

Einschlußverbindungen organischer Oniumsalze, IV¹⁾

Organylammonium-Wirtsustanzen als vielseitige Clathratbildner

Hans-Gerd Löhr^a, Hans-Peter Josel^a, Aloys Engel^a, Fritz Vögtle^{*a}, Willi Schuh^b und Heinrich Puff^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie^a und
Anorganisch-Chemisches Institut^b der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 1. Juli 1983

Die Organyl-oligo-ammonium-Verbindungen **1–25** und ihre Clathrate mit zahlreichen niedermolekularen Neutralsubstanzen, insbesondere Lösungsmittelmolekülen, werden dargestellt. Das Einschlußvermögen der neuen Clathranden wird auf Lücken im Wirtgitter zurückgeführt; die Vielfalt der Clathrate wird durch die konformative Beweglichkeit der voluminösen Onium-Seitenarme ermöglicht. Die Stabilität der Einschlüsse basiert auf dem ionischen Aufbau des Wirtgitters. Die Röntgenstrukturanalyse des Ethanol-Clathrats des Onium-Wirts **8** ergibt, daß ein Ethanolmolekül von den Wirtmolekülen käfigartig umgeben ist. Die Vielzahl der bisher erhaltenen Einschlüsse zeigt, daß die (Oligo-)Onium-Wirtverbindungen zu den universellsten Clathranden der organischen Chemie gezählt werden müssen. Die Arbeit gibt Hinweise zur Synthese neuer Onium-Clathrate.

Inclusion Compounds of Organic Onium Salts, IV¹⁾

Organyl Ammonium Hosts as Versatile Clathrate Formers

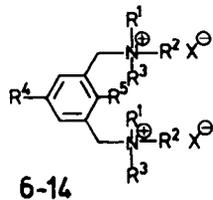
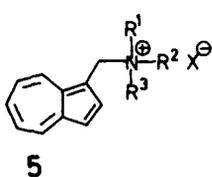
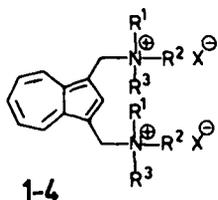
The organyl-oligo-ammonium compounds **1–25** and their clathrates with a variety of low molecular weight neutral compounds, especially solvent molecules, are prepared. The inclusion capacity of the new clathrandes can be explained by interstices in the host lattice. The conformational flexibility of the voluminous onium branches is responsible for the great number of clathrates; their stability depends on the ion lattice. The X-ray analysis of the ethanol clathrate of the onium host **8** shows that one ethanol molecule is surrounded by the host molecules in a cage-type manner. The great variety of the inclusions obtained up to now demonstrates that the oligo onium host compounds have to be considered as the most universal clathrandes of organic chemistry. Hints are given for the syntheses of new onium clathrates.

Kürzlich berichteten wir über neuartige Einschlußverbindungen des Azulenbisammonium-Clathranden **1^{1–3)}**: Während mit Iodmethan²⁾ käfigartige Gitterhohlräume (Cryptato-Clathrate⁴⁾) ausgebildet werden, wobei die Ammoniumsubstituenten *cisoid* zur Azulen-Ringebene stehen, wurden mit 1-Butanol³⁾ kanalartige Hohlräume (Tubulato-Clathrate⁴⁾) mit *transoider* Konformation, mit 1,4-Butandiol¹⁾ wieder käfigartige Einschlüsse mit *cisoider* Anordnung der beiden Oniumgruppen gefunden.

Welchen Einfluß haben Änderungen der verschiedenen Strukturteile der Oniumsalze auf die Clathratbildungs-Eigenschaften, und lassen sich daraus neue Wirt/Gast-Selekt-

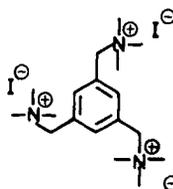
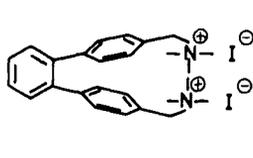
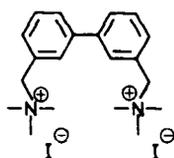
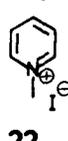
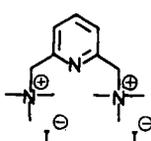
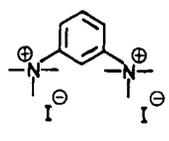
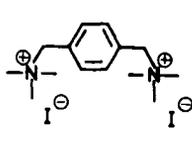
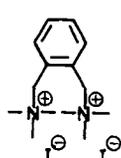
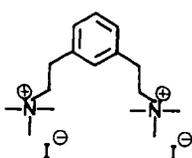
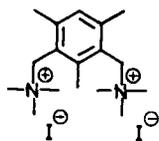
tivitäten gewinnen? Können Clathrate gezielt aufgebaut werden? Ausgehend von dem für Strukturvariationen geeignet erscheinenden Wirtsystem **1** wurden demgemäß folgende Parameter modifiziert:

a) Das Anion (Iodid) wurde durch andere (Bromid **2** bzw. Triiodid **3**) ersetzt; b) Substitution von *N*-Methyl-Gruppen durch Ethylreste (**4**); c) Synthese eines Mono-ammoniumsalzes (**5**) und d) Austausch des Azulens durch (substituierte) *ortho*-, *meta*-, *para*-Phenylen- und andere Ankergruppen (**6–25**); diese Gerüste beinhalten teilweise die unter a–c) beschriebenen Variationen.



