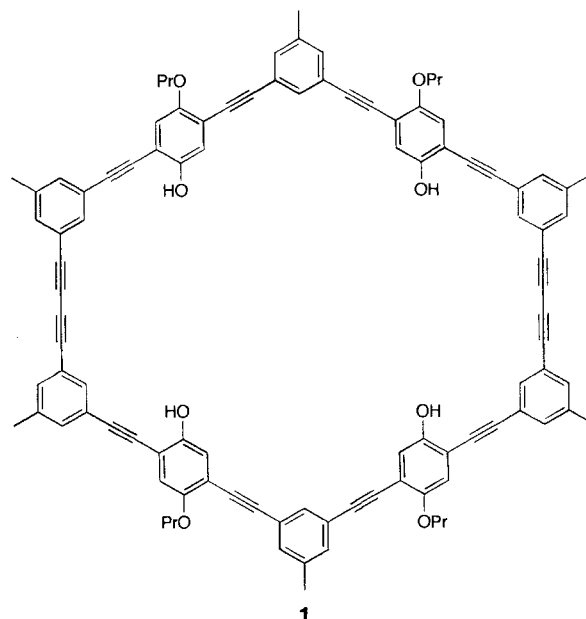


# Synthese und Struktur eines formtreuen makrocyclischen Amphiphils

Sigurd Höger\* und Volker Enkelmann

Die Synthese und das Komplexierungsverhalten formtreuer, strukturell wohldefinierter Makrocyclen haben in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gezogen<sup>[1]</sup>. So sind zum Beispiel die natürlich vorkommenden Cyclodextrine und deren Derivate im wässrigen Milieu in der Lage, organische Gäste auf Grund des hydrophoben Effekts einzuschließen und sogar in bestimmten Fällen Reaktionen an ihnen zu katalysieren<sup>[2]</sup>. Auch Wirtmoleküle mit einem hydrophoben Außen- und einem hydrophilen Innenraum sind dargestellt und als Enzymmodelle im Detail untersucht worden<sup>[3]</sup>. Sehr große Anstrengungen wurden in jüngster Zeit unternommen, um Makrocyclen mit Innenräumen im Nanometerbereich darzustellen<sup>[4]</sup>. Diese eignen sich nicht nur zur Komplexierung großer Gastmoleküle, sondern bieten möglicherweise auch einen Zugang zu „organischen Zeolithen“<sup>[5]</sup>.

Hier berichten wir über die Synthese und Kristallstruktur von **1**, einem makrocyclischen Amphiphil mit einem kettensteifen molekularen Rückgrat und hydrophilen und hydrophoben Sub-



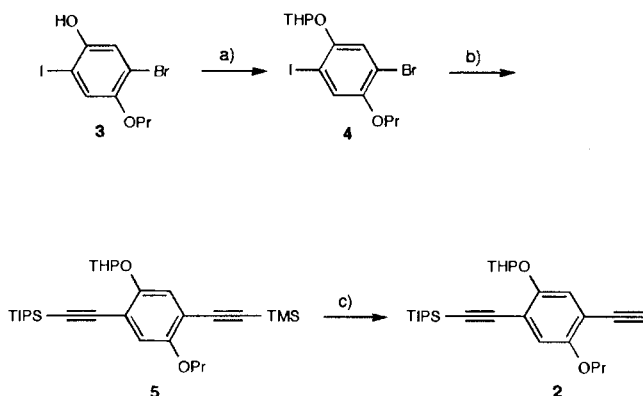
stituenten. Ziel unserer Untersuchungen ist die Synthese kompartmentierter Makrocyclen, d.h. abgegrenzter molekularer Systeme definierter Gestalt und Größe<sup>[6]</sup>, bei denen sich die Polarität des Innenraums in Abhängigkeit von der Polarität des umgebenden Lösungsmittels und/oder eingeschlossener Gäste ändert.

