

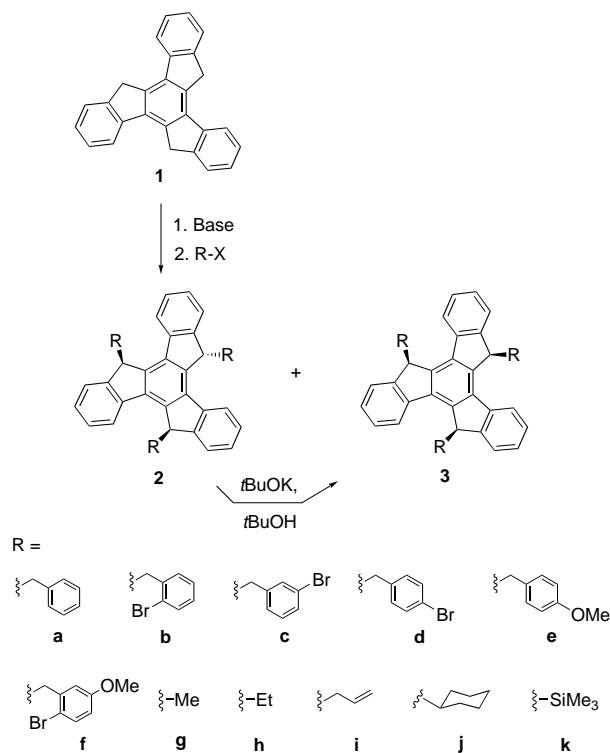
gemessene Reflexe, 8523 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0117$ ), 7879 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 443 Parameter,  $R_1 = 0.0326$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0866. – **2**:  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{I}_8\text{N}_4\text{P}_4$ , Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 1616.0(1)$ ,  $b = 2493.1(2)$ ,  $c = 1792.1(1)$  pm,  $\beta = 96.54(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 7173.1(8) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.963 \text{ g cm}^{-3}$ , Meßbereich  $2\theta = 4.6\text{--}50.0^\circ$ , 6674 gemessene Reflexe, 6292 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0202$ ), 5231 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 399 Parameter,  $R_1 = 0.0381$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0963. – **3**:  $\text{C}_{60}\text{H}_{45}\text{F}_4\text{I}_7\text{N}_3\text{P}_3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 933.2(2)$ ,  $b = 1406.6(1)$ ,  $c = 2376.7(2)$  pm,  $\alpha = 94.19(1)$ ,  $\beta = 101.15(1)$ ,  $\gamma = 96.89(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 3023.9(7) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.049 \text{ g cm}^{-3}$ , Meßbereich  $\theta = 2.4\text{--}25.0^\circ$ , 11262 gemessene Reflexe, 10551 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0162$ ), 8827 mit  $I > 2\sigma(I)$ , 695 Parameter,  $R_1 = 0.0622$ ,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1721. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410019 (**1**), -410020 (**2**) und -410018 (**3**) angefordert werden.

- [10] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 819; R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 477.
- [11] V. Stenzel, J. Jeske, W. W. du Mont, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 443, zit. Lit.
- [12] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 441.
- [13] K.-F. Tebbe in *Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 551–606.
- [14] Dominoprozesse haben in den letzten Jahren für stereo- und regio-kontrollierte C-C-Verknüpfungen<sup>[15]</sup> in der Biosynthese<sup>[16]</sup> bei metallkatalysierten Synthesen<sup>[17]</sup> und bei Cyclisierungs-Kaskadenreaktionen<sup>[18]</sup> zunehmende Bedeutung erlangt.<sup>[19]</sup>
- [15] T.-L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley-Interscience, New York, **1992**; *Frontiers in Organic Synthesis, Chem. Rev.* **1996**, 96, S. 1–600; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131.
- [16] J. K. Sutherland in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 3* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 341.
- [17] P. Canonne, R. Boulanger, M. Bernatchez, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4997; D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 4.2; H. M. L. Davies, T. J. Clark, H. D. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3817; R. Grigg, P. Kennewell, A. J. Teasdale, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7789.
- [18] A. Padwa, *Chem. Commun.* **1998**, 1417.
- [19] E. J. Corey, X. M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **1989**, S. 31.
- [20] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, A. G. Mackie, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, P. J. Kobryn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 101; S. M. Godfrey, D. G. Kelly, C. A. McAuliffe, A. G. Mackie, R. G. Pritchard, S. M. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1163.