	R ¹	R ² = R ³	X
1	CH ₃	CH ₃	I
2	CH ₃	CH ₃	Br
3	CH ₃	CH ₃	I ₃
4	C ₂ H ₅	CH ₃	I
5	CH ₃	CH ₃	I

	R ¹	R ² = R ³	R ⁴	R ⁵	X
6	CH ₃	CH ₃	H	H	I
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	I
8	CH ₃	CH ₃	<i>t</i> Bu	H	I
9	CH ₃	CH ₃	O ₂ N	H	I
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H	I
11	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	I
12	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	OCH ₃	I
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	I
14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br



Versuche zur Clathratbildung mit den Wirtsubstanzen 1–25 ergaben, daß das Einschlußvermögen auch bei vielseitiger Variation in bemerkenswertem Umfang erhalten bleibt, und daß dabei wie gewünscht andere Gastselektivitäten in gewissem Umfang „gezüchtet“ werden können. Tab. 1 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die große Zahl der bisher von uns mit Onium-Wirtverbindungen entdeckten Einschlußverbindungen.

Tab. 1. Stöchiometrie und Zersetzungspunkte einiger Clathrate

Wirt	Gast	Molverhältnis Wirt:Gast	Zers.Pkt. [°C]	Wirt	Gast	Molverhältnis Wirt:Gast	Zers.Pkt. [°C]
1	Wasser	unstösch.	181	2	Brommethan	1:1	181
	Methanol	unstösch.	135		Dichlormethan	1:1	182
	Ethanol	1:1	133		Nitromethan	1:1	183
	1-Propanol	1:1	150		Nitroethan	1:1	179
	2-Propanol	1:1	136		1-Nitropropan	1:1	182
	2-Methyl-1-propanol	3:2	135		Acetonitril	1:1	182
	1-Butanol	1:1	158		Essigsäure	1:1	176
	2-Butanol	1:1	155		Aceton	1:1	160
	1-Pentanol	1:1	138		DMF	1:1	182
	1,2-Ethandiol	1:1	164		4	Ethanol	ca. 1:2
	1,3-Propandiol	1:1	126				(unter Schmelzen)
	1,3-Butandiol	2:1	169	6	Methanol	1:1	95
	1,4-Butandiol	1:1	156		Trichlormethan	1:1	143
	1,5-Pentandiol	1:1	151		Acetonitril	unstösch.	65
	Ethanthiol	1:1	139		Essigsäure	unstösch.	79
	Aceton	3:2	137		DMF	unstösch.	70
	Acetonitril	3:2	147	8	Ethanol	1:1	156
	Malonsäuredinitril	1:1	138		Propanol	2:1	194
	Essigsäure	1:2	129		2-Propanol	1:1	190
	Pyridin	1:1	139	13	Dichlormethan	1:1	90
	DMF	1:1	118		Trichlormethan	1:1	114
	Nitromethan	1:1	165	14	Acetonitril	unstösch.	97
	Nitroethan	1:1	171		Essigsäure	1:1	123
	1-Nitropropan	1:1	174		15	Methanol	1:1
	2-Nitropropan	1:1	148	Ethanol		unstösch.	187
Dichlormethan	unstösch.	158	23	Acetonitril	3:1	191	
Trichlormethan	1:1	176		25	DMF	unstösch.	-a)
Tetrachlormethan	1:1	155	25		Nitromethan	1:1	-a)
Bromtrichlormethan	1:3	135					
Iodmethan	1:1	164					
Iodethan	1:1	149					
1-Iodpropan	1:1	170					
1-Iodbutan	1:1	167					

a) Zersetzen sich beim Erhitzen in einer Weise, die keine Angabe einer charakteristischen Zersetzungstemperatur zuläßt.

Als universellster Clathrand erwies sich dabei bisher die Azulenverbindung 1, die eine Vielzahl von Gastmolekülen einschließt. Der Austausch von Iodid gegen Bromid (2) führt wahrscheinlich zu Hohlräumen mit geringerer Ausdehnung, weswegen kleinere Gastmoleküle bevorzugt aufgenommen werden. So schließt 1 z. B. Dichlor-, Trichlor- und sogar Tetrachlormethan ein, 2 hingegen selektiv nur noch Dichlormethan. Auch

Austausch des Azulengerüstes gegen andere Ankergruppen führt zu Onium-Wirtverbindungen, die zahlreiche Clathrate bilden. Besonders sei hier auf die Clathranden **6**, **8**, **13** und **15** mit *m*-Phenylen-Ankergruppe hingewiesen.

