

Synthese und Moleküleinschluß von Naphtho- und Benzonaphtho-kondensierten Pyridinokronen – Kristallstruktur eines Dioxan-Clathrats

Edwin Weber^{*a}, Hans-Jürgen Köhler^a und Hans Reuter^b

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

Eingegangen am 22. November 1988

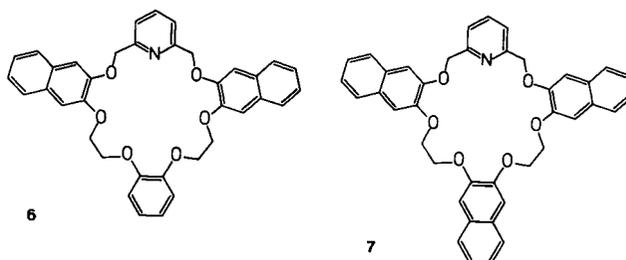
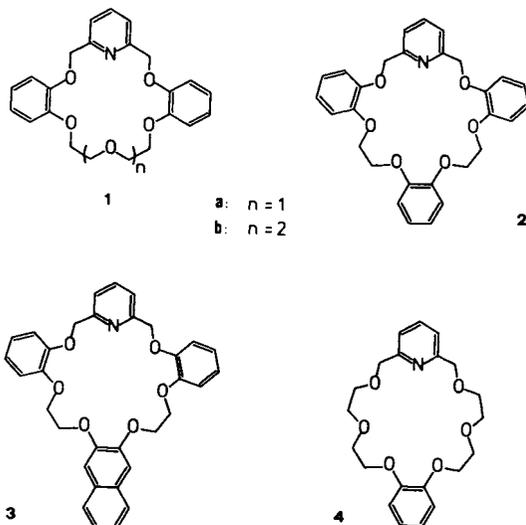
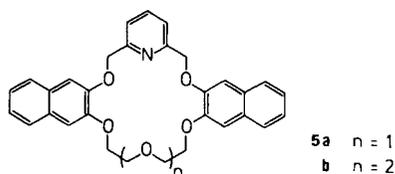
Key Words: Crown ethers / Pyridino crown ethers / Clathrates

Neue Naphtho- und Benzonaphtho-kondensierte Pyridinokronen **5–7** werden synthetisiert. Die neuen Kronenether bilden zahlreiche stöchiometrische kristalline Einschlußkomplexe mit typischen dipolar-aprotischen und apolaren Substanzen, darunter Dimethylformamid und Harnstoffe, Dimethylsulfoxid, Nitroverbindungen und Nitrile bzw. Dioxan, Benzol und Toluol. Hingegen werden von **5–7** mit Alkoholen und anderen protischen Substanzen keine Einschüsse erhalten. Die zu Vergleichszwecken ebenfalls hergestellte Monobenzopyridinokrone **4** (bei der Synthese fiel der 42gliedrige dimere Makroring **10** mit an) eignet sich erwartungsgemäß nicht zur Einschlußbildung. Der Bau der kristallinen Dioxan-Einschlußverbindung der Trinaphthopyridinokrone **7** wird durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Es liegt eine spezifische Kristallpackung der Wirtmoleküle mit freien Zwischenplätzen vor, die von den Gastmolekülen besetzt werden. Aus der Konformation des Wirtmoleküls und einer Gegenüberstellung mit der Kristallstruktur der benzoanalogen Stammverbindung **2** werden Schlußfolgerungen für den zukünftigen Entwurf von Wirtmolekülen in der Kristallphase gezogen.

Synthesis and Molecular Inclusion of Naphtho- and Benzonaphtho-Fused Pyridino Crowns – Crystal Structure of a Dioxane Clathrate

New naphtho- and benzonaphtho-fused pyridino crown compounds **5–7** are synthesized. The new crown ethers form numerous stoichiometric crystalline inclusion complexes with typical dipolar-aprotic and apolar compounds including dimethylformamide and ureas, dimethyl sulfoxide, nitro compounds, and nitriles or dioxane, benzene, and toluene. On the other hand, **5–7** do not include alcohols and other protic compounds. As expected, the monobenzopyridino crown **4**, synthesized as a reference compound, is unable to form inclusions. During the synthesis of **4** the 42-membered dimer macro ring **10** is also obtained. The structure of the crystalline dioxane inclusion compound of the trinaphthopyridino crown **7** is determined by X-ray structure analysis. It shows a specific crystal packing of the host molecules providing free lattice interspace which is occupied by the guest molecules. Based on the conformation of the host molecule and by comparison with the crystal structure of the benzo-analogous parent compound **2**, conclusions for future design of host molecules for the crystal phase are drawn.

18-Krone-6 bildet mit einer Vielzahl von ungeladenen organischen Molekülen aus dem Bereich der CH-, NH- und OH-aciden Verbindungen wohldefinierte kristalline Komplexe¹⁾. Bemerkenswerterweise fallen aber Alkohole nicht darunter²⁾, und so typische CH-acide Moleküle wie Acetonitril und Nitromethan lassen sich als Komplexe mit



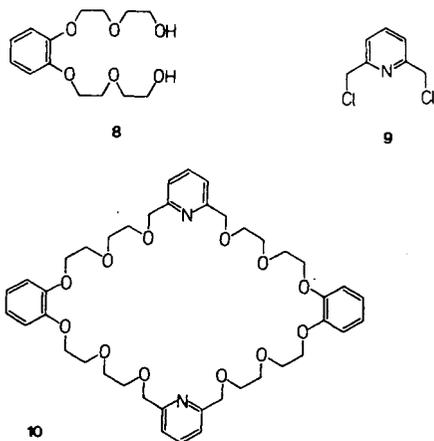
18-Krone-6 nur schwer fassen bzw. strukturell definieren³⁾. Diese Lücke kann mit benzokondensierten Pyridino-Kronenverbindungen, wie **1** und **2**, weitgehend geschlossen werden^{4,5)}.

Um zu erfahren, welchen Beitrag die in **1** und **2** neu hinzugekommenen Bauelemente (Benzokerne und Pyridinring)

auf das gegenüber 18-Krone-6 verbesserte Komplexierungsverhalten liefern, sind systematische Strukturstudien erforderlich. In bislang vorgenommenen Untersuchungen^{4,6)} wurden bereits die Pyridinringe in **1** und **2** sowie der mittlere Phenylkern in **2** gegen andere Bauelemente ausgetauscht. Wichtige Ergebnisse sind wie folgt: Die Komplexbildung reagiert empfindlich auf den Austausch des Pyridinkerns gegen Gruppen wie *o*-, *m*-, *p*-Phenylen, Biphenyl und andere. In den meisten Fällen ist die Komplexbildung herabgesetzt, oder es lassen sich überhaupt keine kristallinen Komplexe mehr isolieren. Lediglich mit Bipyridin anstelle von Pyridin als Kopfgruppe in **2** konnten noch der Stammverbindung vergleichbare Resultate erzielt werden⁶⁾. Im Zusammenhang mit dem mittleren Phenylkern in **2** hat sich gezeigt, daß der Austausch gegen den größeren Naphthylring, wie in **3**, die Komplexbildung mit verzweigten Alkoholen^{6a)} begünstigt. Aus den Röntgenstrukturbefunden^{5,6b)} läßt sich ablesen, daß auch die den Pyridinkern unmittelbar flankierenden Ringsegmente (seitliche Phenylgruppen) großen Einfluß auf die Komplexbildung ausüben. Wir haben daher die Makroringe **4**–**7** dargestellt, die sich von den Stammverbindungen **1**–**3** durch fehlende (**4**) oder gegen Naphthylgruppen ausgetauschte Phenylkerne (**5**–**7**) in den Flankenpositionen zum Pyridinring unterscheiden. Der Austausch von 1,2-Phenylkernen gegen 2,3-Naphthylgruppen erschien uns aus dem oben genannten Grund erfolgversprechend. Man kann vermuten, daß mit steigender Anzahl an ausladenden Naphthylgruppen (vgl. **3**, **6** und **7**) Wirtverbindungen mit relativ großen Hohlräumen resultieren. Ihre Einschluß- und Komplexbildungseigenschaften dürften sich daher grundsätzlich von den vorhergehenden^{1a,4–6)} und anderweitig modifizierten Liganden⁷⁾ unterscheiden.