## syn-Trialkylierte Truxene: Bausteine, die durch Arenstapelung selbstassoziiieren\*\*

Óscar de Frutos, Berta Gómez-Lor, Thierry Granier, M. Ángeles Monge, Enrique Gutiérrez-Puebla und Antonio M. Echavarren\*

Die Entwicklung einer gut durchführbaren Synthese von schalenförmigen Fullerenfragmenten<sup>[1]</sup> würde den Aufbau von molekularen Käfigen ermöglichen, die polycyclische aromatische Wände aufweisen und Metallkationen oder kleine organische Moleküle einschließen könnten.<sup>[2]</sup> Truxen **1**<sup>[3]</sup> könnte als Ausgangsverbindung für die Synthese von  $\text{C}_3$ -Tripoden durch *syn*-Trialkylierung<sup>[4]</sup> dienen. Allerdings führte die Alkylierung des roten Natriumtrianions von **1** ausschließlich zu den *anti*-Derivaten **2**.<sup>[3a]</sup> Wir fanden nun, daß die *anti*-Derivate **2** – wider Erwarten – zu den stabileren *syn*-



[\*] Prof. Dr. A. M. Echavarren, Ó. de Frutos, Dr. B. Gómez-Lor, Dr. T. Granier  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad Autónoma de Madrid  
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)  
Fax: (+34) 91-3973966  
E-mail: anton.echavarren@uam.es

Dr. B. Gómez-Lor, Dr. M. Á. Monge, Dr. E. Gutiérrez-Puebla  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC  
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)

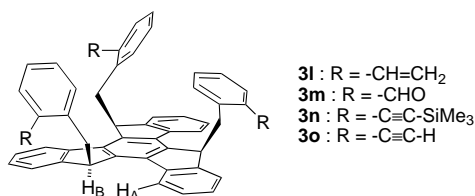
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom DGICYT (Projekt PB97-0002), vom Ministerio de Educación y Cultura (Spanien) (Doktorandenstipendium für Ó.deF. und Postdoktorandenvertrag für B.G.-L.) sowie vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Postdoktorandenstipendium für T.G.) unterstützt. Wir danken Herrn Prof. P. von R. Schleyer für nützliche Hinweise.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

trialkylierten Truxenen **3** isomerisiert werden konnten. Einige dieser Derivate neigen in Lösung zu intensiver Selbstassoziation.

Die Deprotonierung von **1** mit NaH (3.1 Äquiv., DMF, Ultraschall, 4 °C, 45 min) und die anschließende Reaktion mit *o*-Brombenzylbromid (3.5 Äquiv., 10 min) führte ausschließlich zum *anti*-Derivat **2b** (60–66 %). Setzte man **1** allerdings mit KH (3.1 Äquiv., THF, Ultraschall, 4 °C, 15–30 min) oder *n*BuLi (3.1 Äquiv., THF, –78 bis –10 °C, 4 h) um, erhielt man rote Lösungen der entsprechenden Trianionen, die mit einer Vielzahl von Alkylhalogeniden zu 1:1- bis 3:1-Gemischen aus *anti*- und *syn*-trialkylierten Produkten reagierten. Aus diesen Gemischen konnten die weniger gut löslichen *syn*-Produkte **3** durch Verreiben mit EtOAc isoliert werden (14–32 % Ausbeute). Bemerkenswerterweise konnten die *anti*-Derivate **2** beinahe quantitativ durch Erhitzen mit *t*BuOK (1 Äquiv., *t*BuOH, Rückfluß, 12 h)<sup>[5]</sup> in **3** umgewandelt werden. Durch Standard-Alkylierung von **1** (*n*BuLi-Deprotonierung) und basenkatalysierte Isomerisierung des ungereinigten Gemisches aus den trialkylierten Produkten erhielt man so **3** in 59–79 % Ausbeute.<sup>[6]</sup>

Aus den alkylierten Derivaten wurden leicht die funktionalisierten Truxene **3** ohne signifikante Isomerisierung zu den *anti*-Isomeren erhalten. So lieferte die Stille-Kupplung von **3b** mit Vinyltributylstannan das *syn*-Produkt **3l** (72 %),<sup>[7]</sup> das durch Ozonolyse und Umsetzung mit PPh<sub>3</sub> zum Trialdehyd **3m** (98 %) umgesetzt wurde. Dagegen lieferte die palladiumkatalysierte Kupplung von **3b** mit (Trimethylsilyl)ethynyltributylstannan<sup>[8]</sup> das Trialkin **3n** (55 %), das mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in MeOH/THF zu **3o** reagierte (80 %).



