

Carbokationen, Carbanionen und Carbene als Ringbestandteile von Kronenethern

Franz-Albert von Itter und Fritz Vögtle*

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

Eingegangen am 22. Juni 1984

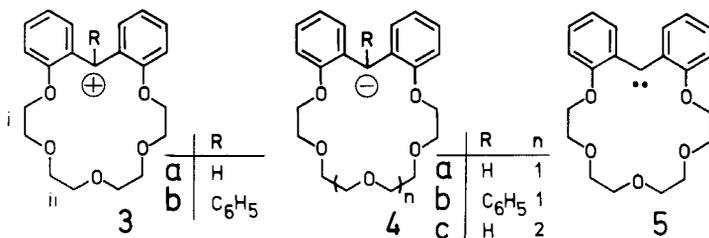
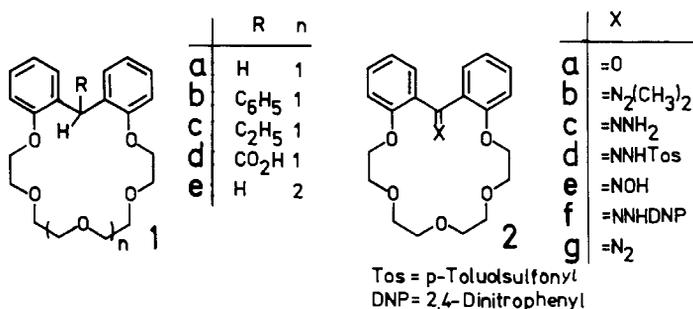
Di- und Triarylmethyl-Kronenether mit Carbokation- (**3a, b**), Carbanion- (**4a–c**) und Carben-Zentren (**5**) als Ringbestandteile wurden synthetisiert. Ausgehend von der Benzophenon-Kronenverbindung **2a** wurden über die Carbinole **8a, b** die Carbenium-Liganden **3a, b** dargestellt. Ihre thermodynamische Stabilität wurde ermittelt und mit derjenigen der unverkroten Referenzverbindungen **9c, d** verglichen. Die Carbanion-Kronenverbindungen **4a–c** wurden aus den Methylen-Verbindungen **1a, b, e** erzeugt. Mit **4a** wurden Reaktionen durchgeführt, und anhand UV/Vis-spektroskopischer Daten wird der Einfluß des Kronenrings auf die Art des vorliegenden Ionenpaares erörtert. Aus dem Hydrazon **2c** und dem Tosylhydrazon **2d** wurde das verkroten Carben **5** erhalten und mittels seiner intra- und intermolekularen Folgeprodukte **12** und **13** charakterisiert. Zur Untersuchung der Carbonylreaktivität von **2a** wurden die Derivate **2e, f** und die Doppelkronenverbindung **10** dargestellt. Die Bildung kristalliner Komplexe von **1c** mit NaSCN, der Oxo-Kronenverbindung **2a** mit KSCN, des Oxims **2e** mit NH₄SCN und der Carbonsäure **1d** mit NH₃ wird beschrieben und die Beteiligung der funktionellen Gruppe der Krone an der Koordination des Gasts erörtert.

Carbocations, Carbanions, and Carbenes as Ring Members of Crown Ethers

Di- and triarylmethyl crown ethers containing carbocations (**3a, b**), carbanions (**4a–c**), and carbene centers (**5**) are synthesized. Starting with the benzophenono crown **2a**, the carbinols **8a, b** and the carbenium ligands **3a, b** were prepared. Their thermodynamic stability was evaluated and compared with that of the uncrowned reference compounds **9c, d**. The carbanionic crowns **4a–c** were generated from the methylene compounds **1a, b, e**. Reactions were carried out with **4a**. The influence of the crown ring on the ion pair type present was studied by UV/Vis spectroscopy. The crown carbene **5** was obtained from the hydrazone **2c** and the tosylhydrazone **2d** and characterized by its inter- and intramolecular reaction products **12, 13**. The derivatives **2e, f** and the double crown **10** were synthesized to investigate the carbonyl reactivity of **2a**. The formation of crystalline complexes of **1c** with NaSCN, of the oxo crown **2a** with KSCN, of the oxime **2e** with NH₄SCN, and the carboxylic acid **1d** with NH₃ is described and discussed in terms of a participation of the functional group of the crown in the coordination of the guest.

Das Triphenylcarbenium-Ion, das entsprechende Carbanion und Diphenylcarben haben eine zentrale Rolle in der Entwicklung des Konzepts der Delokalisierung und des Einflusses der Struktur auf die Stabilität metastabiler Spezies und reaktiver Zwischenstufen gespielt^{1a–c}). *Staab* et al. haben kürzlich in diesem Zusammenhang eine originelle und detaillierte Studie über reaktive Zentren als Bestandteile von [1.n]Para-

cyclophanen durchgeführt^{2a-c)}, wobei besonders Einflüsse der Winkelspannung am α -C-Atom auf Stabilität und Reaktivität der Zwischenstufen interessiert. Wir berichten hier über in *Kronenether*-Ringe eingebundene Carbenium-, Carbanion- und Carbenstrukturen, welche dadurch eine Stabilisierung erfahren und zur Kation-Komplexierung in der Lage sein oder gezwungen werden sollten. Im folgenden werden Darstellung, Reaktionen und Eigenschaften der Oxo-Kronenverbindung **2a** beschrieben sowie deren Überführung in die Kation- (**3a, b**), Anion- (**4a-c**) und Carbenliganden (**5**). Das Verhalten dieser reaktiven Zwischenstufen wird jeweils mit dem der unverkrotenen 2,2'-Bis(methoxyaryl)-Verbindungen verglichen und der besondere Einfluß des Kronenetherrings erörtert. Einige Beispiele kristalliner Komplexe zeigen das Zusammenwirken von Krone und reaktivem Zentrum bei der Kation-Komplexierung.



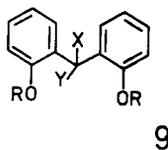
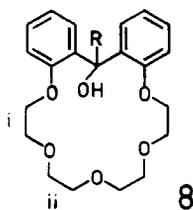
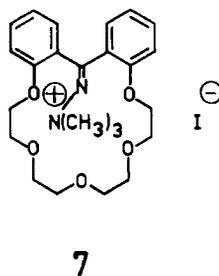
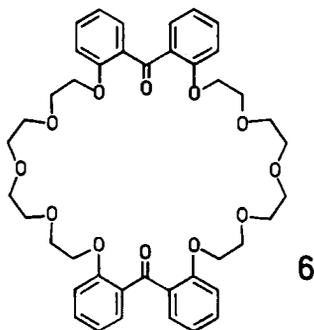
1. Synthesen

Die Benzophenon-Kronenverbindung **2a** wurde durch Oxidation des Diphenylmethan-Kronenethers **1a**³⁾ mittels fest/flüssig-Phasentransferreaktion⁴⁾ mit NaMnO₄ in Benzol erhalten. Dabei bewirkt der Neutralligand **1a** selbst durch Komplexierung die Auflösung des festen NaMnO₄ × H₂O in der organischen Phase, was sich durch intensive Violettfärbung der Lösung zu erkennen gibt. Versuche, **2a** durch Williamson-Ethersynthese des Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalzes von 2,2'-Dihydroxybenzophenon (**9f**) mit 1,ω-Dibrom-, -Dichlor- oder -Ditosyl-Derivaten von Tetraethylen-glycol⁵⁾ zu erhalten, ergaben keine Cyclisierung. Bei Einsatz des Bariumsalzes wurde ausschließlich das dimere Produkt **6** isoliert.

