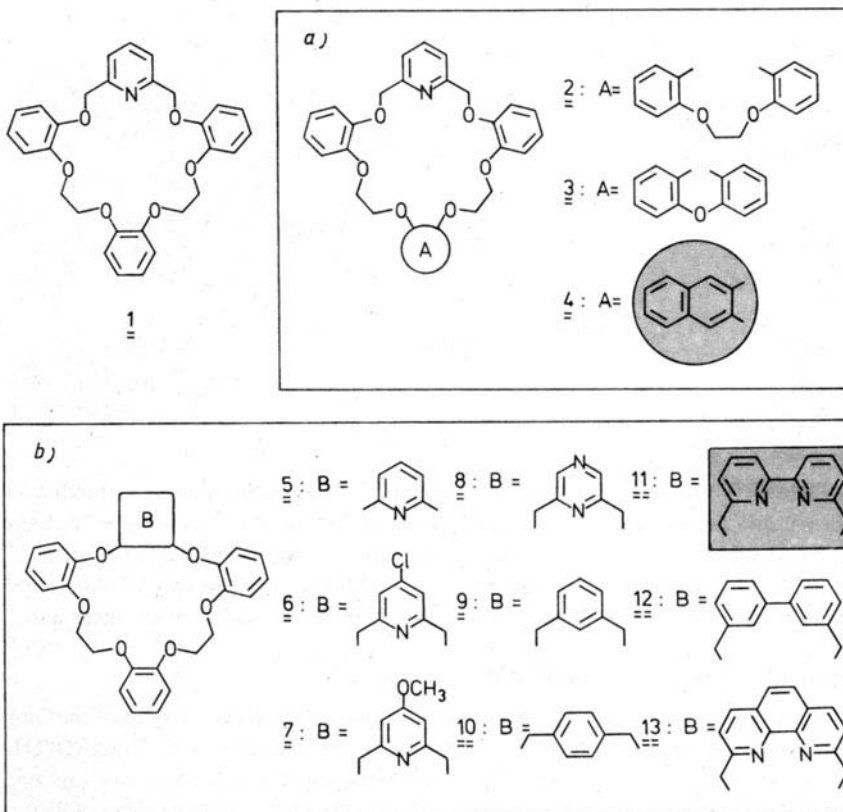
The new crown compounds **1**, **4**, and **11** represent a novel type of alcohol binding clathrate host molecules, which allow structural variation in many ways. The compounds can be used to select unbranched from branched and lower from higher alcohols. From alcohol containing solvent mixtures preferentially the alcohol clathrates crystallize. On the basis of a qualitative host structure/clathrate binding relationship, obtained from this study, a guideline for the design of new clathrate forming host molecules is derived. – The yields in the syntheses of some of the cyclic compounds is drastically raised using the “caesium effect” ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in DMF).

---

Addukte bzw. Komplexe zwischen Hohlraum-haltigen Neutralliganden und ungeladenen Gastmolekülen<sup>1)</sup> sowie Neutralkomplexaggregate vom Clathrat-Typ<sup>2)</sup> stehen unter anderem beim Studium „schwacher zwischenmolekularer Wechselwirkungen“ derzeit im Brennpunkt des Interesses<sup>3)</sup>. Im Bereich der Kronenether<sup>1)</sup> zeichnet sich die Tendenz ab, zwischen den Extremen der Ausprägung, d. h. der Fixierung von Gästen im Sinne einer Koordination oder mechanisch durch Kristallgitterbarrieren, innerhalb gewisser Grenzen vermitteln und balancieren zu können. Wir sehen darin neue Möglichkeiten der selektiven Gastbindung.