Einkristalle des Ethanol-Einschlusses von **8** wurden durch langsames Eindunsten der ethanolischen Lösung von **8** in Form von gelblichen rautenförmigen Plättchen erhalten. Kristalldaten: $C_{18}H_{34}I_2N_2 \cdot C_2H_5OH$, $M = 578.35$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1541.1(3)$, $b = 1202.3(2)$, $c = 1515.3(3)$ pm, $\beta = 111.20(2)^\circ$, $V = 2.618$ nm³, $Z = 4$, $F_{000} = 1160$, $d_{r0} = 1.46$ g · cm⁻³, $\mu = 22.4$ cm⁻¹ (Mo-K α); 4055 unabhängige Reflexe ($1 < \Theta < 25^\circ$), $\sigma(I)/I < 2.0$, $R = 0.081$, $R_{gew} = 0.084$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.002 F^2)$].

Die Gitterkonstanten wurden anhand von 24 ausgewählten Reflexen ($20 < \Theta < 22^\circ$) bestimmt. Aus den Auslöschungsbedingungen ($0k0$ nur für $k = 2n$ und $h0l$ nur für $l = 2n$ vorhanden) ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Lagen der Iodatome wurden mit Direkten Methoden (SHELX-76^{5a}) ermittelt^{5b}). Dabei wurden von 545 starken Reflexen ($E > 1.400$, 5205 Triplett-Phasenbeziehungen) die Vorzeichen bestimmt. Die Lagen der übrigen Atome, einschließlich der Wasserstoffatome des Wirtmoleküls – nicht jedoch die des Ethanol-Moleküls – ließen sich aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen entnehmen. Verfeinert wurden alle Lagekoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome. Die Wasserstoffatome wurden mit festen idealen Lagen und einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor berücksichtigt.

Abb. 1a zeigt die Elementarzelle des **8** · Ethanol-Clathrats. Man erkennt, daß die beiden Oniumgruppen *transoid* zueinander orientiert sind. Abb. 1b zeigt ein Kalottenmodell des Käfighohlraums – die vordere Begrenzung der notwendigen Struktureinheiten ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

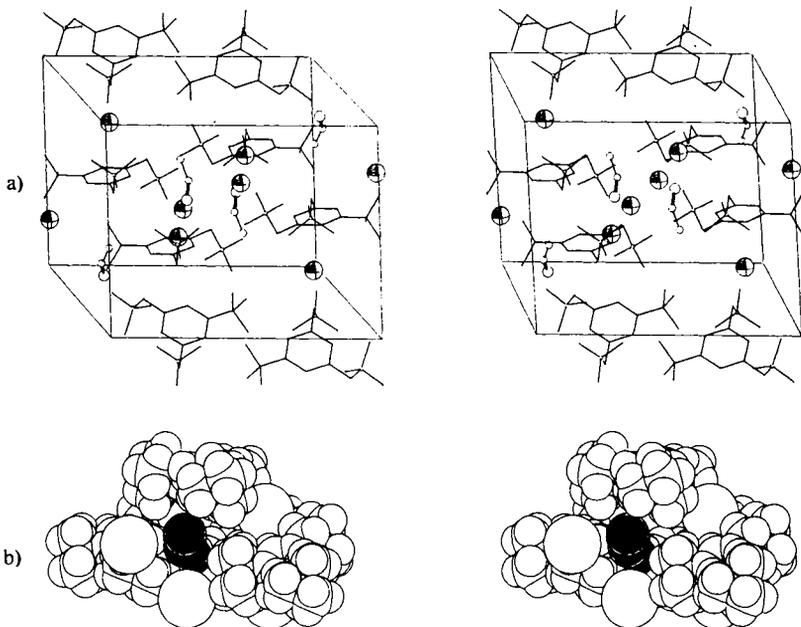


Abb. 1. Struktur des 1:1-Clathrats von **8** mit Ethanol (stereoskopisch).
a) Elementarzelle, b) Kalottenmodellzeichnung, Gast-Ethanol gerastert

Neben den Ammoniumgruppen dienen hier auch die *tert*-Butylgruppen, die einen ähnlichen Platzbedarf haben, zur Hohlräumbegrenzung. Die Struktur des 1:1-Clathrats von **8** mit Ethanol ist insofern bemerkenswert, als beim Azulen-Clathranden **1** bei *transoider* Stellung der Ammoniumsubstituenten bisher ausschließlich röhrenförmige Hohlräume³⁾ (Tubulato-Clathrate⁴⁾) gefunden wurden.