Die Struktur von **3b** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse abgesichert.<sup>[9]</sup> Nach Verfeinerung in trikliner Elementarzelle (223 K) zeigen sich in der Elementarzelle zwei Enantiomere mit unterschiedlicher Konformation (Abbildung 1). Beide Moleküle tragen die Benzylgruppen nahezu senkrecht zum leicht gekrümmten Truxengerüst. Die Moleküle von **3b** sind im Kristall in einer gestaffelten Fläche-auf-Fläche-Anordnung ihrer Truxeneinheiten gepackt (Abstand zwischen den Flächen 3.69–3.71 Å).<sup>[10]</sup>

Die NMR-Spektren der Truxene **3** waren mit einer C<sub>3</sub>-Symmetrie in Einklang. Interessanterweise waren die <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen in CDCl<sub>3</sub> konzentrationsabhängig. Die stärksten Veränderungen wurden für die Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> beobachtet, die mit steigender Konzentration bei höherem Feld auftraten (Abbildung 2). Dies legt nahe, daß die Truxene in diesem Lösungsmittel selbstassoziiieren.<sup>[11]</sup> Unter der Annahme, daß die vorherrschende Assoziation einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht entspricht, wurden

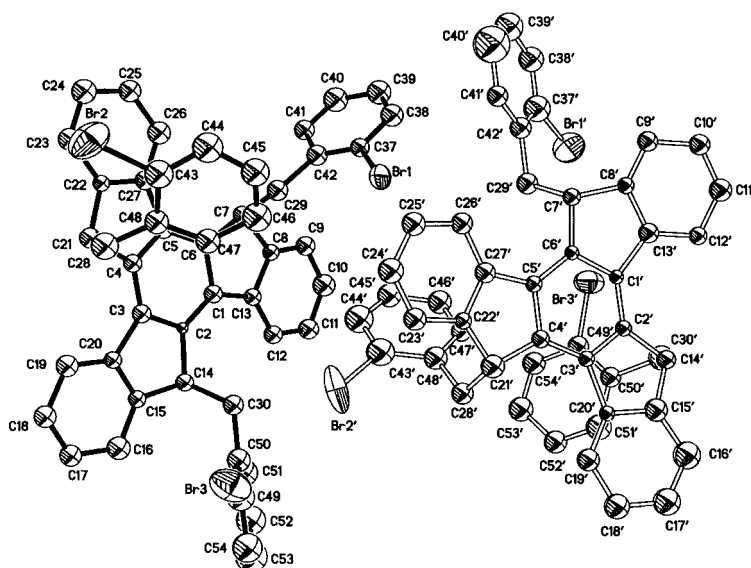


Abbildung 1. ORTEP-Diagramm der beiden unabhängigen Konformere von **3b**.