Die 1980 von uns aufgefundene 21-gliedrige Pyridinokrone **1** erwies sich als selektiver Clathratbildner für Methanol und dessen *unverzweigte* Homologe<sup>4)</sup>; Kristallisation von **1** aus verzweigten Alkoholen wie 2-Propanol lieferte jedoch nur den freien Wirtliganden. Dieser Befund warf die Frage auf, ob eine gezielte Planung weiterer selektiver Alkohol-Gittereinschlüsse auf der Basis von ähnlichen Kronenether-Skeletten<sup>5)</sup> mög-

lich sei. Wir haben daher systematische Strukturvariationen a) im Brückenteil (2–4 sowie 5) und b) innerhalb des Pyridinsegments (6–13) ausgehend von der Stammverbindung 1 vorgenommen und in beiden Richtungen überraschend weitere Alkohol-Gittereinschlüsse mit neuen Gastselektivitätsmerkmalen erhalten.



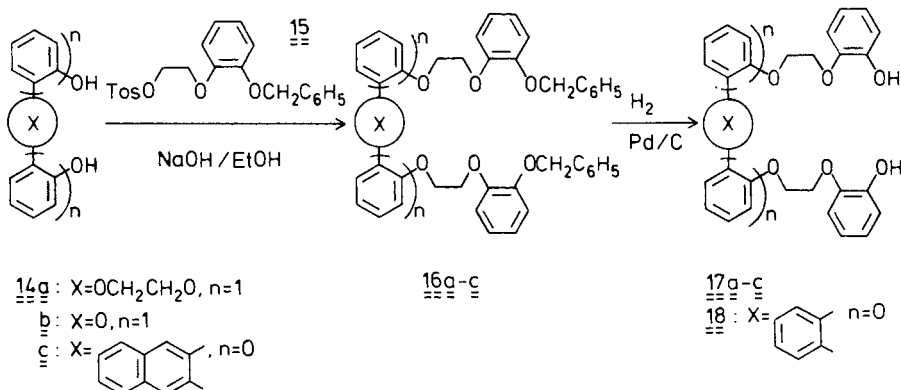
## 1. Synthesen

a) Zur Synthese der im *Brückenteil* modifizierten Verbindungen 2–4 wurden die zugrundeliegenden Diphenole 17a–c mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin unter Verdünnungsbedingungen in DMF und in Gegenwart von festem Cäsiumcarbonat als Base umgesetzt. Die Kronenverbindungen ließen sich nach dieser Methode<sup>6)</sup> in für große Ringe guten bis sehr guten Ausbeuten isolieren. Herkömmliche Cyclisierungsbedingungen (3C-VP-Reaktion in siedendem 1-Butanol, KOH als Base<sup>4)</sup>) führten bei gleichen Ausgangskomponenten zu erheblich geringeren Ausbeuten; z.B. für 3 nur 9,4 anstatt 65%. Die cyclische Verbindung 2 fiel nach letzterer Methode sogar nur in Spuren an. Die vor kurzem beschriebene Assistenz von Cs<sup>⊕</sup>-Ionen bei sterisch wenig günstigen Ringschlüssen<sup>7)</sup> dürfte damit eine zusätzliche Bestätigung gefunden haben. Die Ausgangsphenole 17a–c wurden entsprechend Schema 1 synthetisiert, d.h. durch

Umsetzung der Diphenole **14a**<sup>5)</sup>, **14b**<sup>8)</sup> bzw. von 2,3-Naphthalindiol (**14c**) mit 2 mol Tosylat **15**<sup>4)</sup> und anschließende Hydrogenolyse der erhaltenen Dibenzylether **16a** – **c**.

Kronenether **5** wurde aus dem Diphenol **18**<sup>4)</sup>, Kaliumhydroxid als Base und 2,6-Dibrompyridin in siedendem *o*-Xylol ohne Anwendung von Verdünnungsbedingungen mit 5% Ausbeute erhalten<sup>9)</sup>.