1. Synthesen

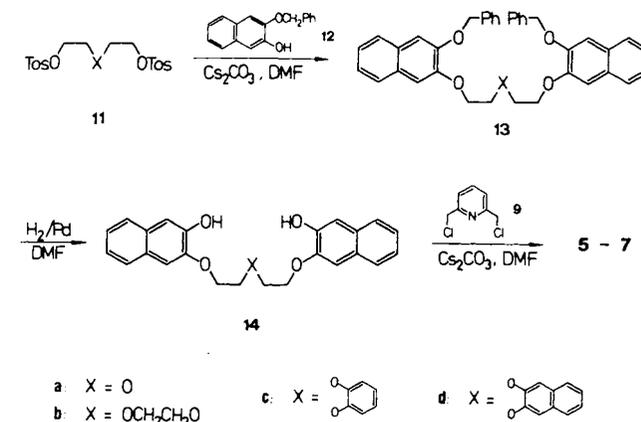
Der Kronenether **4** wurde unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips⁸⁾ in Gegenwart von NaH aus dem Diol **8** mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**9**) mit 53% Ausbeute hergestellt⁹⁾. Dabei fiel der 42gliedrige „dimere“ Makroring **10** mit 19% Ausbeute an. Kronenether mit vergleichbar hoher Ringgliederzahl sind nur in wenigen Beispielen bekannt¹⁰⁾.



Die Synthese der Kronenether **5**–**7** erfolgte wie in Schema 1 skizziert in drei Schritten. Zunächst wurde aus dem jeweiligen Bis-tosylat **11a**–**d** mit 2,3-Naphthalindiolmonobenzylether (**12**) der entsprechende Dibenzylether **13a**–**d** hergestellt. Daraus wurde durch katalytische Hydrierung das zugehörige Diphenol **14a**–**d** gewonnen. Die Kronenether **5**–**7** gingen durch Ringschlußreaktion aus den jeweiligen Diphenolen **14a**–**d** mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**9**) hervor. Zur Darstellung der Ausgangsverbindung **12** und in bezug auf die Reaktionsschritte 1 und 3 sind noch folgende Angaben von Bedeutung.

Auf dem Literaturweg¹¹⁾ geht die Verbindung **12** nur in unbefriedigenden Ausbeuten um 20% (Literaturwert 21%) und lediglich als Öl hervor. Dabei wird 2,3-Naphthalindiol mit Benzylchlorid und Natriummethanolat in Methanol zur Reaktion gebracht. Wir haben gefunden, daß sich bei Verwendung von 2,3-Naphthalindiol und Benzylchlorid im Base/Lösungsmittelsystem NaHCO₃/wasserfreies DMF (oder KHCO₃/DMF) die Ausbeute an **12** auf 85% steigern läßt. Außerdem fällt das Produkt unter diesen Bedingungen in hoher Reinheit kristallin an.

Schema 1



Spezielle Base/Lösungsmittel-Bedingungen sind auch für die Darstellung der Dibenzylether **13a**–**d** aus **11a**–**d** mit **12** ausgearbeitet worden. Während die Umsetzung von **11a**–**d** mit **12** in Gegenwart von Basen wie Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, KHCO₃, NaOH, NaOMe, Na-Metall und in Lösungsmitteln wie Toluol, 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan oder Methanol jeweils nur mit Ausbeuten unter 5% zu den Produkten **13a**–**d** abläuft, gelingt die Reaktion mit Cs₂CO₃ in wasserfreiem DMF in Ausbeuten an **13a**–**d** zwischen 82 und 88%. Dies zeigt, daß die bei Ringschlußreaktionen häufig wirksame Caesium-Ionen-Assistenz¹²⁾ auch bei der linearen Verknüpfung von raumerfüllenden Strukturelementen Vorteile bringen kann.

Dasselbe Base/Lösungsmittel-System (Cs₂CO₃/wasserfreies DMF) hat sich auch für den Ringschlußschritt als Optimum erwiesen¹³⁾. Die Kronenether gingen in folgenden Ausbeuten hervor: **5b** (57%), **5a** (47%), **6** (40%), **7** (25%). Diese Reihenfolge steht mit der wachsenden Sperrigkeit und der abnehmenden Flexibilität der Kronenetherringe im Einklang.

2. Einschlußbildung

Bis auf **4** (und **10**) werden von allen neuen Kronenethern (**5**–**7**) kristalline Einschlußkomplexe mit ungeladenen organischen Molekülen erhalten (Tab. 1). Es handelt sich ausnahmslos um Kristalleinschlüsse mit aprotischen Gastmolekülen. In der Hauptsache sind es dipolar-aprotische Substanzen wie DMF und Harnstoffe, DMSO, Nitroverbindungen oder Nitrile, aber auch einige apolare Verbindungen wie Benzol und Toluol sind darunter. Ein Blick auf Tab. 1 zeigt auch, daß die neuen Verbindungen insgesamt ein sehr ähnliches Einschlußverhalten aufweisen, d.h. von allen vier Kronenethern werden nahezu identische Reihen von Gastmolekülen eingeschlossen. Dies ist wegen der verschiedenen Ringgröße (vgl. **5a** mit **5b**) und unterschiedlichen Anzahl an aromatischen Gruppen der Kronenether (vgl. **5b** mit **6** oder **7**) bemerkenswert.

Tab. 1. Kristalline Einschluß-Komplexe der makrocyclischen Wirtverbindungen **5**–**7** mit ungeladenen organischen Gastmolekülen

Gastmolekül	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Dimethylformamid	1:1 ^{a)}	2:3	1:1	1:2
Dimethylsulfoxid	2:3	2:3	2:3	1:1
Nitromethan	1:1	1:1	1:2	1:1
Nitroethan	1:1	1:1	1:1	1:1
Nitrobenzol	^{b)}	1:1	^{b)}	1:1
Acetonitril	1:2	1:1	1:1	1:1
Chloracetonitril	1:2	1:1	1:2	1:1
Benzonitril	^{b)}	1:1	1:2	1:2
Benzylcyanid	–	–	1:2	1:1
Tetrahydrofuran	1:1	^{c)}	^{c)}	^{c)}
Dioxan	1:1	1:1	1:2	2:1
Benzol	1:1	1:1	1:1	1:1
Toluol	^{c), d)}	2:1	1:1 ^{e)}	1:1 ^{f)}

^{a)} Stöchiometrie Wirt:Gast. – ^{b)} Schwer kristallisierbar (Ölbildung). – ^{c)} Instabil. – ^{d)} Außerdem Einschluß mit Epichlorhydrin (1:2). – ^{e)} Außerdem Einschluß mit 2-Chlorpropionitril (1:2). – ^{f)} Außerdem Einschluß mit Methylformamid (1:3), Tetramethylharnstoff (1:2), *N,N*-Dimethyl-2-imidazolidinon (1:2) und Diethylcarbonat (1:1).

Ein gewisser „Ringgrößeneffekt“ kommt lediglich darin zum Ausdruck, daß der 18gliedrige Makrocyclus **5a** im Gegensatz zu den 21gliedrigen Ringen **5b**, **6** und **7** mit aromatischen Gastmolekülen größer als Benzol keine stabilen Einschlüsse mehr ergibt. Dagegen ist **5a** den größeren Ringen bei der Einschlußbildung mit THF überlegen. Von den Kronenethern **6** und **7** werden sichtlich mehr Nitrile eingeschlossen als von **5a** und **5b**. Dies dürfte mit den zusätzlichen aromatischen Ringen zu tun haben. Von **7**, das die meisten Naphthalingruppen enthält, wurden außerdem noch Einschlüsse mit einigen Kohlensäurederivaten sowie mit *N*-Methylformamid isoliert. Erwähnenswert ist ferner das unterschiedliche Verhalten der Kronenether **5a** bzw. **5b** mit aliphatischem und **6** bzw. **7** mit aromatischem Henkel gegenüber Benzylcyanid. Nur die letzteren bilden einen Einschluß, jedoch mit unterschiedlicher Stöchiometrie. Unter-

schiedliche Stöchiometrie bei Einschlüssen der gleichen Gastsubstanz mit verschiedenen Wirten treten wiederholt auf. Sie lassen sich aber, ohne genauere Kenntnis der Strukturen, nur schwer interpretieren.

3. Gegenüberstellung mit analogen Wirtverbindungen

Während die neuen Verbindungen **5**–**7** als Wirtsubstanzen sehr ähnlich sind, kommen im Vergleich mit den benzoanalogen Stammsubstanzen **1a**, **1b**^{4a)} und **2**^{4b)} große Unterschiede zum Vorschein. So schließt **1a** im Gegensatz zu **5a** nur kleine dipolar-aprotische Moleküle ein und keine Heterocyclen. Der Ring **1b** ist als Wirt ineffektiv (lediglich Einschluß von Acetonitril), **5b** hingegen ist sehr wirkungsvoll. Am größten ist der Unterschied zwischen **2** und **6**. Die benzoanaloge Stammverbindung **2** schließt selektiv unverzweigte Alkohole im Kristall ein. Dies ist weder mit **6**, noch mit einer anderen Naphthokrone des neuen Typs möglich. Ähnliches gilt für den Vergleich **3** und **7**. Im krassen Gegensatz zur Trinaphthokrone **7**^{6a)} zeichnet sich die Mononaphthalinokrone **3** als selektiver Einschlußbildner für verzweigte Alkohole aus; **7** hingegen ist ein vorzüglicher Einschlußbildner für dipolar-aprotische und apolare Moleküle.

