

Ligandstruktur und Komplexierung, XXXVII¹⁾**Dreiarmige, multizählige Neutralliganden – Synthese, Komplexstabilität und Kationselektivität**

Ulrich Heimann, Michael Herzhoff und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 5. Juli 1978

Die langkettigen, multizähligen Tripodanden **2a–f**, **3a–e**, **4** und die lipophilen Analoga **5–7** wurden synthetisiert. Kristalline 1:1-Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallsalzen wurden isoliert. Die Komplexstabilitätskonstanten hängen von der Ligandtopologie ab. Der Tripodand **2f** mit Chinolin-Endgruppen ergibt mit Barium-Ionen die höchste Konstante ($\log K_s = 4$; Tab. 1).

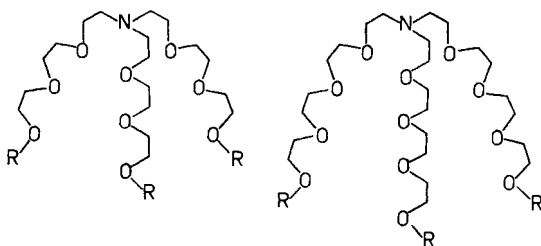
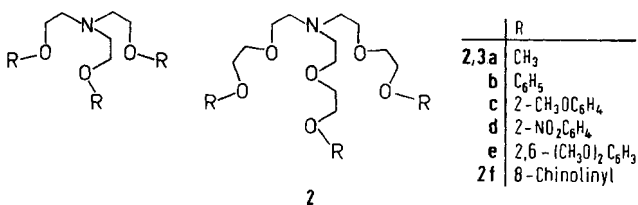
Ligand Structure and Complexation, XXXVII¹⁾**Three-Armed Multidonor Neutral Ligands – Synthesis, Complex Formation, and Cation Selectivity**

The long-chain multidonor tripodand molecules **2a–f**, **3a–e**, **4** and the lipophilic analogue substances **5–7** have been synthesized. Crystalline 1:1 complexes with alkali and alkaline earth metal salts have been isolated. The complex stability constants depend on the ligand topology. The tripodand **2f** with quinoline terminal groups shows the highest constant with $\text{Ba}^{2\oplus}$ ions ($\log K_s = 4$; table 1).

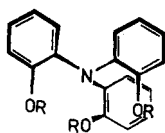
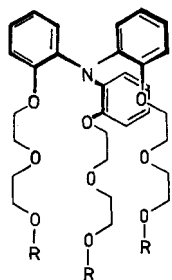
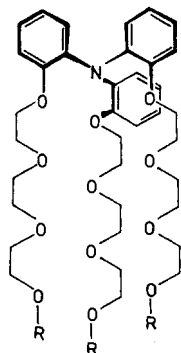
1. Einleitung: Dreiarmige nichtcyclische Neutralliganden

Über Komplexbildung und Kationselektivität kurzkettiger Tripodanden des Typs **1** berichteten wir kürzlich²⁾. Dort wurde eine Abhängigkeit der Komplexstabilitätskonstanten von der Art der Endgruppen R gefunden. Große doppelt geladene Kationen wie $\text{Sr}^{2\oplus}$ und $\text{Ba}^{2\oplus}$ führen in diesem relativ starren System zu den höchsten Komplexkonstanten im Bereich von $\log K_s = 3.6$. Eine Verlängerung der Arme wie in den Tripodanden **2–4** sollte außer einer Vergrößerung des Pseudohohlraums eine Erhöhung der Flexibilität des Liganden insgesamt und damit einhergehend eine geringere Selektivität gegenüber üblichen Kationen zur Folge haben. Die multizähligen Liganden **2–4** sollten in ihrer Komplexbildung eine Zwischenstellung zwischen den früher untersuchten Dipodanden³⁾ und den noch mehr Arme enthaltenden Krakenmolekülen^{4,5)} einnehmen.