Schema 1



b) Die im *Pyridinsegment* des Stammsystems **1** modifizierten Kronenverbindungen **6** – **13** wurden nach der 3C-VP-Cyclisierungsmethode<sup>4)</sup> aus den zugehörigen Bis(halogenmethyl)-substituierten Arenen oder Hetarenen (s. Experimenteller Teil), dem Diphenol **18**<sup>4)</sup> und Kaliumhydroxid hergestellt. Die Möglichkeit, durch Cs<sup>+</sup>-Assistenz<sup>7)</sup> auch in diesen Fällen zu Ausbeutesteigerungen zu gelangen, schließen wir nicht aus.

## 2. Wirt-Gast-Wechselwirkung und Selektivität

Die neuen Strukturen weisen in Abhängigkeit von ihrer Ringgröße unterschiedliche Gast-Bindungseigenschaften auf: Während den hinsichtlich **1** um jeweils eine OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- bzw. OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Einheit ringweiteren Kronenverbindungen **2** und **3** sowie der um zwei Benzyl-CH<sub>2</sub>-Gruppen engeren Pyridinokrone **5** die Fähigkeit, Alkohole einzuschließen, fehlt, erhielten wir von der *Naphthalino*-modifizierten Krone **4** nach der Umkristallisationsmethode<sup>5)</sup> einen unerwartet stabilen 1:2-stöchiometrischen Wirt-Gast-Einschluß mit 2-Propanol<sup>10)</sup>. Methanol, Ethanol, 1-Propanol und höhere unverzweigte Alkohole werden, wie Trocknungsexperimente i. Vak. und bei erhöhter Temperatur zeigen, im Wirtgitter von **4** vergleichsweise schwach und unstöchiometrisch gebunden, 2-Methyl-1-propanol und 2-Methyl-2-propanol nur geringfügig stärker.

Aus 1:1- und 2:1-Mischungen von Methanol/2-Propanol wird mit hoher Bevorzugung 2-Propanol aufgenommen, aus Toluol/2-Propanol geht ausschließlich das 2-Propanol-Clathrat hervor. Die Clathratbildung ist somit selektiv für niedermolekulare *verzweigte* Alkohole, insbesondere für 2-Propanol. Im Gegensatz dazu geht die Krone **1** aus 2-Propanol, 2-Methyl-1-propanol und 2-Methyl-2-propanol lösungsmittelfrei hervor. Der Unterschied dürfte auf die Bereitstellung von voluminöseren Hohlräumen in der Kristallpackung des größeren Naphthalino-Wirtmoleküls **4** zurückzuführen sein, wodurch der Einschluß von sperrigeren Alkoholen möglich wird.

Röntgen-Strukturanalysen, die genauen Aufschluß über die Wirt-Gast-Topologie geben könnten, waren mangels guter Kristallbeschaffenheit bisher nicht durchführbar. Da für das „Clathrat-freie“ Wirtmolekül mit seiner doppeluhrglasförmig gewölbten Geometrie eine lockere und von kanalartigen Hohlräumen durchsetzte Kristallpackung gefunden wurde<sup>11)</sup>, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die 2-Propanol-Gastmoleküle kanalartig eingeknistet sind.

Im Hinblick auf die Clathrateigenschaften der Verbindungen **6**–**13** fanden wir folgendes: Schon geringfügige Substituentenvariationen in 4-Stellung zum Pyridin-Stickstoff (H gegen Cl, OCH<sub>3</sub>; vgl. **6**, **7**) führen zum Erlöschen der Clathratbildung mit Alkoholen. Von der Pyrazino-Krone **8** war wegen der sehr ähnlichen Molekülgeometrie und wegen des analog plazierten inneren H-Atoms ein zu **1** ähnliches Clathratverhalten am ehesten zu erwarten. Jedoch gelingt es auch damit nicht, Alkohole einzuschließen. Dasselbe trifft für den Austausch des Pyridinkerns von **1** gegen den 1,3-substituierten Benzolring (vgl. **9**) sowie für das *para*-Phenyl-Analoge **10** zu. Verzicht auf die 2,6-überbrückte Pyridineinheit scheint somit generell die Clathratbildung dieses Wirttyps zu verhindern.