Aus den Clathratbildungs-Eigenschaften der Verbindungen **1**–**25** kann gefolgert werden, daß beim Entwurf weiterer Oniumsalz-Wirtssysteme folgende Kriterien beachtet werden sollten:

a) Die Ankergruppe (Azulen, Benzol, ähnliche Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen) sollte mit voluminösen (**8**) oder mehreren kleinen Resten (**15**) substituiert sein, die am Aufbau von Käfigstrukturen oder Gitterhohlräumen teilnehmen können. Einzelne kleinere Substituenten scheinen die durch Onium-Reste und Ankergruppen gebildeten Hohlräume selbst auszufüllen und die Clathratbildung dadurch auszuschließen. Während die raumerfüllende *tert*-Butylgruppe des Wirts **8** am Aufbau des Cryptato-Clathrats mit Ethanol als Gast teilnimmt, konnten beispielsweise für die entsprechenden Methyl-, Nitro- und Methoxy-substituierten Oniumverbindungen **7**, **9** und **10** bisher keine Clathrate gefunden werden.

b) Als günstig erweist sich die 1,3-Stellung der beiden Oniumgruppen im Wirtmolekül; mit den 1,2- und 1,4-substituierten Salzen **17** und **18** erhielten wir keine Einschüsse.

c) Eine verminderte Beweglichkeit der Ammonium-Seitenkette erschwert eine Anpassung der Wirtmoleküle an die geometrischen Erfordernisse des Gastes (vgl. **19**, **20**); daher erscheint es wichtig, daß diese nicht starr an die Ankergruppe(n) gebunden ist (sind).

d) Iodid als Gegenion eignet sich gut zum Gitterhohlraum-Aufbau; Bromid- und Triiodid-Ionen erwiesen sich als weniger günstig (vgl. **1**–**3**).

e) Unterschiedliche Alkylreste am Ammoniumstickstoff des Wirtmoleküls (vgl. **1** und **4**) wirken sich unvorteilhaft aus.

Untersuchungen mit gastfreien Kristallen der Wirtverbindung **1** – durch Umkristallisieren aus Methanol und 48 h Trocknen im Vakuum hergestellt – zeigen, daß sich die Wirthohlräume im nachhinein mit kleineren Lösungsmittelmolekülen besetzen lassen. So wurden jeweils ca. 100 mg der Wirtsubstanz **1** in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zusatz der 5fachen Menge Inertflüssigkeit (Ether, Petrolether) 7 Tage lang gesättigt. Kleinere Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_2 , CH_3OH , CH_3CN , H_2O) wurden dabei in unstöchiometrischen Mengen von der Wirtverbindung aufgenommen. Größere Lösungsmittelmoleküle wie Chloroform, Nitromethan, Iodmethan, Ethanol, Propanol, Butanol, Aceton u. a. wurden unter analogen Bedingungen nicht eingelagert. Die nachträglich gesättigten Wirtkristalle verlieren die Gastmoleküle schon beim Stehenlassen an der Luft innerhalb weniger Tage. Offenbar liegen kanalartige Hohlräume vor, die einen leichten Ein- und Ausgang der Gastmoleküle zulassen.

Die beschriebenen Untersuchungsergebnisse zeigen die herausragenden Clathratbildungseigenschaften der Oligo-ammonium-Wirtverbindungen. Weitere Strukturstudien werden genauere Aussagen darüber erlauben, welche Clathranden welche Gastselektivität bedingen. Fernziel ist, ausgehend von einem bestimmten Gastmolekül Vorhersagen über diese selektiv einschließenden Wirtmoleküle zu treffen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien); unkorrigiert. – $^1\text{H-NMR}$: EM-360 (Varian), 60 MHz und WH-90 (Bruker), 90 MHz; Standard $\text{TMS}_{\text{int.}}$, Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Die Darstellung von **2** erfolgte analog der von **1** und **4**²⁾ durch Umsetzung mit Brommethan. Die Ammoniumverbindung **3** ist durch Umsetzung von **1** mit äquimolaren Mengen Iod in Methanol zugänglich. Die Synthese von **5** erfolgte nach Lit.⁶⁾ *N*-Methylpyridinium-iodid (**22**) wurde nach Lit.⁷⁾ dargestellt.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Ammoniumverbindungen 6 – 15, 17 – 25: Die Lösung von 2 – 30 mmol der entsprechenden Halogenverbindungen in 20 – 30 ml Benzol (Toluol) (zur Darstellung von **17** DMSO) wird mit einem Überschuß an kondensiertem Dimethylamin bzw. Diethylamin (**13**, **14**) versetzt und 12 – 15 h in einem Druckgefäß (Bombenrohr) auf 60 – 70 °C erwärmt (**13** und **14** werden in einem normalen Reaktionskolben unter Rückflußsieden hergestellt). Es wird vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und das Filtrat eingengt. Die so erhaltenen tert. Amine [die Darstellung der Ammoniumverbindungen **19** und **20** erfolgte direkt aus *N,N*-Di-

Tab. 2. Bezeichnungen und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der synthetisierten Oniumsalse