Erst nach Schutz der Carbonylgruppe als Dimethylhydrazon⁶⁾ war der Ringschluß erfolgreich. Nach Reaktion mit Iodmethan ließ sich der Kronenether **7** als kristallines

Ammoniumsalz isolieren und ergab nach Hydrolyse ebenfalls den Benzophenon-Liganden **2a**.

Die Umsetzung mit Hydrazin⁷⁾ und Tosylhydrazin⁸⁾ führt zu den entsprechenden Hydrazone **2c, d**, die als Ausgangsverbindungen zur Carbenarstellung dienen konnten. Mit Hydroxylamin wurden das Oxim **2e** und mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Hydrazon **2f** erhalten, welches interessante chromoionophore Eigenschaften⁹⁾ zeigt: **2f** ist in der Lage, festes KOH und NaOH unter intensiver Rotfärbung in organischen Lösungsmitteln zu lösen.

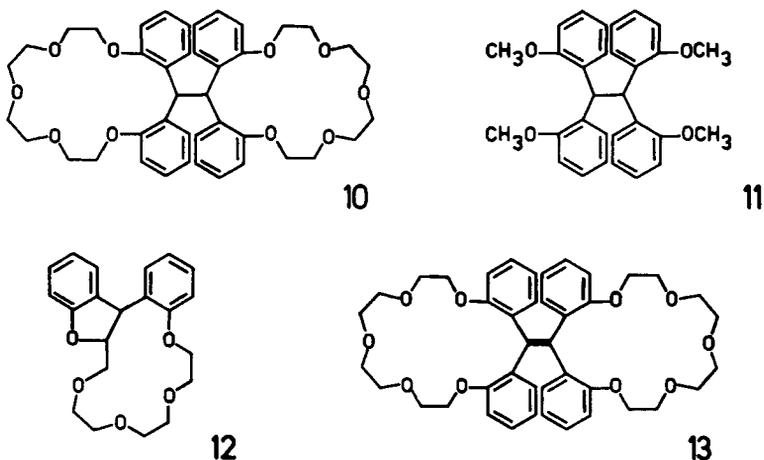


	R
a	H
b	C ₆ H ₅

	X	Y	R
a	H	H	CH ₃
b	C ₆ H ₅	H	CH ₃
c	H	OH	CH ₃
d	C ₆ H ₅	OH	CH ₃
e	= O		CH ₃
f	= O		H
g	= NN(CH ₃) ₂		H

Durch Reduktion des Oxo-Derivats **2a** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF wurde der Benzhydrol-Ligand **8a** dargestellt, und die Umsetzung mit Phenyllithium ergab das verkronete Triphenylcarbinol **8b**. Dieses ließ sich mit Zink in Eisessig/HCl zum Triphenylmethan-Kronenether **1b** reduzieren.

Um eine Vergleichsverbindung zu dem Carben-Dimerisierungsprodukt **13** zu erhalten, wurde versucht, die Oxo-Kroneverbindung **2a** direkt zu verknüpfen: Die Reaktion mit TiCl₄/Zn in THF^{10a, b)} führte zu einer Doppelkrone, welche sich als Bis-kronenether **10** erwies. Die zusätzlich zur hohen sterischen Hinderung bestehende elektronische Abstoßung durch die *ortho*-Alkoxygruppen verhindert offenbar die nach *Lenoir*^{10a)} zu erwartende Bildung des Tetraphenylethans **13**. Vergleichende Versuche mit 2,2'-Dimethoxybenzophenon (**9e**)¹¹⁾ führten analog zum Tetraakis(methoxyphenyl)ethan **11**.



2. Carbenium-, Carbanion- und Carben-Kronenether – Bildung und Eigenschaften

Zur Untersuchung metastabiler Zwischenstufen als Bestandteile von Kronenethern wurden [18]Krone-6-analoge Ringe gewählt, in denen ein Ether-Sauerstoffatom durch ein reaktives Zentrum ersetzt ist. Bei den Carbanion- und Carbenstrukturen wird eine gemeinsame Kation-Koordination möglich und beim Carbenium-Ion eine intraannulare Wechselwirkung mit dem Etherring. Nachstehend werden die Ergebnisse von Untersuchungen zu Bildung, Stabilität und Reaktivität der Liganden 3–5 mitgeteilt, wobei insbesondere der Einfluß des Etherrings berücksichtigt wird.

a) Carbokationen

Die herausragende Eigenschaft von Kronenethern ist ihre Kation-Komplexierung. Während bisher die Wechselwirkung mit Metall- und Onium-Ionen untersucht wurde¹²⁾, fragten wir uns, ob und inwieweit Kronenether auch Carbenium-Ionen zu stabilisieren vermögen. Als Modellverbindungen wurden die Di- und Triarylmethylcarbinole **8a, b** dargestellt, aus denen sich in konz. Schwefelsäure die entsprechenden Carbokation-Liganden **3a, b** bilden. Durch Messung der optischen Dichte der Absorption der Carbenium-Ionen in verschieden konzentrierter Schwefelsäure wurden die pK_{R^+} -Werte als Maß der thermodynamischen Stabilität^{13a,b)} ermittelt und mit den Werten der Bis(*o*-methoxyaryl)-Verbindungen **9c, d**^{14a,b)} verglichen. Die Messungen erfolgten bei 25 °C und – da insbesondere die unverkronten Substanzen **9c, d** zur Zersetzung neigen – fünf Minuten nach Ansetzen der Lösungen. Unter diesen Bedingungen waren Zersetzungsprodukte noch vernachlässigbar, wie Untersuchungen der nach Hydrolyse und Rückisolierung erhaltenen Produkte **8a, b** und **9c, d** zeigten. Der analog dazu ermittelte pK_{R^+} -Wert für Tri-4-tolylmethanol (–3.53) zeigte befriedigende Übereinstimmung mit dem Literaturwert^{15b)}. Die thermodynamischen Standardwerte (Tab. 1) beziehen sich auf die Ionisierung bei 25 °C; detailliertere Bestimmungen bedürfen noch entsprechender Untersuchungen über einen größeren Temperaturbereich.