Die wichtigste Aussage in bezug auf das Einschlußverhalten der neuen Verbindungen ist daher die folgende: Einbau von zwei den Pyridinring flankierenden Naphthogruppen im Makrocyclus führt zu einer breiteren Einschlußbildung mit dipolar-aprotischen und aprotischen Molekülen, die Komplexbildung mit Alkoholen geht dabei aber verloren. Aus den hier gewonnenen Ergebnissen und unter Einbezug früherer Befunde^{4,6)} läßt sich außerdem ersehen, daß eine Naphthogruppe in der mit Pyridinkern gegenüberliegenden Ringposition die Einschlußbildung mit dipolar-aprotischen Molekülen zusätzlich verstärkt. Dies wird beim Übergang von **2** nach **3** bzw. von **6** nach **7** deutlich.

Damit ist für den Entwurf zukünftiger Wirtverbindungen auf der Basis von Pyridinokronen in drei Punkten eine noch genauere Angabe von Leitlinien möglich.

(1) Ringversteifende Aromaten in der den Pyridinring flankierenden Position scheinen für die Einschlußbildung generell notwendig (vgl. **4**, das keinen Einschluß ergibt; gleiches gilt für den 42gliedrigen „dimeren“ Makroring **10**).

(2) Naphthokerne in der den Pyridinring flankierenden Position verhindern die Einschlußbildung mit Alkoholen.

(3) Beim Austausch der Benzokerne gegen Naphthoeinheiten in beliebiger Position wird die Einschlußbildung mit dipolar-aprotischen Gastsubstanzen generell verstärkt.

Um fundierte Kenntnis von den möglichen Ursachen für das veränderte Einschlußverhalten von benzo- und naphthokondensierten Pyridinokronen zu erlangen, sind genauere Strukturuntersuchungen notwendig. Unklarheit besteht vor allem darüber, ob neben Unterschieden in der Kristallpackung auch konformative Effekte der gegenübergestellten Moleküle eine Rolle spielen. Bei der Tribenzopyridinokrone **2** ist durch Strukturanalysen^{5a)} belegt, daß die Einschlußbildung mit Methanol einen auffällenden Wechsel in der Konformation des Wirtmoleküls zur Folge hat.

Aus diesem Grund schien ein Vergleich zwischen den Ringen **2** (maximale Anzahl an Benzokernen) und **7** (maximale Anzahl an Naphthokernen) angebracht. Bei **7** hielten wir den Dioxan-Einschluß für relevant.

Nicht zuletzt auch deswegen, da Einschlüsse zwischen Kronenverbindungen und Dioxan prinzipiell unbekannt waren¹⁴⁾.

4. Struktur der Einschlußverbindung **7**·Dioxan (2:1)

Wie Abb. 1 verdeutlicht, weist das Wirtmolekül **7** eine charakteristische Konformation mit doppelter sattelförmiger Wölbung auf. Sie wird dadurch hervorgerufen, daß die

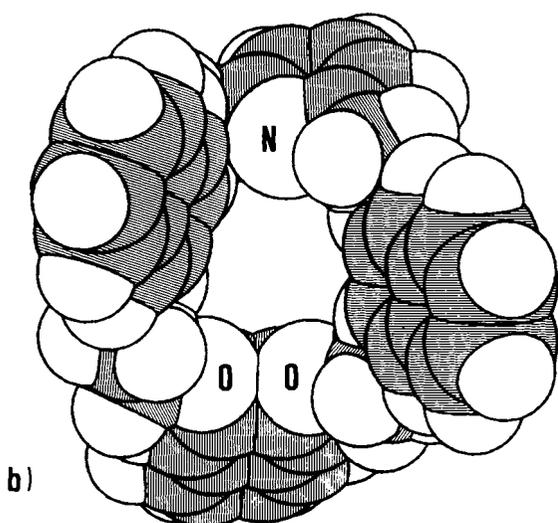
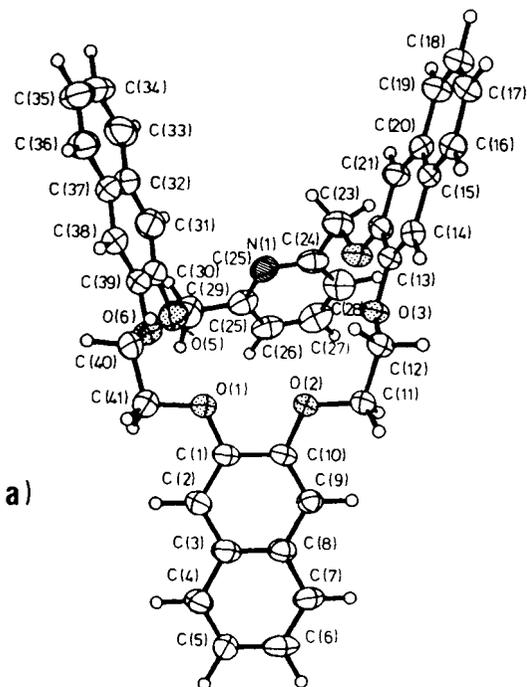


Abb. 1. Molekülstruktur der Wirtverbindung **7** im Einschluß mit Dioxan (2:1). a) Kugelstab-Darstellung (Nichtwasserstoffatome mit thermischen Ellipsoiden, Heteroatome durch Unterlegung gekennzeichnet). – b) Van-der-Waals-Darstellung (C-Atome schraffiert). In b) ist das Molekül gegenüber a) um 90° gekippt.

aromatischen/heteroaromatischen Einheiten vom Makro-ring abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Am Molekül liegen somit zwei spaltenförmige Hohlräume vor, die durch je zwei aromatische Ringsysteme begrenzt werden.

Da die einem Hohlraum zugeordneten Aromaten in nahezu gleichem Abstand und Winkel zueinander stehen, resultiert für beide Spalten annähernd gleiche Form; der Hohlraum, an dem die beiden Naphthalinringe beteiligt sind [Abstände C(13)–C(30) \approx 6.5 Å, C(17)–C(35) \approx 10 Å; vgl. Abb. 1a], ist aber insgesamt etwas ausladender als der andere mit dem kleineren Pyridinring. Bezüglich ihrer Basis unterscheiden sich die beiden Hohlräume jedoch weit mehr. Dem einen sind der Pyridinstickstoff und zwei phenolische Ethersauerstoffe zugekehrt (vgl. Abb. 1 b), während der andere nur mit Sauerstoffdonoren ausgekleidet ist.

Das Wirtmolekül läßt sich in seiner Konformation noch weiter spezifizieren: Alle Heteroatome liegen annähernd in einer Ebene (mittlere Abweichung 0.42 Å). Die endocyclischen Torsionswinkel entsprechen den bei Kronenethern üblichen *anti-periplanar* für C–X–C–C (X = O, N), \pm *gauche* für O–C–C–O und *syn-periplanar* am 1,2-disubstituierten Aromat¹⁵⁾, bis auf C(30)–O(5)–C(29)–C(25), der dem einer *anti-clinalen*-Konformation entspricht

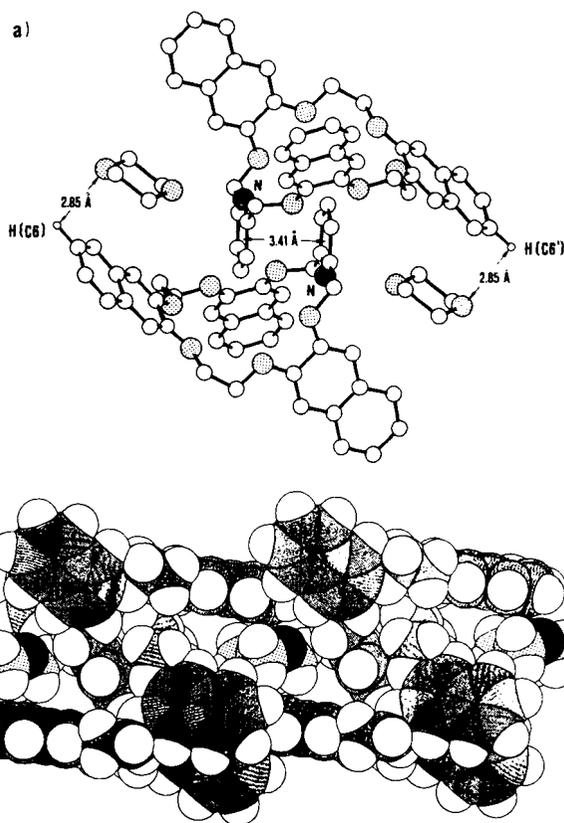


Abb. 2. Ausschnitte aus der Kristallpackung des Dioxan-Einschlusses von **7**. a) Kugel-Stab-Darstellung mit Angabe von markanten Abständen (an beiden Wirtmolekülen ist je ein H-Atom in der C(6)-Position eines Naphthalinrings spezifiziert; Heteroatome durch Unterlegung gekennzeichnet). – b) Van-der-Waals-Darstellung (C-Atome des Wirtmoleküls schraffiert; am Gastmolekül sind die C-Atome punktiert, die O-Atome schattiert)

(94.4°). Auch die Bindungslängen und -winkel des Wirtmoleküls decken sich mit Literaturwerten^{5,6b}. Ähnliches gilt für das Dioxanmolekül, das die übliche Sesselkonformation aufweist¹⁴.

