

Bausteine für funktionalisierte carbocyclische Grosshohlräume – Methanol-Clathrat eines *o*-Terphenylophans

HERBERT WIRTZ, FRITZ VÖGTLE

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1, D-5300 Bonn 1, West Germany

HEINRICH PUFF und PETRA WOLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, West Germany

(Received: 17 July 1985; in final form: 1 November 1985)

Building Units for Functionalized Carbocyclic Large Cavities – A Methanol Clathrate of an *o*-Terphenylophane

Abstract. The syntheses of the functionalized carbomacrocycles **5–11** are reported. The diastereomeric diols **10a, b** form a stable methanol clathrate. The X-ray analysis of **9** gives insight into the dimensions of the cavity. In the course of the preparation of **4** the side products **22** and **23** have been characterized. Aldol condensations are also used for the syntheses of the 30-membered ring **15** and of its hydrogenation product **16**. The diesters **12–14** have been prepared to make available functionalized carbomacrocycles with high ring member numbers by acyloin condensation. In this connection, the 28-membered tetra-yne **20** and its precursors **18** and **19** are described.

Key words: Guest molecules, host/guest chemistry, host molecules, inclusion (of molecules), large rings, macrocyclic compounds, receptor model.

1. Einleitung

Bisher konzentrierte sich das Interesse in der Wirt/Gast-Chemie hauptsächlich auf Heteromakrocyclen mit Stickstoff oder Sauerstoff als Ringbestandteil [1, 2]. Dies trifft auch für die Cyclodextrine zu. Carbocyclische Gerüste böten den Vorteil, daß sich eine maximale Ausnutzung des hydrophoben Effekts im Hohlraum erzielen läßt. Zum zweiten lassen sich Carbocyclen auch unter harten Bedingungen derivatisieren – ein Vorteil auch gegenüber den Cyclodextrinen. Wir haben deshalb die bereits erfolgreich erprobte cyclisierende Aldol-Kondensation [3] zur Darstellung von **4** und **15** sowie die Eglington-Kupplung zur Darstellung des 28-gliedrigen Tetra-ins **20** herangezogen. Durch geeignete Derivatisierung sollen diese Carbomakrocyclen in eine wasserlösliche Form übergeführt werden.

2. Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien), unkorrigiert. – IR: Infrarot-Spektrometer Unicam SP 1100 (Pye Unicam Ltd, Cambridge, England) in KBr. ¹H-NMR: WH-90 (90 MHz) und WM-400 (400 MHz) (Bruker-Physik AG, Karlsruhe), EM-360 (60 MHz) (Varian Associates), in CDCl₃/TMS_{int.}; ¹³C-NMR: WP-80 und WH-90 (Bruker),

in $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$. Säulenchromatographie: Kieselgel SiO_2 Woelm (0.063–0.1 mm); Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien 60 F_{254} (Merck).

Die Vorstufen **1–6** [3, 11] und **17** [12] wurden gemäß den in der Literatur beschriebenen Verfahren in ähnlichen Ausbeuten dargestellt.

1,24-Dioxo[3.3](4,4'')-1,1' : 2', 1''-terphenylophan (9): 2.82 g (5.00 mmol) Chalkon **4** werden mit 2.5 g Pd/C (10 Proz.) in Xylol (Isomerengemisch) suspendiert. Dazu tropft man bei 60 °C 10.0 g Cyclohexen und läßt anschließend 10 h unter Rückfluß sieden. Die heiße Lösung wird durch zwei Faltenfilter abfiltriert und der Rückstand zweimal mit je 10 ml heißem Xylol gewaschen. Die vereinigten Phasen werden auf die Hälfte eingengt und zur Kristallisation über Nacht im Kühlschrank stengelassen. Man erhält 1.1 g klare Kristalle. Weitere 1.4 g sauberes Produkt erhält man durch erneutes Einengen des Filtrats und Fällung mit n-Pentan. Ausb. 2.5 g (88%), Schmp. 343 °C. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.05$ (m, 8 aliph. H), 7.02–7.78 (m, 24 arom. H).

$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (568.24) Ber. C 88.73 H 5.67
Gef. C 88.76 H 5.78

Molmasse: 568 (MS)

1,24-Dihydroxy[3.3](4,4'')-1,1' : 2', 1''-terphenylophan (10): Zu 1.60 g (2.80 mmol) **9** in 100 ml MeOH/THF (1 : 1) gibt man portionsweise insgesamt 3.00 g Natriumborhydrid. Nach ca. 1 min beginnt die heftige Gasentwicklung, wobei sich die Lösung erwärmt und gleichzeitig allmählich entfärbt. Man läßt über Nacht rühren, engt die gesamte Reaktionslösung zur Trockne ein und nimmt mit Chloroform/Wasser (1 : 1) auf. Die abgetrennte organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird aus Methanol/Chloroform (1 : 1) umkristallisiert, wobei das 1 : 1-Methanol-Addukt anfällt (Zers.-Pkt. 99–102 °C). Das Methanol-freie Diastereomeregemisch schmilzt bei 284–285 °C. Zur Trennung der Diastereomeren wird an Kieselgel mit Dichlormethan/THF (20 : 1) chromatographiert. Schmp. der Diastereomeren: 277–280 °C ($R_f = 0.6$), 289–292 °C ($R_f = 0.5$). Ausb. 1.1 g (68%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.92$ (m, 4 aliph. H), 2.45 (m, 4 benzyl. H), 4.50 (t, 2 benzyl. H), 6.86–7.33 (m, 24 arom. H).

