

## Wirt-Gast-Verbindungen makrocyclischer Wirtmoleküle mit Wasser, Xylol und Dioxan

Fritz Vögtle\*<sup>a</sup>, Walter M. Müller<sup>a</sup>, Heinrich Puff<sup>b</sup> und Edmund Friedrichs<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,

Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>b</sup>,

Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 8. November 1982

Darstellung und die durch Röntgenstrukturanalyse geklärten räumlichen Verhältnisse der stöchiometrischen Wirt/Gast-Verbindungen  $1 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $2 \cdot \text{Xylol}$  und  $3 \cdot 3 \text{ Dioxan}$  im Kristallgitter werden beschrieben. Während der Tetracarbonsäuretetraamid-Cryptandwirt **1** mit Wasser über H-Brückenbindungen zu den Carbonylgruppen kettenartige Strukturen bildet, findet man für das Xylol-Addukt des Cryptanden **2** und für das Dioxan-Addukt des Tetraazaaphans **3** kanalartige Anordnungen der Lösungsmittelmoleküle im Wirtgitter. Es wird die Schlußfolgerung gezogen, daß auch bei räumlich annähernd ineinander passender Wirt/Gastmolekül-Topologie nicht zwangsläufig molekulare, sondern oft Gitter-Einschlüsse zustandekommen.

### Host-Guest Compounds of Macrocyclic Host Molecules with Water, Xylene, and Dioxane

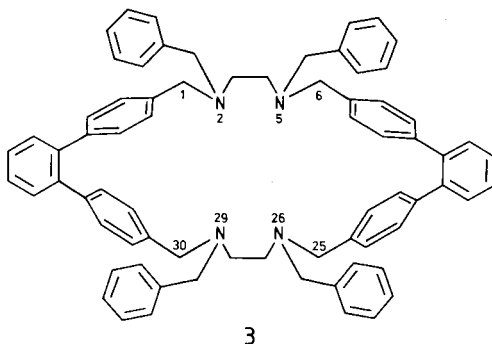
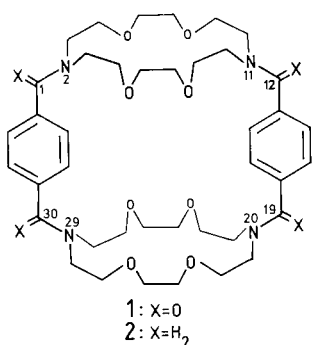
The preparation and X-ray structural investigation of the three stoichiometric host-guest compounds  $1 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $2 \cdot \text{xylene}$  and  $3 \cdot 3 \text{ dioxane}$ , is described. Whereas the tetralactame cryptand host **1** with water forms hydrogen bridges using its carbonyl oxygen atoms, leading to chain type arrangement in the crystal, the *para*-xylene adduct of cryptand **2** and the dioxane adduct of the tetraazaphane **3** both are channel type inclusions of the guest molecules in the host lattice. It is concluded that even if an approximate geometric fit of a guest to the host cavity is given, the alternative of a lattice inclusion nevertheless may be favoured.

In dem Buch „Organische Molekülverbindungen“ von P. Pfeiffer<sup>1)</sup> wird u. a. schon im Jahre 1927 der Versuch gemacht, Systematik in die Addukte zu bringen, die aus zwei oder mehr ungeladenen organischen Molekülen bestehen. Seit Stetters Befund, daß makrocyclische Benzidin-Abkömmlinge Lösungsmittel wie Benzol, Dioxan und andere einschließen<sup>2)</sup>, wurden zahlreiche Versuche unternommen, den Einschluß neutraler Gastmoleküle in den Hohlraum eines ungeladenen Wirtmoleküls – wie bei den Cyclodextrinen<sup>3)</sup> – zu erreichen und zu beweisen. Bis heute ist dies, ausgehend von neutralen Wirt- und Gastmolekülen, nicht oder nur annähernd gelungen<sup>4–6)</sup>.