Die Darstellung größerer Mengen der hier beschriebenen Makrocyclen setzte den effektiven Zugang zu einem einfach geschützten Bisacetylen vom Typ **2** voraus. Anfängliche Versuche, dies durch Deprotonierung des entsprechenden Bisacetyls mit EtMgBr und Abfangen des Anions mit Trimethylsilylchlorid (TMSCl) zu erreichen, führten zu einer statistischen Mischung aus ungeschütztem, doppelt geschütztem und den beiden isome-

[\*] Dr. S. Höger, Dr. V. Enkelmann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379100

- [4] Fluorid-Ionen werden an perfluorierte Kronenether addiert: R. Lagow, T.-Y. Lin, H. W. Roesky, W. D. Clark, W.-H. Lin, J. S. Brodbelt, S. D. Maleknia, C. C. Liou in *Inorganic Fluorine Chemistry: Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. S. Thrasher, S. H. Strauss) (ACS Symp. Ser. **1994**, 555, 216).
- [5] F. Seel, G. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1964**, 19, 354.
- [6] A. C. Chapman, N. L. Paddock, D. H. Paine, H. T. Searle, D. R. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3608.
- [7] W. J. Middleton (du Pont), US-A 3940402, **1976**; *Org. Synth.* **1985**, 64, 221.
- [8] E. Lork, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1113.
- [9] E. Lork, P. G. Watson, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1717.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **1** ( $C_6H_{18}F_9N_4P_4S$ ),  $M = 515.21$ ; Kristallgröße  $0.8 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 787.6(2)$ ,  $b = 1797.7(4)$ ,  $c = 1393.9(8) \text{ pm}$ ,  $\beta = 95.22(3)^\circ$ ,  $V = 1.9654(8) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.741 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.581 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 5901 Intensitäten gesammelt ( $2.6^\circ < \theta < 27.9^\circ$ ). Nach Mittelung verblieben 4491 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei  $wR_2 = 0.1090$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für alle 4491 Reflexe und 252 Variable ( $R1 = 0.0406$  für 3592 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome wurden berechnet mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+511 \text{ e nm}^{-3}$  und  $-366 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und die Herstellung der Zeichnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [15] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [16, 17].
- [11] Nach eigenen Untersuchungen und nach bisher unveröffentlichten Ergebnissen von B. Krebs und G. Henkel sowie von H. Oberhammer und G. Haist liegt  $P_4N_4F_8$  sowohl im Festkörper als auch in der Gasphase in einer nichtplanaren Sattelformkonformation ( $D_{2d}$ -Symmetrie) vor, in der die vier Phosphoratome eine Ebene bilden.
- [12] Die Struktur eines der beiden bisher kristallographisch charakterisierten Konformere von  $P_6N_6F_{18}$  (J. G. Hartsuiker, A. J. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1425) entspricht der  $P(1)N(1)P(2)N(2)P(3)P(5)N(5)P(6)N(6)$ -Einheit des  $P_6N_6F_{18}$ -Ions.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von **3** ( $C_6H_{18}F_{13}N_4P_6S$ ),  $M = 681.17$ ; Kristallgröße  $0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ; orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 798.4(2)$ ,  $b = 1416.0(3)$ ,  $c = 2197.2(4) \text{ pm}$ ,  $V = 2.4840(9) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.821 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0.631 \text{ mm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  vermessen. Mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung wurden im  $\omega/2\theta$ -Scan 4650 Intensitäten gesammelt ( $2.7^\circ < \theta < 23.8^\circ$ ). Nach Mittelung verblieben 3534 Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei  $wR_2 = 0.0904$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für alle 3534 Reflexe und 323 Variable ( $R1 = 0.0584$  für 1438 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Schweratome bekamen individuelle anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome wurden berechnet mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+327 \text{ e nm}^{-3}$  und  $-319 \text{ e nm}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und die Erstellung der Zeichnungen wurden mit dem SHELXTL-Programmsystem [15] durchgeführt, die Verfeinerungsrechnungen erfolgten mit dem Programm SHELXL-93 [16, 17].
- [14] In der einzigen bisher bekannten Struktur eines zwölfgliedrigen Cyclophosphazens,  $(\text{NPMe}_2)_6$ , liegt das PN-Gerüst als „double tub“ vor: R. T. Oakley, N. L. Paddock, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3118.
- [15] Siemens SHELXTL-Plus: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1989**.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.

ren einfach geschützten Bisacetylenen, deren säulenchromatographische Trennung im größeren Maßstab wegen der ähnlichen  $R_f$ -Werte nicht möglich war. Es war daher nötig, einen alternativen Zugang zu **2** zu finden (Schema 1). Schlüsselschritte bei dieser Reaktionssequenz sind die selektive Hagihara-Kupplung<sup>[7]</sup> terminaler Acetylene mit aromatischen Iodiden in Gegenwart aromatischer Bromide<sup>[8]</sup> und die selektive Abspaltung von TMS-Schutzgruppen in Anwesenheit von Triisopropyl(TIPS)-Schutzgruppen<sup>[4c]</sup>.