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_2 \times \text{CH}_3\text{OH}$ (604) Ber. C 85.39 H 6.67
Gef. C 85.71 H 6.44

Molmasse: 572.2680 (MS)

1,24-Dibrom[3.3](4,4'')-1,1' : 2', 1''-terphenylophan (11): 1.00 g (1.75 mmol) Diastereomeregemisch der Dihydroxyverbindung **10** in 150 ml Eisessig werden zu 20 ml eisgekühlter 62 Proz. HBr getropft. Man läßt 2 h in der Kälte und weitere 8 h bei Raumtemp. rühren und saugt den entstehenden Niederschlag durch eine G4-Glasfritte ab. Der Rückstand wird mit Petrolether (40–60 °C) gewaschen. Ausb. 1.05 g (86%), Schmp. 250–254 °C. $\text{M}^+ = 616$ (–HBr)

1,24-Bis[bis(methoxycarbonylmethyl)amino][3.3](4,4'')-1,1' : 2', 1''-terphenylophan-2,22-dien (7): 2.40 g (3.50 mol) des nach Lit. [3] dargestellten Dibromids **6** werden in 25 ml eines Gemisches aus Benzol und THF (1:1) gelöst und zu einer Lösung von 5.65 g Iminodiessigsäuremethylester in 25 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches getropft. Die Reaktionslösung wird 8 h bei Raumtemp. und weitere 12 h unter Rückfluß gerührt. Das ausgefallene Hydrobromid wird abgesaugt und das Filtrat i.Vak. eingengt. Säurereste werden durch Extraktion in Chloroform/Wasser entfernt. Die über Na_2SO_4 getrocknete Chloroform-

phase wird zur Trockne eingedampft: 1.5 g (51%) farbloses Pulver, Schmp. 260 °C. ¹H-NMR: δ = 3.5 (s, 8H, NCH₂), 3.55 (s, 12H, COCH₃), 4.67 (d, 2H, NCH, J = 9 Hz), 6.02–6.25 (m, 2 olefin. H), 6.55 (d, 2 olefin. H, J = 15 Hz), 6.97–7.36 (m, 24 arom. H).
Molmasse: 854 (MS)

1,24-Bis[bis(hydroxycarbonylmethyl)amina] [3.3] (4,4'')-1,1' : 2',1''-terphenylophan-2,22-dien (8): Zur Verseifung des Esters werden 1.50 g **7** in Ethanol/Wasser/KOH 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei allmählich eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen läßt man unter Rühren langsam 2N HCl zutropfen, bis pH 1 erreicht ist. Die Säure fällt als feiner Schlamm an, der durch einen feinen Glasfiteriegel abgesaugt wird. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 1.4 g (99%) der Säure **8**.

4,4''-Bis[2-(ethoxycarbonyl)ethenyl]-1,1' : 2',1''-terphenyl (12): Zu 500 mg Natrium in 25 ml absol. Ethanol gibt man unter Argon 8.80 g Ethoxycarbonylmethyltriphenylphosphoniumbromid in 20 ml absol. Ethanol. Nach 1 h bei 40 °C beobachtet man leichte Trübung durch ausfallendes Natriumbromid. Nach Zugabe von 2.86 g (10.0 mmol) Dialdehyd **2** hält man die gesamte Lösung 12 h bei 50 °C. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, das verbleibende Filtrat eingengt und mit Petrolether (40–60 °C) gewaschen: 1.2 g (28%) farbloses Pulver, das zu analytischen Zwecken chromatographisch (Laufmittel: Dichlormethan) gereinigt werden kann. Schmp. 157–159 °C. ¹H-NMR: δ = 1.31 (t, 6 Methyl-H), 4.26 (q, 4H, CH₂CH₃), 6.31 (d, 2 olefin. H, J = 16 Hz), 7.67 (d, 2 olefin. H, J = 16 Hz), 7.13, 7.22, 7.35, 7.45 (AA'BB', 8 arom. H, J = 8 Hz), 7.44 (s, 4 arom. H).

C₂₈H₂₆O₄ (426.18) Ber. C 78.84 H 6.15

Gef. C 78.71 H 6.29

Molmasse: 426.1805 (MS)

4,4''-Bis[2-(ethoxycarbonyl)ethyl]-1,1' : 2',1''-terphenyl (13) Die Reduktion erfolgt analog der Darstellung von **5** und **16**. Ausb. nach chromatographischer Reinigung (Eluent: CHCl₃): 30%, Schmp. 120–130 °C, ¹H-NMR: δ = 1.20 (t, 6 Methyl-H), 2.59 (m, 4 aliph. H), 2.88 (m, 4 aliph. H), 4.11 (q, 4H, CH₂CH₃), 7.02 (s, 8 arom. H), 7.37 (s, 4 arom. H)

C₂₈H₃₀O₄ (430.2) Ber. C 78.10 H 7.03

Gef. C 77.98 H 7.25

Molmasse: 430.2178 (MS)

4,4''-Bis[3-(methoxycarbonyl)propionyl]-1,1' : 2',1''-terphenyl (14) Darstellung analog zur Synthese von 4,4''-Diacetyl-*o*-terphenyl [3] mit 4.60 g (20.0 mmol) *o*-Terphenyl, 26.7 g Aluminiumchlorid und 6.00 g Methoxycarbonylpropionylchlorid in 200 ml CS₂. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Eluent (R_f = 0.8). Ausb. 3.5 g (38%), Schmp. 128–131 °C, ¹H-NMR: δ = 2.75 (t, 4H, CH₂CO₂CH₃), 3.30 (t, 4H, Ar-CO-CH₂), 3.70 (s, 6 Methyl-H), 7.18, 7.28, 7.81, 7.90 (AA'BB', 8 arom. H, J = 8 Hz), 7.45 (s, 4 arom. H).

C₂₈H₂₆O₆ (458.17) Ber. C 73.33 H 5.72

Gef. C 73.17 H 5.59

Molmasse: 458 (MS)

3,26-Dioxo[5.5] (4,4'')-1,1' : 2',1''-terphenylophan-1,4,24,27-tetraen (15): 3.14 g (10.0 mmol) Dialdehyd **2** werden in 1.5 l Methanol aufgenommen, mit 12.0 g (80.0 mmol) Caesium-

hydroxid versetzt und unter leichtem Erwärmen gelöst. Dazu tropft man über einen Zeitraum von 8 h 580 mg Aceton in 250 ml Methanol und läßt zur Vervollständigung der Reaktion 12 h unter Rückfluß sieden. Der intensiv gelbe Niederschlag wird abfiltriert und an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert (R_F : 0.5). Ausb. 80 mg leicht verunreinigtes Produkt, Schmp. > 280°C. $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.8–7.8 (m).