Die Einführung zweier *ortho*-Alkoxygruppen führt sowohl zu einer elektronischen Stabilisierung des Kations^{1a)}, als auch zu einer erhöhten sterischen Spannung, wodurch

die planare Einstellung der Arylringe zueinander behindert ist. Ob diese Verdrillung den ΔF^0 -Wert der Ionisierung erniedrigt oder erhöht, hängt davon ab, ob die Destabilisierung in der kovalenten oder kationischen Komponente eine größere Rolle spielt. Geht man davon aus, daß die elektronischen Effekte in der *ortho*- und *para*-Position ähnlich sind, so kann man den rein sterischen Einfluß aus der Differenz $\Delta\Delta F^0$ zwischen ΔF^0 -*para* und ΔF^0 -*ortho* abschätzen.

Tab. 1. Basizitäts- und Stabilitätswerte für die Ionisierung von Diphenylmethanolen (DPM) und Triphenylmethanolen (TPM) in wäßriger Schwefelsäure-Lösung bei 25°C

Verb.	pK_{R^+}	ΔF^0	ΔF_{R^+}	$\Delta\Delta F^0$ (<i>o</i> - <i>p</i>)
DPM ^{1a)}	-13.43	-18.3	-9.3	
4,4'-(OCH ₃) ₂ DPM	-5.66	-7.7	1.3	
9c	-8.95	-12.2	-3.2	-4.5
8a	-8.25	-11.2	-2.2	-3.5
TPM ^{1a)}	-6.57	-9.0	0.0	
4,4'-(OCH ₃) ₂ TPM	-1.06	-1.5	7.5	
9d	-3.53	-4.8	4.2	-3.3
8b	-2.81	-3.8	5.2	-2.3

Tab. 2. Vergleich der Absorptionsmaxima der bei der Ionisierung in konz. Schwefelsäure bei 25°C gebildeten Carbokationen

Verb.	λ_{\max} [nm]	log ϵ	Verb.	λ_{\max} [nm]	log ϵ
9c	568	4.17	9d	584	3.74
	396	4.13		478	3.98
8a	560	4.36	8b	422	4.19
	402	4.27		556	3.99
				512 (sh)	3.94
			422	4.32	

Wie die in Tab. 1 aufgeführten Meßergebnisse zeigen, ist die Stabilität der *ortho*-substituierten Verbindungen gegenüber den *para*-substituierten erniedrigt, wobei die Destabilisierung bei den sterisch anspruchsvolleren Triphenylmethan-Derivaten geringer ist als bei den Diphenylmethan-Verbindungen. Durch den Einfluß des Kronenether-rings kommt es offenbar in beiden Reihen zu einer Stabilisierung des kationischen Zustandes, was auf eine intraanulare Komplexierung des Carbeniumzentrums durch den Etherring deutet. Dafür sprechen auch signifikante Änderungen in den ¹H-NMR-Spektren nach der Ionisierung mit CF₃CO₂D (in CDCl₃). So kommt es beim Triphenylmethan-Liganden **8b** neben einer Tieffeldverschiebung der Arylprotonen-Signale von 0.6 ppm zu einer starken Linienverbreiterung des AA'BB'-Systems der Segmente i, was eine konformative Fixierung des Etherrings beim ionisierten Liganden nahelegt.

Auch beim Diphenylmethan-Kronenether **8a** sind die Signale der CH₂CH₂O-Protonen i verbreitert, und zusätzlich kommt es zu einer Tieffeldverschiebung der Signale

der Segmente ii von 0.25 ppm. Die Signale der Aromatenprotonen sind dabei um 0.2 ppm und des Methylenprotons um 1.3 ppm zu tieferem Feld verschoben.

b) Carbanionen

Die Carbanionen **4a** – **c** wurden mittels *n*-Butyllithium in Diethylether oder Tetrahydrofuran aus den Di- und Triarylmethan-Verbindungen **1a**, **b**, **e** erzeugt. Ihr Auftreten zeigt sich durch eine Absorptionsbande im Bereich von 400–500 nm. Die genaue Lage des Maximums hängt von der durch Lösungsmittel, Temperatur und Gegenion bedingten Art des Ionenpaares ab^{1b)}. Wie Untersuchungen an unsubstituiertem Di- und Triphenylmethan gezeigt haben, liegen die Carbanion-Alkalimetallsalze in Diethylether bevorzugt als Kontaktionenpaar vor, in THF dagegen als extern-solvatisiertes Kontakt- bzw. solvensgetrenntes Ionenpaar^{15a,b)}. Der Übergang wird von einer bathochromen λ_{\max} -Verschiebung im UV und sichtbaren Bereich des Spektrums begleitet. Um den Einfluß des Kronenethers auf die Form des Ionenpaares zu studieren, wurden die Carbanionen **4a** – **c** sowohl in Diethylether als auch in THF erzeugt und spektroskopisch untersucht. Als Gegenion wurden Li^+ und K^+ verwendet, wobei zum einfachen Austausch von K^+ gegen Li^+ das Verfahren von *Lochmann/Schlosser*^{16a,b)} benutzt wurde, indem zu der etherischen Lösung von *n*-Butyllithium eine äquimolare Menge Kalium-*tert*-butylat gegeben wurde. Wie Vergleichsmessungen mit Diphenylmethan ergaben, entsprachen die jeweiligen λ_{\max} -Werte den Literaturwerten^{1a,15b)}. Um den chelatisierenden Einfluß der beiden *ortho*-Alkoxy-Substituenten vom Effekt des übrigen Kronenetherrings unterscheiden zu können, wurden auch die entsprechenden 2,2'-Dimethoxy-Verbindungen **9a**¹⁷⁾ und **9b**^{14b)} vergleichend gemessen.

Tab. 3. Absorptionsmaxima der Carbanionen nach Ionisierung der Diphenylmethane (DPM) und Triphenylmethane (TPM) in Diethylether und THF bei 25°C

Verb.	λ_{\max} [nm]				log ϵ Li^+/THF
	in Diethylether Li^+	K^+	in THF Li^+	K^+	
DPM ^{13b)}	407	432	418	440	4.48
9a	418	438	434	458	4.33
1a	412	434	428	448	4.40
1e	416	432	422	436	4.41
TPM ^{13a)}	446	476	500	486	4.45
9b	420	444	434	458	4.32
1b	436	452	436	460	4.41

Wie Tab. 3 zeigt, kommt es bei den Diphenylmethanen durch Einführung der *ortho*-Alkoxy-Substituenten zu einer bathochromen λ_{\max} -Verschiebung. In Diethylether liegen alle Diphenylmethan-Salze als Kontaktionenpaar vor; beim Übergang zu THF als Lösungsmittel kommt es bei der unsubstituierten Verbindung **9a** zu einer Solvens-trennung. Die Krone bewirkt eine verminderte bathochrome Verschiebung, wobei der größere Kronenring die geringste Änderung zeigt und auch in THF für Lithium und Kalium annähernd die für Kontaktionenpaare charakteristischen Werte ergibt.