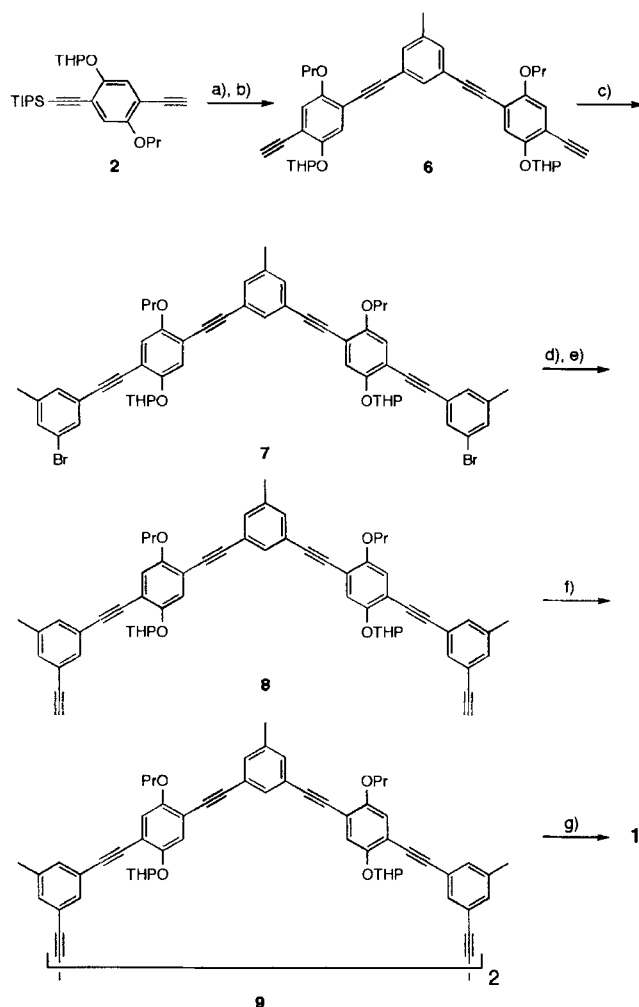


Schema 1. a) 3,4-Dihydro-2H-pyran,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}^+$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 1 h, Raumtemperatur (RT), 1 h (90%); b) 1) TIPS-Acetylen (1.1 Äquiv.),  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (4 Mol-%),  $\text{CuI}$  (2 Mol-%), Piperidin,  $55^\circ\text{C}$ , 4 d; 2) TMS-Acetylen (2 Äquiv.), 4 d (82%); c)  $\text{NaOH}$  (1 N),  $\text{MeOH/THF}$  (1:1), RT, 30 min (96%).

Nach Überführung des Phenols **3**<sup>[9]</sup> in den entsprechenden Tetrahydro-(2H)-pyranyl(THP)-ether **4** wurde dieser in einer Eintopfreaktion unter Palladiumkatalyse zuerst **4 d** bei  $55^\circ\text{C}$  mit 1.1 Äquivalenten TIPS-Acetylen und nach anschließender Zugabe von 2 Äquivalenten TMS-Acetylen weitere 4 d bei der gleichen Temperatur umgesetzt. Die TMS-Schutzgruppe wurde selektiv durch Rühren von **5** in  $\text{MeOH/THF}$  (1:1) in Gegenwart von wenig 1 N wässriger  $\text{NaOH}$  abgespalten. Verbindung **2** ist mit dieser Reaktionssequenz problemlos in der Größenordnung von 20–30 Gramm zugänglich.