Molmasse: 616.2405 (MS)

3.26-Dioxo[5.5](4,4'')-1,1' : 2',1''-terphenylophan (16): Reduktion analog der Darstellung von **9**. Ausb. nach Chromatographie an Kieselgel (Toluol/Chloroform, 1:1): 15 mg. Schmp. > 280°C. $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.67 (m, 16 aliph. H), 7.16 (s, 16 arom. H), 7.62 (s, 8 arom. H).

Molmasse: 624 (MS)

4,4''-Bis(trimethylsilylethynyl)-1,1' : 2',1''-terphenyl (18): 3.96 g (40.0 mmol) Trimethylsilylacetylen, 9.64 g (20.0 mmol) Diiod-*o*-terphenyl und 280 mg ($\phi_3\text{P}$)₂PdCl₂ werden in 80 ml trockenem Diethylamin suspendiert. Nach Zugabe von 40 mg Cu(I)iodid rührt man 24 h unter Argon. Die Reaktionslösung wird eingedampft und mit Benzol extrahiert. Aus dieser Lösung kristallisiert beim Einengen ein leicht gelblicher Feststoff, der abfiltriert und mit kaltem Petrolether nachgewaschen wird. Für analytische Zwecke kann aus weniger Ether umkristallisiert werden. Für die weitere Umsetzung reicht aber das Rohprodukt (8.0 g). Schmp. 238–240°C (Zers.), ab 198°C Sublimation. $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.24 (s, 18H, Si-CH₃), 7.02, 7.11, 7.31, 7.40 (AA'BB', 8 arom. H, J = 8 Hz), 7.45 (s, 4 arom. H).

C₂₈H₃₀Si₂ (422) Ber. C 79.62 H 7.11
Gef. C 80.30 H 7.49

Molmasse: 422 (MS)

4,4''-Diethynyl-1,1' : 2',1''-terphenyl (19): 8.00 g des Rohprodukts **18** werden in 100 ml THF gelöst und mit 120 ml 1N KOH versetzt. Man läßt über Nacht rühren, engt die Reaktionslösung ein und nimmt in Benzol auf. Trocknen über Na₂SO₄ und nochmaliges Eindampfen ergibt 4.4 g (79%) Rohprodukt (bezogen auf eingesetztes Diiodid), Schmp. 177–183°C. Die vollständige Reinigung erfolgt chromatographisch (SiO₂, Eluent: n-Hexan/Cyclohexan, 2:1): 3.0 g (53%) farblose Würfel, Schmp. 188–192°C. $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.02 (s, 2 Ethynyl-H), 6.93, 7.07, 7.25, 7.38 (AA'BB', 8 arom. H, J = 8 Hz), 7.36 (s, 4 arom. H).

C₂₂H₁₄ (278.11) Ber. C 94.93 H 5.07
Gef. C 95.42 H 5.07

Molmasse: 278.1113 (MS)

[4.4](4,4'')-1,1' : 2',1''-Terphenylophan-1,3,23,25-tetraïn (20): In einem 4 l-Dreihalskolben mit Verdünnungsaufsatz werden 6.00 g Cu(II)acetat (3 h bei 110°C über P₄O₁₀ getrocknet) in 500 ml trockenem Benzol gelöst. Die tiefblaue Lösung erwärmt sich leicht, und man gibt 500 ml trockenem Methanol sowie 100 ml absol. Ether zu. Die Lösung wird unter kräftigem Rühren erhitzt. Bei beginnendem Sieden werden 1.90 g (6.20 mmol) Diethynyl-*o*-terphenyl (**19**) in 200 ml Pyridin/200 ml Methanol aus zwei Präzisionstropftrichtern innerhalb von ca. 8 h zugetropft. Danach wird noch 2 h unter Rückfluß gehalten und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das sich abscheidende hellgelbe Pulver wird abfiltriert und die Lösung auf eine Mischung aus 700 ml 50 proz. Schwefelsäure/1 kg Eis/500 ml Ether gegossen. Die Etherphase wird abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und i.Vak. eingedampft. Die vereinigten

Rückstände werden chromatographisch gereinigt (SiO₂, Eluent: Petrolether 40–60°C/Ether, 10:1): 450 mg (24%), Schmp. > 310°C. IR: 2220 cm⁻¹ (C≡C-Valenzschwingung)
Molmasse: 552.1896 (MS)

4-Acetyl-1,1':2',1''-terphenyl (23) (Nebenprodukt bei der Darstellung von **3**): Schmp. 87°C. ¹H-NMR: δ = 2.55 (s, CH₃), 7.2 (s, 5 arom. H), 7.5 (s, 4 arom. H), 7.15, 7.30, 7.76, 7.80 (AA'BB', 4 arom. H).

C₂₀H₁₆O (272.1) Ber. C 88.19 H 5.92
Gef. C 88.23 H 5.88

Molmasse: 272.1193 (MS)

4,4',4''-Triformyl-1,1':2',1''-terphenyl (22) (Nebenprodukt bei der Darstellung von **2**): viskoses Öl. ¹H-NMR: δ = 7.2–8.25 (m, 11 H), 10.1 (s, 2 Aldehyd-H), 10.3 (s, 1 Aldehyd-H).