Wegen einer gewissen Analogie solcher Hohlraum-Einschlüsse zur Rezeptor-Substratbindung, und um Bindungen mittels multipler schwacher Wechselwirkungen an einfachen Modellen kennenzulernen, ist die Suche nach molekularen Gasteinschlüssen im Hohlraum ungeladener Wirtmoleküle nach wie vor von großem Interesse<sup>7)</sup>. Wir untersuchten die Bildung von Wirt-Gast-Verbindungen der makro-tri- und -monocyclischen Wirtmoleküle **1**<sup>8)</sup>, **2**<sup>8,9)</sup> und **3**<sup>10)</sup>, um die Frage eines cyclodextrinalogen intramolekularen Einschlusses zu klären.

Das Tetralactam **1** wurde ausgewählt, weil es mit Hydrochinon in Wasser eine stöchiometrische Wirt-Gast-Verbindung liefert, die sich als ein ternärer Einschlußkomplex mit Wasser als dritter Komponente erwies<sup>8)</sup>. Daraufhin angestellte Kristallisationsversuche ergaben, daß der wasserlösliche Wirt **1** auch mit Wasser allein ein stöchiometrisches Hydrat bildet.

Da aus der Röntgenstrukturanalyse des ternären **1** · Hydrochinon · Wasser-Clathrats hervorging, daß Wassermoleküle über die Carbonylgruppen des Cryptanden H-Brücken bilden<sup>8)</sup>, wurde versucht, die Anlagerung von Wassermolekülen außerhalb des Cryptandhohlraums durch Reduktion der Carbonylgruppen von **1**, d. h. durch Einsatz des Tetraamins **2**, zu verhindern. Zahlreiche Versuche mit räumlich in den Hohlraum von **2** passenden Gastmolekülen ergaben, daß *para*-Xylol stabile 1:1-Addukte<sup>11)</sup> mit **2** ergab.



Der gleichfalls keine Carbonylgruppen enthaltende 32gliedrige Tetraamin-Monocyclus **3** bildet entsprechend mit Dioxan und einer Reihe anderer in den Hohlraum passender Gastmoleküle stöchiometrische Addukte.

### Darstellung der Clathrate

Wird **1** aus Wasser umkristallisiert, so fällt es als **1** · 2 H<sub>2</sub>O-Clathrat an. Das Amin **2** bildet beim Umkristallisieren aus Xylol ein kristallines 1:1-Addukt. Umkristallisation von **3** aus Dioxan liefert ein stabiles 1:1-Addukt. Beide Wirt-Gast-Verbindungen verlieren auch bei 12stdg. Trocknen bei 50°C das Lösungsmittel nicht. Das *para*-Xylol-Addukt von **2** bildet sich leichter als die Addukte der *meta*- und *ortho*-Xylole und ist stabiler. Das Tetraamin **2** ermöglicht damit eine präparative Abtrennung des *para*- von den isomeren Xylole.

### Wirt-Gast-Strukturen

Da für alle drei Wirt-Gast-Verbindungen die Möglichkeit bestand, daß das Gastmolekül sich im Hohlraum eines Wirtmoleküls – im Sinne eines *molekularen* Einschusses – befand, wurde versucht, dies durch Röntgenstrukturanalysen zu klären und darüber hinaus einen Einblick in Details der räumlichen Anordnung von Gast- zu Wirtmolekülen zu gewinnen.