Zum Vergleich interessierten die aromatische Kerne enthaltenden Tripodanden **5–7**. Abgesehen von der höheren Lipophilie sollten sie wegen der versteifenden *ortho*-Phenylringe einen weniger flexiblen Hohlraum enthalten, der gegenüber Gast-Ionen bzw. -Molekülen^{6,7)} selektiver sein sollte. Jedoch ist der Amin-Stickstoff hier weniger basisch als in den aliphatischen Tripodanden **2–4**, was eine Herabsetzung seines Donorvermögens für Kationen zur Folge haben sollte.



3

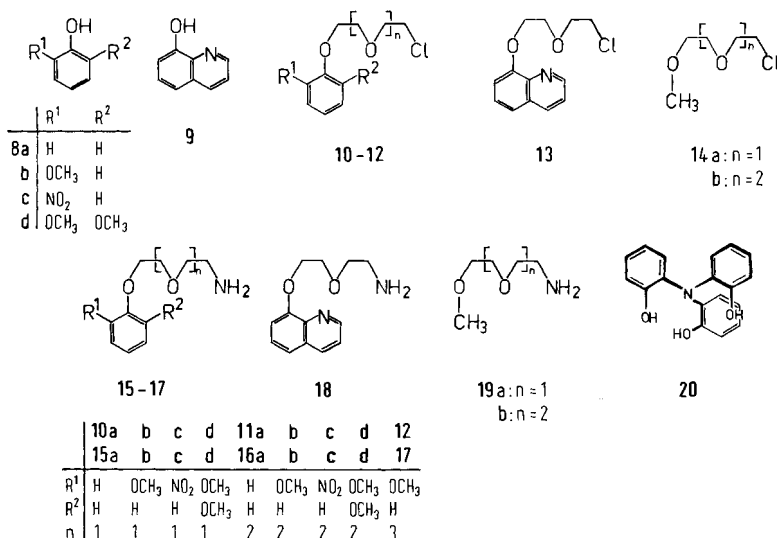
4: R = 2-CH₃OC₆H₄5: R = C₆H₅CH₂6: R = 2-CH₃OC₆H₄7a: R = C₆H₅b: R = 2-CH₃OC₆H₄

Es erschien von Interesse, im noch wenig untersuchten Bereich der offenkettigen vielarmigen Neutralliganden Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich Komplexstabilität und Kationselektivität in Abhängigkeit von der Ligandtopologie (Anzahl, Länge und Donorbesetzung bzw. Lipophilie der Arme) aufzufinden.

2. Synthesen

Die aus den Phenolen **8** und 8-Hydroxychinolin (**9**) durch Reaktion mit verschiedenen Oligoethylglycol-dichloriden synthetisierten Halbether **10–14** wurden durch Gabriel-Synthese in die analogen Amine **15–19** übergeführt. Deren Umsetzung mit den Halbethern **10–14** ergab die gewünschten Tripodanden **2–4**.

Die vom Triphenylamin abgeleiteten Tripodanden **5–7** wurden durch Alkylierung des Tris(2-hydroxyphenyl)amins (**20**)^{8,9} mit den Halbethern **10–12** erhalten.



3. Kristalline Komplexe und Kationselektivität

Die von den Tripodanden **2a,c-f** mit Ba(SCN)₂ bzw. KSCN erhaltenen 1:1-Komplexe sind in Tab. 2 zusammengestellt; **3a** komplexiert Ba(SCN)₂ ausschließlich im Verhältnis 2:3. Mit dem benzokondensierten Tripodanden **7b** wurden 1:1-Komplexe mit RbI, KI und BaI₂ erhalten sowie ein 1:2-Komplex mit Ba(SCN)₂; entsprechende Komplexierungsversuche mit **7a** blieben dagegen erfolglos.

Vergleiche der ¹H-NMR-Spektren der freien Liganden mit den Spektren der zugehörigen Komplexe zeigen Hochfeldverschiebungen der Protonensignale sowohl im Aromaten- als auch im Aliphatenbereich. Sehr deutlich werden bei den Komplexen der Liganden **2c** und **2e** die aromatischen OCH₃-Substituenten-Signale zu höherem Feld verschoben (ca. 0.2 ppm). Zur Erklärung kann der Anisotropieeffekt der Aromatenringe herangezogen werden, die sich bei der Komplexierung nähern müssen, um einen Pseudohohlraum bilden zu können.