Molmasse: 314.0927 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von 9: [13] Ein aus Xylol (Isomerengemisch) kristallisiertes Präparat von **9** bestand aus farblosen quaderförmigen Kristallen. Nur sehr kleine Exemplare waren für Einkristalluntersuchungen geeignet. **9** kristallisiert triklin (*P* $\bar{1}$) mit $a = 10.551(8)$ Å, $b = 11.761(7)$ Å, $c = 13.867(10)$ Å, $\alpha = 66.20(5)^\circ$, $\beta = 78.91(6)^\circ$, $\gamma = 75.88(5)^\circ$, $V = 1518$ Å³. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Auf einem Einkristalldiffraktometer (CAD4, MoK α Strahlung, Graphit-Monochromator) wurden bei 183 K 6105 Reflexe im Bereich $0^\circ < \theta < 25^\circ$ gemessen (ω -Scan, Meßzeit bei schwachen Reflexen maximal 120 sec). Nach dem Zusammenfassen von Friedel-Reflexpaaren und Unterdrückung von 2077 Reflexen mit einer Standardabweichung von $\sigma(I) \leq 0.500(I)$ verbleiben 2278 symmetrie-unabhängige Reflexe. Die Lageparameter aller Atome außer Wasserstoff wurden mit direkten Methoden (MULTAN 80) ermittelt. Eine erste Verfeinerung ergab einen *R*-Wert von 0.1516. Die H-Atome an den aromatischen C-Atomen und den Methylenbrücken wurden in sinnvollen Positionen konstruiert, wobei für den C–H-Bindungsabstand 1.08 Å angenommen wurden. Eine Block-Matrix-Verfeinerung (SHELX 76, 217 Parameter) mit anisotropen Temperaturfaktoren der C- und O-Atome führte zu $R = 0.0862$ (mit Einheitsgewichtung).

3. Ergebnisse und Diskussion

Das direkte Anheften von Seitenarmen an das Chalkon **4** durch Knoevenagel- oder Stobbe-Kondensation bzw. durch Michael-Addition bereitet Schwierigkeiten, was wir nicht nur der Schwerlöslichkeit des Chalkons zuschreiben, sondern auch strukturellen Eigenheiten des *o*-Terphenyl-Systems. Deshalb wurde das Chalkon in die Dibromide **11** (Weg A) und **6** (Weg B) umgewandelt. Weg A führte über das hydrierte Chalkon **9** [4] und die diastereomeren Diole **10a, b** zum gesättigten Dibromid **11**. Dieses erweist sich als wenig stabil, was sich auch darin zeigt, daß kein Molekülpeak registrierbar ist, sondern nur das HBr-Eliminierungsprodukt. Während am gesättigten Dibromid **11** keine Substitutionsreaktionen gelangen, war dies am reaktiveren Allylbromid **6** mit Iminodiessigsäuredimethylester möglich. Mit Iminodiacetonitril erhielten wir unter gleichen Bedingungen wenig **7a**, das massenspektrometrisch nachgewiesen wurde. Die Verseifung des Tetraesters **7** in einer Ethanol/Wasser/KOH-Mischung zur Tetrasäure **8** sollte die Verbindung wasserlöslich machen. Offensichtlich ist die Lipophilie der Tetrasäure durch die zwei *o*-Terphenyl-Bausteine jedoch so hoch, daß zur vollständigen Lösung der Zusatz von Methanol zur wäßrigen KOH-

Tabelle I. Koordinaten und Koeffizienten U_{ij} (10^{-4} nm²) der isotropen Temperaturfaktoren der Atome der asymmetrischen Einheit mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern. Die anisotropen Temperaturfaktoren entsprechen der Formel

$$\exp(-2\pi^2(u_{11}h^2 + \dots + 2u_{23}k^1l^1 + \dots)),$$

die isotropen der Formel $\exp(-\theta\pi^2u \sin^2\theta/\lambda^2)$.

Atom	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
O(1)	0.58305(56)	-0.39638(47)	1.04436(36)	11.08(46)	5.59(32)	3.58(28)	-1.73(26)	-1.94(29)	1.51(31)
C(1)	0.55115(50)	-0.30278(47)	0.97733(40)	6.05(35)	4.74(30)	5.02(32)	-1.61(27)	-1.51(27)	0.33(27)
C(2)	0.57711(70)	-0.30448(55)	0.86374(48)	14.54(66)	6.99(39)	7.17(41)	-4.65(34)	-5.28(41)	3.68(42)
C(3)	0.66254(56)	-0.42122(47)	0.85396(38)	7.55(41)	5.33(33)	3.78(30)	-2.16(26)	-1.60(29)	1.10(29)
C(4)	0.67341(55)	-0.42333(41)	0.74421(37)	6.66(39)	3.54(27)	4.90(31)	-1.32(23)	-1.07(29)	-0.77(26)
C(5)	0.56193(53)	-0.40835(47)	0.69726(40)	5.83(36)	6.84(36)	5.22(33)	-3.19(28)	0.10(29)	-1.49(29)
C(6)	0.57230(52)	-0.41317(42)	0.59739(37)	6.18(36)	4.75(30)	4.53(30)	-1.98(24)	-0.29(26)	-1.43(26)
C(7)	0.69522(51)	-0.43347(41)	0.54223(36)	5.48(34)	4.29(29)	4.32(29)	-1.91(23)	-0.22(26)	-0.56(25)
C(8)	0.80514(51)	-0.44903(44)	0.59040(40)	5.09(34)	5.80(32)	5.22(32)	-2.42(26)	-1.46(27)	1.10(26)
C(9)	0.79394(53)	-0.44369(42)	0.68989(40)	5.91(37)	4.66(31)	5.91(35)	-1.96(26)	-1.93(30)	0.81(27)
C(10)	0.71029(45)	-0.44521(42)	0.43653(36)	4.15(30)	4.19(28)	5.05(31)	-1.80(24)	-0.46(25)	-0.82(25)
C(11)	0.80131(50)	-0.54597(45)	0.42293(40)	5.55(34)	4.95(30)	5.73(34)	-2.28(26)	-0.66(27)	0.18(27)
C(12)	0.82174(52)	-0.56569(48)	0.32716(41)	6.01(37)	5.92(34)	6.26(37)	-3.21(30)	-0.48(30)	-0.16(29)
C(13)	0.74901(50)	-0.48288(47)	0.24504(40)	6.02(36)	6.06(33)	5.34(33)	-2.72(28)	-0.86(28)	-0.53(29)
C(14)	0.65738(49)	-0.38303(44)	0.25859(37)	5.25(33)	5.11(31)	4.49(31)	-1.93(24)	-0.09(25)	-1.13(27)
C(15)	0.63471(44)	-0.36261(40)	0.35372(37)	3.90(29)	4.07(27)	4.41(29)	-1.40(22)	-0.52(23)	-0.39(23)
C(16)	0.53237(49)	-0.25381(41)	0.36228(33)	5.32(34)	4.12(28)	3.52(26)	-0.98(21)	-0.37(24)	-0.78(26)
C(17)	0.40349(50)	-0.24709(46)	0.35058(35)	5.14(34)	5.69(31)	4.34(30)	-2.50(24)	-0.61(25)	-0.62(28)
C(18)	0.30670(48)	-0.15000(46)	0.36280(37)	4.07(30)	6.08(33)	5.52(32)	-2.66(27)	-0.66(25)	-0.21(27)
C(19)	0.33461(52)	-0.05615(43)	0.38688(35)	5.64(36)	4.65(30)	3.76(28)	-1.00(23)	-0.64(25)	-0.27(27)
C(20)	0.46464(57)	-0.05990(45)	0.39351(41)	6.87(40)	4.30(30)	7.37(39)	-2.29(28)	-1.53(31)	-0.54(29)
C(21)	0.56291(51)	-0.15675(45)	0.38233(40)	4.81(32)	4.88(31)	8.04(40)	-2.43(29)	-1.85(29)	-0.53(27)
C(22)	0.22728(51)	0.04352(46)	0.40740(37)	6.30(35)	5.84(32)	4.67(31)	-2.63(26)	-0.73(27)	1.90(28)
O(24)	0.02037(49)	0.18929(46)	0.48113(40)	6.21(34)	6.84(33)	7.00(34)	-3.59(28)	-3.24(29)	2.16(28)
C(23)	0.19255(62)	0.02056(78)	0.52193(50)	7.08(44)	17.20(70)	7.70(44)	-7.15(47)	-2.45(36)	5.11(49)
C(24)	0.08563(49)	0.10809(50)	0.55119(41)	4.26(33)	6.81(35)	6.28(36)	-3.44(30)	-1.61(27)	0.47(28)
C(25)	0.07827(44)	0.12200(43)	0.65442(38)	3.62(29)	4.65(31)	5.59(33)	-2.22(26)	-1.04(24)	-0.09(24)
C(26)	0.10312(45)	0.02119(45)	0.74764(41)	4.52(31)	4.69(30)	6.67(35)	-3.24(28)	-0.55(26)	-0.25(24)