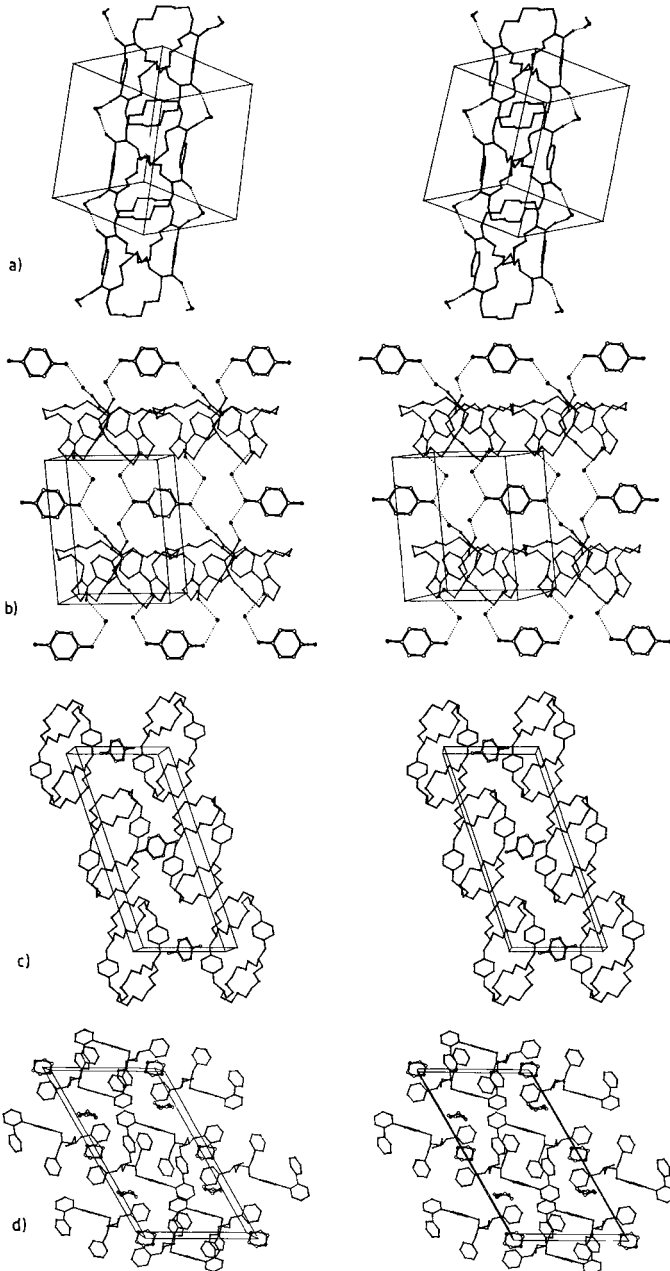


Abb. 1. Gitterstrukturen der drei Wirt-Gast-Verbindungen  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2 \cdot \text{Xylol}$ ,  $3 \cdot 3 \text{ Dioxan}$  (Abb. 1a, c, d) und zum Vergleich des  $1 \cdot \text{Hydrochinon} \cdot \text{Wasser-Clathrats}$  (Abb. 1b) (Stereo-bilder). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Moleküle außerhalb der Elementarzelle der  $3 \cdot 3 \text{ Dioxan}$ -Wirt-Gast-Verbindung (Abb. 1d) nicht vollständig gezeichnet