Um herauszufinden, ob im Ringinnern plazierte Pyridin-Stickstoffatome auch bei weitergehenden Strukturänderungen die Clathratbildung aufrecht zu erhalten vermögen, synthetisierten wir die 24-gliedrige Bipyridino-Krone **11**. Sie erweist sich überraschend als hochselektiver Clathrat-Wirt für *Ethanol* (1:1-Stöchiometrie). Die Bipyridinoverbindung **11** kann daher als Ethanol-Abfänger aus Lösungsmittelgemischen oder als Feststoff-Ethanol-Speicher eingesetzt werden.

Beispielsweise kristallisiert **11** aus 1:1- und sogar 9:1-Gemischen von Methanol/Ethanol sowie aus 1:1-Gemischen von Toluol/Ethanol und Methylcyclohexan/Ethanol als reines Ethanol-Addukt, das ähnliche Stabilität wie der 2-Propanol-Einschluß von **4** aufweist<sup>10)</sup>. Beim Umkristallisieren aus Dioxan/Ethanol und THF/Ethanol (jeweils 1:1-Mischungen) wird hauptsächlich eingeschlossenes Ethanol neben Spuren der anderen Lösungsmittel gefunden. Es scheint, daß die nichtethanolischen Lösungsmittel beim Trocknen leichter aus dem Kristall abdiffundieren, so daß letztendlich ein zwar reines Ethanol-Clathrat, jedoch mit niedrigerem Stöchiometrieverhältnis, verbleibt. Hier könnte das interessante Prinzip zugrundeliegen, daß ein Clathratbildner bei Angebot eines Lösungsmittelgemisches außer den „maßgeschneiderten“ Gastmolekülen (dem „Stammgast“) auch mehr oder weniger große Anteile des „Verdünnungsmittels“ mit im Gitter einbaut (Bildungsselektivität), letzteres aber dann auch bevorzugt wieder aus dem Kristall entläßt (Bindungsselektivität).

Dagegen erhält man mit der Gerüst-analogen Biphenyl-Verbindung **12** – dem Übergang von **1** zu **9** entsprechend – keine Alkohol-Clathrate. Letzteres gilt auch für die hinsichtlich der Pyridin-Stickstoffatome von **11** strukturell sehr ähnliche Phenanthrolino-Krone **13**, die nur mit wenig Ethanol unstöchiometrisch kristallisiert.

### 3. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse mit den beiden neuen Clathratbildnern für verzweigte (**4**) und unverzweigte (**11**) Alkohole verdeutlichen, daß man innerhalb der Pyridino/Bipyridino-Kronenether durch Abwandlung einzelner Strukturelemente (vgl. **1**) Clathratwirte mit

neuartigen Selektivitäten erhalten kann. Da weitere Arene und Hetarene als Baueinheiten noch in großer Anzahl verfügbar sind, etwa aus der Thiophen-, Furan-, Pyrrol- und Ferrocen-Reihe, bleiben die beschriebenen und andere Wirttopologien noch in weiten Grenzen abtastbar.

Als Richtschnur beim Entwurf zukünftiger Wirtverbindungen scheinen uns folgende Kriterien nützlich: 1) Im Ringinnern soll zumindest ein basisches Heteroatom als Wasserstoffbrücken-Akzeptor dem Gastalkohol zur Verfügung stehen<sup>12)</sup>. 2) An der Peripherie des Rings dürften Wasserstoffbrücken-Acceptoren wegen der Möglichkeit, durch H-Brückenbindung andersartige Gitterstrukturen zu bewirken, eher hinderlich sein. 3) Die Ringgröße bzw. das effektive Ringlumen scheint nur wenig variierbar. 4) Eine völlige Einebnung des Kronenrings sollte vermieden werden.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Kofler-Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: EM-360 (Varian), 60 MHz, und WH-90 (Bruker), 90 MHz; Standard TMS (int.), Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. – MS: MS-30 (A.E.I., Manchester). – Chromatographie: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm), Akt.-St. II – III, pH ca. 10.

a) *Synthese der Dibenzylether 16a – c (allgemeines Verfahren)*: 25.0 mmol der entsprechenden Diphenol-Komponente **14a – c**, 2.00 g (50.0 mmol) Natriumhydroxid und 19.95 g (50.0 mmol) Tosylat **15** werden in Analogie zu Lit.<sup>4)</sup> umgesetzt. Aufarbeitung und Reinigung entsprechend.