Potentiometrische Komplexkonstantenbestimmungen¹⁰⁾ für einige Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen ergaben die in Tab. 1 aufgeführten log K_s-Werte.

Wie zu erwarten, findet man für die kleinen Ionen Li⁺ und Mg²⁺ die niedrigsten, für die größeren Ionen K⁺, Rb⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ höhere log K_s-Werte. Das einwertige Cs⁺ wird wie Na⁺ nur mäßig komplexiert.

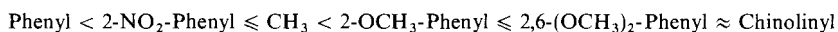
Man kann einmal die Liganden mit gleicher Endgruppe R, aber unterschiedlicher Länge n vergleichen: Beim Übergang vom Ligandtyp **1** zu **2** fällt auf, daß im allgemeinen die Komplexkonstante ansteigt; eine Ausnahme bilden **1** (R = 8-Chinolinyl) und **2f**, bei denen log K_s für Na⁺ von 2.7 auf 2.4 abfällt. Eine weitere Verlängerung zu **3** und **4** führt dann nur noch zu einer Erhöhung der Konstanten für das zweiwertige Barium-Ion; im allgemeinen fallen die Konstanten für die anderen Ionen ab oder bleiben unverändert. Jedoch finden sich auch hier **2d,3d** als Ausnahmen, die als Endgruppe den sperrigen

o-Nitrophenolrest tragen. Man mißt hier beim Übergang von **2d** zu **3d** auch eine $\log K_s$ -Zunahme für die Ionen K^{\oplus} , Rb^{\oplus} , Cs^{\oplus} , $Mg^{2\oplus}$, $Sr^{2\oplus}$.

Tab. 1. Komplexkonstanten ($\log K_s$) der Tripodanden 2–4 [pH-metrisch, in Methanol/Wasser (45:6); Meßtemperatur 293 K; Leitsalz: Tetraethylammoniumbromid; 10facher Überschuß der zu bestimmenden Ionen]

Ligand Nr.	pK	Li [⊕]	Na [⊕]	K [⊕]	Rb [⊕]	$\log K_s$ Cs [⊕]	Mg ^{2⊕}	Sr ^{2⊕}	Ba ^{2⊕}
2a	7.8	<2.0	2.2	2.2	2.0	<2.0	<2.0	2.1	2.7
2b	7.6	<2.0	<2.0	2.0	2.0	<2.0	2.0	2.0	2.0
2c	7.9	<2.0	2.3	2.8	2.7	2.4	2.0	2.0	2.3
2d	7.7	<2.0	2.1	2.1	2.1	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0
2e	8.0	2.0	2.3	3.4	3.2	2.6	2.0	2.1	3.0
2f	7.9	<2.0	2.4	2.8	2.5	2.1	2.0	2.7	4.0
3a	7.8	<2.0	2.1	2.4	2.3	2.1	2.0	2.1	3.0
3b	7.8	<2.0	2.0	2.2	2.2	2.1	2.0	2.0	2.2
3c	7.9	<2.0	2.3	2.8	2.7	2.4	2.0	2.0	2.5
3d	7.9	<2.0	2.1	2.3	2.3	2.2	2.0	2.1	2.1
3e	8.0	2.0	2.4	3.2	3.0	2.6	2.0	2.1	3.4
4	7.8	<2.0	2.1	2.7	2.7	2.4	2.0	2.1	2.8

Vergleicht man andererseits Liganden verschiedener Endgruppen bei gleicher Kettenlänge, so läßt sich für den Komplexbearbeitungsbeitrag der Endgruppen in dieser Tripodandenserie folgende Reihe aufstellen:



Experimenteller Teil

Die Halbether **10**–**13** wurden durch Umsetzen der entsprechend substituierten Phenole mit den entsprechenden Dichloriden¹¹⁾ gewonnen¹²⁾.