Die Einführung der *ortho*-Alkoxy-Substituenten im Triphenylmethan-System führt zu einer hypsochromen λ_{\max} -Verschiebung. Hier bewirkt der Kronenether, daß in THF das Carbanion-Li⁺-Kontaktionenpaar stabil ist. Allgemein folgt aus der *ortho*-Substitution eine Abnahme der Extinktion, die bei den Coronanden¹²⁾ schwächer ausgeprägt ist als bei den unverkronten Methoxyverbindungen **9a, b**.

Als Beispiel für Reaktionen mit Carbanion-Kronenethern wurde das Lithiumsalz von **4a** mit festem CO₂ umgesetzt und ergab den 1,1-Diphenylelessigsäure-Liganden **1d**; mit Iodethan wurde die 1,1-Diphenylpropano-Krone **1c** erhalten.

c) Carben-Kronenether

Zur Darstellung der Carbenkronenverbindung **5** wurde vom Hydrazon **2c** und dem Tosylhydrazon **2d** ausgegangen. Die Umsetzung von **2d** mit Natriummethylat in Pyridin bei 80°C¹⁸⁾ führt zur intermediären Bildung der Diazoverbindung **2g**, welche unter diesen Bedingungen instabil ist und über das Carben **5** unter intramolekularer Insertion den Kronenether **12** ergibt. Dies entspricht den Ergebnissen von *Crow* und *McNab*, die bei Arylcarbenen durch benachbarte *O*-Substituenten einen aktivierenden Einfluß auf die C-H-Insertion beobachteten, mit bevorzugter Bildung eines Fünfrings¹⁹⁾. Dieselbe Kronenverbindung **12** wird auch durch trockene Pyrolyse²⁰⁾ der isolierten Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze des Tosylhydrazons **2d** bei 160°C erhalten. Das Dimerisierungsprodukt **13** wurde hierbei nicht gefunden. Die Diazoverbindung **2g** wurde durch Oxidation des Hydrazons **2c** mit Quecksilber(II)oxid²¹⁾ erhalten. Erhitzt man **2g** auf 160°C, so wird wiederum durch intramolekulare Reaktion der Kronenether **12** erhalten. Erwärmt man **2g** in Gegenwart von Calciumthiocyanat in Essigester/Methanol, so bildet sich die Tetraphenylethen-bis-Krone **13**.

3. Kristalline Komplexe

Kronenether bilden in der Regel kristalline Komplexe mit anorganischen Salzen⁵⁾. Die Kation-Selektivität hängt dabei u. a. vom Kronendurchmesser und der Art und Anzahl der Koordinationsstellen ab¹²⁾. Die hier untersuchten Kronenether tragen verschiedene funktionelle Gruppen als Ringbestandteile, und es interessiert, wie diese die Bildung von Komplexen beeinflussen bzw. ob und in welcher Form diese Funktionen an der Koordination teilnehmen oder ausweichen.

Der Diphenylmethan-Ligand **1a** mit nur fünf koordinationsfähigen Sauerstoffatomen als Donorzentrum liefert einen Komplex mit NaSCN. Die Röntgenstrukturanalyse³⁾ ergab, daß sich die Krone dem Kation derartig anpaßt, daß die Donorzentren ein nahezu reguläres Fünfeck bilden (Abb. 1). Mit Kaliumsalzen konnte kein kristalliner Komplex erhalten werden. Entsprechend bildet die Alkyl-substituierte Kronenverbindung **1c** ebenfalls einen NaSCN-Komplex²²⁾. Wie signifikante Signalverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum zeigen, kommt es auch hier zu starken konformativen Veränderungen bei der Koordination.

Wird die an der Komplexbildung nicht beteiligte benzyliche CH₂-Gruppe durch eine Carbonylgruppe ersetzt, so werden stabile kristalline KSCN-Komplexe erhalten: Das Carbonyl-Sauerstoffatom wirkt als zusätzliches Donorzentrum (Abb. 2)²³⁾. Analog komplexiert das Oxim **2e** NH₄SCN unter Einbezug der Oxim-Gruppe als Koordinationsstelle.

Wie vielseitig die Möglichkeiten der Koordinierung sind, zeigt das Carbonsäure-Derivat **1d**, welches mit NH_3 ein stabiles 1:1-Addukt²⁴⁾ bildet. Ein weiteres Beispiel einer bemerkenswerten Komplexierung stellt das Trimethylammonium-iodid-Kronenderivat **7** dar, in dem es zur intramolekularen Stabilisierung durch $\text{CH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken kommt. Wie die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) zeigt²⁵⁾, liegt die Hydrazon-Gruppe in einer *endo*-Konformation vor, und die Krone formt sich wie ein unregelmäßiger Trog, in dem nicht mehr als drei Heteroatome coplanar angeordnet sind.

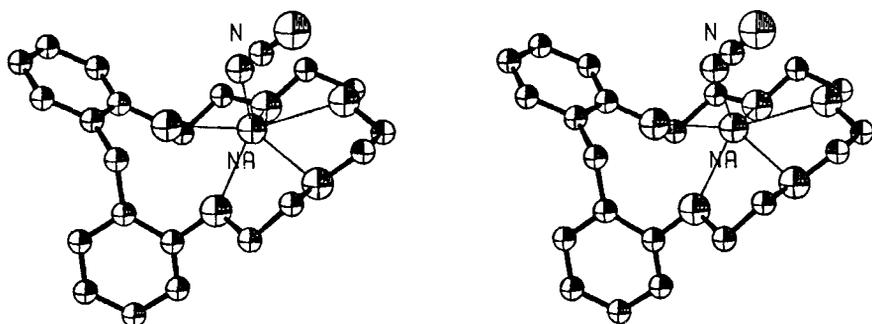


Abb. 1. Diphenylmethano-Krone **1a** · NaSCN^3) (Stereobild)

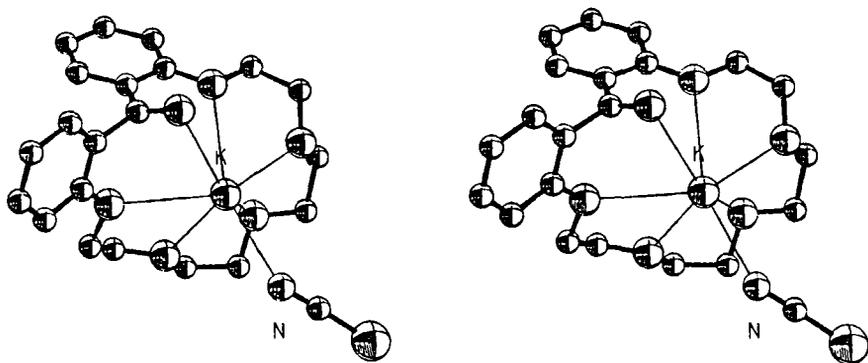


Abb. 2. Oxo-Krone **2a** · KSCN^{23}) (Stereobild)