Die Palladium-katalysierte Kupplung von **2** mit 3,5-Diiodtoluol und anschließende Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen lieferte das Bisacetylen **6** (Schema 2). Umsetzen von **6** mit 3-Brom-5-iodtoluol führte zum Dibromid **7**. Durch die deutlich höhere Reaktivität aromatischer Iodide im Vergleich zu aromatischen Bromiden bei der Palladium-katalysierten Kupplung mit terminalen Acetylenen entstanden in diesem Fall trotz der Umsetzung zweier difunktionaler Reaktionspartner keine oligomeren Nebenprodukte. Anschließende Kupplung von **7** mit TMS-Acetylen und Abspaltung der Schutzgruppe lieferte das Bisacetylen **8**. Durch modifizierte Eglinton-Glaser-Kupplung<sup>[10]</sup> von **8** unter Verdünnungsbedingungen<sup>[11]</sup> erhielt man nach einfachem Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  den THP-geschützten Makrocyclus **9** in 45% Ausbeute in Form hellgelber Kristalle, welche jedoch nach dem Absaugen von der Mutterlauge zerfielen<sup>[12]</sup>. Anschließendes säurekatalysiertes Entschützen lieferte den Makrocyclus **1** in nahezu quantitativer Ausbeute<sup>[13]</sup>. Alle zur Synthese von **1** nötigen Reaktionen verlaufen mit guten bis sehr guten Ausbeuten und ermöglichen so die Synthese von Grammengen dieses neuartigen Amphiphils.

Cyclus **1** fällt bei der Synthese als feiner hellgelber Niederschlag an, der sich an der Luft innerhalb weniger Tage bräunlich färbt, unter Inertgas aber stabil ist. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur begrenzt, in THF, Pyridin und Pyridin-Wasser-Gemischen (mit nicht zu hohem Wasseranteil) bei Raumtemperatur sowie Tetrachlorethan bei höherer Tempera-



Schema 2. a) 3,5-Diiodtoluol,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (4 Mol-%),  $\text{CuI}$  (2 Mol-%), Piperidin,  $55^\circ\text{C}$ , 14 h; b)  $\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF, RT, 2 h (88%); c) 3-Brom-5-iodtoluol,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (4 Mol-%),  $\text{CuI}$  (2 Mol-%), Piperidin,  $55^\circ\text{C}$ , 14 h (84%); d) TMS-Acetylen,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (4 Mol-%),  $\text{CuI}$  (2 Mol-%), Piperidin,  $55^\circ\text{C}$ , 4 d; e)  $\text{NaOH}$  (1 N),  $\text{MeOH/THF}$  (1:1), RT, 3 h (70%); f)  $\text{CuCl/CuCl}_2$ , Pyridin, RT (60–65%); g)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (2:1),  $\text{H}^+$ , 1 d (quant.).

tur aber gut löslich. Durch Umkristallisieren aus Pyridin konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Wie schon die Kristalle von **9** zerfallen diese, wenn auch etwas langsamer, unter Verlust des eingeschlossenen Lösungsmittels nach dem Entfernen aus der Mutterlauge. Ein geeigneter Kristall wurde daher in Inertöl eingebettet und die Datensammlung zur Strukturanalyse bei 165 K durchgeführt<sup>[14]</sup>. Unter diesen Bedingungen war eine ausreichende Stabilität über mehrere Wochen gewährleistet, und die Struktur von **1** konnte in guter Qualität gelöst werden (Abb. 1 und 2). Der anisotrop verfeinerte  $R$ -Wert liegt bei 0.063<sup>[15]</sup>.

Die nichtbindenden Abstände  $\text{C51-C51}' = 2.400(1)$  nm und  $\text{C28-C28}' = 2.009(1)$  nm geben einen Eindruck von der Größe des Innenraums im Makrocyclus. Im Kristall hat der Makrocyclus **1** ein Symmetriezentrum, pro Cyclus wurden acht Moleküle Pyridin lokalisiert. Vier davon sind durch Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{H-Brückenabstände: O3}\cdots\text{N2: 2.85 \AA, O1}\cdots\text{N1: 2.72 \AA}$ ) fest an die nach außen weisenden polaren Phenol-OH-Gruppen gebunden, die übrigen vier liegen unspezifisch gebunden zwischen den versetzt zueinander gestapelten Ringen. Eines dieser Pyridinmoleküle liegt auf dem Symmetriezentrum, was zu einer Orientierungsfehlordnung führt. Hier besetzen das N- und ein C-Atom zu jeweils 50% gleiche Positionen. Die Makro-