Im Kristallverband sind Einheiten aus je zwei Wirtmolekülen zu erkennen (Abb. 2a). Der Zusammenhalt der beiden Einzelmoleküle erfolgt über einen engen Kontakt zwischen den Pyridinkernen der Einzelmoleküle, die im Abstand von 3.41 Å planparallel angeordnet sind. Die Pyridinstickstoffe sind antiparallel ausgerichtet^{16,17}.

Diese dimeren Einheiten sind ihrerseits zu Strängen aneinandergelagert (Abb. 2b), die den Kristall in Richtung der y -Achse durchziehen. In den Strängen liegt ein System von Hohlräumen vor, die sich wie Kabinen eines Eisenbahnwaggons über angrenzende Pyridinringe aneinanderreihen. In den länglichen Hohlräumen (Durchmesser quer zur Längsachse ≈ 7 Å) befindet sich je ein Dioxan-Molekül. Zwischen den Sauerstoffen des Dioxans und Wasserstoffatomen in Position-C(6) an gegenüberliegenden Naphthalinringen (siehe Abb. 2a) besteht ein bemerkenswert enger Abstand von 2.85 Å. Er liegt im Bereich einer H-Brücke¹⁸, allerdings mit ungünstigem Winkel ($C-H \cdots O = 105^\circ$). Die Naphthalineinheiten im zwischenmolekularen Verband nehmen verschiedene Orientierung ein (Abb. 2b). Ein Teil ist planparallel zueinander ausgerichtet, andere Kante über Fläche bzw. Kante über Kante¹⁹.

Insgesamt hat die Struktur mehr den Charakter eines externen (Clathrat-Typ), denn eines internen Einschusses (Cavität-Typ), da sich die Dioxan-Moleküle dem Hohlraum eines bestimmten Wirtmoleküls nicht eindeutig zuordnen lassen²⁰. Stattdessen besetzen die Dioxan-Moleküle Zwischengitterplätze, d. h. intermolekulare Hohlräume, die bei Zusammenlagerung der Wirtmoleküle im Kristallverband bleiben. Paradoxerweise füllt das für den intramolekularen Einschluß an sich günstig dimensionierte Wirtmolekül seine Hohlräume lieber durch Verzahnung mit weiteren Wirtmolekülen und nicht durch Einlagerung einer Gastspezies. Dieses Verhalten ist auch bei anderen Wirtsubstanzen schon häufig beobachtet worden^{14b,21} und schwer abschätzbar²². Im vorliegenden Fall dürfte die Stapelung zweier Pyridinkerne (siehe oben) die Verzahnung der Wirtmoleküle im Kristall begünstigen. Dabei wird der beim Pyridinring zugekehrte Hohlraum des Wirtmoleküls drastisch verkleinert (vgl. Abb. 2a). Die übrigen Naphthalinringe grenzen den intermolekularen Hohlraum ab (siehe Abb. 2b).

5. Vergleich mit früheren Strukturdaten und Schlußfolgerung

Interessant ist ein Vergleich von 7 (im Dioxan-Komplex) mit der benzoanalogen Stammverbindung 2 (im Methanol-Komplex bzw. als freier Wirt^{5a}) anhand der Röntgenstrukturergebnisse. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, lassen sich die Heteroatome der beiden komplexierten Wirtmoleküle praktisch überlagern (gilt auch für den freien Wirt 2). Ein Unterschied besteht jedoch in der Orientierung der aromatischen/heteroaromatischen Gruppen beider Verbindungen. In bezug auf die Quasi-Ebene des Makrorings weisen die

Naphthogruppen von 7 im vorliegenden Dioxan-Komplex die Sequenz *anti-syn-anti* (bezüglich Pyridin, im Uhrzeigersinn) auf, wohingegen die benzoanalogue Stammverbindung 2 im Methanol-Komplex für die Benzokerne die Sequenz *syn-anti-anti* besitzt. In der freien Wirtverbindung 2 liegt die Sequenz *anti-anti-anti* vor^{5a}. Folglich stimmt die Konformation von 7 in bezug auf die den Pyridinring flankierenden Aromaten mit dem freien Wirt 2 überein, jedoch nicht mit 2 im Komplex (*syn/anti* anstelle von *anti/anti*, vgl. Abb. 3). In einer konformativen Anordnung wie bei 7 und freiem 2 ist die Koordination am Pyridinstickstoff sterisch blockiert.

Während sich bei der benzoanalogen Wirtverbindung 2 die flankierenden Benzokerne zur Komplexbildung nach außen weg drehen können und damit das Stickstoffatom sterisch öffnen^{5a}, ist dies offenbar bei 7 mit ausladenden Naphthogruppen, ohne eine ungünstige Situation im Gittergefüge hervorzurufen, nicht mehr möglich. Dies könnte der Grund für die fehlende Komplexbildung von 7 und den übrigen benzylicischen Naphthokronen 5, 6 mit Alkoholen sein. Die hohe Einschlußbildung von 7 mit dipolar-aprotischen Gastmolekülen hängt möglicherweise mit der Orientierung der mittleren aromatischen Einheit in bezug auf den Pyridinkern zusammen, die *anti* im Falle von 2, aber *syn* bei 7 ist (Abb. 3). Darin könnte auch die Neigung der Wirtmoleküle 7 begründet sein, sich im Kristallverband zu verzahnen.

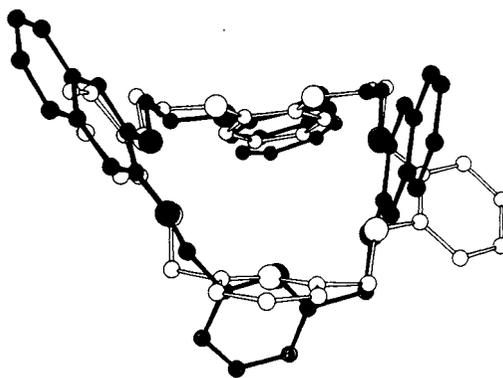


Abb. 3. Vergleich der Molekülkonformationen von 2 (unshattiert) und 7 (schattiert); dargestellt durch Überlagerung (2 im Methanol-Komplex, 7 im Dioxan-Einschluß)

Über diese Studie zeichnen sich für den zukünftigen Entwurf von Wirtverbindungen mit speziellen Komplexbildungseigenschaften in der Kristallphase neue Möglichkeiten und Zielsetzungen ab.

- (1) Es wird eine Molekülkonstitution mit konformativ beweglichem Pyridinring angestrebt.
- (2) Verschieben der flankierenden Aromaten von der benzylicischen Lage in eine etwas entferntere Ringposition.
- (3) Einbau von sterischen Barrieren (z. B. von Substituenten) in den Makroring.

Nach (1) und (2) sollte der Pyridinstickstoff als Koordinationsstelle leichter zugänglich werden. Durch (3) könnte man die „unerwünschte“ Dimerenbildung bzw. die Verzahnung der Wirtmoleküle im Kristall unterbinden. Gegebenenfalls läßt sich durch das gezielte Anbringen von Substituenten am Molekülgerüst auch die für einen bestimmten

Einschluß günstigste Konformation des Makrorings erzwingen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. M. Hecker und Herrn Dipl.-Chem. W. Seichter für die Anfertigung von Zeichnungen.