Nr.	Bezeichnung	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS}_{\text{int.}}$, δ -Werte, ppm, 90 MHz)
1	<i>N,N'</i> -[1,3-Azulenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.14 (s, 18H, CH_3), 5.10 (s, 4H, CH_2), 7.50–8.10 (m, 3H, Aryl-H), 8.25 (s, 1H, Aryl-H), 9.05 (d, 2H, $J = 9.5$ Hz, Aryl-H)
2	<i>N,N'</i> -[1,3-Azulenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-dibromid	3.14 (s, 18H, CH_3), 5.10 (s, 4H, CH_2), 7.50–8.10 (m, 3H, Aryl-H), 8.25 (s, 1H, Aryl-H), 9.06 (d, 2H, $J = 9.5$ Hz, Aryl-H)
3	<i>N,N'</i> -[1,3-Azulenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-bis(triiodid)	3.14 (s, 18H, CH_3), 5.10 (s, 4H, CH_2), 7.50–8.10 (m, 3H, Aryl-H), 8.25 (s, 1H, Aryl-H), 9.06 (d, 2H, $J = 9.5$ Hz, Aryl-H)
4	<i>N,N'</i> -[1,3-Azulenylbis(methylen)]bis(ethyl-dimethylammonium)-diiodid	1.39 (t, 6H, $J = 7$ Hz, CH_2CH_3), 3.00 (s, 12H, CH_3), 3.52 (q, 4H, $J = 7$ Hz, NCH_2), 5.11 (s, 4H, CH_2), 7.53–8.14 (m, 3H, Aryl-H), 8.32 (s, 1H, Aryl-H), 9.09 (d, 2H, $J = 9.5$ Hz, Aryl-H)
5	(1-Azulenylmethyl)trimethylammonium-iodid	3.13 (s, 9H, CH_3), 5.18 (s, 2H, CH_2), 7.36–8.21 (m, 5H, Aryl-H), 8.68 (d, 1H, $J = 9.5$ Hz, Aryl-H), 9.02 (d, 1H, $J = 9.5$ Hz, Aryl-H)
6	<i>N,N'</i> -[1,3-Phenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.12 (s, 18H, CH_3), 4.72 (s, 4H, CH_2), 7.75 (s, 4H, Aryl-H)
7	<i>N,N'</i> -[5-Methyl-1,3-phenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	2.43 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.11 (s, 18H, NCH_3), 4.62 (s, 4H, CH_2), 7.57 (s, 3H, Aryl-H)
8	<i>N,N'</i> -[5-tert-Butyl-1,3-phenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	1.35 (s, 9H, <i>t</i> Bu), 3.09 (s, 18H, NCH_3), 4.64 (s, 4H, CH_2), 7.52 (s, 1H, Aryl-H), 7.77 (s, 2H, Aryl-H)
9	<i>N,N'</i> -[5-Nitro-1,3-phenylbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.15 (s, 18H, CH_3), 4.79 (s, 4H, CH_2), 8.17 (s, 1H, Aryl-H), 8.66 (s, 2H, Aryl-H)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Bezeichnung	¹ H-NMR ([D ₆]DMSO/TMS _{int.} , δ-Werte, ppm, 90 MHz)
10	<i>N,N'</i> -[5-Methoxy-1,3-phenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.13 (s, 18H, NCH ₃), 3.87 (s, 3H, OCH ₃), 4.64 (s, 4H, CH ₂), 7.32 (s, 1H, Aryl-H), 7.38 (s, 2H, Aryl-H)
11	<i>N,N'</i> -[2-Methoxy-1,3-phenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.06 (s, 18H, NCH ₃), 3.79 (s, 3H, OCH ₃), 4.52 (s, 4H, CH ₂), 7.30 – 7.81 (m, 3H, Aryl-H)
12	<i>N,N'</i> -[2,5-Dimethoxy-1,3-phenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.11 (s, 18H, NCH ₃), 3.76 (s, 3H, OCH ₃), 3.82 (s, 3H, OCH ₃), 4.53 (s, 4H, CH ₂), 7.37 (s, 2H, Aryl-H)
13	<i>N,N'</i> -[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis(triethylammonium)-diiodid	1.35 (t, 18H, CH ₂ CH ₃), 3.25 (q, 12H, CH ₂ CH ₃), 4.60 (s, 4H, Benzyl-H), 7.69 (s, 4H, Aryl-H)
14	<i>N,N'</i> -[1,3-Phenylenbis(methylen)]bis(triethylammonium)-dibromid	1.35 (t, 18H, CH ₂ CH ₃), 3.25 (q, 12H, CH ₂ CH ₃), 4.60 (s, 4H, Benzyl-H), 7.69 (s, 4H, Aryl-H)
15	<i>N,N'</i> -[2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	2.48 (s, 6H, Aryl-CH ₃), 2.52 (s, 3H, Aryl-CH ₃), 3.09 (s, 18H, NCH ₃), 4.70 (s, 4H, CH ₂), 7.25 (s, 1H, Aryl-H)
16	<i>N,N'</i> -[1,3-Phenylenbis(2,1-ethandiyl)]bis(trimethylammonium)-diiodid	2.80 – 3.70 (m, 26H, aliph. H), 7.31 (s, 4H, Aryl-H)
17	<i>N,N'</i> -[1,2-Phenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.10 (s, 18H, CH ₃), 4.78 (s, 4H, CH ₂), 7.78 (s, 4H, Aryl-H)
18	<i>N,N'</i> -[1,4-Phenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.10 (s, 18H, CH ₃), 4.69 (s, 4H, CH ₂), 7.75 (s, 4H, Aryl-H)
19	Trimethylphenylammonium-iodid	3.65 (s, 18H, CH ₃), 7.56 – 8.07 (m, 5H, Aryl-H)
20	<i>N,N'</i> -[1,3-Phenylen]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.87 (s, 18H, CH ₃), 7.86 – 8.47 (m, 4H, Aryl-H)
21	<i>N,N'</i> -[2,6-Pyridinylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.15 (s, 18H, CH ₃), 4.66 (s, 4H, CH ₂), 7.70 – 8.27 (m, 3H, Pyridin-H)
22	<i>N</i> -Methylpyridinium-iodid	4.37 (s, 3H, CH ₃), 8.02 – 9.13 (m, 5H, Pyridin-H)
23	<i>N,N'</i> -[3,3'-Biphenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.06 (s, 18H, CH ₃), 4.63 (s, 4H, CH ₂), 7.50 – 7.98 (m, 8H, Aryl-H)
24	<i>N,N'</i> -[4,4'- <i>o</i> -Terphenylenbis(methylen)]bis(trimethylammonium)-diiodid	3.02 (s, 18H, CH ₃), 4.50 (s, 4H, CH ₂), 7.11 – 7.66 (m, 12H, Aryl-H)
25	<i>N,N',N''</i> -[1,3,5-Benzoltriyli-tris(methylen)]tris(trimethylammonium)-triiodid	3.19 (s, 27H, CH ₃), 4.74 (s, 6H, CH ₂), 7.93 (s, 3H, Aryl-H)