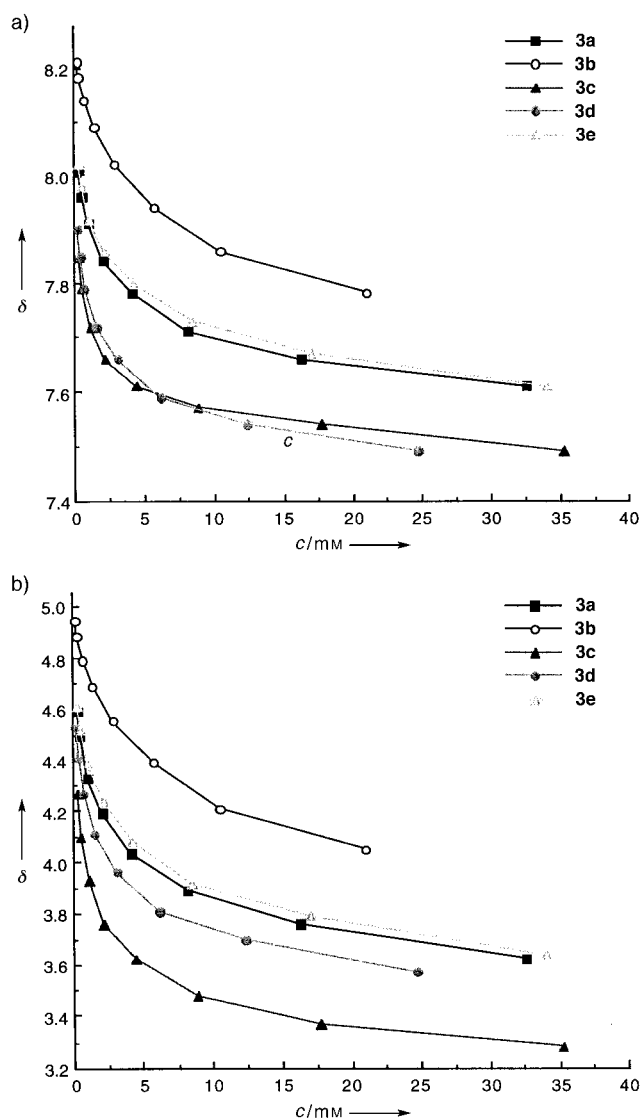


Abbildung 2. Chemische Verschiebungen der Protonen H<sub>A</sub> (a) und H<sub>B</sub> (b) in Abhängigkeit von der Konzentration für ausgewählte Truxene **3** (CDCl<sub>3</sub>, 24 °C; siehe Strukturen **3l**–**3o** für die Bezeichnung der H-Atome).

die in Tabelle 1 gezeigten  $K_{\text{ass}}$ -Werte bestimmt. Die höchsten  $K_{\text{ass}}$ -Werte wurden für die Tribenzyltruxene erhalten, während **3g–k** nur schwach assoziieren. Nach unserer Kenntnis zeigt **3c** sogar den höchsten jemals für eine Selbstassoziation

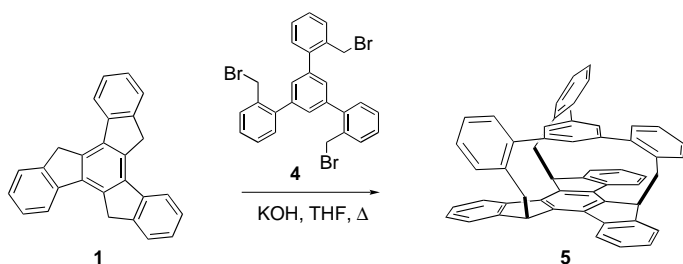
Tabelle 1. Assoziationskonstanten der Truxene **3a–i**, **3k**, **3m** und **3n**.<sup>[a]</sup>

Truxen	$K_{\text{ass}}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]	Truxen	$K_{\text{ass}}$ [ $\text{M}^{-1}$ ]
<b>3a</b>	270	<b>3g</b>	9
<b>3b</b>	100	<b>3h</b>	8
<b>3c</b>	580	<b>3i</b>	10
<b>3d</b>	390	<b>3k</b>	2
<b>3e</b>	200	<b>3m</b>	180
<b>3f</b>	62	<b>3n</b>	200

[a] Die  $K_{\text{ass}}$ -Werte wurden in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  bestimmt.

in Lösung bestimmten  $K_{\text{ass}}$ -Wert, bei der keine H-Brücken beteiligt sind.<sup>[11, 12]</sup> Eine für **3a** durchgeführte van't-Hoff-Analyse von  $K_{\text{ass}}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) als Funktion der Temperatur lieferte  $\Delta H = -5.9 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S = -8.4 \pm 0.9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dies deutet an, daß die Selbstassoziation enthalpiekontrolliert ist.<sup>[8]</sup> Dagegen wurde für die *anti*-Isomere in  $\text{CDCl}_3$  keine Assoziation festgestellt.

Die Alkylierung von **1** mit dem Tribenzylbromid **4**<sup>[13]</sup> lieferte das Truxenophan **5** in 66% Ausbeute.<sup>[14, 15]</sup> Die