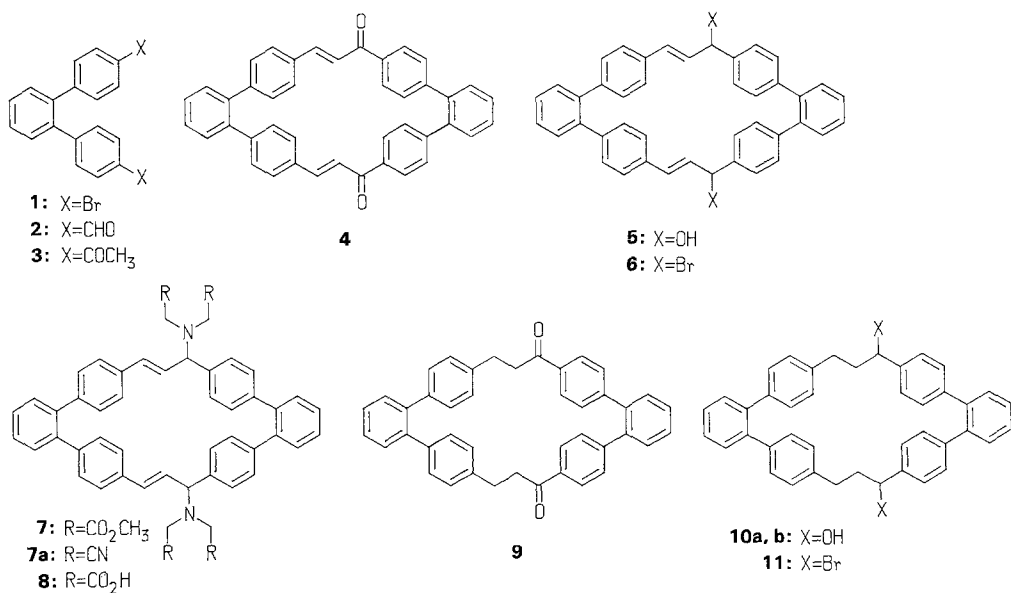
C(27)	0.09929(46)	0.03857(43)	0.84193(39)	5.18(32)	4.23(29)	5.54(33)	-1.11(25)	-0.86(26)	-0.86(25)
C(28)	0.07479(45)	0.16043(41)	0.84326(37)	4.86(32)	3.77(27)	5.02(30)	-1.53(24)	-0.65(24)	-0.32(23)
C(29)	0.04983(48)	0.26204(43)	0.74833(38)	5.82(34)	3.87(28)	5.27(31)	-1.49(24)	-1.24(26)	-0.07(24)
C(30)	0.04919(46)	0.24194(45)	0.65592(38)	5.27(33)	4.81(30)	5.01(31)	-1.63(25)	-1.26(25)	0.37(26)
C(31)	0.07341(48)	0.18602(42)	0.94114(37)	5.26(33)	4.21(28)	4.27(29)	-1.79(24)	0.58(25)	-0.52(25)
C(32)	-0.02334(55)	0.28403(47)	0.95619(42)	6.92(39)	5.68(33)	6.02(36)	-2.58(29)	0.12(30)	0.01(30)
C(33)	-0.03066(61)	0.31542(53)	1.04364(47)	8.18(46)	6.26(37)	7.20(42)	-3.62(33)	0.79(35)	-0.05(33)
C(34)	0.05728(61)	0.24674(55)	1.11890(46)	8.65(46)	7.32(39)	6.51(39)	-4.00(33)	0.69(35)	-1.34(36)
C(35)	0.15157(53)	0.14977(48)	1.10539(39)	6.98(39)	6.07(33)	4.85(32)	-2.77(27)	0.18(28)	-1.13(31)
C(36)	0.16236(49)	0.11749(44)	1.01764(37)	5.33(33)	4.77(29)	4.35(29)	-1.63(24)	0.43(25)	-1.16(26)
C(37)	0.26740(46)	0.01220(42)	1.00769(36)	4.81(31)	4.35(27)	4.24(29)	-1.82(23)	-0.67(24)	-0.69(24)
C(38)	0.36004(46)	0.02985(44)	0.91983(37)	5.14(33)	4.52(29)	5.08(31)	-1.62(24)	0.06(26)	-1.07(26)
C(39)	0.45267(49)	-0.07068(44)	0.90863(39)	5.17(32)	5.26(31)	5.26(31)	-2.25(26)	-0.42(25)	-0.85(27)
C(40)	0.45623(46)	-0.19151(42)	0.98711(36)	5.30(32)	4.38(28)	4.39(29)	-1.70(24)	-1.14(25)	-0.28(24)
C(41)	0.36804(49)	-0.20880(45)	1.07677(36)	6.37(35)	4.89(30)	3.88(29)	-1.50(24)	-1.42(26)	-0.52(28)
C(42)	0.27405(49)	-0.10790(44)	1.08697(36)	5.83(34)	5.30(31)	3.93(28)	-1.60(25)	-0.24(24)	-1.30(27)