Tab. 3. Ausbeuten und Daten der synthetisierten Onium-Salze

Nr.	Ausb. [%]	Schmp. bzw. Zers.-P. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
1	85 ^{a)}	181	C ₁₈ H ₂₈ I ₂ N ₂ · H ₂ O (544.3)	Ber. 39.72	5.56	5.14
				Gef. 39.91	5.41	5.28
2	85 ^{a)}	182	C ₁₈ H ₂₈ Br ₂ N ₂ · 3 H ₂ O (486.5)	Ber. 44.44	7.04	5.76
				Gef. 43.95	6.84	5.63
3	74 ^{a)}	159–161 (Zers.)	C ₁₈ H ₂₈ I ₂ N ₂ (1033.9)	Ber. 20.91	2.73	2.71
				Gef. 21.11	2.65	2.86
4	77 ^{a)}	151–152	C ₂₀ H ₃₂ I ₂ N ₂ · H ₂ O (572.3)	Ber. 41.97	5.99	4.89
				Gef. 41.77	6.08	4.94
5	80 ^{a)}	125–129 (Zers.) ^{c)}	C ₁₄ H ₁₈ IN · H ₂ O (345.2)	Ber. 48.71	5.84	4.06
				Gef. 48.96	5.60	4.43
6	62	225–231 (Schmp. unter Zers.)	C ₁₄ H ₂₆ I ₂ N ₂ (494.2)	Ber. 34.03	5.71	5.67
				Gef. 34.32	5.80	5.67
7	54	251–253	C ₁₅ H ₂₈ I ₂ N ₂ · ½ H ₂ O (499.2)	Ber. 36.09	5.86	5.61
				Gef. 36.22	5.86	5.26
8	60	254–256	C ₁₈ H ₃₄ I ₂ N ₂ · ½ H ₂ O (541.3)	Ber. 39.94	6.52	5.17
				Gef. 39.83	6.57	5.26
9	78	ab 274 Zers.	C ₁₄ H ₂₅ I ₂ N ₃ O ₂ (521.2)	Ber. 32.26	4.83	8.06
				Gef. 32.36	4.91	8.05
10	56	235–236	C ₁₅ H ₂₈ I ₂ N ₂ O · ½ H ₂ O (515.2)	Ber. 34.97	5.67	5.43
				Gef. 35.02	5.59	5.80
11	40	ab 295	C ₁₅ H ₂₈ I ₂ N ₂ O (506.2)	Ber. 35.59	5.57	5.53
				Gef. 35.19	5.39	5.45
12	37	ab 230 Zers.	C ₁₆ H ₃₀ I ₂ N ₂ O ₂ (536.2)	Ber. 35.84	5.64	5.22
				Gef. 35.89	5.81	5.23
13	91	234–240 (Schmp. unter Zers.)	C ₂₀ H ₃₈ I ₂ N ₂ (560.3)	Ber. 42.87	6.84	5.00
				Gef. 42.80	7.08	4.84
14	48	230–233 (Schmp. unter Zers.)	C ₂₀ H ₃₈ Br ₂ N ₂ · H ₂ O (484.5)	Ber. 49.58	8.32	5.78
				Gef. 49.48	8.64	5.67
15	70	185–189	C ₁₇ H ₃₁ I ₂ N ₂ · 2 H ₂ O (553.3)	Ber. 36.90	6.38	5.06
				Gef. 37.04	6.34	5.26
16	16 ^{b)}	248–257 (Schmp. unter Zers.)	C ₁₆ H ₃₀ I ₂ N ₂ (504.2)	Ber. 38.11	6.00	5.56
				Gef. 38.40	5.80	5.43
17	44	250–251 (Schmp. unter Zers.)	C ₁₄ H ₂₆ I ₂ N ₂ (476.2)	Ber. 35.31	5.50	5.88
				Gef. 35.10	6.00	5.60
18	68	316–317 (Schmp. unter Zers.) (Lit. ⁸⁾ 298–300)	C ₁₄ H ₂₆ I ₂ N ₂ (476.2)	Ber. 35.31	5.50	5.88
				Gef. 35.55	5.60	5.88
19	81	212 (Lit. ⁹⁾ 212)				
20	75	186–189 (Lit. ¹⁰⁾ 185–187)				
21	33	ab 238 Zers.	C ₁₃ H ₂₅ I ₂ N ₃ (477.2)	Ber. 32.72	5.28	8.80
				Gef. 32.68	5.32	8.77
22	63	116–117 (Lit. ⁷⁾ 116–117)				
23	42	262–265	C ₂₀ H ₃₀ I ₂ N ₂ (552.3)	Ber. 43.50	5.48	5.10
				Gef. 43.75	5.35	5.20
24	62	ab 288 Zers.	C ₂₆ H ₃₄ I ₂ N ₂ (628.4)	Ber. 49.70	5.45	4.46
				Gef. 49.60	5.09	4.38
25	34	ab 280 Zers.	C ₁₈ H ₃₆ I ₃ N ₃ · 1.5 H ₂ O (702.2)	Ber. 30.79	5.60	5.98
				Gef. 30.83	5.67	5.95