*2,2'-[1,2-Ethandiylobis(oxy-2,1-phenylenoxy-2,1-ethandiyloxy)]diphenol-dibenzylether (16a)*: **14a**<sup>5)</sup> als Diphenol-Komponente; Ausb. 67%, farblose Nadeln mit Schmp. 113 – 115°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.23 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.33 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.08 (s, 4 benzyl. H), 6.88 (s, 16 Aryl-H), 7.20 – 7.41 (m, 10 Phenyl-H).

C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub> (698.8) Ber. C 75.63 H 6.06  
Gef. C 75.59 H 6.13 Molmasse 698 (MS)

*2,2'-[Oxybis(2,1-phenylenoxy-2,1-ethandiyloxy)]diphenol-dibenzylether (16b)*: **14b**<sup>8)</sup> als Diphenol-Komponente; Ausb. 62%, farblose Nadeln mit Schmp. 81 – 82.5°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.14 – 4.42 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.04 (s, 4 benzyl. H), 6.70 – 7.48 (m, 26 Aryl-H).

C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> (654.8) Ber. C 77.05 H 5.85  
Gef. C 77.03 H 5.67 Molmasse 654 (MS)

*2,2'-[2,3-Naphthalinbis(oxy-2,1-ethandiyloxy)]diphenol-dibenzylether (16c)*: **14c** als Diphenol-Komponente; Ausb. 60%, farblose Nadeln mit Schmp. 105 – 107°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.40 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.10 (s, 4 benzyl. H), 6.77 – 7.78 (m, 24 Aryl-H).

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> (612.7) Ber. C 78.41 H 5.92  
Gef. C 78.55 H 5.82 Molmasse 612 (MS)

b) *Diphenole 17a – c (allgemeines Verfahren)*: Katalytische Hydrierung<sup>5)</sup> der entsprechenden Dibenzylether **16a – c** (Lösungsmittel siehe unten).

*2,2'-[1,2-Ethandiylobis(oxy-2,1-phenylenoxy-2,1-ethandiyloxy)]diphenol (17a)*: In DMF; Ausb. 90%, farblose Nadeln mit Schmp. 139 – 140°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.28 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.54 (s, 2H, OH), 6.80 (s, 8 Aryl-H), 6.94 (s, 8 Aryl-H).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (518.6) Ber. C 69.49 H 5.83  
Gef. C 69.34 H 5.80 Molmasse 518 (MS)

2,2'-[Oxybis(2,1-phenylenoxy-2,1-ethandiyloxy)]diphenol (**17b**): In Essigester; Ausb. 86%, farblose Nadeln mit Schmp. 99–100°C (Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR: 4.00–4.48 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.50 (s, br, 2H, OH), 6.70–7.10 (m, 16 Aryl-H).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub> (474.5) Ber. C 70.87 H 5.52  
Gef. C 71.09 H 5.62 Molmasse 474 (MS)

2,2'-[2,3-Naphthalinbis(oxy-2,1-ethandiyloxy)]diphenol (**17c**): In Essigester; Ausb. 87%, farblose Nadeln mit Schmp. 155–156°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.38 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 6.63 bis 7.78 (m, 16 Aryl-H).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (432.5) Ber. C 72.21 H 5.59  
Gef. C 72.18 H 5.56 Molmasse 432 (MS)