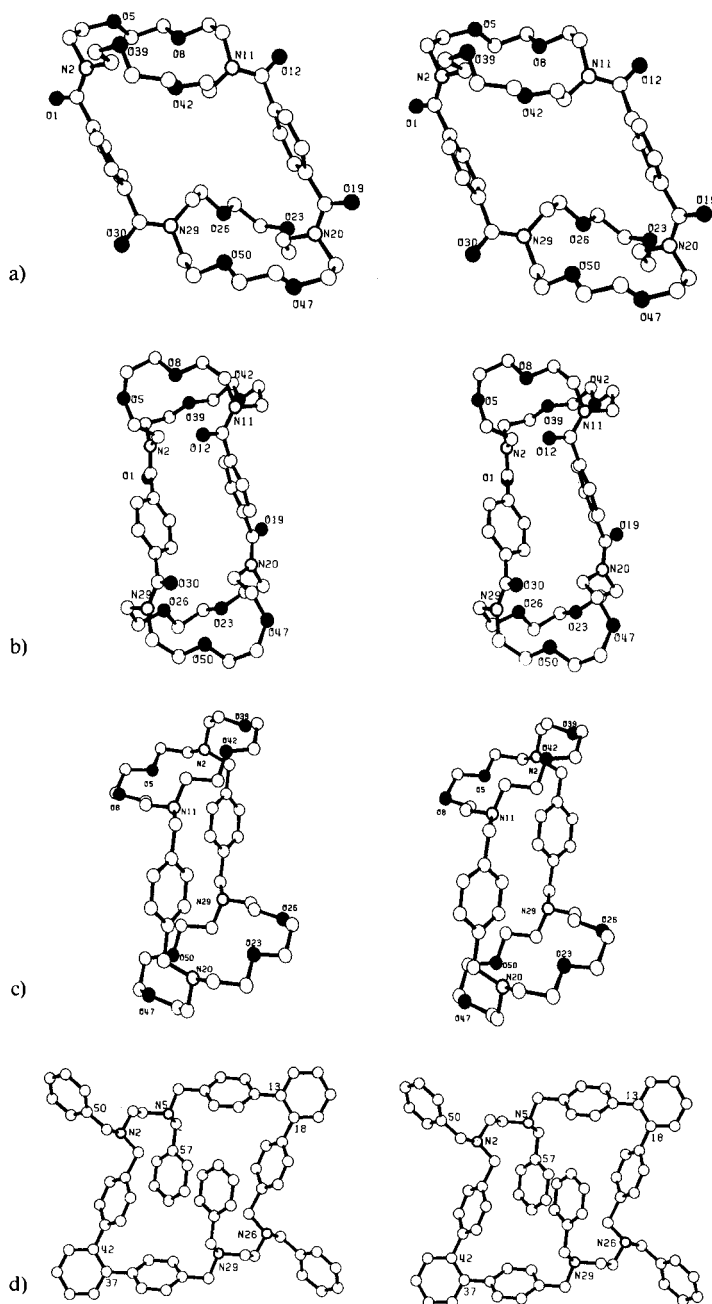


Abb. 2. Vergleich der *Molekülstruktur* der Wirtmakrocyclen 1, 2 und 3. a) im binären 1 · 2 H<sub>2</sub>O-Clathrat, b) im ternären 1 · Cryptand · Hydrochinon · 4 H<sub>2</sub>O-Clathrat, c) im Xylol-Addukt von 2, d) im Dioxan-Addukt von 3

Diese entscheidende Information mittels üblicher spektroskopischer Methoden zu erhalten, hat sich bisher auch bei anderen Beispielen<sup>12)</sup> als schwierig erwiesen, besonders deshalb, weil zwischen im Hohlrauminnern und neben oder außerhalb des Hohlraums anhaftenden Gästen Unterschiede in den spektroskopischen Eigenschaften (z. B. Absorption, Fluoreszenz) oft nur gering und mangels Vergleichsmöglichkeiten schwierig deutbar sind.

Die Cryptandmoleküle im *Wasserclathrat*  $1 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  sind in langen Bändern entlang der Raumdiagonalen [111] angeordnet. Zwischen je zwei Molekülen liegt ein kristallographisches Symmetriezentrum. Die Bindung erfolgt über H-Brückenbindungen zwischen Wasser und den Carbonyl-Sauerstoffatomen des Cryptanden. Alle Carbonyl-Sauerstoffatome sind an ein Wassermolekül gebunden, und die H-Atome des Wassers greifen ausschließlich an Carbonyl-Sauerstoffatomen an (Abb. 1a).

Von besonderem Interesse war ein Vergleich der Konformation des Cryptandmoleküls **1** im  $1 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Clathrat mit derjenigen im ternären Wasser-Hydrochinon-Komplex<sup>8)</sup>. Deutliche Konformationsunterschiede sind zu beobachten: Im Wasser-Clathrat ist das Cryptandmolekül kugelig angeordnet und nicht länglich gestreckt wie im Hydrochinon-Clathrat. Die beiden *para*-Phenyl-Ringe sind im  $1 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Clathrat annähernd in parallelen Ebenen zueinander angeordnet und relativ weit (753 pm) voneinander entfernt. Die Ebenen der Amidgruppen sind gegenüber den Phenylring-Ebenen um  $45\text{--}75^\circ$  gedreht. Die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen zeigen nach außen, die Stickstoffatome nach innen. Die beiden Kroneneinheiten des Wirtmoleküls können sich ausgehend von ihren Stickstoffatom-Brückenköpfen als Ringe mit Hohlraum entfalten (Abb. 2a, b).

Der Abstand der beiden Benzolring-Schwerpunkte im binären  $2 \text{ H}_2\text{O}$ -Clathrat beträgt 753 pm, während er im ternären  $4 \text{ H}_2\text{O}$ -Clathrat auf 434 pm zusammengedrückt ist. Der Winkel zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe beträgt im binären Clathrat nur  $8,6^\circ$ , im ternären Hydrochinon-Komplex  $41^\circ$  (Abb. 1a, b und 2a, b).