Tabelle II. Koordinaten und Koeffizienten u (10^{-4} nm^2) der isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome

Atom	x	y	z	u	Atom	x	y	z	u
H(21)	0.06231(7)	-0.2251(5)	0.8125(5)	23.5(32)	H(231)	0.2793(6)	0.5515(5)	23.5(29)	7.61(44)
H(22)	0.4838(7)	-0.2944(5)	0.8372(5)	23.5(32)	H(232)	0.1678(6)	-0.5607(5)	23.5(29)	7.61(44)
H(5)	0.4659(5)	-0.3922(5)	0.7390(4)	7.61(47)	H(26)	0.1264(4)	-0.7478(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(6)	0.4846(5)	-0.4016(4)	0.5625(4)	7.61(47)	H(27)	0.1151(5)	-0.9146(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(8)	0.9016(5)	-0.4659(4)	0.5496(4)	7.61(47)	H(29)	0.0308(5)	0.7463(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(9)	0.8815(5)	-0.4555(4)	0.7251(4)	7.61(47)	H(30)	0.0257(5)	0.5840(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(11)	0.8581(5)	-0.6107(4)	0.4871(4)	7.61(47)	H(32)	-0.0936(5)	0.8988(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(12)	0.8931(5)	-0.6448(5)	0.3179(4)	7.61(47)	H(33)	-0.1047(6)	1.0530(5)	7.61(44)	7.61(44)
H(13)	0.7637(5)	-0.4961(5)	0.1707(4)	7.61(47)	H(34)	0.0513(6)	1.1876(5)	7.61(44)	7.61(44)
H(14)	0.6018(5)	-0.3185(4)	0.1936(4)	7.61(47)	H(35)	0.2191(5)	1.1648(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(17)	0.3785(5)	-0.3191(5)	0.3320(3)	7.61(47)	H(38)	0.3597(5)	0.8595(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(18)	0.2065(5)	-0.1471(5)	0.3535(4)	7.61(47)	H(39)	0.5225(5)	-0.8386(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(20)	0.4899(6)	0.0149(4)	0.4081(4)	7.61(47)	H(41)	0.3720(5)	-1.1393(4)	7.61(44)	7.61(44)
H(21)	0.6636(5)	-0.1576(4)	0.3887(4)	7.61(47)	H(42)	0.2040(5)	-1.1573(4)	7.61(44)	7.61(44)

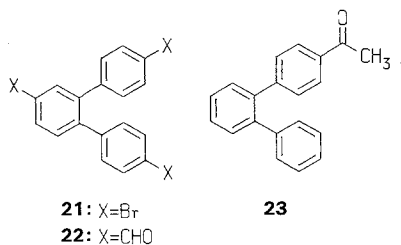
Suspension nötig ist. Für künftige Synthesepfanungen von wasserlöslichen Verbindungen mit *o*-Terphenyl-Bausteinen gibt dies einen wichtigen Hinweis.

Die diastereomeren Diole **10a, b** fallen nach Umkristallisation aus Chloroform/Methanol als 1:1-Addukt mit Methanol an. Die Trennung der Diole gelang chromatographisch an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan/THF 20:1). Die getrennten Diole bilden unter den gleichen Bedingungen jedoch keine Methanol-Addukte, was auf Clathratbildung im Diastereomeren-Komplex hinweist. NOE-Experimente stützen diese Annahme.

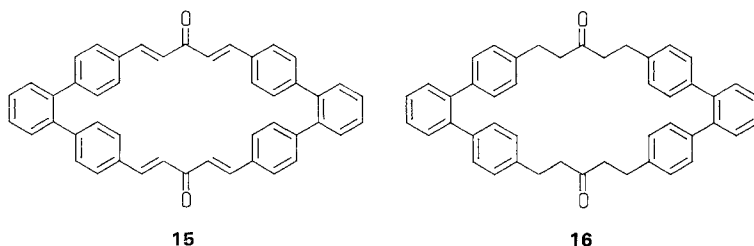


Bei der Synthese der für **4** notwendigen Edukte 4,4''-Diformyl-*o*-terphenyl (**2**) und 4,4''-Diacetyl-*o*-terphenyl (**3**) wurden auch die Nebenprodukte Triformyl-*o*-terphenyl (**22**) und die Monoacetyl-Verbindung (**23**) isoliert. Die Monoacetylierung kann leicht zur Hauptreaktion werden, wenn *o*-Terphenyl, Acetanhydrid und Aluminiumchlorid entsprechend stöchiometrisch eingesetzt werden und die Reaktionsdauer verkürzt wird.

