

## Drei- und sechsfach verbrückte phenyloge Cyclophane

Norbert Sendhoff<sup>\*)</sup>, Wolfram Kißener<sup>\*)</sup>, Fritz Vögtle<sup>\*\*)a</sup>, Sybille Franken<sup>\*)</sup> und Heinrich Puff<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1 (FRG)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1 (FRG)

Eingegangen am 31. Mai 1988

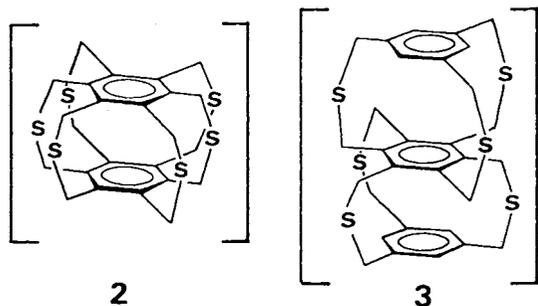
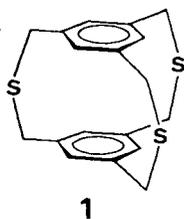
Die dreifach verbrückten Cyclophane **4**, **5**, das sechsfach verbrückte Phän **6** und die Tripeldecker-Verbindungen **7**, **8** werden beschrieben. Die Ausbeuten werden durch Variation verschiedener Bedingungen und durch den Cäsium-Effekt optimiert. Die Enantiomerenentrennung von **7** und die Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **4** werden mitgeteilt.

### New Three- and Sixfold Bridged Phenylogous Cyclophanes

The syntheses of the threefold bridged cyclophanes **4**, **5**, of the sixfold bridged cyclophane **6**, and of the triple-layered cyclophanes **7**, **8** are reported. The yields have been optimized by variation of the reaction conditions and by use of the cesium effect. The enantiomer resolution of **7** and the X-ray structural analysis of **4** are discussed.

In der Wirt/Gast-Chemie hat es sich als nützlich erwiesen, die Wirthohlräume z. B. durch Veränderung der Anzahl der Brücken in Ringverbindungen vergrößern und verkleinern zu können, um gewisse Gastselektivitäten einzustellen oder zu variieren. In diesem Zusammenhang verfolgten wir das Ziel, eine auf mehrfach verbrückte phenyloge Cyclophane zugeschnittene Synthesemethodik zu entwickeln, die Wege zu neuen mehrfachen Makrocyclen mit höheren Ringgliederzahlen und damit größeren und darüber hinaus zueinander benachbarten Hohlräumen erschließt.

Wir beschreiben hier die Synthese der – gegenüber dem ersten bekannt gewordenen [3.3.3](1,3,5)Cyclophan (**1**)<sup>1)</sup> –



phenylogen [3.3.3]Trithiaphane **4** und **5** und des analogen, aber sechsfach verbrückten Phans **6**, dessen ringengeres Analogon **2** („Hexathia-Superphan“) noch nicht bekannt ist<sup>2)</sup>.

Die zu dem ebenfalls noch nicht beschriebenen Cyclophan **3** phenylogen Phane **7** und **8** werden gleichfalls erörtert<sup>3)</sup>.