Die Röntgenstrukturanalyse des **2**-Xylol-Clathrats ergibt die in Abb. 1c und 2c dargestellten Anordnungen: Die Diazakronen-Ringe liegen etwa parallel zueinander und werden durch die *p*-Phenylringe wie durch zwei Klammern in einem Abstand (ihrer Ringmitten) von 726 pm zusammengehalten. Dabei liegen die *p*-Phenylringe etwa in nah beieinanderliegenden Ebenen und nähern sich auf einen minimalen C...C-Abstand von 469 pm<sup>13)</sup>. In einer Projektion entlang dieser Ebene hat das Modell ein keulenförmiges Aussehen. An den Taillen dieser Keulen bleiben in der Kristallpackung noch größere Hohlräume übrig, in die sich die Lösungsmittelmoleküle einlagern können. Der minimale Abstand zwischen den C-Atomen des Cryptanden und dem Xylol-Gast beträgt hier 368 pm (vgl. Tab. 1).

Auch im  $3 \cdot$  Dioxan-Addukt befindet sich das Gastmolekül nicht im Innern einzelner Wirtmoleküle, sondern auf Zwischengitterplätzen, und – wie Abbildung 1 d zeigt – gleichfalls in kanalförmiger Anordnung entlang [010]. Zwei der vier Benzyl-Seitenketten von **3** liegen weit außerhalb des Wirtmoleküelhohlraums, wobei sie sich auf einen intermolekularen Abstand von 423 pm nähern und so ein verzahntes Grundgerüst bilden. Es treten zwei kristallographisch verschiedene Dioxanmoleküle auf, von denen eines auf einem Symmetriezentrum liegt und daher eine ideale Sesselkonformation aufweist. Die C-Atome des Terphenyl-Systems bilden mit den Stickstoffatomen und den Ethano-Gruppen einen Makrocyclus mit großem Hohlraum. Zwei der Benzylgruppen

Tab. 1. Abstände [pm] und Winkel [°] in den Wirt-Gast-Verbindungen, verglichen mit dem 1 · Hydrochinon · H<sub>2</sub>O-Clathrat

	1 · 2 H <sub>2</sub> O	1 · Hydrochinon · 4 H <sub>2</sub> O	2 · Xylool	3 · 3 Dioxan
<i>Molekülgröße</i>				
Abstand Phenylengruppen	753 pm	434 pm	726 pm	1588 pm <sup>a)</sup>
Abstand Kronen <sup>b)</sup>	873	1058	842	—
Abstand N-Atome <sup>c)</sup>				
(2-11)	611	537	558	(2-5) 347
(2-20)	1147	980	1136	(2-26) 995
(2-29)	729	755	730	(2-29) 858
(11-29)	739	756	730	(5-26) 858
(11-20)	691	740	633	(5-29) 852
(20-29)	587	536	558	(26-29) 347
<i>Molekülsymmetrie</i>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>
<i>Einbau der Gastmoleküle</i>	Ketten    [111]	Schichten ⊥ [001]	Kanäle    [010]	Kanäle    [010]
<i>Interplanarwinkel</i>				
(2-5)	62.7°	63.3°	69.0°	(2-5) 69.5°
(5-8)	71.2	66.2	74.4	
(8-11)	73.8	69.6	169.6	
(11-42)	144.5	64.9	169.4	
(39-42)	65.6	75.3	66.4	
(2-39)	177.6	82.5	74.1	
(20-23)	62.5	81.4	69.0	
(23-26)	69.7	76.3	74.4	
(26-29)	78.7	65.9	169.6	(26-29) 69.5
(29-50)	80.2	68.4	169.4	
(47-50)	56.0	63.9	66.4	
(20-47)	95.5	61.4	74.1	
<i>H-Brückenbindungsabstand</i>	288-292	265-285	—	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