Experimenteller Teil

Zur Trocknung von Dimethylformamid wurde 6 h mit gepulvertem CaH₂ unter Rückfluß erhitzt und anschließend unter N₂ abdestilliert. Wasserfreies THF wurde durch Destillation über LiAlH₄ gewonnen. Als Hydrierkatalysator wurde Pd/C (10%), Typ E10N/D (Degussa), verwendet. Natriumhydrid wurde als 80proz. Suspension in Paraffinöl eingesetzt. Chromatographie erfolgte an Kieselgel 60 (Merck) bzw. an Aluminiumoxid nach Brockmann, Akt.-St. II–III (Woelm).

Geräte: Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien). — IR: SP-1100 (Pye-Unicam). — ¹H-NMR (TMS_{int}; 90 MHz): EM-390 (Varian). — MS (70 eV, *m/z*): MS-30 und MS-50 (AEI, Manchester).

Ausgangsverbindungen: 2,3-Naphthalindiol und Caesiumcarbonat wurden von Janssen (Nettetal-2) bezogen.

2,2'-[1,2-Phenylbis(oxy-2,1-ethandiyl)oxy]bisethanol (**8**) wurde wie beschrieben^{9,23} synthetisiert.

2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**9**) wurde nach Lit.²⁴ erhalten.

(3-Oxa-1,5-pentandiyl)-bis(*p*-toluolsulfonat) (**11a**)²⁵, (3,6-Dioxa-1,8-octandiyl)-bis(*p*-toluolsulfonat) (**11b**)²⁵, [1,2-Phenylbis(oxy-2,1-ethandiyl)]-bis(*p*-toluolsulfonat) (**11c**)²⁶ und [2,3-Naphthylbis(oxy-2,1-ethandiyl)]-bis(*p*-toluolsulfonat) (**11d**)²⁷ gingen aus den entsprechenden Diolen mit Tosylchlorid/Pyridin²⁸ nach Literaturangaben hervor.

2,3-Naphthalindiol-monobenzylether (**12**): 20.0 g (124.8 mmol) 2,3-Naphthalindiol werden in 170 ml wasserfreiem DMF gelöst. Man gibt 10.5 g (124.8 mmol) Natriumhydrogencarbonat hinzu und läßt bei 100°C rühren, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 1 h). Dann tropft man langsam 18.0 g (142 mmol) Benzylchlorid zu und läßt noch 5 h bei der gleichen Temp. rühren. Nach Abkühlen wird mit 500 ml Wasser verdünnt und mit Chloroform (3 × 150 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und i.Vak. eingengt. Der feste Rückstand wird an einer Säule chromatographiert (Kieselgel, Eluent Chloroform) und ergibt nach Umkristallisation aus *n*-Heptan 26.6 g (85%) farbloses Pulver mit Schmp. 95–96°C (Lit.²⁹ 95–95.5°C). — IR (KBr): 3595 cm⁻¹ (OH), 1595, 1525, 1495, 1460 (Ar), 1270, 1020 (C–O), 750 (Ar). — Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben¹¹ überein.

Synthese der Dibenzylether 13a–d (allgemeines Verfahren): 5.00 g (20 mmol) Monobenzylether **12** werden mit 3.25 g (10 mmol) feingepulvertem Caesiumcarbonat in 50 ml wasserfreiem DMF 1 h bei 145°C gerührt. Dann wird das jeweilige Bis-tosylat **11a–d** (in wenig wasserfreiem DMF gelöst) zutropft und die entstehende Lösung weitere 6 h bei der gleichen Temperatur gerührt. Nach Abkühlen wird wie bei **12** aufgearbeitet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhaltene Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

3,3'-[Oxybis(2,1-ethandiyl)oxy]bis(2-naphthol)dibenzylether (**13a**): Ausb. 82%, farblose Kristalle mit Schmp. 125–126.5°C. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹, 1520, 1490 (Ar), 1265 (C–O), 705 (Ar). —

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.95–4.12, 4.18–4.37 (2 m, 8H, OCH₂), 5.18 (s, 4H, benzyl. H), 7.10–7.75 (m, 22 Aryl-H).

C₃₈H₃₄O₅ (570.2) Ber. C 79.97 H 6.01 Gef. C 79.74 H 6.19
Molmasse Ber. 570.2397 Gef. 570.2360 (MS)

3,3'-[1,2-Ethandiylbis(oxy)-2,1-ethandiyl]bis(2-naphthol)dibenzylether (**13b**): Ausb. 85%, farblose Kristalle mit Schmp. 89–90°C. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹, 1520, 1495 (Ar), 1270 (C–O), 750 (Ar). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.70 (s, 4H, OCH₂), 3.85 (t, *J* = 8 Hz, 4H, OCH₂), 4.20 (t, *J* = 8 Hz, 4H, OCH₂), 5.15 (s, 4H, benzyl. H), 7.02–7.76 (m, 22 Ar-H).

C₄₀H₃₈O₆ (614.2) Ber. C 78.14 H 6.23 Gef. C 78.05 H 5.98
Molmasse Ber. 614.2658 Gef. 614.2655 (MS)

3,3'-[1,2-Phenylbis(oxy)-2,1-ethandiyl]bis(2-naphthol)dibenzylether (**13c**): Ausb. 88%, farblose Kristalle mit Schmp. 152–153°C. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹, 1520, 1490 (Ar), 1260 (C–O), 750 (Ar). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.15 (mc, 8H, OCH₂), 5.10 (s, 4H, benzyl. H), 6.70–7.75 (m, 26 Ar-H).

C₄₄H₃₈O₆ (662.2) Ber. C 79.73 H 5.78 Gef. C 79.79 H 5.89
Molmasse Ber. 662.2658 Gef. 662.2639 (MS)

3,3'-[2,3-Naphthylbis(oxy)-2,1-ethandiyl]bis(2-naphthol)dibenzylether (**13d**): Ausb. 87%, farblose Kristalle mit Schmp. 182–184°C. — IR (KBr): 1610 cm⁻¹, 1520, 1490 (Ar), 1265 (C–O), 760 (Ar). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.48 (s, 8H, OCH₂), 5.13 (s, 4H, benzyl. H), 6.93–7.83 (m, 28 Ar-H).

C₄₈H₄₀O₆ (712.2) Ber. C 80.86 H 5.66 Gef. C 79.98 H 5.65
Molmasse Ber. 712.2814 Gef. 712.2806 (MS)

Synthese der Diphenole 14a–d (allgemeines Verfahren): Katalytische Hydrierung^{4a} der entsprechenden Dibenzylether **13a–d** in DMF/Ethanol (5:1) in Anwesenheit von einigen Tropfen konz. HCl an Pd/C (10%); 3 atm H₂, Raumtemp., 4 h. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird auf viel Wasser gegeben, wobei das Produkt in fester Form ausfällt. Reinigung durch Umkristallisation aus Chloroform³⁰.

3,3'-[Oxybis(2,1-ethandiyl)oxy]bis(2-naphthol) (**14a**): Ausb. 85%, farblose Kristalle mit Schmp. 135–136.5°C. — IR (KBr): 3550 cm⁻¹ (OH), 1645, 1520, 1495 (Ar), 1280 (C–O), 745 (Ar). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.85–4.19, 4.15–4.38 (2 m, 8 H, OCH₂), 7.12–7.42, 7.52–7.80 (2 m, 12 Ar-H), 9.55 (s, 2 H, OH).

C₂₄H₂₂O₅ Ber. 390.1461 Gef. 390.1474 (MS)

3,3'-[1,2-Ethandiylbis(oxy)-2,1-ethandiyl]bis(2-naphthol) (**14b**): Ausb. 93%, farblose Kristalle mit Schmp. 135–136°C. — IR (KBr): 3580 cm⁻¹ (OH), 1645, 1520, 1495 (Ar), 1265 (C–O), 755 (Ar). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.65 (s, 4 H, OCH₂), 3.78–3.98, 4.10–4.30 (2 m, 8 H, OCH₂), 7.20–7.95 (m, 12 Ar-H), 9.60 (s, 2 H, OH).

C₂₆H₂₆O₆ Ber. 434.1722 Gef. 434.1736 (MS)

3,3'-[1,2-Phenylbis(oxy)-2,1-ethandiyl]bis(2-naphthol) (**14c**): Ausb. 90%, farblose Kristalle mit Schmp. 172–173°C. — IR (KBr): 3500 cm⁻¹ (OH), 1645, 1520, 1490 (Ar), 1270 (C–O), 750 (Ar). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.42 (mc, 8 H, OCH₂), 6.78–7.88 (m, 16 Ar-H), 9.58 (s, 2 H, OH).