### c) Cyclisierungsmethoden

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Kronenverbindungen 2–4 (Cyclisierung unter Cäsiumassistentz): Zu einer kräftig gerührten und auf ca. 65–70°C erhitzten Suspension von 3.26 g (10.0 mmol) fein gepulvertem Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1 l trockenem DMF werden unter N<sub>2</sub> innerhalb von 10 h getrennt und simultan Lösungen von 1.76 g (10.0 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin<sup>13</sup> in 250 ml DMF und von 10.0 mmol der entsprechenden Diphenolverbindungen **17a–c** in 250 ml DMF getropft. Es wird noch 5 h bei der gleichen Temperatur gerührt, dann i. Vak. eingengt. Zur Entfernung von DMF-Spuren wird i. Vak. zunächst mehrmals mit Wasser, dann mit Ethanol abgedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und an einer Säule chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eluent Chloroform). Weitere Reinigung durch Umkristallisieren.

1,4,11,14,21,24,31,40-Octaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (**2**): Ausb. 33%, farblose Nadeln mit Schmp. 146–147°C (Toluol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.07 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.38 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.08 (s, 4 benzyl. H), 6.71–7.48 (3 s, 19H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>8</sub> (621.7) Ber. C 71.48 H 5.68 N 2.25  
Gef. C 71.60 H 5.57 N 2.06 Molmasse 621 (MS)

1,4,11,18,21,28,37-Heptaoxa[4](1,2)benzeno[1](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (**3**): Ausb. 65%, farblose Kristalle mit Schmp. 39°C (Zers.)<sup>14</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.20 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.13 (s, 4 benzyl. H), 6.78–7.67 (m, 19H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>7</sub> (577.6) Ber. C 72.78 H 5.41 N 2.42  
Gef. C 72.51 H 5.63 N 2.09 Molmasse 577 (MS)

1,4,15,18,25,34-Hexaoxa[4](2,3)naphthalino[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (**4**): Ausb. 70%, farblose Nadeln mit Schmp. 67°C (Zers.)<sup>14</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.40 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.12 (s, 4 benzyl. H), 6.88–7.74 (m, 17H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>6</sub> (535.6) Ber. C 74.00 H 5.46 N 2.61  
Gef. C 73.87 H 5.58 N 2.30 Molmasse 535 (MS)

Synthese von 1,4,11,14,21,28-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[1](2,6)pyridino[1](1,2)benzenophan (**5**): Zu einer Suspension von 1.12 g (20.0 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml *o*-Xylol werden unter N<sub>2</sub> 3.82 g (10.0 mmol) der Diphenolverbindung **18** in 75 ml warmem *o*-Xylol gefügt. Nach 15 min Rühren werden 2.34 g (10.0 mmol) 2,6-Dibrompyridin in 25 ml *o*-Xylol eingebracht, und das Gemisch wird 24 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in siedendem Dichlormethan aufgenommen. Nach Einengen wird chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eluent Dichlormethan) und aus Ethanol umkristallisiert: Ausb. 5%, farb-

lose Kristalle mit Schmp. 178–180°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.95–4.33 (m, 8H, OCH<sub>3</sub>), 6.24 bis 7.53 (m, 15H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub> (457.5) Ber. C 70.88 H 5.07 N 3.06  
Gef. C 70.77 H 5.05 N 3.05 Molmasse 457 (MS)

*Allgemeines Darstellungsverfahren für die cyclischen Verbindungen 6–13 (3C-VP-Methode):* 10.0–20.0 mmol Diphenolverbindung **18** in 250 ml DMF, 20.0–40.0 mmol Kaliumhydroxid in 250 ml Ethanol/5 ml Wasser und 10.0–20.0 mmol des zugehörigen Halogenids (s. u.) in 250 ml des ebenfalls unten angegebenen Lösungsmittels werden, wie zur Darstellung von **1** beschrieben<sup>4</sup>), in 1 l siedendem 2-Methyl-2-propanol umgesetzt. Analoge Aufarbeitung.