### 1. Synthesen

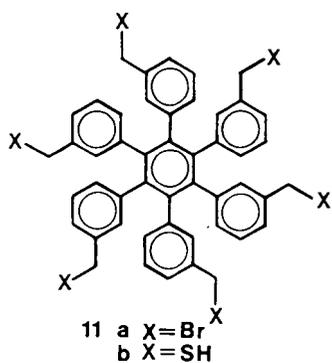
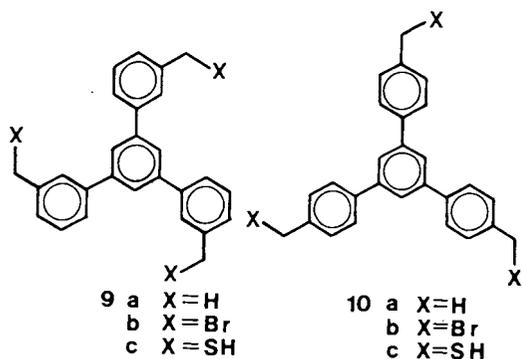
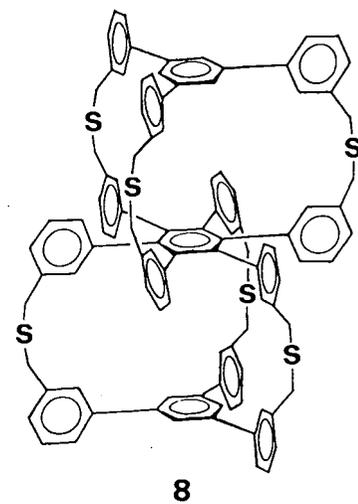
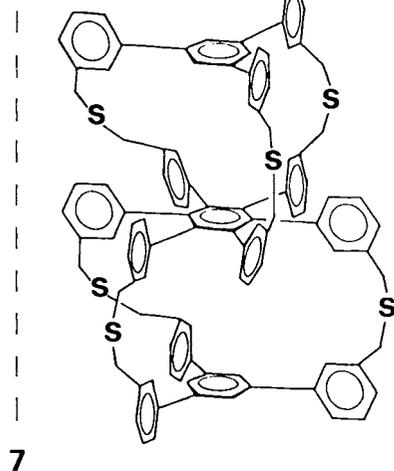
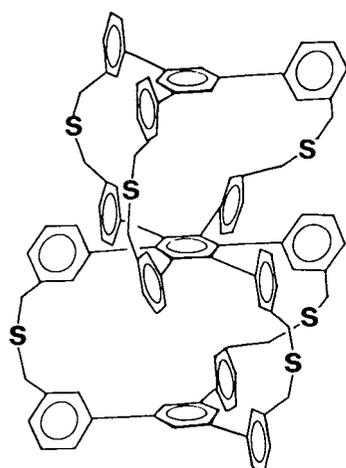
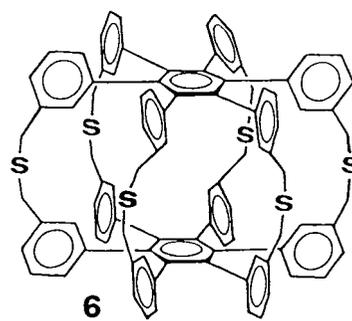
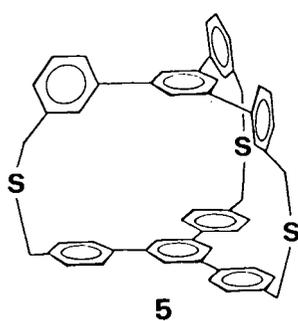
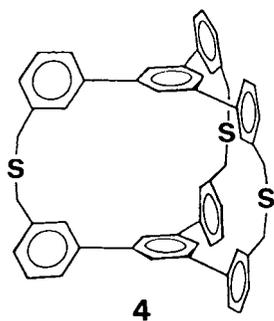
Alle polycyclischen Sulfide **4**–**8** lassen sich nach dem Bausteinkonzept aus den Ausgangsstoffen **9**–**11** zusammensetzen.

Synthesen verschiedener Thiaphane nach dem Verdünnungsprinzip sind beschrieben<sup>2,4,5)</sup>. Da obige phenyloge Ausgangssubstanzen jedoch in dem zur Cyclisierung verwendeten Lösungsmittel oft schwerlöslich sind, wurde aus der Not eine Tugend gemacht, indem man in heterogener Phase arbeitete: Die Verdünnung und damit die Selektivität wird dabei durch die Schwerlöslichkeit der Ausgangsstoffe erzielt. Abschätzungen zeigen, daß man bei dieser Verfahrensweise in einem Konzentrationsbereich liegt, der zur Bildung von Ringverbindungen, die aus zwei Bausteinen zusammengesetzt werden, günstig ist<sup>6)</sup>.

Als Prüfstein diente der Cyclus **4**, dessen Herstellung aus **9b** und **9c** optimiert wurde. Dieses Verfahren wurde dann auf die Synthese der anderen Cyclen angewandt, die zuvor nach bislang üblichen Verfahren nicht erhalten werden konnten! Die *meta*-funktionalisierten Cyclisierungskomponenten **9b**, **c** wurden gewählt, um in **4** einen weniger flachen Molekülhohlraum zu schaffen, als er bei einer *para*-Überbrückung gegeben wäre.

Aus **9a** wird mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) das 1,3,5-Tris(3-brommethylphenyl)benzol (**9b**) in 51% Ausbeute gewonnen. **9c** wird nach Pan und Fletcher<sup>7)</sup> durch Umsetzung mit Thioharnstoff in Dimethylsulfoxid in 62% Ausbeute erhalten. Die analogen *para*-substituierten Triphenylbenzole **10b**, **c** werden analog aus **10a** hergestellt.