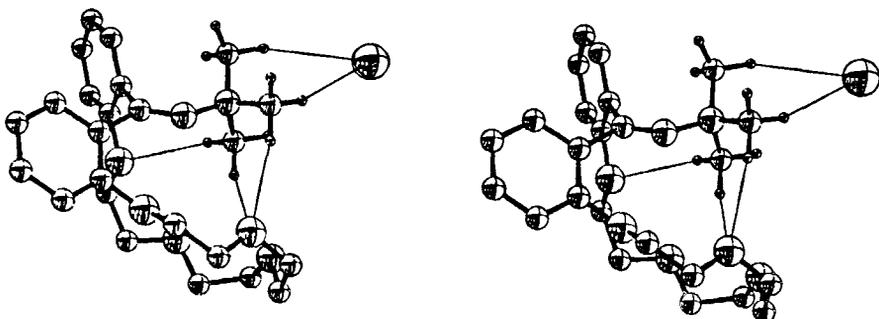


Abb. 3. Ammoniumiodid-Krone **7**²⁵⁾ (Stereobild)

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. J. Franke für die Erstellung der Stereozeichnungen.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Spectrophotometer Cary 219 (Varian). – IR: Infrarot Spectrophotometer SP 1100 (Pye Unicam); KBr-Preßlinge. – $^1\text{H-NMR}$: WH-90 (Bruker Physik AG); $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$. – Chromatographie: Kieselgel 60 (0.063–0.1 mm, Macherey, Nagel & Co., Düren).

[18]〈 $\text{O}_5(2,2')$ Benzophenono.2₄coronand-5〉 (2a)²⁶

Methode 1: Die Lösung von 3.00 g (8.38 mmol) [18]〈 $\text{O}_5(2,2')$ -Diphenylmethano.2₄coronand-5〉³⁾ (**1a**) in 50 ml Benzol wird mit 1.00 g feingepulvertem NaMnO_4 versetzt und bei Raumtemp. 1 h gerührt. Die Zugabe von 1.00 g NaMnO_4 wird noch zweimal wiederholt, wobei die Lösung vorher jeweils filtriert wird, um gebildetes Mangandioxid abzutrennen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform/Wasser (1:1), Abtrennen, Trocknen und Einengen der organischen Phase wird säulenchromatographisch mit Essigester gereinigt und aus Ether umkristallisiert: 2.16 g (69%) farblose Kristalle, Schmp. 44–45°C. – IR: 1655 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.44\text{--}4.15$ (Überlappung s-m, 16 H, OCH_2), 6.82 bis 7.51 (m, 8 Ar-H). – MS: $m/e = 372$ (M^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (372.4) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.96 H 6.63

Methode 2

a) 2,2'-Dihydroxybenzophenon-dimethylhydrazon (**9g**): Eine Mischung von 30.0 g (140 mmol) 2,2'-Dihydroxybenzophenon (**9f**) und 18.0 ml (420 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin wird in 100 ml *n*-Butanol 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird aus Methanol umkristallisiert: 29 g (81%) gelbe Kristalle, Schmp. 112–113°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.69$ (s, 6 H, CH_3), 6.60–7.58 (m, 8 Ar-H), 10.13 (br, 1 H, OH), 12.4 (br, 1 H, OH).

b) [18]〈 $\text{O}_5(2,2')$ Benzophenono.2₄coronand-5〉dimethylhydrazon (**2b**): Lösungen von 12.8 g (50.0 mmol) **9g** und 4.00 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml *n*-Butanol sowie 16.0 g (50.0 mmol) 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan in 100 ml *n*-Butanol werden simultan zu 200 ml siedendem *n*-Butanol getropft. Nach 6 h Rückflußsieden wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird mit 2proz. wäßriger Kalilauge gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Zur Isolierung wird das Produkt wie folgt umgesetzt:

c) *N,N,N*-Trimethyl[18]〈 $\text{O}_5(2,2')$ benzophenono.2₄coronand-5〉hydrazonium-iodid (**7**): Das Rohprodukt **2b** wird mit 20 ml (320 mmol) Iodmethan 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Iodmethans wird aus Ethanol umkristallisiert: 2.52 g (9%) gelbe Kristalle, Schmp. 162°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.60\text{--}3.67$ (m, 9 H, CH_3), 3.69–4.31 (Überlappung s-m, 16 H, OCH_2), 6.78–7.67 (m, 8 Ar-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{IN}_2\text{O}_5$ (556.4) Ber. C 51.81 H 5.98 N 5.03 Gef. C 51.58 H 6.12 N 5.02

d) **2a**: 2.00 g (3.60 mmol) **7** werden in 50 ml Ethanol/Wasser (4:1) 1 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand chromatographiert (SiO_2 , Essigester) und aus Ether umkristallisiert: 1.25 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. 44–45°C.

[21]〈 $\text{O}_6(2,2')$ Diphenylmethano.2₅coronand-6〉 (**1e**): Lösungen von 10.0 g (50.0 mmol) Bis(2-hydroxyphenyl)methan, 5.61 g (100 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml *n*-Butanol und 18.2 g (50.0 mmol) 1,14-Dibrom-3,6,9,12-tetraoxatetradecan in 100 ml *n*-Butanol werden simultan zu 200 ml siedendem *n*-Butanol getropft. Nach 12 h Rückflußsieden wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Dichlormethan aufgenommen. Nach Waschen mit 3proz.

wäßriger Kalilauge und Wasser, Trocknen und Eindampfen wird aus Ether umkristallisiert: 8.4 g (31%) farblose Kristalle, Schmp. 95–97°C. – ¹H-NMR: δ = 4.02 (s, 2H, ArCH), 3.68–4.20 (Überlappung, s-m, 16H, OCH₂), 6.71–7.27 (m, 8Ar-H). – MS: *m/e* = 402 (M⁺).

C₂₃H₃₀O₆ (402.5) Ber. C 68.64 H 7.51 Gef. C 68.32 H 7.63

[36] <O₁₀(2,2')Benzophenono.2,4-(2,2')benzophenono.2,4coronand-10> (6): Zu einer Lösung von 12.0 g (56.0 mmol) 2,2'-Dihydroxybenzophenon (9f) in 3proz. wäßriger Natronlauge wird solange eine gesättigte Bariumhydroxid-Lösung getropft, bis keine Fällung mehr auftritt. Das gelbe Bariumsalz von 9f wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 17.5 g (50.0 mmol) dieses Salzes werden mit 16.0 g (50.0 mmol) 1,11-Dibrom-3,6,9-trioxaundecan in 500 ml *n*-Butanol 3 d zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird in Chloroform aufgenommen, mit 3proz. wäßriger Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet, i. Vak. eingeengt und chromatographiert (SiO₂, Ether/Petrolether 4:1): 0.83 g (4.5%) farblose Kristalle, Schmp. 112–114°C. – IR: 1645 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 3.20–4.09 (m, 32H, OCH₂), 6.75–7.60 (m, 16Ar-H). – MS: *m/e* = 744 (M⁺).