*25-Chlor-1,4,11,14,21,30-hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (6):* Aus 2,6-Bis(brommethyl)-4-chlorpyridin<sup>15</sup>) in Benzol; Ausb. 23%, farblose Kristalle mit Schmp. 120–124°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.26–4.38 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.10 (s, 4 benzyl. H), 6.85–7.45 (m, 14H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>ClNO<sub>6</sub> (519.0) Ber. C 66.99 H 5.04 N 2.69  
Gef. C 66.57 H 4.98 N 2.62 Molmasse 519 (MS)

*25-Methoxy-1,4,11,14,21,30-hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (7):* Aus 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxy-pyridin<sup>16</sup>) in Benzol; Ausb. 19%, farblose Kristalle mit Schmp. 98–102°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.11–4.20 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.18 (s, 4 benzyl. H), 6.78–7.16 (m, 14H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>7</sub> (515.6) Ber. C 69.89 H 5.67 N 2.72  
Gef. C 69.57 H 5.52 N 2.50 Molmasse 515 (MS)

*1,4,11,14,21,30-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyrazino[2](1,2)benzenophan (8):* Aus 2,6-Bis(chlormethyl)pyrazin<sup>17</sup>) in Benzol; Ausb. 1.5%, farblose Kristalle mit Schmp. 124 bis 130°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.30 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.20 (s, 4 benzyl. H), 6.73–7.16 (m, 12 Aryl-H), 8.72 (s, 2 Pyrazin-H).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (486.5) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76  
Gef. C 69.51 H 5.36 N 5.51 Molmasse 486 (MS)

*1,4,11,14,21,30-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](1,3)benzeno[2](1,2)benzenophan (9):* Aus 1,3-Bis(brommethyl)benzol<sup>18</sup>) in 1-Butanol; Ausb. 11%, farblose Kristalle mit Schmp. 110–114°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.42 (s, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.12 (s, 4 benzyl. H), 6.80–7.62 (m, 16 Aryl-H).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (484.5) Ber. C 74.35 H 5.83  
Gef. C 74.52 H 5.84 Molmasse 484 (MS)

*1,4,11,14,21,30-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](1,4)benzeno[2](1,2)benzenophan (10):* Aus 1,4-Bis(brommethyl)benzol<sup>19</sup>) in Benzol; Ausb. 3.5%, farblose Kristalle mit Schmp. 142–147°C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 4.10–4.40 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.06 (s, 4 benzyl. H), 6.82–7.38 (m, 16 Aryl-H).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (484.5) Ber. C 74.35 H 5.83  
Gef. C 74.28 H 5.54 Molmasse 484 (MS)

*1,4,11,14,21,36-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,6)pyridino[0](2,6)pyridino[2](1,2)benzenophan (11):* Aus 6,6'-Bis(chlormethyl)-2,2'-bipyridin<sup>20</sup>) in Benzol; Ausb. 16%, farblose Kristalle mit Schmp. 113–115°C (2-Propanol). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.91–4.22 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 5.24 (s, 4 benzyl. H), 6.76–8.09 (m, 18H, Aryl-H, Pyridin-H).

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (562.6) Ber. C 72.58 H 5.37 N 4.98  
Gef. C 72.62 H 5.41 N 4.99 Molmasse 562 (MS)

*1,4,11,14,21,36-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](1,3)benzeno[0](1,3)benzeno[2](1,2)-benzenophan (12)*: Aus 3,3'-Bis(brommethyl)biphenyl<sup>19)</sup> in Benzol; Ausb. 1.4%, farblose Kristalle mit Schmp. 138–140 °C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.36$  (s, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 5.12 (s, 4 benzyl. H), 6.71–7.69 (m, 20 Aryl-H).

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (560.6) Ber. C 76.38 H 5.65  
Gef. C 76.24 H 5.67 Molmasse 560 (MS)

*1,4,11,14,21,38-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](1,2)benzeno[2](2,9)-1,10-phenanthrolino[2](1,2)-benzenophan (13)*: Aus 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin<sup>21)</sup> in Ethanol; Ausb. 14%, gelbliche Kristalle mit Schmp. 178–181 °C (Ethanol). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 4.24$ –4.55 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>), 5.54 (s, 4 benzyl. H), 6.33–8.28 (m, 18 H, Aryl-H, Phenanthrolin-H).