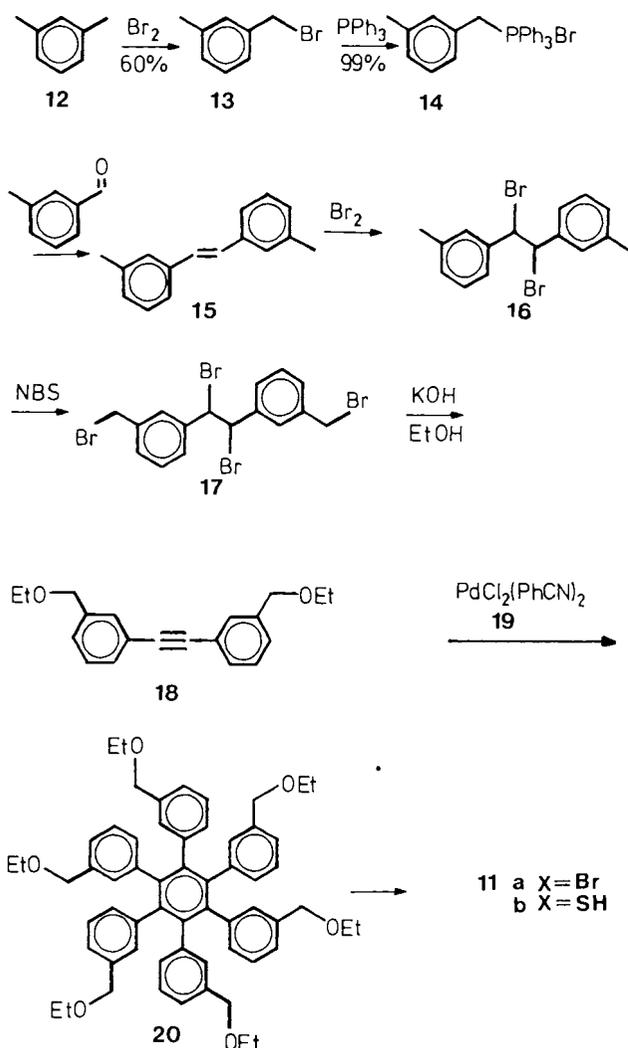
<sup>\*)</sup> Neue Anschriften: N. Sendhoff, BASF AG, D-6700 Ludwigshafen (FRG); W. Kißener, Bayer AG, D-5090 Leverkusen (FRG); S. Franken, Department of Chemical Physics, University of Groningen, Nijenborgh 16, NL-9747 AG Groningen (The Netherlands).



Die *meta*-substituierten Hexaphenylbenzole **11a, b** werden in mehreren Stufen ausgehend von *m*-Xylol (**12**) erhalten. **12** wird mit Brom in 60% Ausbeute zum *m*-Methylbenzylbromid (**13**) bromiert, welches mit Triphenylphosphan in 99% Ausbeute zum Triphenyl(*m*-xylyl)phosphoniumbromid (**14**) umgesetzt wird. Aus diesem erhält man durch Wittig-Reaktion mit *m*-Tolualdehyd 3,3'-Dimethylstilben (**15**). Bromierung von **15** führt zu 1,2-Dibrom-1,2-bis(*m*-tolylethan) (**16**), das mit NBS zur Brommethyl-Verbindung **17** umgesetzt wird. Eliminierung unter gleichzeitiger Substitution mit KOH in Ethanol führt zum 3,3'-Bis-(ethoxymethyl)tolan (**18**), das mit dem als Katalysator wirksamen Bis(benzonitril)palladiumdichlorid (**19**)<sup>8)</sup> in Benzol zu Hexakis[3-(ethoxymethyl)phenyl]benzol (**20**) umgesetzt wird. Die Etherspaltung mit Et<sub>2</sub>O – BF<sub>3</sub> und Acetylbromid in Dichlormethan führt zum Hexakis[3-(bromomethyl)phenyl]benzol (**11a**), das in Dimethylsulfoxid<sup>7)</sup> zu Hexakis[3-(mercaptomethyl)phenyl]benzol (**11b**) umgesetzt wird.

Nach wenig erfolgreichen Versuchen, den Cyclus **4** mit Hilfe des Verdünnungsprinzips<sup>9)</sup> herzustellen, wurden das Tribromid **9b** und das Trithiol **9c** in konzentrierter Lösung mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base in 37% Ausbeute zum Cyclus **4** umgesetzt. Ein Wechsel der Base zu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> brachte eine drastische Verringerung der Ausbeute auf 5% mit sich. Ähnliche „Cäsium-Effekte“ wurden auch an anderen Beispielen beobachtet<sup>10,11)</sup>.