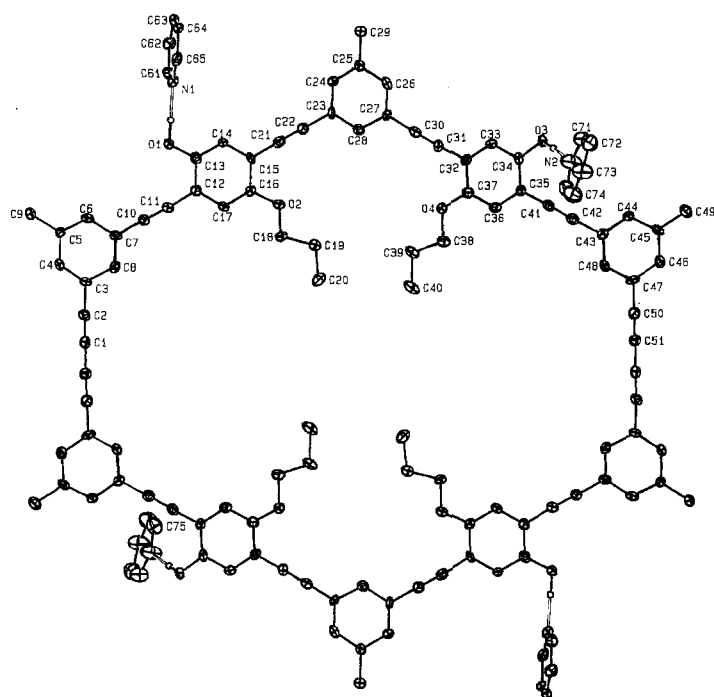


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; Projektion auf die Ringebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die gebundenen Pyridineinheiten mit eingezeichnet.

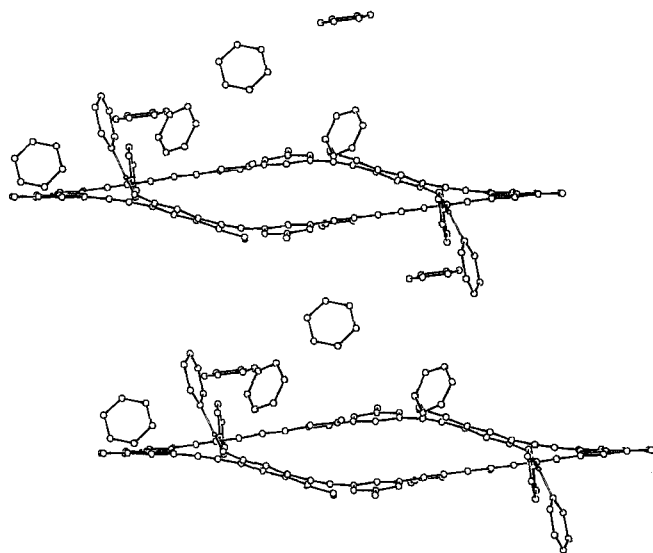


Abb. 2. Anordnung der Makrocyclen **1** im Kristall; Blickrichtung senkrecht zur Stapelachse.

cyclen selbst sind nicht planar, sondern erheblich tordiert; die Torsion um die Diacetylenbrücke beträgt  $6.7^\circ$ . Erstaunlicherweise ist die Deformation des Ringes nicht symmetrisch, das Element Ring(C3...8) – Ring(C12...17) – Ring(C23...28) ist annähernd linear, während der Rest (C30...47) verbogen ist (die Bindungswinkel  $C27-C30-C31 = 173.3(10)^\circ$  und  $C30-C31-C32 = 175.4(10)^\circ$  zeigen deutliche Abweichungen von der Linearität). Torsion und Deformation führen im Kristall zu einem vertikalen Abstand der Eckglieder C23...28 und C23'...28' von  $3.4 \text{ \AA}$  innerhalb eines Ringes. Aus den NMR-spektroskopischen Daten bei Raumtemperatur und darüber geht hervor, daß der Ring in Lösung entweder völlig symmetrisch – oder wahrscheinlicher – zwischen mehreren Konformationen rasch wechselt. Ob die Propyloxygruppen, die im Kristall in der Ebene der zugehö-

rigen aromatischen Einheiten liegen, auch in Lösung bevorzugt nach innen gerichtet sind, konnte noch nicht ermittelt werden.

Verbindung **1** ist das erste Beispiel eines amphiphilen, weitestgehend formtreuen Makrocyclen, bei dem freie Rotation um Tolaneinheiten dem Molekül ermöglichen sollte, wahlweise einen eher hydrophilen oder eher hydrophoben Innenraum auszubilden. Diese Möglichkeiten werden zur Zeit an **1**, Derivaten von **1** und an amphiphilen Makrocyclen anderer Struktur und Größe untersucht.