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (586.6) Ber. C 73.71 H 5.15 N 4.77  
Gef. C 73.36 H 5.40 N 5.07 Molmasse 586 (MS)

*Clathrate von 4 und 11*: Darstellung analog Lit.<sup>5)</sup> durch Umkristallisieren der Wirtverbindung aus dem zugehörigen Gastsolvens (Trocknung: 12 h, 15 Torr, Raumtemp.).

*4 · 2(2-Propanol)*: Farblose durchscheinende Nadeln mit Zers.-P. 65 °C.

C<sub>39</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>8</sub> (655.8) Ber. C 71.43 H 6.92 N 2.13 Gef. C 71.07 H 6.83 N 2.16

*11 · Ethanol*: Farblose Kristalle mit Zers.-P. 75 °C.

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (608.7) Ber. C 71.03 H 5.96 N 4.60 Gef. C 70.67 H 5.80 N 4.58

- 1) F. Vögtle, H. Sieger und W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* **98**, 107 (1981).
- 2) D. D. MacNicol, J. J. McKendrick und D. R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 65 (1978).
- 3) Vgl. R. M. Kellogg, *Top. Curr. Chem.* **101**, 111 (1982).
- 4) E. Weber und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **92**, 1067 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1030 (1980).
- 5) F. Vögtle, W. M. Müller und E. Weber, *Chem. Ber.* **113**, 1130 (1980).
- 6) W. H. Krüzinga und R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5183 (1981).
- 7) B. Klieser und F. Vögtle, *Synthesis* **1982**, 294.
- 8) F. Ullmann und A. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 622 (1906); D. E. Kime und J. K. Norymberski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1048; H. Müller, A. Holzmann, W. Hinrichs und G. Klar, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 341 (1982).
- 9) Vgl. G. R. Newkome, A. Nayak, G. L. McClure, F. Danesh-Khoshboo und J. Broussard-Simpson, *J. Org. Chem.* **42**, 1500 (1977).
- 10) Durch vielstündiges Trocknen i. Vak. (15 Torr), auch in der Wärme, wird die Gastverbindung nur spurenweise abgegeben. Unter Normalbedingungen ist das Clathrat nahezu unzerstört lagerfähig. Die Wirt: Gast-Stöchiometrie wurde nach Trocknen durch <sup>1</sup>H-NMR-Integration und Elementaranalyse (siehe Exp. Teil) ermittelt.
- 11) Wir danken Frau Dr. G. Weber, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Mitteilung dieser Röntgenstruktur-Ergebnisse.
- 12) Eine Wechselwirkung zwischen der alkoholischen OH-Gruppe und dem Pyridin-/Bipyridin-Stickstoffatom würde das von **1** abweichende Verhalten der *meta*-Phenylen-Verbindung **9** zwanglos erklären.
- 13) W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie und D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3594.
- 14) Das Schmelzverhalten deutet auf eine Phasenumwandlung im Kristall hin; vgl. P. E. Stott, C. W. McCausland und W. W. Parish, *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 453 (1979).
- 15) S. Akiyama, K. Nakasugi und N. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2231 (1971).
- 16) F. Vögtle und F. Ley, unveröffentlicht.
- 17) A. Hirschberg und P. E. Spoerri, *J. Org. Chem.* **26**, 2356 (1961).
- 18) F. Vögtle und W. Offermann, *Synthesis* **1977**, 272.
- 19) W. Wenner, *J. Org. Chem.* **17**, 525 (1952).
- 20) G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefer, V. K. Gupta, D. K. Kohli, G. R. Baker, M. Co-reil und M. A. Hackney, *J. Org. Chem.* **47** (1982), im Druck.
- 21) C. J. Chandler, L. W. Deady und J. A. Reiss, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 599 (1981).

[291/82]