C₄₂H₄₈O₁₂ (744.8) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.46 H 6.67

[18] <O₅(2,2')Benzophenono.2,4coronand-5>hydrazon (2c): Man füllt die Extraktionshülse eines Soxhlet-Extraktors mit 3.00 g frisch geglühtem Calciumoxid und erhitzt 2.00 g (5.40 mmol) des Ketons 2a mit 1.00 g (20.0 mmol) 100proz. Hydrazinhydrat in 50 ml absol. Ethanol zum Sieden. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und chromatographiert (SiO₂, Essigester): 1.39 g (67%) DC-einheitliches Öl. – ¹H-NMR: δ = 3.29–4.35 (Überlappung s-m, 16H, OCH₂), 5.55 (br, 2H, NH₂), 6.73–7.62 (m, 8Ar-H). – MS: *m/e* = 386 (M⁺).

C₂₁H₂₆N₂O₅ (386.5) Ber. C 65.27 H 6.78 N 7.25 Gef. C 65.05 H 7.02 N 7.20

[18] <O₅(2,2')Benzophenono.2,4coronand-5>(4-methylphenylsulfonyl)hydrazon (2d): 3.00 g (8.1 mmol) 2a werden mit 1.67 g (9.00 mmol) Tosylhydrazin in 50 ml Methanol mit 4 Tropfen konz. Salzsäure 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Methanol umkristallisiert: 3.83 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 174–175°C. – ¹H-NMR: δ = 2.4 (s, 3H, CH₃), 3.09–4.29 (Überlappung s-m, 16H, OCH₂), 6.64–6.95 (m, 10Ar-H), 8.15 (br, 1H, NH). – MS: *m/e* = 540 (M⁺).

C₂₈H₃₂N₂O₇S (540.6) Ber. C 62.21 H 5.97 N 5.18 Gef. C 62.06 H 6.01 N 5.19

[18] <O₅(2,2')Benzophenono.2,4coronand-5>oxim (2e): 0.75 g (2.00 mmol) 2a werden mit 0.20 g (2.80 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 0.20 g Natriumacetat in 20 ml Ethanol/Wasser (1:1) 1 h zum Sieden erhitzt. Das Ethanol wird i. Vak. abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird i. Vak. eingeengt, chromatographiert (SiO₂, Essigester) und aus Ether umkristallisiert: 0.78 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 173–174°C. – ¹H-NMR: δ = 3.51–4.24 (m, 16H, OCH₂), 6.80–7.38 (m, 8Ar-H). – MS: *m/e* = 387 (M⁺).

C₂₁H₂₅NO₆ (387.4) Ber. C 65.10 H 6.50 N 3.62 Gef. C 64.92 H 6.56 N 3.49

[18] <O₅(2,2')Benzophenono.2,4coronand-5>(2,4-dinitrophenyl)hydrazon (2f): Zu 2.50 g (6.70 mmol) 2a in 20 ml Eisessig wird eine Lösung von 1.40 g (7.00 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml Wasser und 0.45 ml konz. Salzsäure gegeben und bei Raumtemp. 24 h gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit Eisessig/Wasser (1:1) gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert: 3.27 g (88%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 152°C. – ¹H-NMR: δ = 3.33–4.44 (Überlappung m-s, 16H, OCH₂), 6.78–9.02 (m, 11Ar-H), 11.3 (s, 1H, NH). – MS: *m/e* = 552 (M⁺).

C₂₇H₂₈N₄O₉ (552.5) Ber. C 58.69 H 5.11 N 10.14 Gef. C 58.55 H 5.06 N 9.94

[18]⟨O₅(2,2')Diphenylmethano.2₄coronand-5⟩20-ol (**8a**): 3.00 g (8.10 mmol) **2a** in 20 ml THF werden zu einer Mischung von 0.38 g (10.0 mmol) LiAlH₄ in 20 ml THF getropft. Es wird 1 h zum Sieden erhitzt. Das überschüssige LiAlH₄ wird anschließend hydrolysiert und soviel 2 N H₂SO₄ zugetropft, bis eine klare Lösung entsteht. Nach Abdestillieren der THF-Phase i. Vak. wird mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit 3proz. wäßriger Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und aus Ether umkristallisiert: 2.7 g (89%) farblose Kristalle, Schmp. 95°C. – ¹H-NMR: δ = 3.4 (d, 1H, OH), 3.62–4.24 (Überlappung s-m, 16H, OCH₂), 6.64 (d, 1H, ArCH), 6.78–7.33 (m, 8Ar-H). – MS: m/e = 374 (M⁺).

C₂₁H₂₆O₆ (374.4) Ber. C 67.36 H 7.00 Gef. C 67.41 H 7.22

[18]⟨O₅(2,2')Triphenylmethano.2₄coronand-5⟩20-ol (**8b**): Zu 5.00 ml (10.0 mmol) einer 2 M Lösung von Phenyllithium in Benzol/Ether (7:3) und 20 ml Ether wird unter Argon eine Lösung von 3.00 g (0.10 mmol) **2a** in 20 ml Ether getropft und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 ml Wasser wird die Etherphase abgetrennt, mit 2 N H₂SO₄, 3proz. wäßriger Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Ether umkristallisiert: 1.24 g (34%) farblose Kristalle, Schmp. 121–122°C. – ¹H-NMR: δ = 3.24–4.20 (m, 16H, OCH), 5.64 (s, 1H, OH), 6.55–7.4 (m, 13Ar-H). – MS: m/e = 450 (M⁺).

C₂₇H₃₀O₆ (450.5) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.87 H 6.63

[18]⟨O₅(2,2')Triphenylmethano.2₄coronand-5⟩ (**1b**): Zu einer Lösung von 1.00 g (2.20 mmol) **8b** in 10 ml Eisessig gibt man 0.50 g Zinkpulver und 0.2 ml konz. Salzsäure und rührt 3 h bei Raumtemp. Nach Verdünnen mit 50 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit 3proz. wäßriger Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet und nach Eindampfen i. Vak. aus Methanol umkristallisiert: 0.60 g (52%) farblose Kristalle, Schmp. 98–99°C. – ¹H-NMR: δ = 3.53–4.09 (Überlappung m-s, 16H, OCH₂), 6.31 (s, 1H, CH), 6.75–7.38 (m, 13Ar-H). – MS: m/e = 434 (M⁺).