1-Chlor-5-phenoxy-3-oxapentan (**10a**)¹³⁾: Sdp. 95–98°C/0.05 Torr, Ausb. 54%. – *1-Chlor-5-(2-methoxyphenoxy)-3-oxapentan* (**10b**)¹²⁾. – *1-Chlor-5-(2-nitrophenoxy)-3-oxapentan* (**10c**)¹²⁾. – *1-Chlor-5-(2,6-dimethoxyphenoxy)-3-oxapentan* (**10d**)¹²⁾. – *1-Chlor-8-phenoxy-3,6-dioxaoctan* (**11a**): Sdp. 108–110°C/0.05 Torr; Ausb. 45%¹⁴⁾. – *1-Chlor-8-(2-methoxyphenoxy)-3,6-dioxaoctan* (**11b**)¹²⁾. – *1-Chlor-8-(2-nitrophenoxy)-3,6-dioxaoctan* (**11c**): Sdp. 185–190°C/0.1 Torr, Ausb. 64%¹⁴⁾. – *1-Chlor-8-(2,6-dimethoxyphenoxy)-3,6-dioxaoctan* (**11d**): Sdp. 155–158°C/0.05 Torr, Ausb. 37%¹⁴⁾. – *1-Chlor-11-(2-methoxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecan* (**12**): Ausb. 60%¹⁴⁾. – *1-Chlor-5-(8-chinolinylloxy)-3-oxapentan* (**13**): Schmp. 76°C, Ausb. 30%¹⁴⁾.

1-Chlor-3,6-dioxaheptan (**14a**)¹⁵⁾ und *1-Chlor-3,6,9-trioxadecan* (**14b**)¹⁶⁾ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit SOCl_2 dargestellt¹¹⁾: **14a** Sdp. 57–58°C/15 Torr, Ausb. 78%. – **14b** Sdp. 56–58°C/0.05 Torr, Ausb. 76%.

*Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Amine 15–19*¹⁷⁾: 20 mmol der jeweiligen Chloride (**10**–**14**) werden mit 4.45 g (24 mmol, 20% Überschuß) Kaliumphthalimid in trockenem DMF 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags (KCl) wird weitgehend eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und in 100 ml Wasser gegossen. Die organische Phase wird abge-

Tab. 2. Ausbeuten und physikalische Daten der synthetisierten kristallinen Komplexe

Ligand (L) Nr.	eingesetztes Salz (S)	Schmp. [°C]	% Ausb.	Stöchiometrie L:S:Wasser	Analyse		
					C	H	N
2a	Ba(SCN) ₂	192–193	39	1:1	Ber. 35.39	5.77	7.28
					Gef. 35.47	5.70	7.12
2c*)	KSCN	115	65	1:1	Ber. 58.60	6.51	4.02
					Gef. 58.69	6.32	4.06
2d	KSCN	88	22	1:1	Ber. 50.19	4.89	9.44
		(Zers.)			Gef. 50.11	4.87	9.39
2e	KSCN	133	58	1:1	Ber. 56.47	6.53	3.56
					Gef. 56.75	6.63	3.72
2f	KSCN	173–174	77	1:1	Ber. 63.22	5.57	9.22
					Gef. 63.46	5.61	9.31
3a	Ba(SCN) ₂	163–166	60	2:3	Ber. 34.49	5.43	6.70
7b	RbI	118–120	45	1:1	Ber. 56.09	5.69	1.14
	Ba(SCN) ₂	150–152	36	1:2	Gef. 55.87	5.71	1.00
	KI	105–108	38	1:1:1	Ber. 48.35	4.59	4.62
					Gef. 48.31	4.98	4.45
BaI ₂	112–114	29	1:1:4	Ber. 57.44	6.00	1.17	
					Gef. 57.45	5.78	1.14
					Ber. 46.53	5.27	0.95
					Gef. 46.29	5.13	0.91

*) Von diesem Komplex wurde inzwischen eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, die eindrucksvoll zeigt, daß das Kation sich in der Mitte des von den drei Armen gebildeten Pseudohohlraums befindet. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Saenger und Mitarbb. für die Mitteilung dieser Ergebnisse.