Der Trialdehyd **22** entsteht in geringen Mengen bei der Formylierung der Tribrom-Verbindung **21**, die ihrerseits in kleinen Mengen bei der Bromierung von *o*-Terphenyl anfällt [5]. Die vollständige Reinigung ist mit Ausbeuteverlusten verbunden, eine chromatographische Trennung ist wegen ähnlicher R_f -Werte schwierig.

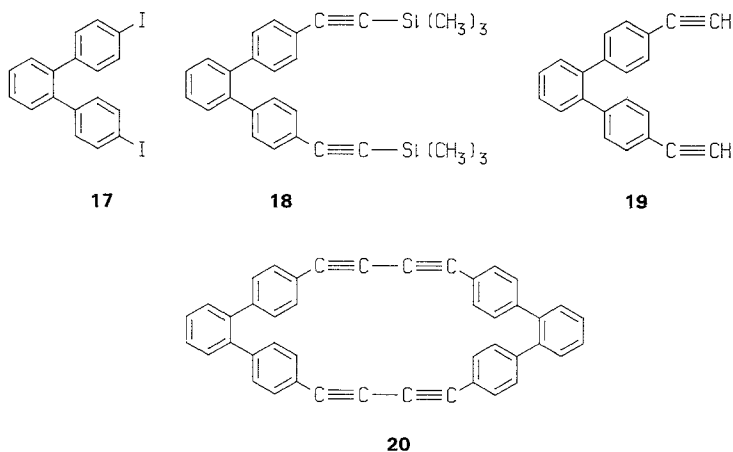


Von den Faktoren, die das Komplexierungsverhalten einer Wirtverbindung beeinflussen, kommt der Ringgröße sicherlich eine zentrale Rolle zu. Deshalb wurde der 30-gliedrige Ring **15** in der Absicht hergestellt, ähnliche Funktionalisierungen wie bei **4** durchzuführen. Jedoch entstehen unter allen geprüften Bedingungen wenigstens sieben (fluoreszierende) Produkte, die schwierig vollständig voneinander trennbar sind. Ähnlich wie das Chalkon **4** wurden auch hier mit Pd/C und Cyclohexan die Doppelbindungen selektiv zu **16** hydriert. Wegen der geringen Ausbeute bei der Cyclisierung scheinen **15** und **16** für eine weitere Funktionalisierung wenig geeignet.



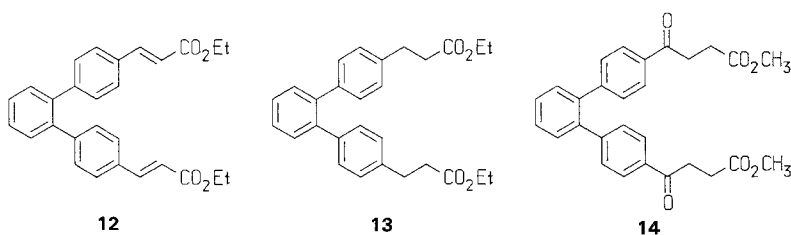
Einer weiteren gezielten Derivatisierung entzieht sich bisher auch das 28-gliedrige Diacetylen **20**. Es erweist sich als sehr schwerlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, weshalb es auch nur als feines hellgelbes Pulver erhalten werden konnte.

Die vierstufige Synthese bedient sich der Acetylen-Synthese nach *Hagihara* [6] mit Trimethylsilylacetylen und $(\phi_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$. Die nachfolgende Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe gelingt praktisch quantitativ mit wäßriger KOH in THF. Die anschließende cyclisierende Kupplung des 4,4''-Diethinyl-*o*-terphenyls (**19**) wurde analog bereits von *Eglinton* und *Galbraith* am 1,2-Diethinylbenzol durchgeführt [7].



Die Tauglichkeit eines Hohlraums für Gast-Wechselwirkungen hängt nicht zuletzt davon ab, mit welchem Aufwand und in welchen Mengen ein zu derivatisierendes Grundgerüst zugänglich ist. Deshalb wurden die gut darstellbaren Diester **13** und **14** einer Acyloin-Kondensation unterworfen. Bisher wurden jedoch nur schwer trennbare Produktgemische erhalten. Die

Darstellung des Diesters **13** geht vom Dialdehyd aus, der durch Wittig-Reaktion zum α,β -ungesättigten Ester **12** verlängert wird. Die Transferhydrierung mittels Cyclohexen und Pd/C zu **13** kann auch hier wieder erfolgreich angewendet werden. **14** kann dagegen direkt aus *o*-Terphenyl und Methoxycarbonylpropionylchlorid unter Friedel-Crafts-Bedingungen erhalten werden. Die Acylierung mittels Bernsteinsäureanhydrid gelingt dagegen nicht [8].



Die Arbeit läßt den Einsatz von 4,4''-bifunktionalisierten *o*-Terphenyl-Derivaten für den Aufbau von Carbomakrocyclen sinnvoll erscheinen. Das Kohlenstoffgerüst ist erwartungsgemäß stabil, jedoch zeigen die beschriebenen Derivatisierungen, daß zur Wasserlöslichkeit mehr als vier Ladungen an der Peripherie notwendig sind. Zur Darstellung wasserlöslicher Phane ist es deshalb angebracht, die Cyclisierung mit bereits funktionalisierten Mittelbausteinen durchzuführen, wie etwa im Falle der doppelten Malonester-Synthese [9].

3.1. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 9

Die Röntgenstrukturanalyse des Dioxophans **9** zeigt, daß die den Hohlraum aufspannenden Phenylenringe erwartungsgemäß 'face-to-face'-Konformation einnehmen. Interessanterweise unterscheiden sich jedoch die Interplanarwinkel zwischen den 1,2-substituierten Phenylenringen und den anhaftenden *p*-Phenylenen stark voneinander, so daß die *p*-Phenylenringe selbst in den Hohlraum hineinragen. Dies scheint ein Kristallpackungseffekt zu sein, denn in der Elementarzelle liegen je zwei Moleküle punktsymmetrisch zueinander, wodurch zwei gleiche *o*-Terphenyl-Bausteine um 180° verdreht übereinander zu liegen kommen. Die Winkel der Carbonylgruppen sind ebenfalls unterschiedlich, so daß der Hohlraum im Kristall insgesamt unsymmetrisch ist. In einem vergleichbaren Azacyclophan [10] sind dagegen je zwei gegenüberliegende Phenylenringe parallel angeordnet. Berücksichtigt man in den angegebenen Hohlraumabmessungen die van der Waals-Radien, so ergibt sich eine Hohlraumgröße, die etwa für Benzol oder substituierte Benzole als Gastmolekül geeignet sein könnte.