C₂₇H₃₀O₅ (434.5) Ber. C 74.63 H 6.96 Gef. C 74.60 H 6.79

20,20'-Bi[18]⟨O₅(2,2')diphenylmethano.2₄coronand-5⟩ (**10**): Zu einer Lösung von 0.65 ml (6.00 mmol) TiCl₄ in 50 ml THF gibt man bei 0°C im Argon-Strom 0.85 g (13.0 mmol) Zinkstaub in fünf Portionen sowie 0.52 ml Pyridin und tropft dazu eine Lösung von 2.00 g (5.30 mmol) **2a** in 30 ml THF. Unter Rühren wird 20 h zum Sieden erhitzt, und nach Abkühlen werden 25 ml 5proz. Na₂CO₃-Lösung zugegeben. Die entstehende Suspension wird filtriert und der Filterkuchen mit Ether gewaschen, der wäßrige Anteil des Filtrats mit Ether extrahiert, und die vereinigten Etherphasen werden mit 1 N HCl und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Einengen wird aus Methanol/Essigester umkristallisiert: 1.29 g (67%) farblose Kristalle, Schmp. 180 bis 182°C. – ¹H-NMR: δ = 3.38–4.20 (Überlappung s-m, 32H, OCH₂), 5.81 (s, 2H, ArCH), 6.47–7.38 (m, 16Ar-H). – MS: m/e = 714 (M⁺).

C₄₂H₅₀O₁₀ (714.9) Ber. C 70.57 H 7.05 Gef. C 70.26 H 7.18

1,1,2-Tetrakis(2-methoxyphenyl)ethan (**11**): 1.30 g (5.30 mmol) **9e** werden analog der obigen Vorschrift umgesetzt. Das Produkt wird aus Ether umkristallisiert: 1.04 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 235–236°C. – ¹H-NMR: δ = 3.52 (s, 12H, CH₃), 5.76 (s, 2H, ArCH), 6.47–7.40 (m, 16Ar-H). – MS: m/e = 454 (M⁺).

C₃₀H₃₀O₄ (454.6) Ber. C 79.27 H 6.65 Gef. C 78.92 H 6.69

[18]⟨O₅(2,2')Diphenylmethano.2₄coronand-5⟩20-carbonsäure (**1d**): Zu einer Lösung von 3.00 g (8.38 mmol) **1a** in 50 ml Benzol/Ether (1:1) werden bei –10°C 6.50 ml (10.0 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.55 N in *n*-Hexan) getropft. Nach 30 min Rühren gibt man festes CO₂ dazu und säuert mit 2 N HCl an. Die organische Phase wird i. Vak. abdestilliert und der wäßrige Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der Chloroformphase, Waschen mit Was-

ser und Trocknen wird i. Vak. eingedampft und aus Methanol umkristallisiert: 3.05 g (90%) farblose Kristalle, Schmp. 177 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.69–4.29 (m, 16H, OCH₂), 5.67 (s, 1H, ArCH), 6.78–7.38 (m, 8 Ar-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_7$ (402.5) Ber. C 65.66 H 6.51 Gef. C 65.55 H 6.70

[18] $\langle \text{O}_5(2,2')\text{-}1,1\text{-Diphenylpropano.}2_4\text{coronand-}5 \rangle$ (**1e**): Zu einer Lösung von 1.00 g (2.80 mmol) **1a** in 40 ml Benzol/Ether (1:1) gibt man bei –10 °C 2.00 ml (3.10 mmol) einer *n*-Butyllithium-Lösung (1.55 N in *n*-Hexan) und rührt 30 min. Dazu tropft man 0.45 g (2.80 mmol) Iodethan, läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt weitere 2 h. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wird die organische Phase i. Vak. abdestilliert und der wäßrige Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, i. Vak. eingengt und chromatographiert (SiO₂, Essigester): 8.61 g (57%) Öl. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.75–1.02 (m, 3H, CH₃), 1.75–2.04 (m, 2H, CH₂), 3.71–4.13 (Überlappung m-s, 16H, OCH₂), 4.78–5.11 (m, 1H, ArCH), 6.75–7.24 (m, 8 Ar-H). – MS: m/e = 386 (M⁺).

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (386.5) Ber. C 71.48 H 7.82 Gef. C 71.80 H 8.04

[15] $\langle \text{O}_4(2,3)\text{-}2,3\text{-Dihydrobenzofurano.}1_23(1,2)\text{benzeno-coronand-}4 \rangle$ (**12**)

Methode 1: 0.30 g (0.55 mmol) **2d** werden zusammen mit 0.05 g (0.90 mmol) Natriummethanolat in 5 ml Pyridin bei 80 °C 2 h gerührt. Danach gießt man die Reaktionslösung in 50 ml Eiswasser und extrahiert mit Ether. Nach Abtrennen und Waschen der Etherphase mit gesättigter NaCl-Lösung und Trocknen wird chromatographiert (SiO₂, CHCl₃) und aus Essigester umkristallisiert: 98 mg (50%) farblose Kristalle, Schmp. 135–136 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.55–4.91 (m, 16H), 6.78–7.29 (m, 8 Ar-H). – MS: m/e = 356 (M⁺).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (356.4) Ber. C 70.77 H 6.79 Gef. C 70.74 H 7.00

Methode 2: 1.30 ml (2.00 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (1.55 N) werden unter Argon bei 0 °C zu 1.00 g (1.85 mmol) **2d** in 20 ml THF gespritzt und 1 h gerührt. Dabei fällt das Salz aus. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der zurückbleibende Feststoff bei 35 °C/0.2 Torr getrocknet. Danach wird dieser 30 min auf 160 °C erhitzt, der entstehende Rückstand chromatographiert (SiO₂, Essigester) und aus Essigester umkristallisiert: 0.42 g (64%) **12**, Schmp. 135–136 °C.

Methode 3: 1.00 g (2.60 mmol) **2c** in 40 ml Benzol/Ether (1:1) werden mit 1 g gelbem HgO und 0.1 g KOH unter Luftausschluß unter Argon 1 h gerührt. Danach wird dekantiert und zweimal mit je 1.0 g HgO versetzt. Die rote Lösung wird filtriert und ergibt nach Einengen ein rotes Öl, welches sich bei verschiedenen Reinigungsversuchen zersetzte und deshalb roh weiterverwendet wurde. Erhitzt man dieses Öl auf 120 °C, entfärbt es sich unter N₂-Entwicklung und ergibt nach Chromatographie (SiO₂, CHCl₃) und Umkristallisieren aus Essigester 0.16 g (17%) **12**, Schmp. 135–136 °C.