Kristallstrukturanalyse ergab, daß der Abstand zwischen den Centroiden des nahezu planaren Truxengerüsts (C1 bis C6) und des parallelen Benzolrings (C31 bis C36)  $3.36 \text{ \AA}$  beträgt (Abbildung 3a). Das Cyclophan **5** ist ähnlich gepackt wie **3b**, wobei die Truxeneinheiten mit einem Abstand zwischen ihren Centroiden (C1 bis C6) von  $3.70 \text{ \AA}$  vorliegen (Abbildung 3b). Interessanterweise ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** in  $\text{CDCl}_3$  nicht konzentrationsabhängig ( $0.6\text{--}35 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), was darauf hindeutet, daß die bei **3** beobachtete Assoziation in Lösung nicht die Folge einer Truxen/Truxen-Wechselwirkung ist. Allerdings legt die signifikante  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung für die Protonen  $\text{H}_\text{A}$  und  $\text{H}_\text{B}$  (Abbildung 2) nahe, daß durch die Assoziation in Lösung die aromatischen Wechselwirkungen<sup>[10, 11, 16]</sup> zwischen der Truxeneinheit eines Moleküls und dem konkaven Hohlraum eines weiteren Moleküls maximiert werden.

Aus den Tris(*ortho*-brombenzyl)-Derivaten **2b** und **3b** konnte durch eine palladiumkatalysierte intramolekulare Arylierung, die wir bereits für die Herstellung von Benz[*e*]-acephenanthrylenen und verwandten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendet hatten,<sup>[17]</sup> der  $\text{C}_{48}$ -Kohlenwasserstoff **6** synthetisiert werden. Bemerkenswert ist, daß *syn*-**3b** mit  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  als Katalysator bereitwilliger

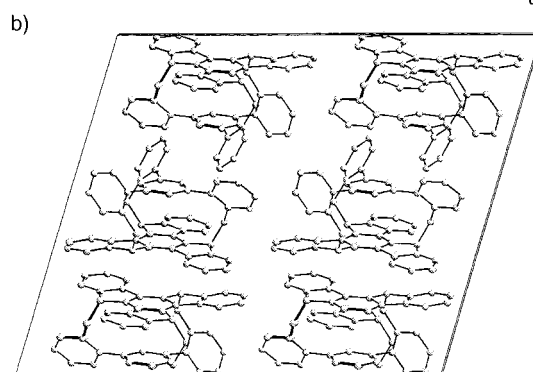
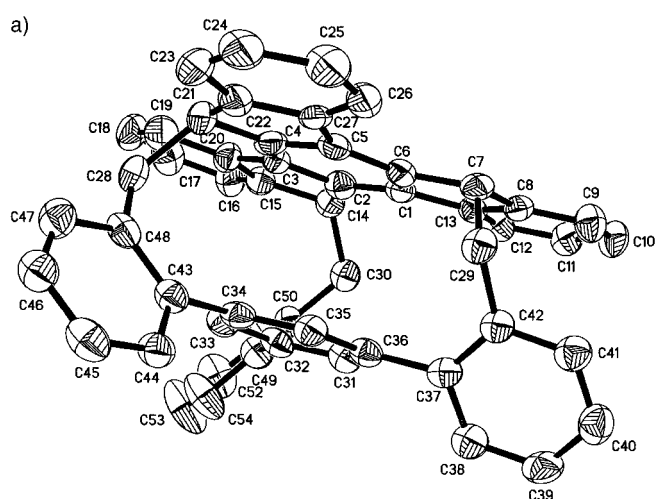
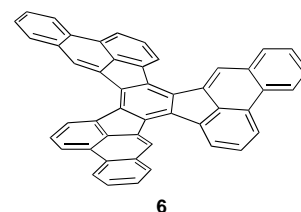


Abbildung 3. a) ORTEP-Diagramm von **5**; b) Packung von **5** im Kristall.

(DMF,  $130^\circ\text{C}$ , 24 h) als das Isomer **2b** (DMF oder DMA,  $150\text{--}165^\circ\text{C}$ , 36 h) cyclisierte und **6** in guten Ausbeuten (71–79%) gab.

Verschiedenste *syn*-trialkylierte Truxene **3** können also leicht und in Gramm-Mengen aus **1** hergestellt werden. Einige dieser aromatischen Verbindungen sind in Lösung stark selbst-assoziiert. Eine breitere Untersuchung der Arenstapelung in diesem System wird derzeit durchgeführt.<sup>[18]</sup> Die Synthesen von höheren Analoga von **6** sowie Bemühungen um die Herstellung von großen Cyclophanengerüsten durch Dimerisierung der funktionalisierten Derivate von **3b** (z. B. **3o**) und **3c** sind in Arbeit.



### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *syn*-trialkylierten Truxenen **3**: Zu einer Lösung von **1** (1.5 mmol) in THF (50 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  *n*BuLi (3.1 Äquiv.) gegeben, und die Mischung wurde langsam auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt (4 h). Die erhaltene, rote Lösung wurde mit dem Elektrophil (3.5 Äquiv.) in THF (10 mL) versetzt. Nach 30 min wurde die Mischung mit EtOAc verdünnt und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Hexan verrieben und gab eine Mischung aus den *anti*- und *syn*-trialkylierten Truxenen (3:1) als blaßgelben Feststoff. Dieser wurde mit *t*BuOK (1 Äquiv.) in *t*BuOH (30 mL) versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung eingengt, filtriert und das Filtrat zur Trockne ein-

gedampft. Der Rückstand wurde wieder mit Hexan verrieben und gab **3**. Umkristallisieren aus EtOH oder Toluol lieferte die reinen Verbindungen.

**Truxenophan 5**: Zu einer Lösung von **1** (137 mg, 0.4 mmol) in THF (80 mL) wurde unter Rückfluß KOH (224 mg, 4 mmol) gegeben. Nach 30 min Erhitzen wurde **4** (240 mg, 0.408 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Standard-Aufarbeitung wurde der Rückstand chromatographiert (Hexan/EtOAc, 1/1). Man erhielt **5** (180 mg, 66%) als weißen Feststoff, der aus EtOH oder MeCN umkristallisiert wurde. Schmp. > 300 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 7.42 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H), 7.34 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 7.27–7.24 (m, 3H), 7.12–7.08 (m, 6H), 6.95 (dt, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 3H), 6.88 (s, 1H), 6.70 (dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 3H), 5.05 (d, *J* = 14.1 Hz, 3H), 4.70 (d, *J* = 10.5 Hz, 3H), 3.74 (dd, *J* = 14.2, 10.7 Hz, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.60, 142.92, 142.16, 141.50, 140.90, 137.34, 136.73, 134.41, 131.31, 128.73, 127.14, 126.88, 126.86, 126.69, 125.80, 122.34, 46.30, 33.87 (ein <sup>13</sup>C-Signal wurde nicht beobachtet); EI-MS: *m/z*: 684 (53) [*M*<sup>+</sup>], 341 (100), 253 (10); C,H-Analyse (C<sub>34</sub>H<sub>38</sub> · 0.5 EtOH): ber.: C 93.31, H 5.55; gef.: C 93.41, H 5.47.

Eingegangen am 10. Juni 1998

veränderte Fassung 5. Oktober 1998 [Z11971]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 204–207