trennt, die wäßrige 2mal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge werden einmal mit 30 ml 0.1 N NaOH und anschließend 3mal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Einengen i. Vak. zurückbleibende Phthalimido-oligoether wird entweder aus Ethanol umkristallisiert oder an Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm, Eluent Toluol/Ethanol 4:1) chromatographiert. Zur Hydrazinolyse wird der Phthalimido-oligoether in 200 ml Ethanol aufgenommen, die Lösung mit äquimolaren Mengen Hydrazinhydrat (80proz.) versetzt und 5 h unter Rückfluß gehalten. Nach Zugabe von 30 ml konz. Salzsäure wird weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt. Der gebildete Niederschlag (Phthalazin) wird abgetrennt und gründlich mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden eingengt und unter Eiskühlung mit festem Natriumhydroxid versetzt. Das Amin wird durch mehrmalige Extraktion mit Benzol in die organische Phase übergeführt. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt; es bleiben meist gelblich ölige Produkte¹⁴⁾ zurück. Ausb., bezogen auf eingesetzten Phthalimido-oligoether: 5-Phenoxy-3-oxa-1-pentanamin (15a) 78%. – 5-(2-Methoxyphenoxy)-3-oxa-1-pentanamin (15b) 69%. – 5-(2-Nitrophenoxy)-3-oxa-1-pentanamin (15c) 80%. – 5-(2,6-Dimethoxyphenoxy)-3-oxa-1-pentanamin (15d) 74%. – 8-Phenoxy-3,6-dioxa-1-octanamin (16a) 72%. – 8-(2-Methoxyphenoxy)-3,6-dioxa-1-octanamin (16b) 46%. – 8-(2-Nitrophenoxy)-3,6-dioxa-1-octanamin (16c) 84%. – 8-(2,6-Dimethoxyphenoxy)-3,6-dioxa-1-octanamin (16d) 58%. – 11-(2-Methoxyphenoxy)-3,6,9-trioxa-1-undecanamin (17) 57%. – 5-(8-Chinolinyloxy)-3-oxa-1-pentanamin (18) 65%. – 3,6-Dioxa-1-heptanamin (19a) 68%. – 3,6,9-Trioxa-1-decanamin (19b) 76%.

Tab. 3. Daten der synthetisierten Tripodanden

Nr.	Summenformel (Molmasse)	M [®] (MS)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS ^{a)}			Nr.	Summenformel (Molmasse)	M [®] (MS)	Analyse bzw. hochaufgelöstes MS ^{a)}		
			C	H	N				C	H	N
2a	C ₁₅ H ₂₃ NO ₆ (323.4)	323	Ber. 323.2308 ^{a)} Gef. 323.2297			3c	C ₃₉ H ₅₇ NO ₁₂ (731.9)	731	Ber. 731.3881 ^{a)} Gef. 731.3855		
2b	C ₃₀ H ₃₀ NO ₆ (509.6)	509	Ber. 509.2777 ^{a)} Gef. 509.2758			3d	C ₃₆ H ₄₈ N ₄ O ₁₅ (776.8)	776	Ber. 55.66 6.23 7.21 Gef. 55.25 6.38 7.09		
2c	C ₃₃ H ₄₅ NO ₉ (599.7)	599	Ber. 66.09 7.56 2.34 Gef. 65.84 7.56 2.23			3e	C ₄₂ H ₆₃ NO ₁₅ (822.0)	821	Ber. 821.4198 ^{a)} Gef. 821.4159		
2d	C ₃₀ H ₃₆ N ₄ O ₁₂ (644.6)	644	Ber. 644.2330 ^{a)} Gef. 644.2314			4	C ₄₅ H ₆₉ NO ₁₅ (864.0)	863	Ber. 863.4668 ^{a)} Gef. 863.4670		
2e	C ₃₆ H ₅₁ NO ₁₂ (689.9)	689	Ber. 62.68 7.45 2.03 Gef. 62.23 7.53 2.17			5	C ₃₉ H ₃₃ NO ₃ (563.7)	563	Ber. 83.10 5.90 2.48 Gef. 83.00 5.94 2.49		
2f	C ₃₉ H ₄₂ N ₄ O ₆ (662.8)	662	Ber. 662.3104 ^{a)} Gef. 662.3122			6	C ₅₁ H ₅₇ NO ₁₂ (876.0)	875	Ber. 875.3881 ^{a)} Gef. 875.3880		
3a	C ₂₁ H ₄₅ NO ₉ (455.6)	455	Ber. 455.3094 ^{a)} Gef. 455.3088			7a	C ₄₄ H ₆₃ NO ₁₂ (918.1)	917	Ber. 917.4350 ^{a)} Gef. 917.4347		
3b	C ₃₆ H ₅₁ NO ₉ (641.8)	641	Ber. 641.3564 ^{a)} Gef. 641.3540			7b	C ₅₇ H ₆₉ NO ₁₅ (1008.2)	1007	Ber. 1007.4667 ^{a)} Gef. 1007.4640		