	1 · 2 H <sub>2</sub> O	1 · Hydrochinon · 4 H <sub>2</sub> O	2 · Xylol	3 · 3 Dioxan
<i>Phenylenringe</i>				
Winkel zwischen RE	10,9°	41,0°	0° c)	52,0° (7-12) 52,6° (13-18) 45,6° (19-24) (7-12)
Abstand zwischen RE	690 pm	400 pm	210 pm	
Minimaler C...C-Abstand zwischen Ringen	352 (14-32)	339 (14-32)	469 (17-17')	
kürzester intermolekularer Abstand	H-Brücken	H-Brücken	d) (15-15') e) 368 (19) f) —	423 (59-59') 365 (1) 347 (14)
Winkel Amidgruppen	(2) 51,7°	64,3°	40,9° g)	—
<i>Phenylengruppen</i>	(11) 73,8	44,6	46,7	
	(20) 45,2	68,5	46,7	
	(29) 68,9	38,8	40,9	

a) Abstände zwischen Gruppen (13-18) und (37-42). — b) Abstand bestimmt von Schwerpunkt zu Schwerpunkt; Angaben in Klammern: Atomnummern (Phan-Nomenklatur). — c) Man beachte die Zentrosymmetrie. — d) Abstand Wirt-Gast 1. — e) Abstand Wirt-Gast 1. — f) Abstand Wirt-Gast 2. — g) Amidgruppen an 2 konstruiert.

weisen vom Hohlraum weg, die übrigen beiden decken ihn schirmartig von oben und unten ab, wobei sie sich einander auf einen Minimalabstand ( $C \cdots C$ ) von 389 pm nähern (Abb. 2d). Die sperrigen Moleküle lassen in der Packung noch Platz zum Einbau von drei Dioxanmolekülen pro Makrocyclus. Dioxan und Cryptandatome nähern sich an einer Stelle auf 347 pm.

Einzelne Atomabstände und Interplanarwinkel der drei Clathrate sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind entsprechende Werte für das ternäre  $1 \cdot$  Hydrochinon- $H_2O$ -Clathrat mit aufgenommen.

Es ergibt sich, daß bei ungeladenen Wirt/Gast-Systemen externe Einschlüsse des Gastmoleküls in Hohlräume des Wirtgitters offenbar bevorzugt sein können, auch wenn aufgrund von Kalottenmodell-Betrachtungen ein Einschluß im Hohlraum des Wirtmoleküls räumlich möglich wäre. Die Konformation der Wirtmoleküle wird aber auch in den externen Gittereinschlüssen durch die Gastmoleküle entscheidend beeinflusst.

Dieses Verhalten ist allerdings auch bei den Cyclodextrinen<sup>3)</sup> und Calixarenen<sup>5)</sup> nicht ungewöhnlich. Bei geladenen Wirt/Gast-Paaren kann dagegen der Wirthohlraum durch die Ladungen am Wirt oder am Gast leichter geöffnet bzw. gespreizt werden, wodurch die molekulare Komplexbildung erleichtert wird<sup>14)</sup>. Soll die Hohlraum-Belegung mit neutralen Wirten und Gästen systematisch gelingen, so muß das den Wirthohlraum bildende Gerüst so versteift werden, daß er nicht mehr kollabieren kann, z. B. durch Aufbau einer Sekundärstruktur über H-Brückenbindungen – wie beim Vorbild Cyclodextrin.

## Experimenteller Teil

*1,12,19,30-Tetraoxo-5,8,23,26,39,42,47,50-octaosa-2,11,20,29-tetraaza*[12.12.8<sup>2,11</sup>.8<sup>20,29</sup>]-*(1,4)benzeno*(2)phan (1) · 1 Hydrochinon · 4 H<sub>2</sub>O: 39.25 mg (0.05 mmol) des Wirts 1<sup>8)</sup> und 8.8 mg (0.08 mmol) Hydrochinon werden in 1.5 ml dest. Wasser 30 min gekocht, dann filtriert und die Lösung 2 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Hierbei scheidet sich der Komplex in Prismen ab. Es wird abgesaugt, mit kaltem dest. Wasser gründlich gewaschen und i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 34 mg (70%); Schmp. 185 – 187 °C.