Literatur

1. J. Franke und F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, im Druck.
2. Kürzlich wurde über eine carbocyclische Wirt-Hexasulfonsäure vom Calixaren-Typ berichtet: S. Shinkai, T. Tsubaki, T. Sone, und O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **25**, 5315 (1984).
3. F. Vögtle, P. Mayenfels, und F. Luppertz, *Synthesis* 580 (1984).
4. K. Kindler, K. Lührs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **685**, 36 (1965).

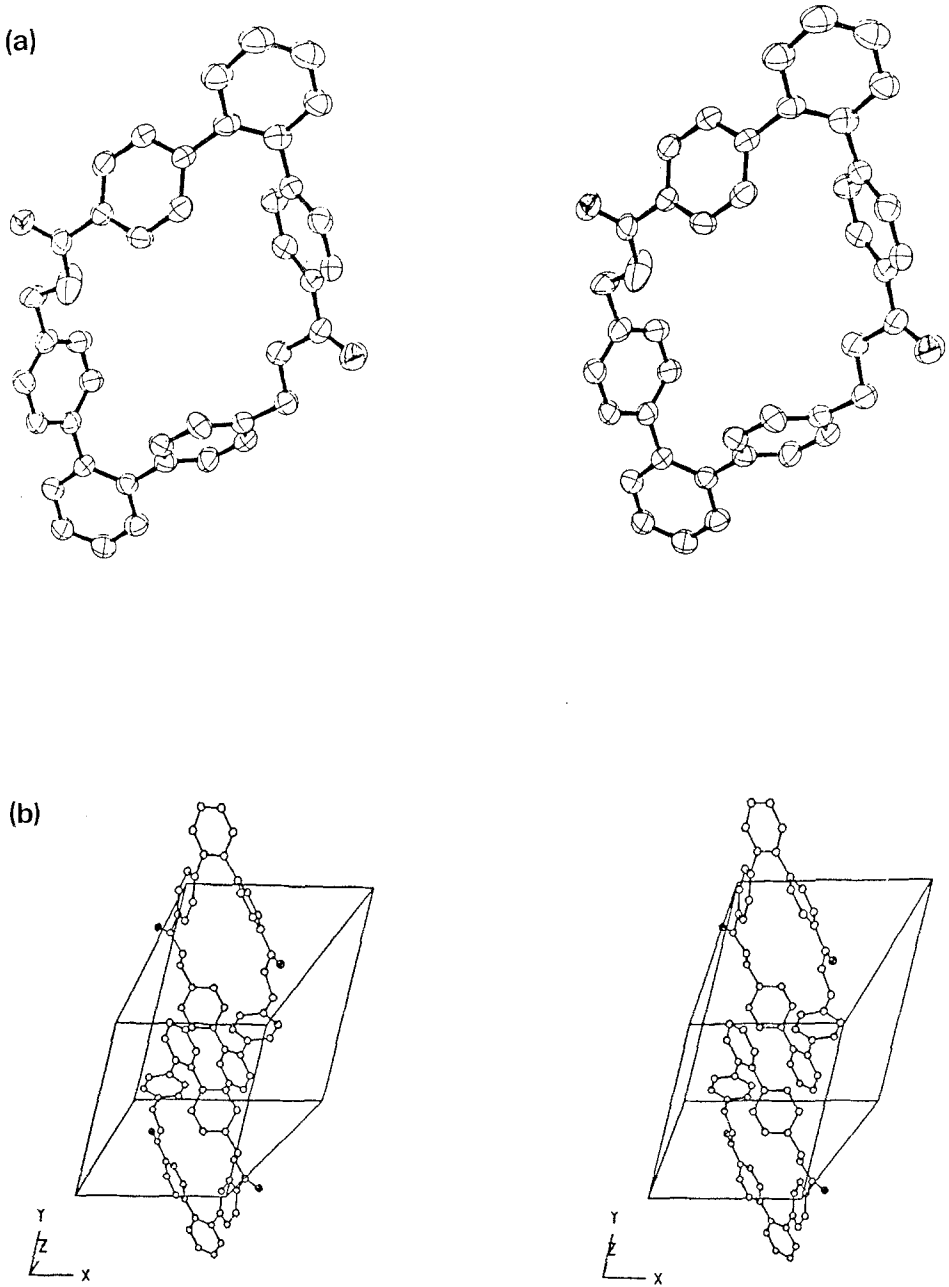


Abb. 1. Zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **9** (stereoskopische Darstellung): (a) einzelnes Molekül, (b) Elementarzelle.

5. T. Sato, S. Shimada, und K. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 766 (1969).
6. S. Takahashi, J. Kuroyama, K. Sonogashira, und N. Hagihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 627 (1980).
7. O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, und R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* 3614 (1960).
8. J. D. Reinheimer und S. Taylor, *J. Org. Chem.* **19**, 802 (1954).
9. F. Vögtle, T. Merz, und H. Wirtz, *Angew. Chem.* **97**, 226 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 221 (1985).
10. F. Vögtle, W. M. Müller, H. Puff, und E. Friedrichs, *Chem. Ber.* **116**, 2344 (1983).
11. G. A. Olah und M. Arvanaghi, *Angew. Chem.* **93**, 925 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 878 (1981).
12. B. Klieser, Dissertation Univ. Bonn, 1983.
13. Die vollständigen Daten können unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats unter der Hinterlegungsnummer CSD – beim Fachinformationszentrum Mathematik-Energie-Physik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, erhalten werden.