^{a)} Alle Substanzen sind DC-einheitlich (DC-Kieselgel-Alufoleie, 60 F₂₅₄, Fa. Merck sowie DC-Al₂O₃-Alufoleie 60 F₂₅₄, neutral, Fa. Merck, Laufmittel: Toluol/Ethanol 4: 1).

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Tripodanden **2**–**4**: 10 mmol des Amins, 24 mmol des Chlorids (20% Überschuß) und 44 mmol Natriumcarbonat (120% Überschuß) werden in 70 ml n-Butanol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingengt und zunächst an Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm, Eluent Toluol/Ethanol 4:1), dann an wenig basischem Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe I, Eluent Chloroform) chromatographiert. Die Tripodanden fallen mit Ausnahme von **2c** ölig an. Analysen s. Tab. 3.

Tris(3,6-dioxaheptyl)amin (**2a**) Ausb. 53%. — Tris(5-phenoxy-3-oxapentyl)amin (**2b**) 65%. — Tris[5-(2-methoxyphenoxy)-3-oxapentyl]amin (**2c**) Schmp. 49–52°C, 53%. — Tris[5-(2-nitrophenoxy)-3-oxapentyl]amin (**2d**) 48%. — Tris[5-(2,6-dimethoxyphenoxy)-3-oxapentyl]amin (**2e**) 63%. — Tris[5-(8-chinolinyloxy)-3-oxapentyl]amin (**2f**) 18%. — Tris(3,6,9-trioxaacyl)amin (**3a**) 52%. — Tris(8-phenoxy-3,6-dioxaacyl)amin (**3b**) 22%. — Tris[8-(2-methoxyphenoxy)-3,6-dioxaacyl]amin (**3c**) 23%. — Tris[8-(2-nitrophenoxy)-3,6-dioxaacyl]amin (**3d**) 18%. — Tris[8-(2,6-dimethoxyphenoxy)-3,6-dioxaacyl]amin (**3e**) 25%. — Tris[11-(2-methoxyphenoxy)-3,6,9-trioxaundecyl]amin (**4**) 21%.

Tris[2-(benzyloxyphenyl)]amin (**5**): Die Lösung von 2.45 g (8.3 mmol) 2,2',2''-Nitrilotriphenol (**20**) und 1.40 g (25 mmol) Kaliumhydroxid in Aceton erhitzt man unter N₂ und Röhren zum Sieden, läßt während 2–3 h 4.27 g (25 mmol) Benzylbromid, gelöst in 50 ml Aceton, zutropfen und 15 h reagieren. Ausgefallenes Kaliumbromid wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die Lösung des Rückstands in Chloroform wird mit 5proz. Natriumhydroxidlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Eindampfen des Chloroforms i. Vak. kristallisiert man aus Ethanol um: Schmp. 125–126°C, Ausb. 40%.