C<sub>46</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub> (967.1) Ber. C 57.13 H 7.30 N 5.79 Gef. C 57.41 H 7.18 N 6.02

*1,12,19,30-Tetraoxo-5,8,23,26,39,42,47,50-octaosa-2,11,20,29-tetraaza*[12.12.8<sup>2,11</sup>.8<sup>20,29</sup>]-*(1,4)benzeno*(2)phan (1) · 2 H<sub>2</sub>O: 39.24 mg (0.05 mmol) des Wirts 1<sup>8)</sup> werden in 0.6 ml dest. Wasser ca. 30 min gekocht, dann filtriert und bei Raumtemp. belassen. Der Wasserkomplex kristallisiert innerhalb von 1 d. Nach Absaugen und Waschen mit kaltem dest. Wasser wird i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 31 mg (75%); Schmp. 215 – 218 °C.

C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (820.9) Ber. C 58.52 H 7.37 N 6.83 Gef. C 58.51 H 7.29 N 6.76

*5,8,23,26,39,42,47,50-Octaosa-2,11,20,29-tetraaza*[12.12.8<sup>2,11</sup>.8<sup>20,29</sup>]*(1,4)benzeno*(2)phan (2) · *p*-Xylol: 36.45 mg (0.05 mmol) des Wirts 2<sup>8,9)</sup> werden in 2 ml *p*-Xylol 30 min unter Rückfluß erhitzt, rasch heiß filtriert und mit wenig *p*-Xylol nachgewaschen. Die Kristalle werden nach ca. 12 h abgesaugt und i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 28 mg (67%); Schmp. 112 – 114 °C.

C<sub>48</sub>H<sub>74</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (835.1) Ber. C 69.03 H 8.93 N 6.71 Gef. C 69.26 H 9.15 N 6.65



Tab. 2. Kristallstrukturdaten der vier Wirt-Gast-Verbindungen der Wirte 1-3

	1 · Hydrochinon · 4 H <sub>2</sub> O	1 · 2 H <sub>2</sub> O	2 · Xylol	3 · 3 Dioxan
Gitterkonstanten [pm]	<i>a</i> = 1042.7(6) <i>b</i> = 1284.2(5) <i>c</i> = 1890.8(7)	1096.4(29) 1186.4(20) 1798.2(5)	1135.5(3) 916.1(2) 2455.4(14)	1597.4(8) 1018.0(10) 2643.2(5)
Winkel [°]	$\alpha$ = 91.99(3) $\beta$ = 98.83(4) $\gamma$ = 94.44(4)	99.96(6) 94.03(8) 114.33(13)	90 108.71(3) 90	90 120.51(3) 90
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.492	2.073	2.419	3.703
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Zahl der Formel- einheiten pro Zelle	2	2	2	2
röntgenographische Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	1.29	1.32	1.14	1.12
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	7.41	0.61	0.45	0.38
Molmasse des Komplexes [g · mol <sup>-1</sup> ]	967 C <sub>46</sub> H <sub>70</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	821 C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	835 C <sub>48</sub> H <sub>74</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	1254 C <sub>84</sub> H <sub>92</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Zahl der unabhängigen Reflexe [davon beob- achtet]	5124 [3537]	6975 [5336]	4548 [2819]	5038 [2965]
R-Faktor, ungewichtet	0.107	0.095	0.098	0.096

2,5,26,29-Tetrabenzyl-2,5,26,29-tetraaza[6.6](4,4'')-o-terphenylo (6)phan (3) · 3 Dioxan: 49.47 mg (0.05 mmol) des Wirts **3**<sup>10</sup>) werden 15 min in 0.8 ml Dioxan unter Rückfluß erhitzt und dann filtriert. Über Nacht kristallisiert das Clathrat bei Raumtemp. in Nadeln aus. Es wird mit kaltem Dioxan gewaschen und i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 43 mg (68%); Schmp. 158–162 °C.