a) Ausgehend von Azulen. – b) Ausgehend von (1,3-Phenyl)bis(acetonitril). – c) Lit. ⁶⁾: Zers. beim Erhitzen.

methylanilin bzw. 1,3-Bis(dimethylamino)benzol] werden in ca. 100 ml Ethanol (Methanol) gelöst. Es wird mit einem Überschuß Iodmethan versetzt (13: Iodethan; 14: Bromethan, Bombenrohr, 70°C, 20 h, Aceton) und ca. 1 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man noch 12 h bei Raumtemp. stehen und saugt ab. Bezeichnungen und analytische Daten siehe Tab. 2 und 3.

Tab. 4. Analytische Daten einiger Clathrate

Clathrat Wirt	Gast	Summenformel	Molmasse	Analyse		
				C	H	N
1	C ₂ H ₅ OH	C ₂₀ H ₃₄ I ₂ N ₂ O	572.3	Ber. 41.97	5.99	4.90
				Gef. 41.57	6.16	4.97
	1-C ₄ H ₉ OH	C ₂₂ H ₃₈ I ₂ N ₂ O	600.4	Ber. 44.01	6.38	4.67
				Gef. 43.65	6.38	4.76
	2-C ₄ H ₉ OH	C ₂₂ H ₃₈ I ₂ N ₂ O	600.4	Ber. 44.01	6.38	4.67
				Gef. 43.50	6.30	4.66
	1,3-C ₃ H ₆ (OH) ₂	C ₂₁ H ₃₆ I ₂ N ₂ O ₂	602.3	Ber. 41.88	6.02	4.65
				Gef. 41.43	5.88	4.69
	1,4-C ₄ H ₈ (OH) ₂	C ₂₂ H ₃₈ I ₂ N ₂ O ₂	616.4	Ber. 42.87	6.21	4.54
				Gef. 42.94	6.39	4.56
	1,5-C ₅ H ₁₀ (OH) ₂	C ₂₃ H ₄₀ I ₂ N ₂ O ₂	630.4	Ber. 43.82	6.40	4.44
				Gef. 43.34	6.29	4.47
	CCl ₄	C ₁₉ H ₂₈ Cl ₄ I ₂ N ₂	680.1	Ber. 33.56	4.15	4.12
				Gef. 33.30	4.16	4.06
	CH ₃ I	C ₁₉ H ₃₁ I ₃ N ₂	668.2	Ber. 34.15	4.68	4.19
			Gef. 34.41	4.64	4.31	
1-C ₃ H ₇ I	C ₂₁ H ₃₅ I ₃ N ₂	696.2	Ber. 36.23	5.07	4.02	
			Gef. 36.68	4.99	4.19	
1-C ₄ H ₉ I	C ₂₂ H ₃₇ I ₃ N ₂	710.3	Ber. 37.20	5.25	3.94	
			Gef. 37.20	4.97	4.12	
3 BrCCl ₃	C ₂₁ H ₂₈ Br ₃ Cl ₉ I ₂ N ₂	1121.1	Ber. 22.50	2.52	2.50	
			Gef. 22.74	2.84	2.87	
CH ₃ NO ₂	C ₁₉ H ₃₁ I ₂ N ₃ O ₂	587.3	Ber. 38.86	5.32	7.16	
			Gef. 38.67	5.22	6.83	
C ₂ H ₅ NO ₂	C ₂₀ H ₃₃ I ₂ N ₃ O ₂	601.3	Ber. 39.95	5.53	6.99	
			Gef. 39.74	5.60	6.81	
1-C ₃ H ₇ NO ₂	C ₂₁ H ₃₅ I ₂ N ₃ O ₂	615.3	Ber. 40.99	5.73	6.83	
			Gef. 40.86	5.80	6.66	
(CH ₃) ₂ NCOCH ₃	C ₂₁ H ₃₅ I ₂ N ₃ O	599.3	Ber. 42.09	5.89	7.01	
			Gef. 41.66	6.03	6.64	
CH ₂ (CN) ₂	C ₂₁ H ₃₀ I ₂ N ₄	592.3	Ber. 42.58	5.11	9.46	
			Gef. 42.29	5.08	8.95	
C ₂ H ₅ SH	C ₂₀ H ₃₄ I ₂ N ₂ S	588.4	Ber. 40.83	5.83	4.76	
			Gef. 40.70	5.78	4.91	
2	CH ₃ Br	C ₁₉ H ₃₁ Br ₃ N ₂	527.2	Ber. 43.29	5.93	5.31
			Gef. 43.73	6.18	5.35	
6	CH ₃ OH	C ₁₅ H ₃₀ I ₂ N ₂ O	508.2	Ber. 35.45	5.95	5.51
			Gef. 35.19	5.89	5.56	
8	C ₂ H ₅ OH	C ₂₀ H ₄₀ I ₂ N ₂ O	578.4	Ber. 41.53	6.97	4.84
			Gef. 40.94	7.01	5.00	
13	CH ₃ CO ₂ H	C ₂₂ H ₄₂ I ₂ N ₂ O ₂	620.4	Ber. 42.59	6.82	4.52
			Gef. 42.04	6.90	4.50	
	CHCl ₃	C ₂₁ H ₃₉ Cl ₃ I ₂ N ₂	679.7	Ber. 37.11	5.78	4.12
			Gef. 37.68	5.87	4.15	