20,20'-*Bi*[18] $\langle \text{O}_5(2,2')\text{Diphenylmethano.}2_4\text{coronand-}5 \rangle$ *yliden* (**13**): 1.00 g (2.60 mmol) **2c** werden entsprechend Methode 3 umgesetzt. Der rote ölige Rückstand wird in Essigester aufgenommen, die Lösung mit einer Lösung von 0.20 g Calciumthiocyanat in 2 ml Methanol versetzt, auf 50 °C erhitzt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Unter Entfärbung bildet sich der dimer Kronenether **13**. Nach Chromatographie (SiO₂, CHCl₃) wird aus Methanol umkristallisiert: 65 mg (7%), Schmp. 221 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.93–4.47 (m, 32H, OCH₂), 6.35–7.55 (m, 16 Ar-H). – MS: m/e = 712.

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_{10}$ (712.8) Ber. C 70.77 H 6.79 Gef. C 70.57 H 6.80

1c · NaSCN-Komplex: 0.39 g (1.00 mmol) **1c** in 15 ml Essigester werden zu 0.081 g (1.00 mmol) Natriumthiocyanat in 1 ml Methanol gegeben. Es wird 30 min zum Sieden erhitzt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 0.36 g (76%), Schmp.

162–163°C. – ¹H-NMR: δ = 0.75–1.04 (m, 3H, CH₃), 1.73–2.09 (m, 2H, CH₂), 3.51–4.38 (Überlappung m-s, 16H, OCH₂), 4.49–4.71 (m, 1H, ArCH), 6.78–7.29 (m, 8Ar-H).

C₂₄H₃₀NNaO₃S (467.6) Ber. C 61.65 H 6.47 N 3.00 Gef. C 61.74 H 6.59 N 2.90

2a · KSCN-Komplex: 0.22 g (0.60 mmol) **2a** in 15 ml Essigester werden zu 0.60 g (0.60 mmol) Kaliumthiocyanat in 1 ml Methanol gegeben. Dann wird 30 min zum Sieden erhitzt, die Lösung eingeeengt, der Komplex mit Petrolether ausgefällt und aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 0.26 g (93%), Schmp. 148–149°C. – IR: 1673 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 3.49–4.20 (Überlappung m-s, 16H, OCH₂), 6.87–7.55 (m, 8Ar-H).

C₂₂H₂₄KNO₆S (469.6) Ber. C 56.27 H 5.15 N 2.98 Gef. C 56.02 H 5.30 N 3.20

2e · NH₄SCN-Komplex: 0.20 g (0.52 mmol) **2e** in 10 ml Essigester werden zu 0.040 g (0.52 mmol) Ammoniumthiocyanat in 1 ml Methanol gegeben. Nach 30 min Sieden und Eindampfen der Lösung wird aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 0.22 g (85%), Schmp. 165–166°C.

C₂₂H₂₉N₃O₆S (463.6) Ber. C 57.00 H 6.31 N 9.06 Gef. C 56.54 H 6.26 N 8.92

1d · NH₃-Komplex: In eine Lösung von 0.60 g (1.50 mmol) **1d** in 20 ml Essigester/Methanol (9:1) leitet man bei Raumtemp. 15 min NH₃. Dabei fällt das Addukt als farbloser Niederschlag aus. Nach Stehenlassen über Nacht wird der Feststoff abfiltriert und bei Raumtemp. getrocknet: 0.60 g (96%), Schmp. 177°C (Zers.).

C₂₂H₂₉NO₇ (419.5) Ber. C 62.99 H 6.97 N 3.34 Gef. C 62.88 H 7.02 N 3.19

- 1) 1a) G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Vol. IV, Wiley Interscience, New York 1973. – 1b) E. Bunzel und T. Durst, Comprehensive Carbanion Chemistry, Elsevier, Amsterdam 1980. – 1c) W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- 2) 2a) H. A. Staab, A. Ruland und C. Kuo-Chen, Chem. Ber. **115**, 1755, 1765 (1982). – 2b) H. A. Staab und R. Alt, Chem. Ber. **117**, 850 (1984). – 2c) R. Alt und H. A. Staab, Tetrahedron Lett. **25**, 633 (1984).
- 3) F. A. v. Itter, F. Vögtle, G. Weber und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 262 (1983).
- 4) D. J. Sam und H. E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4024 (1972).
- 5) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7017 (1967).
- 6) P. A. S. Smith und E. E. Most jr., J. Org. Chem. **22**, 358 (1957).
- 7) H. H. Szmant und C. McGinnis, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2890 (1950).
- 8) W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. **1952**, 4735.
- 9) J. P. Dix und F. Vögtle, Chem. Ber. **114**, 638 (1981).
- 10) 10a) D. Lenoir, Synthesis **1977**, 553. – 10b) J. Leimner und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **115**, 3697 (1982).
- 11) C. Graebe und A. Feer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 2607 (1886).
- 12) F. Vögtle (Hrsg.), Host-Guest Complex Chemistry, I–III, Top. Curr. Chem. Bd. **98**, Bd. 101 und Bd. 121, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981, 1982 und 1984.
- 13) 13a) A. M. Arnett und R. D. Bushick, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1564 (1964). – 13b) N. C. Deno, J. Jaruzelski und A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3044 (1955).
- 14) 14a) K. Ziegler und C. Ochs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2256 (1922). – 14b) A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **354**, 181 (1907).
- 15) 15a) E. Bunzel und B. C. Menon, J. Org. Chem. **44**, 317 (1979). – 15b) E. Bunzel und B. C. Menon, Can. J. Chem. **57**, 999 (1979).
- 16) 16a) M. Schlosser, J. Organomet. Chem. **8**, 9 (1967). – 16b) L. Lochmann, J. Pospisil und D. Lim, Tetrahedron Lett. **1966**, 257.
- 17) O. Kruber und H. Lauenstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1693 (1941).
- 18) D. G. Farnum, J. Org. Chem. **28**, 870 (1963).

- 19) *W. D. Crow* und *H. McNab*, *Aust. J. Chem.* **32**, 89, 99, 111, 123 (1979).
- 20) *G. M. Kaufmann*, *J. A. Smith*, *G. G. Van der Stouw* und *H. Shechter*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 935 (1965).
- 21) *R. Baltzly*, *N. B. Mehta*, *R. B. Russell*, *R. E. Brooks*, *E. M. Grivsky* und *A. M. Steinberg*, *J. Org. Chem.* **26**, 3669 (1961).
- 22) *J. Petranek* und *O. Ryba*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 2033 (1974).
- 23) *G. Weber*, *Inorg. Chim. Acta* **74**, 55 (1983).
- 24) Vgl. *M. Newcomb*, *S. S. Moore* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6405 (1977).
- 25) *G. Weber*, *J. Mol. Struct.* **102**, 413 (1983).
- 26) *F. Vögtle* und *E. Weber*, *Inorg. Chim. Acta* **45**, L 65 (1980).

[204/84]