C₃₀H₂₆O₆ Ber. 482.1722 Gef. 482.1731 (MS)

3,3'-[2,3-Naphthylbis(oxy)-2,1-ethandiyl]bis(2-naphthol) (**14d**): Ausb. 92%, farblose Kristalle mit Schmp. 211–212°C. — IR (KBr): 3500 cm⁻¹ (OH), 1640, 1520, 1490 (Ar), 1260 (C–O), 760 (Ar). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.62 (mc, 8 H, OCH₂), 7.14–8.09 (m, 18 Ar-H), 9.78 (s, 2 H, OH).

C₃₄H₂₈O₆ Ber. 532.1878 Gef. 532.1904 (MS)

Synthese der Kronenether 4 und 10: 7.15 g (25 mmol) des Diols **8** in 250 ml wasserfreiem THF und 4.40 g (25 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**9**) in 250 ml wasserfreiem THF werden unter Verdünnungsbedingungen^{8,9} innerhalb von 8 h unter N₂ getrennt und simultan zu einer siedenden, kräftig gerührten Suspension von 2.50 g NaH (80proz. in Paraffinöl) in 1 l wasserfreiem THF getropft. Es wird noch 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Überschuss an NaH mit Methanol zerstört und die Mischung von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit heißem Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird auf ein geringes Volumen eingengt und an einer Säule chromatographiert (Al₂O₃, Eluent zunächst Petrolether 40–60°C, dann Chloroform). Die beiden Produkte **4** und **10** werden in aufeinanderfolgenden Fraktionen isoliert und zur Reinigung aus *n*-Heptan umkristallisiert.

2,5,8,15,18,21-Hexaoxa[8](1,2)benzeno[8](2,6)pyridinophan (4): Ausb. 53%, farblose Kristalle mit Schmp. 66–67°C. – IR (KBr): 1595 cm⁻¹, 1505 (Ar), 1240 (C–O), 750 (Ar). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.68–4.22 (s, m, 16 H, OCH₂), 4.68 (s, 4 H, benzyl. H), 6.87 (s, 4 Ar-H), 7.18–7.85 (m, 3 H, Pyridin-H).

C₂₁H₂₇NO₆ (389.5) Ber. C 64.76 H 6.99 N 3.60
Gef. C 64.95 H 6.99 N 3.46
Molmasse 389 (MS)

2,5,8,15,18,21,30,33,36,43,46,49-Dodecaoxa[8](1,2)benzeno[8](2,6)pyridino[8](1,2)benzeno[8](2,6)pyridinophan (10): Ausb. 19%, farblose Kristalle mit Schmp. 103–105°C. – IR (KBr): 1600 cm⁻¹, 1515 (Ar), 1260, 1230 (C–O), 735 (Ar). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.58–4.28 (s, m, 32 H, OCH₂), 4.61 (s, 8 H, benzyl. H), 6.89 (s, 8 Ar-H), 7.18–7.80 (m, 6 H, Pyridin-H).

C₄₂H₅₄N₂O₁₂ (778.9) Ber. C 64.76 H 6.99 N 3.60
Gef. C 64.61 H 6.92 N 3.46
Molmasse 778 (MS)

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Kronenverbindungen 5–7: 10 mmol des entsprechenden Bis-phenols **14a–d** in 250 ml wasserfreiem DMF und 1.76 g (10 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**9**) in 250 ml wasserfreiem DMF werden simultan aus zwei Präzisionstropftrichtern innerhalb von 12 h in eine ca. 110°C erhitze und kräftig gerührte Suspension von 3.25 g (10 mmol) Caesiumcarbonat in 350 ml wasserfreiem DMF getropft. Es wird noch 5 h bei der gleichen Temp. 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 heißem Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Reinigung erfolgt durch Chromatographie an einer Säule (Al₂O₃, Eluent Chloroform) und anschließende Umkristallisation aus Ethanol.

1,4,7,16,25-Pentaoxa[7](2,3)naphthalino[2](2,6)pyridino[2](2,3)naphthalinophan (5a): Ausb. 47%, farblose Kristalle mit Schmp. 250–251°C (214–218°C Tröpfchenbildung)³¹. – IR (KBr): 1635 cm⁻¹, 1610, 1515, 1490 (Ar), 1260 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.80–4.40 (m, 8 H, OCH₂), 5.21 (s, 4 H, benzyl. H), 7.11–7.85 (m, 15 H, Ar-H, Pyridin-H).

C₃₁H₂₇NO₅ (493.2) Ber. C 75.42 H 5.51 N 2.83
Gef. C 74.72 H 5.39 N 2.51
Molmasse Ber. 493.1882 Gef. 493.1895

1,4,7,10,19,28-Hexaoxa[10](2,3)naphthalino[2](2,6)pyridino[2](2,3)naphthalinophan (5b): Ausb. 57%, farblose Kristalle mit Schmp. 177–178°C. – IR (KBr): 1640 cm⁻¹, 1610, 1515, 1490 (Ar), 1260 (C–O), 750 (Ar). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.59 (s, 4 H,

OCH₂), 3.72–3.88, 4.10–4.28 (2 m, 8 H, OCH₂), 5.23 (s, 4 H, benzyl. H), 7.08–7.83 (m, 15 H, Ar-H, Pyridin-H).

C₃₃H₃₁NO₆ (537.2) Ber. C 73.71 H 5.81 N 2.60
Gef. C 73.39 H 5.92 N 2.83
Molmasse Ber. 537.2143 Gef. 537.2168 (MS)

1,4,13,22,31,34-Hexaoxa[4](1,2)benzeno[4](2,3)naphthalino[2](2,6)pyridino[2](2,3)naphthalinophan (6): Ausb. 40%, farblose Kristalle mit Schmp. 173–174°C. – IR (KBr): 1635 cm⁻¹, 1610, 1520, 1490 (Ar), 1255 (C–O), 760 (Ar). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.35 (mc, 8 H, OCH₂), 5.21 (s, 4 H, benzyl. H), 6.85–7.83 (m, 19 H, Ar-H, Pyridin-H)

C₃₇H₃₁NO₆ (585.2) Ber. C 75.87 H 5.34 N 2.39
Gef. C 75.15 H 5.29 N 2.29
Molmasse Ber. 585.2143 Gef. 585.2136 (MS)

1,4,13,22,31,34-Hexaoxa[4](2,3)naphthalino[4](2,3)naphthalino[2](2,6)pyridino[2](2,3)naphthalinophan (7): Ausb. 25%, farblose Kristalle mit Schmp. 133–134°C. – IR (KBr): 1640 cm⁻¹, 1610, 1520, 1490 (Ar), 1255 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.40

Tab. 2. Koordinaten und Koeffizienten (10⁻² nm²) *U* der isotropen bzw. *U*_{eq} der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von 7·1/2 Dioxan mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