$C_{84}H_{92}N_4O_6$  (1253.6) Ber. C 80.48 H 7.40 N 4.47 Gef. C 80.88 H 7.37 N 4.77

#### Röntgenstrukturanalysen\*)

Die Röntgenreflex-Intensitäten wurden auf einem CAD 4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) vermessen. Es wurde Graphit-monochromatisierte Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71$  pm) verwendet und alle unabhängigen Reflexe bis  $\Theta = 25^\circ$  gesammelt (bei  $1 \cdot$  Hydrochinon  $\cdot 4 H_2O$ : Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 154$  pm, bis  $\Theta = 55^\circ$ ). Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden 25 starke Reflexe im mittleren  $\Theta$ -Bereich ausgewählt. Alle Strukturen wurden mit dem Programmsystem MULTAN 80<sup>15</sup>) ohne Schwierigkeiten gelöst und mit dem System X-Ray 76<sup>16</sup>) bei automatischer Blockung anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden in sinnvollen Positionen konstruiert und bei den Strukturfaktoren mitberücksichtigt. Die Lagen der Wasserstoffatome der H-Brücken konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt. Für die Zeichnungen wurde eine Version des Programms ORTEP<sup>17</sup>) verwendet.

Die Standardabweichungen betragen bei den Abständen 2 pm, bei den Winkeln 1.2°.

In Tab. 2 sind die Kristallstrukturdaten für die vier Wirt-Gast-Verbindungen miteinander verglichen.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50349, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart 1927.

2) H. Stetter und E.-E. Roos, Chem. Ber. **88**, 1390 (1955); siehe auch: G. Faust, M. Pallas, J. Prakt. Chem. **11**, 146 (1960).

3) M. L. Bender und M. Komiyama, Cyclodextrin Chemistry, Springer Verlag, Berlin 1978.

4) Vgl. hierzu die von uns initiierte Röntgenstrukturanalyse an von uns präparierten Wirt-Gast-Proben des Stetterischen Benzol-Addukts: R. Hilgenfeld und W. Saenger, Angew. Chem. **94**, 788 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 781 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1690.

5) Außer den Cyclodextrin-Einschlüssen scheint nur ein Calixaren-Toluol-Einschluß bewiesen zu sein: G. D. Andreotti, R. Ungaro und A. J. Pochini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 1005. Vgl. C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No und R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc. **103**, 3782 (1981).

6) Dagegen sind molekulare Einschlüsse von ungeladenem Wirt mit neutralem Gast und neutralem Wirt/geladenem Gast durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen: <sup>6a</sup>) K. Odashima, A. Itai, Y. Itaka und K. Koga, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2504 (1980). – <sup>6b</sup>) C. Pascard, C. Riche, M. Cesario, F. Kotzyba-Hilbert und J. M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 557.

7) S. J. Abbott, A. G. M. Barrett, C. R. A. Godfrey, S. B. Kalindjian, G. W. Simpson und D. J. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 796; F. Vögtle, W. M. Müller, H. Puff und E. Friedrichs, ebenda **1982**, 1398.

8) Vgl. F. Vögtle, H. Puff, E. Friedrichs und W. M. Müller, Angew. Chem. **94**, 443 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 431 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 986.

9) Vgl. F. Vögtle, Chimia **33**, 239 (1979); **35**, 483 (1981).

10) F. Vögtle und W. M. Müller, Angew. Chem. **94**, 138 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 147 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 185.

- <sup>11)</sup> Wir verwenden hier die Klassifizierungsvorschläge von: *E. Weber*, *J. Incl. Compounds* **1983**, im Druck.
- <sup>12)</sup> *Y. Murakami, A. Nakano, K. Akiyoshi und K. Fuguja*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2800; *Y. Murakami*, *Top. Curr. Chem.* 1983, im Druck; *I. Tabushi und K. Yamamura*, *Top. Curr. Chem.* 1983, im Druck; *I. Tabushi, Y. Kimura und K. Yamamura*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6486 (1981).
- <sup>13)</sup> In einer analogen freien 2,6-Naphthalin-Cryptandverbindung<sup>6b)</sup> beträgt der Abstand der in parallelen Ebenen liegenden Naphthalinringe nur 291 pm.
- <sup>14)</sup> Vgl. *F. P. Schmidtchen*, *Chem. Ber.* **113**, 864 (1980).
- <sup>15)</sup> *P. Main*, University of York, England.
- <sup>16)</sup> *J. M. Stewart*, University of Maryland, USA.
- <sup>17)</sup> *C. K. Johnson*, Oak Ridge, USA.

[337/82]