Tris[2-[5-(2-methoxyphenoxy)-3-oxapentyl]oxy]phenyl]amin (**6**): Die Lösung von 2.36 g (8.0 mmol) 2,2',2''-Nitrilotriphenol (**20**) und 1.35 g (24 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml n-Butanol wird unter N₂ und unter Röhren zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 2–3 h läßt man 6.90 g (30 mmol) **10b** in der Siedehitze zutropfen und 20 h reagieren. Ausgefallenes Kaliumchlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in Chloroform auf und wäscht mit 5proz. Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel (Macherey, Nagel & Co., Düren, 0.063–0.1 mm, Eluent Toluol/10% Ethanol) chromatographiert: gelbes Öl, Ausb. 31%

Tris[2-(8-phenoxy-3,6-dioxaacyloxy)phenyl]amin (**7a**): Wie oben werden 2.36 g (8.0 mmol) **20** mit 1.35 g (24 mmol) Kaliumhydroxid und 7.34 g (30 mmol) **11a** umgesetzt: gelbes Öl, Ausb. 37%.

Tris[2-[8-(2-methoxyphenoxy)-3,6-dioxaacyloxy]phenyl]amin (**7b**): Aus 2.36 g (8.0 mmol) **20**, 1.35 g (24 mmol) Kaliumhydroxid und 8.24 g (30 mmol) **11b** wie oben: gelbes Öl, Ausb. 45%.

Alle in Tab. 2 zusammengestellten Komplexe wurden in Essigester/Methanol als Lösungsmittel¹⁸⁾ dargestellt.

Literatur

- 1) XXXVI. Mitteil.: N. Wester und F. Vögtle, J. Chem. Res. (S) **1978**, 400; (M) **1978**, 4856.
- 2) F. Vögtle, W. M. Müller, W. Wehner und E. Buhleier, Angew. Chem. **89**, 564 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 548 (1977).
- 3) F. Vögtle und H. Sieger, Angew. Chem. **89**, 410 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 396 (1977).
- 4) ^{4a)} F. Vögtle und E. Weber, Angew. Chem. **86**, 896 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 814 (1974). — ^{4b)} F. Vögtle, W. M. Müller, E. Buhleier und W. Wehner, Chem. Ber. **112**, 899 (1979).
- 5) Vgl. R. Fornasier, F. Montanari, G. Podda und P. Tundo, Tetrahedron Lett. **1976**, 1381; J. A. Hyatt, J. Org. Chem. **43**, 1808 (1978).

- ⁶⁾ Vgl. z. B. ^{6a)} *D. D. Mac Nicol* und *S. Swanson*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2969. — ^{6b)} *Y. Ichikawa*, *M. Yamamoto* und *H. Tsuruta*, *D. O. S.* 2726056 (15. Dez. 1977) [*Chem. Abstr.* **89**, 197137 S (1978)]. — ^{6c)} *W. Raßhofer* und *F. Vögtle*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 309.
- ⁷⁾ Vgl. z. B. *D. D. MacNicol*, *A. D. U. Hardy* und *D. R. Wilson*, *Nature (London)* **266**, 611 (1977).
- ⁸⁾ *C. L. Frye*, *G. A. Vincent* und *G. L. Hauschildt*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2727 (1966).
- ⁹⁾ *D. Hellwinkel*, *M. Melan*, *W. Egan* und *C. R. Degel*, *Chem. Ber.* **108**, 2219 (1975).
- ¹⁰⁾ Vgl. *J.-M. Lehn* und *J. P. Sauvage*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6700 (1975).
- ¹¹⁾ *C. J. Pedersen*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967).
- ¹²⁾ *F. Vögtle* und *U. Heimann*, *Chem. Ber.* **111**, 2757 (1978).
- ¹³⁾ *L. H. Cretcher*, *J. A. Koch* und *W. H. Pittenger*, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1173 (1925).
- ¹⁴⁾ Diese Zwischenprodukte wurden durch die weiteren Umsetzungen zu eindeutigen Folgeprodukten charakterisiert.
- ¹⁵⁾ *F. F. Blicke* und *M. F. Zienty*, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2779 (1941).
- ¹⁶⁾ *G. F. Zellhofer*, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 550 (1937).
- ¹⁷⁾ *E. Weber*, Dissertation, Univ. Würzburg 1976.
- ¹⁸⁾ *E. Weber* und *F. Vögtle*, *Chem. Ber.* **109**, 1803 (1976).

[254/78]