Atom	x	y	z	<i>U</i> _{eq}
Wirt-Molekül				
O(1)	0.18752(19)	0.37333(27)	0.16936(21)	0.055(2)
C(1)	0.18098(25)	0.29414(38)	0.13804(32)	0.046(3)
C(2)	0.17637(28)	0.21492(40)	0.17071(35)	0.052(4)
C(3)	0.16744(25)	0.13549(40)	0.13190(35)	0.050(3)
C(4)	0.16246(30)	0.05288(42)	0.16440(38)	0.060(4)
C(5)	0.15077(29)	-0.02202(43)	0.12635(42)	0.065(4)
C(6)	0.14379(28)	-0.01883(42)	0.05267(42)	0.060(4)
C(7)	0.14971(26)	0.06005(39)	0.01984(37)	0.053(4)
C(8)	0.16196(24)	0.13836(39)	0.05859(33)	0.046(3)
C(9)	0.16852(23)	0.22062(36)	0.02627(32)	0.042(3)
C(10)	0.17906(23)	0.29560(35)	0.06428(30)	0.039(3)
O(2)	0.18868(16)	0.37731(24)	0.04021(20)	0.043(2)
C(11)	0.19397(25)	0.38188(37)	-0.03154(30)	0.043(3)
C(12)	0.21597(23)	0.47152(36)	-0.04419(31)	0.042(3)
O(3)	0.17346(15)	0.53527(25)	-0.05200(21)	0.044(2)
C(13)	0.18657(24)	0.62043(36)	-0.06529(28)	0.040(3)
C(14)	0.23520(24)	0.64681(39)	-0.07551(29)	0.042(3)
C(15)	0.24488(24)	0.73712(37)	-0.09062(29)	0.041(3)
C(16)	0.29521(26)	0.76676(40)	-0.09931(33)	0.048(3)
C(17)	0.30380(30)	0.85379(42)	-0.11209(34)	0.057(4)
C(18)	0.26187(31)	0.91402(45)	-0.11831(34)	0.059(4)
C(19)	0.21284(30)	0.88771(41)	-0.11129(34)	0.055(4)
C(20)	0.20307(26)	0.79746(38)	-0.09660(29)	0.045(3)
C(21)	0.15240(26)	0.76913(38)	-0.08464(31)	0.045(3)
C(22)	0.14389(23)	0.68234(37)	-0.06905(29)	0.040(3)
O(4)	0.09812(16)	0.64934(26)	-0.05466(23)	0.051(2)
C(23)	0.05922(26)	0.71287(44)	-0.04230(40)	0.058(4)
C(24)	0.01441(24)	0.66079(40)	-0.02305(38)	0.051(4)
N(1)	0.01803(21)	0.64403(36)	0.04444(29)	0.054(3)
C(25)	-0.01988(26)	0.59389(44)	0.06206(38)	0.055(4)
C(26)	-0.06226(26)	0.55958(43)	0.01445(41)	0.058(4)
C(27)	-0.06555(27)	0.58007(52)	-0.05427(43)	0.067(4)
C(28)	-0.02668(28)	0.63062(51)	-0.07440(43)	0.067(4)
C(29)	-0.01601(31)	0.57364(59)	0.13808(39)	0.075(5)
O(5)	0.03802(21)	0.55448(33)	0.17268(25)	0.069(3)
C(30)	0.06858(31)	0.62049(45)	0.20562(34)	0.058(4)
C(31)	0.05515(29)	0.70750(49)	0.20988(38)	0.061(4)
C(32)	0.09210(31)	0.76787(44)	0.24995(36)	0.059(4)
C(33)	0.07694(36)	0.85849(49)	0.25531(43)	0.073(5)
C(34)	0.11498(36)	0.91459(49)	0.29652(46)	0.077(5)
C(35)	0.16541(36)	0.88384(48)	0.33018(43)	0.072(5)
C(36)	0.17858(31)	0.79782(46)	0.32397(38)	0.062(4)
C(37)	0.14279(29)	0.73737(42)	0.28396(34)	0.052(4)
C(38)	0.15688(30)	0.64815(42)	0.27813(33)	0.054(4)
C(39)	0.12146(30)	0.59084(42)	0.23889(33)	0.054(4)
O(6)	0.13130(22)	0.50355(29)	0.22873(25)	0.065(3)
C(40)	0.18188(35)	0.47083(44)	0.26189(34)	0.066(4)
C(41)	0.18442(35)	0.37567(44)	0.24203(34)	0.067(4)
Gast-Molekül				
O(110)	-0.0224(4)	0.9385(8)	0.5343(6)	0.182(4)
C(111)	0.0013(7)	0.9092(12)	0.4850(10)	0.182(6)
C(112)	0.0072(8)	0.9833(16)	0.4258(11)	0.216(8)

(mc, 8 H, OCH₃), 5.18 (s, 4 H, benzyl. H), 7.12–7.77 (m, 21 H, Ar-H, Pyridin-H).

C₄₁H₃₃NO₆ (635.2) Ber. C 77.45 H 5.23 N 2.20
Gef. C 75.15 H 5.26 N 2.61

(Analysenwert zutreffend für das Monohydrat:

Ber. C 75.31 H 5.39 N 2.14)

Molmasse Ber. 635.2299 Gef. 635.2309 (MS)

Kristalline Komplexe: Darstellung analog Lit.^{4a)} durch Umkristallisation der Wirtverbindung aus dem zugehörigen Gastsolvans (Trocknung: 1 h, 15 Torr, Raumtemp.). Die stöchiometrische Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Integration im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Daten der Verbindungen in Tab. 1.

Röntgenstrukturanalyse von 7·Dioxan (2:1)³²⁾: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten an einem Kristall mit den Dimensionen 0.50 × 0.35 × 0.30 mm auf einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator bei einer Meßtemperatur von ca. 200K.

Kristalldaten: C₄₁H₃₃NO₆ · 1/2 C₄H₈O₂, *M* = 679.8 g mol⁻¹; monoklin, *a* = 2557.0(9), *b* = 1511.8(6), *c* = 1962.7(6), pm, β = 101.41(3)°, *V* = 7.438 nm³, *Z* = 8; Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), *d*_{ber.} = 1.214 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.51 cm⁻¹.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELX 76)³³⁾. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome des Wirtmoleküls, die mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in stereochemisch sinnvolle Positionen berechnet wurden, und der Nichtwasserstoffatome des Gastmoleküls, wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die Zeichnungen wurden mit den Programmen KPLLOT³⁴⁾, ORTEP³⁵⁾ und SCHAKAL³⁶⁾ angefertigt. Bei der Datensammlung wurden 9474 Gitterpunkte in den Oktanten *hkl* und *hk̄l* bis 2θ_{max} = 52.0° vermessen und dabei 6961 Reflexe beobachtet. Von den 5739 unabhängigen Reflexen (*R*_m = 0.044) wurden 3657 mit σ(*I*)/*I* < 0.5 zur Verfeinerung des Strukturmodells (447 Parameter) herangezogen; *R* = 0.087 Einheitsgewichtung. Die Restelextronendichte betrug 0.988 · 10³ e nm⁻³.

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome sind in Tab. 2 zusammengestellt; ihre Bezeichnung entspricht der von Abb. 1a.

CAS-Registry-Nummern

4: 76919-22-7 / **5a**: 119110-48-4 / **5a** · OHCNMe₂ (1:1): 119110-53-1 / **5a** · MeSOMe (2:3): 119110-54-2 / **5a** · MeNO₂ (1:1): 119110-55-3 / **5a** · EtNO₂ (1:1): 119110-56-4 / **5a** · MeCN (1:2): 119110-57-5 / **5a** · ClCH₂CN (1:2): 119110-58-6 / **5a** · Tetrahydrofuran (1:1): 119110-59-7 / **5a** · Dioxan (1:1): 119110-60-0 / **5a** · Benzol (1:1): 119110-61-1 / **5b**: 119110-49-5 / **5b** · OHCNMe₂ (2:3): 119110-62-2 / **5b** · MeSOMe (2:3): 119110-63-3 / **5b** · MeNO₂ (1:1): 119110-64-4 / **5b** · EtNO₂ (1:1): 119110-65-5 / **5b** · PhNO₂ (1:1): 119110-66-6 / **5b** · H₃CCN (1:1): 119110-67-7 / **5b** · ClCH₂CN (1:1): 119110-68-8 / **5b** · PhCN (1:1): 119110-69-9 / **5b** · Dioxan (1:1): 119110-70-2 / **5b** · Benzol (1:1): 119110-71-3 / **5b** · PhMe (2:1): 119110-72-4 / **6**: 119110-50-8 / **6** · OHCNMe₂ (1:1): 119110-73-5 / **6** · MeSOMe (2:3): 119110-74-6 / **6** · MeNO₂ (1:2): 119110-75-7 / **6** · EtNO₂ (1:1): 119110-76-8 / **6** · MeCN (1:1): 119110-77-9 / **6** · ClCH₂CN (1:2): 119110-78-0 / **6** · PhCN (1:2): 119110-79-1 / **6** · PhCH₂CN: 119110-80-4 / **6** · Dioxan (1:2): 119110-81-5 / **6** · Benzol (1:1): 119110-82-6 / **6** · Toluol (1:1): 119110-83-7 / **7**: 119110-51-9 / **7** · OHCNMe₂ (1:2): 119110-84-8 / **7** · MeSOMe (1:1): 119110-85-9 / **7** · MeNO₂ (1:1): 119110-86-0 / **7** · EtNO₂ (1:1): 119110-87-1 / **7** · PhNO₂ (1:1): 119110-88-2 / **7** · MeCN (1:1): 119110-89-3 / **7** · ClCH₂CN (1:1): 119110-90-6 / **7** · PhCN (1:2): 119110-91-7 / **7** · PhCH₂CN (1:1): 119110-92-8 / **7** · Dioxan (2:1): 119110-92-0 / **7** · Benzol (1:1): 119110-93-9 / **7** · PhMe (1:1): 119110-94-0 / **7** · MeCHClCN (1:2): 119110-95-1 / **7** ·

OHCNMe (1:3): 119110-96-2 / **7** · Me₂NCONMe₂ (1:2): 119110-97-3 / **7** · *N,N'*-Dimethyl-2-imidazolion (1:2): 119110-98-4 / **7** · EtOCOOEt (1:1): 119110-99-5 / **8**: 41757-99-7 / **9**: 3099-28-3 / **10**: 119110-47-3 / **11a**: 7460-82-4 / **11b**: 19249-03-7 / **11c**: 54535-06-7 / **11d**: 89012-05-5 / **12**: 98793-02-3 / **13a**: 119110-39-3 / **13b**: 119110-40-6 / **13c**: 119110-41-7 / **13d**: 119110-42-8 / **14a**: 119110-43-9 / **14b**: 119110-44-0 / **14c**: 119110-45-1 / **14d**: 119110-46-2

^{1) 1a)} E. Weber in *Synthesis of Macrocycles, The Design of Selective Complexing Agents* (Progress in Macrocyclic Chemistry, Vol. 3) (R. M. Izatt, J. J. Christensen, Hrsg.), S. 337, Wiley-Interscience, New York 1987. — ^{1b)} F. Vögtle, W. M. Müller, W. H. Watson, *Top. Curr. Chem.*, **125** (1984) 131. — ^{1c)} I. Goldberg in *Inclusion Compounds* (J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, Hrsg.) Vol. 2, S. 261, Academic Press, London 1984.