Bisammonium-iodid 16: Die Lösung von 3.12 g (20.0 mmol) (1,3-Phenylen)bisacetoneitril in 25 ml absol. Ether wird zu einer Suspension von 1.00 g LiAlH_4 in 25 ml absol. Ether getropft. Man hält 5 h unter Rückfluß, kühlt dann auf 0°C ab und versetzt mit Eiswasser, bis die H_2 -Entwicklung beendet ist. Der Aluminiumhydroxid-Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit Ether gewaschen und das Filtrat über KOH getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wird das 1,3-Bis(2-aminoethyl)benzol (1.95 g) roh mit 6 ml 85proz. Ameisensäure und 7 ml 30proz. Formalin-Lösung 14 h auf dem Wasserbad erwärmt. Man säuert dann mit konz. Schwefelsäure an, dampft i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in 25proz. Natronlauge auf. Es wird mehrfach mit Ether extrahiert, über KOH getrocknet und der Ether abdestilliert. Das ungereinigte 1,3-Bis-[2-(dimethylamino)ethyl]benzol (0.84 g) wird in 50 ml Methanol aufgenommen, die Lösung mit 2 ml Iodmethan (Überschuß) versetzt und über Nacht stehengelassen. Man fällt das Bisammonium-Salz **16** mit Ether aus und kristallisiert aus Ethanol/Aceton um: 1.65 g (16%) farblose Kristalle. Analytische Daten siehe Tab. 2 und 3.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Einschlußverbindungen: Ca. 100 mg des entsprechenden Onium-Clathranden werden in der Siedehitze in dem jeweiligen Gastsolvens gelöst, evtl. unter Zusatz von etwas Methanol (Wasser) zur Steigerung der Löslichkeit. Man filtriert heiß ab und läßt langsam erkalten. Die so erhaltenen Kristalle werden mit absol. Ether gewaschen und 24 h bei 12 Torr/Raumtemp. über Silicagel getrocknet. Die Wirt/Gast-Stöchiometrie wird durch mehrmalige Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren oder/und Elementaranalysen ermittelt.

-
- ¹⁾ III. Mittel.: H.-G. Löhr, F. Vögtle, W. Schuh und H. Puff, *J. Incl. Phenom.* **1**, 175 (1983).
 - ²⁾ F. Vögtle, H.-G. Löhr, H. Puff und W. Schuh, *Angew. Chem.* **95**, 425 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 409 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 527.
 - ³⁾ H.-G. Löhr, F. Vögtle, W. Schuh und H. Puff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 924.
 - ⁴⁾ E. Weber und H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* **1**, 79 (1983).
 - ⁵⁾ ^{a)} G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976. — ^{b)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50508, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - ⁶⁾ K. Hafner und W. Senf, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 34 (1962).
 - ⁷⁾ M. Kosover, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3883 (1955).
 - ⁸⁾ R. Fusco, S. Chiavarelli, G. Palazzo und D. Bovet, *Gazz. Chim. Ital.* **78**, 951 (1948).
 - ⁹⁾ R. Willstätter, F. Hocheder und E. Hug, *Liebigs Ann. Chem.* **371**, 1 (1909).
 - ¹⁰⁾ S. F. Torf und N. V. Khromov-Borisov, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 1798 (1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 7326d (1961)].

[225/83]