**Stichwörter:** Cyclophane • Kohlenwasserstoffe • Kreuzkupplung • Palladium • Stapelwechselwirkungen

- [1] a) L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291; b) P. W. Rabideau, A. Sygula, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 235; c) Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009.
- [2] Wichtige Beiträge zu molekularen Kapseln: a) J. M. Rivera, T. Martín, J. Rebek, *Science* **1998**, *279*, 1021; b) F.-Q. Liu, G. Harder, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3271; c) E. V. Piatnitski, K. D. Deshayes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 970; c) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19; d) J. Yoo, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11 796.
- [3] a) E. V. Dehmilow, T. Kelle, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021; b) R. Seka, W. Kellermann, *Chem. Ber.* **1942**, *75*, 1730; c) F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1894**, *65*, 272; d) J. Hausmann, *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 2022.
- [4] Übersicht über C<sub>3</sub>-symmetrische Rezeptoren: C. Moberg, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 249.
- [5] a) Semiempirische Rechnungen (PM3-Methode,<sup>[5b]</sup> CS-MOPAC-Pro-Version) ergaben, daß die *syn*-trialkylierten Truxene stabiler als ihre *anti*-Isomere sind (ΔΔ*H* = 0.3 (R = Me), 0.5 (R = Cyclohexyl), 4.1 kcal mol<sup>-1</sup> (R = *t*Bu)); b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209. c) Anziehende van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten könnten zumindest teilweise für die höhere Stabilität der *syn*-trialkylierten Truxene verantwortlich sein. Eine Diskussion dieses Effekts auf das Konformerengleichgewicht von 1,3,5-Trialkylbenzolen findet man in: J. E. Anderson, V. Bru-Capdeville, P. A. Kirsch, J. S. Lomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1077, zit. Lit.
- [6] Die *syn*-Truxene **3f**, **3j** und **3k** wurden direkt aus **1** erhalten (*n*BuLi-Deprotonierung; 30, 33 bzw. 43% Ausbeute). Die Alkylierung von **1** mit *p*-Brombenzylbromid lieferte hauptsächlich **2d** (68%), das mit Base zu **3d** isomerisiert wurde (61% Gesamtausbeute). Bei **2e** wurden die besten Ergebnisse mit KH als Base erhalten.
- [7] D. R. McKean, G. Parrinello, A. F. Renaldo, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 422.
- [8] B. Gómez-Lor, A. M. Echavarren, A. Santos, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5347.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **3b** · 0.5 MeCN: Kristallabmessungen 0.04 × 0.12 × 0.16 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 14.984(2), *b* = 15.435(2), *c* = 18.020(2) Å, *α* = 80.914(3), *β* = 74.251(3), *γ* = 66.706(2)°, *V* = 3678.2(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *ρ*<sub>ber</sub> = 1.545 g cm<sup>-3</sup>. – Kristallstruktur von **5** · 0.5 H<sub>2</sub>O: Kristallabmessungen 0.10 × 0.10 × 0.20 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 11.037(1), *b* = 13.154(1), *c* = 15.440(1) Å, *α* = 67.227(2), *β* = 69.677(2), *γ* = 65.345(2)°, *V* = 1831.7(3) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *ρ*<sub>ber</sub> = 1.279 g cm<sup>-3</sup>. – CCD-Siemens-Diffraktometer (geschlossene Kapillare, 2.4 kW), λ(MoKα) = 0.71073 Å. Die Daten wurden bei 223 K gesammelt. 8896 bzw. 7535 Reflexe wurden bei 223 K durch 0.3ω-Scans über 2θ-Bereiche von 2.45–34.5° bzw. 2.25–42.0° gemessen; auf die Daten von **3b** wurde eine empirische Absorptionskorrektur von φ-Scans angewendet (*μ* = 3.32 mm<sup>-1</sup>). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXTL Version 5.1994) und gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert. Aufgrund der mangelnden Stabilität von **3b** und des schlechten Diffraktogramms wurde die Struktur lediglich isotrop verfeinert (442 Parameter, keine Restraints); 3406 gemischte Reflexe konvergierten mit *R*<sub>1</sub>(*F*) = 0.13, *ωR*<sub>2</sub>(*F*<sup>2</sup>) = 0.24 (alle Daten) und *R*<sub>1</sub>(*F*) = 0.092, *ωR*<sub>2</sub>(*F*<sup>2</sup>) = 0.21 (beobachtete Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), GOF(*F*<sup>2</sup>) = 1.013. Verbindung **5** wurde anisotrop verfeinert (510 Parameter/keine Restraints); 3219 gemischte Reflexe konvergierten mit *R*<sub>1</sub>(*F*) = 0.094, *ωR*<sub>2</sub>(*F*<sup>2</sup>) = 0.18 (alle Daten) und *R*<sub>1</sub>(*F*) = 0.082, *ωR*<sub>2</sub>(*F*<sup>2</sup>) = 0.18 (beobachtete Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)), GOF(*F*<sup>2</sup>) = 1.120. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101806 and -101807“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Stapelung aromatischer Ringe: G. V. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641, zit. Lit.
- [11] a) A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019; b) Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, K. Naemura, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1285.
- [12] Zur Selbstassoziation von Porphyrinen: R. J. Abraham, S. C. M. Fell, H. Pearson, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1759.
- [13] a) Hergestellt durch Kupplung von 1,3,5-Tribrombenzol mit *o*-Tolylboronsäure und anschließende Benzylbromierung<sup>[13b]</sup> des erhaltenen 1,3,5-Tris(2-methylphenyl)benzols; b) M. J. Plater, M. Praveen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1081.
- [14] G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2085.
- [15] Das FAB-Massenspektrum zeigt die Komplexierung des Cyclophans **5** mit Ag<sup>+</sup> (*m/z* 791) und Ag<sub>2</sub>(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (*m/z* 1049). Zur Extraktion von Silberionen mit Cyclophanen siehe: J. Gross, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, K. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 533; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 481.
- [16] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [17] J. J. González, N. García, B. Gómez-Lor, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1286.
- [18] Flüssigkristalle auf der Grundlage von Truxenen: D. Sandström, M. Nygren, H. Zimmermann, A. Maliniak, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6661, zit. Lit.