²⁾ Andere Wirtssysteme für Alkohole: ^{2a)} E. Weber, I. Csöregy, J. Ahrendt, S. Finge, M. Czugler, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5831. — ^{2b)} C. S. Wilcox, L. M. Greer, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1865. — ^{2c)} K. Kobi, M. Takahashi, N. Nishikawa, K. Kakiuchi, Y. Tobe, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3825. — ^{2d)} F. Toda, K. Tanaka, G. Ulibarri Daumas, C. Sanchez, *Chem. Lett.* **1983**, 1521. — ^{2e)} J. A. Hyatt, E. N. Duesler, D. Y. Curtin, I. C. Paul, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 5074.

^{3) 3a)} G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, F. L. Cook, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2445. — ^{3b)} R. D. MacLachlan, *Spectrochim. Acta* **30** (1974) 2153. — ^{3c)} A. EL Basyoni, J. Klimes, A. Knöchel, J. Oehler, G. Rudolph, *J. Naturforsch., Teil B* **31** (1976) 1192. — ^{3d)} J. A. A. deBoer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. vanHummel, F. deJong, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4073. — ^{3e)} R. D. Rogers, P. D. Richards, *J. Incl. Phenom.* **5** (1987) 631. — ^{3f)} R. D. Rogers, P. D. Richards, E. J. Voss, *J. Incl. Phenom.* **6** (1988) 65. — ^{3g)} R. L. Garrell, J. C. Smyth, F. R. Fronczek, R. D. Gaudour, *J. Incl. Phenom.* **6** (1988) 73.

^{4) 4a)} F. Vögtle, W. M. Müller, E. Weber, *Chem. Ber.* **113**, (1980) 1130. — ^{4b)} E. Weber, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1030.

^{5) 5a)} G. Weber, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **39** (1983) 1577. — ^{5b)} G. Weber, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 592.

^{6) 6a)} E. Weber, F. Vögtle, H.-P. Josel, G. R. Newkome, W. E. Puckett, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1906. — ^{6b)} E. Weber, H.-P. Josel, H. Puff, S. Franken, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3125.

^{7) 7a)} E. Weber, S. Franken, H. Puff, J. Ahrendt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 467. — ^{7b)} E. Weber, S. Franken, J. Ahrendt, H. Puff, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 5292. — ^{7c)} E. Weber, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, S. Franken, *J. Incl. Phenom.* **6** (1988) 1. — ^{7d)} K. K. Chacko, G. A. Ruban, K. Aoki, E. Weber, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, 352 (1988). — ^{7e)} E. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **156** (1988) 371.

⁸⁾ F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396.

⁹⁾ Vgl. E. Weber, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3478.

^{10) 10a)} G. R. Newkome, A. Nayak, F. Fronczek, T. Kawato, H. C. R. Taylor, L. Meade, W. Mattice, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4472. — ^{10b)} A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1070.

¹¹⁾ H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 607.

^{12) 12a)} W. H. Kruijzinga, R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5183, und dort zitierte Literatur. — ^{12b)} B. Klieser, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* (1984) (1), 3.

^{13) 13a)} Vgl. E. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4439. — ^{13b)} Siehe auch Lit.^{6a)}.

¹⁴⁾ Bei den beschriebenen Dioxan-Einschlüssen mit Makroringen handelt es sich nicht um typische Kronenverbindungen: Vgl.^{14a)} S. J. Abbott, A. G. M. Barrett, C. R. A. Godfrey, S. B. Kalindjian, G. W. Simpson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 796. — ^{14b)} F. Vögtle, W. M. Müller, H. Puff, E. Friedrichs, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2344.

¹⁵⁾ R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Top. Curr. Chem.* **101** (1982) 1.

¹⁶⁾ Eine Stapelstruktur ist nicht typisch für die Kristallpackung von Pyridin: D. Mootz, H. G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1517.

¹⁷⁾ Bei dem Moleküleinschluß einer verwandten Dipyrindinokrone mit 1-Propanol wurde ebenfalls parallele Orientierung der nicht-koordinierten Pyridinkerne zweier Wirtmoleküle gefunden^{6b)}. Jedoch erfolgt dort die Schichtung über die Außenfläche des Moleküls.

- ¹⁸⁾ Vgl. ^{18a)} R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5063. — ^{18b)} E. Weber, M. Czugler, *Top. Curr. Chem.* **149** (1988) 45.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} Vgl. S. Oikawa, M. Tsuda, H. Kato, I. Urabe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41** (1985) 437; A. Gavezzotti, G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **44** (1988) 427. — ^{19b)} Siehe auch E. Weber, J. Ahrendt, M. Czugler, I. Csöregy, *Angew. Chem.* **98** (1986) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 746.
- ²⁰⁾ Einteilung und Benennung von Wirt-Gast-Verbindungen: ^{20a)} E. Weber, H.-P. Josel, *J. Incl. Phenom.* **1** (1983) 79. — ^{20b)} E. Weber, *Top. Curr. Chem.* **140** (1987) 1.
- ²¹⁾ Z. B.: ^{21a)} R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Angew. Chem.* **94** (1982) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 788. — ^{21b)} T. Takemura, K. Kozawa, T. Uchida, N. Mori, *Chem. Lett.* **1984**, 1830. — ^{21c)} C. Krieger, F. Diederich, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3620. — ^{21d)} K. Saigo, R.-J. Liu, M. Kubo, A. Youda, M. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1996.
- ²²⁾ Vgl. G. D. Andreotti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1005; G. D. Andreotti, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1773.
- ²³⁾ S. Kopolow, T. E. Hogen Esch, J. Smid, *Macromolecules* **6** (1973) 133; E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madau, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2564.
- ²⁴⁾ W. Baller, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3594.
- ²⁵⁾ J. Dale, P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 1471; W. D. Curtis, D. A. Laidler, J. F. Stoddart, G. H. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 1756.
- ²⁶⁾ W. N. Washburn, R. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7830.
- ²⁷⁾ B. Czech, A. Czech, R. A. Bartsch, *Org. Prep. Proc. Int.* **15** (1983) 349.
- ²⁸⁾ F. Muth in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.) 4. Aufl., Bd. IX, S. 667, Thieme, Stuttgart 1955.
- ²⁹⁾ L. Prajer, *Rocz. Chem.* **31** (1957) 1067; siehe auch L. Prajer-Janczewska, *Monatsh. Chem.* **92** (1961) 1306.
- ³⁰⁾ Von diesen Verbindungen konnten keine zufriedenstellenden Elementaranalysen erhalten werden. Wir führen dies auf Hygroskopizität bzw. auf eingeschlossene Lösungsmittelpuren zurück, die sich nur schwer entfernen lassen. Von einem analogen Diphenol und von ähnlichen Substanzen sind stöchiometrische Hydrate nachgewiesen: G. Oepen, J. P. Dix, F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1592; G. Weber, W. Saenger, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **36** (1980) 207; G. Weber, G. M. Sheldrick, *ibid.* **36** (1980) 1978. Siehe auch F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller in *Host-Guest Complex Chemistry — Macrocycles* (F. Vögtle, E. Weber, Hrsg.), S. 319 ff, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1985.
- ³¹⁾ Das Schmelzverhalten deutet auf eine Phasenumwandlung im Kristall hin: vgl. P. E. Stott, C. W. McCausland, W. W. Parish, *J. Heterocycl. Chem.* **16** (1979) 453 sowie Lit.^{6a)}; siehe auch L. Kofler, A. Kofler, M. Brandstätter, *Thermo-Mikro-Methoden*, S. 113 ff, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- ³²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53459, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76: Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.
- ³⁴⁾ R. Hundt, *KPLOT: Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- ³⁵⁾ C. K. Johnson, *ORTEP: A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, 1969.
- ³⁶⁾ E. Keller, *SCHAKAL: Programm zum Zeichnen von Kugel-Stab- und Kalottenmodellen*, Freiburg 1979; bearbeitet von A. Ostrowicki, 1986.

[322/88]