Eingegangen am 21. Juli 1995 [Z 8231]

**Stichworte:** Amphiphile · Makrocyclen · Nanochemie · Supramolekulare Chemie

- [1] Beispiele aus der neueren Literatur: a) H. L. Anderson, A. Bashall, K. Hendrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 429, zit. Lit.; b) M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha, D. E. McRee, *ibid.* **1995**, *107*, 76 bzw. **1995**, *34*, 93; c) D. J. Cram, *Nature* **1992**, *356*, 29; d) J. M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762; e) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199.
- [2] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803; b) W. Saenger, *ibid.* **1980**, *92*, 343 bzw. **1980**, *19*, 344.
- [3] a) Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4592; b) F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *ibid.* **1986**, *108*, 2273, zit. Lit.
- [4] a) J. S. Moore, J. Zhang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 922; b) P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, W. P. van Hoorn, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1994**, *106*, 1313 bzw. **1994**, *33*, 1292; c) A. M. Boldi, F. Diederich, *ibid.* **1994**, *106*, 482 bzw. **1994**, *33*, 486; d) A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *ibid.* **1994**, *106*, 934 bzw. **1994**, *33*, 869; A. de Meijere, S. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, C. Puls, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 124.
- [5] Z. Wu, J. S. Moore, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34*(1), 122.
- [6] M. Antonietti, S. Heinz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1992**, *40*, 310.
- [7] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467; b) Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1977**, 777.
- [8] P. Fitton, A. E. Rick, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *93*, 254.
- [9] S. Höger, unveröffentlicht.
- [10] D. O'Krongly, S. R. Denmade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544.
- [11] Um die zur Cyclisierung nötige Verdünnung zu erreichen, wurde eine Lösung von **8** in Pyridin mit einer Spritze in 96 h bei Raumtemperatur zu einer Suspension von CuCl und CuCl<sub>2</sub> im gleichen Lösungsmittel getropft. Nach der Aufarbeitung waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts keine Signale für freie Acetylenprotonen mehr zu detektieren. Die mit HPLC ermittelte Ausbeute an **9** beträgt ca. 60–65%; Ausgangsmaterial war nicht mehr zu finden.
- [12] Ein analoges Verhalten von Makrocyclen wurde auch von anderen Autoren beobachtet, z.B. a) J. S. Moore, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34*(1), 170; b) A. de Meijere, F. Jaekel, A. Simon, H. Borrmann, J. Köhler, D. Johnels, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3935.
- [13] Ausgewählte spektroskopische Daten von **1**: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin, 50 °C):  $\delta = 1.11$  (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 12 H), 1.87 (m, 8 H), 2.14 (s, 6 H), 2.15 (s, 12 H), 4.09 (t,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 8 H), 4.60 (br.s, OH), 7.29 (m, 4 H), 7.31 (m, 8 H), 7.46 (s, 4 H), 7.69 (s, 4 H), 7.80 (s, 2 H). Charakteristische <sup>13</sup>C-NMR-Signale (75 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin, 50 °C):  $\delta = 74.8$ , 81.9, 87.4, 88.7, 94.1, 94.6.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **1**: C<sub>102</sub>H<sub>72</sub>O<sub>8</sub> · 8 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ ,  $a = 12.297(2)$ ,  $b = 13.963(5)$ ,  $c = 17.454(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85.642(31)^\circ$ ,  $\beta = 80.644(22)^\circ$ ,  $\gamma = 68.344(23)^\circ$ ,  $V = 2887 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc.}} = 1.184 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.435 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 165 \text{ K}$ . Ein  $0.4 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$  großer Kristall wurde in Inertöl (Typ RS 3000, Riedel de Haen) montiert. Nonius-CAD4-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 62^\circ$ ,  $\theta/2\theta$ -Scans, 9473 unabhängige Reflexe, davon 4280 beobachtet ( $I > 3\sigma(I)$ ), empirische Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und auf *F* mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, O und N verfeinert; H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Die Rechnungen konvergieren bei  $R = 0.063$  und  $R_w = 0.067$ . Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte außerhalb von  $+0.35$  und  $-0.27 \text{ e \AA}^{-3}$  keine Restelektronendichte. Weiters Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Röntgenstrukturanalysen anderer formtreuer Makrocyclen mit Innenräumen im Nanometerbereich: a) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, *371*, 591; b) H. L. Anderson, A. Bashall, K. Hendrick, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 429; c) S. Anderson, H. L. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1995**, *107*, 1196 bzw. **1995**, *34*, 1096.