Das Thiaphan **5**, das aus *meta*- und *para*-funktionalisierten Teilstücken besteht, läßt sich aus den Bausteinen **9c** und **9b** zusammensetzen. Mehrfache Versuche, das Thiaphan **5** aus den invers substituierten Bausteinen **9b** und **10c** zu synthetisieren, schlugen bemerkenswerterweise fehl. Wir führen dies auf sterische Effekte zurück: Das Trithiol **9c** als Nucleophil paßt räumlich besser in der ersten Kombination der Teilstücke zum Bromid **10b** als in der zweiten. Der Unterschied liegt in der „Spannweite“ der *meta*- und *para*-Bausteine.



Der sechsfach verbrückte Makropolycyclus **6**<sup>2)</sup> stellt hohe Anforderungen an das Cyclisierungsverfahren. Die Ausbeute liegt ohne weitere Optimierung bei 0.5%, eine 500proz. Steigerung gegenüber dem ursprünglich durchgeführten Verfahren. Nachdem die Cyclisierung unter heterogenen Bedingungen bei verschiedenen einfacheren Ringschlüssen angewandt worden war, gelang auch die Sechsfach-Verbrückung zu dem chiralen Tripeldecker-Cyclophan **7**<sup>3)</sup>. Die Ausgangssubstanzen **9c** und **11a** wurden dabei im Verhältnis 2:1 in einem Benzol/Ethanol-Gemisch fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Chromatographische Aufarbeitung ergab den chiralen Tripeldecker in 4% Ausbeute.

## 2. Eigenschaften der Thiaphane 4–8

Erwartungsgemäß liegen die Protonenresonanzen der CH<sub>2</sub>-Gruppen der Cyclophane **4–7** bei 3.6–2.6 ppm (Tab. 1). Die wenig gespannten Polycyclen **4**, **5** und **8** absorbieren bei 3.6 ppm, die gespannten bei höherer Feldstärke. Die Phane **4**, **5** und **8** zeigen hochfeldverschobene Signale der aromatischen Protonen H<sub>i</sub>. In dem am wenigsten gespannten Thiaphan **4** absorbieren die H<sub>i</sub>-Protonen bei δ = 6.5 ppm. Beim Cyclophan **7** findet man eine Reihe von hochfeldverschobenen Absorptionen. Durch die starre Verdrillung des Moleküls bedingt, ergibt fast jedes Proton ein getrenntes Signal. Das Cyclophan **6** zeigt eine für räumlich fixierte Phane übliche Aufspaltung der CH<sub>2</sub>-Protonen zum AB-System.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cyclophane 4–8

Nr.	Frequenz [MHz]	δ [ppm]; in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>4</b>	200	7.6–7.3 (m, arom. H), 6.95 (s, H <sub>i</sub> ), 3.6 (s, CH <sub>2</sub> )
<b>5</b>	90	7.6–7.3 (m, arom. H), 6.5 (s, H <sub>i</sub> ), 3.9 (s, <i>p</i> -CH <sub>2</sub> ), 3.6 (s, <i>m</i> -CH <sub>2</sub> )
<b>6</b>	200	7.1–6.8 (m, arom. H), 3.2, 2.65 (AB, J <sub>AB</sub> = 15 Hz, CH <sub>2</sub> )
<b>7</b>	400	7.9–7.1 (5 s, 6 d, 8 Hz; 3 t, 15.2 Hz), 6.9–6.1 (3 s, 6 d, 8 Hz; 3 t, 15.2 Hz), 3.7–2.9 (6 d, 12.2 Hz; 2 dd, 14.4 Hz, 5.6 Hz)
<b>8</b>	400	7.5–7.2 (m, arom. H), 6.95 (s, H <sub>i</sub> ), 3.6 (s, CH <sub>2</sub> )

Nach Modellbetrachtungen ist der Cyclus **7** chiral (C<sub>2</sub>-Symmetrie). Chromatographische Trennung an Okamoto-Säulenmaterial [(+)-Polytritylmethacrylat; Elutionsmittel *n*-Hexan/Methanol/2-Propanol, 3:1:0.6] ergab, daß das (–)-Enantiomer leichter eluiert wird als das (+)-Enantiomer. Abbildung 1 zeigt den Circular dichroismus der auf diese Weise erhaltenen angereicherten Enantiomere von **7** (Cotton-Effekt bei λ = 252 nm)<sup>3)</sup>.

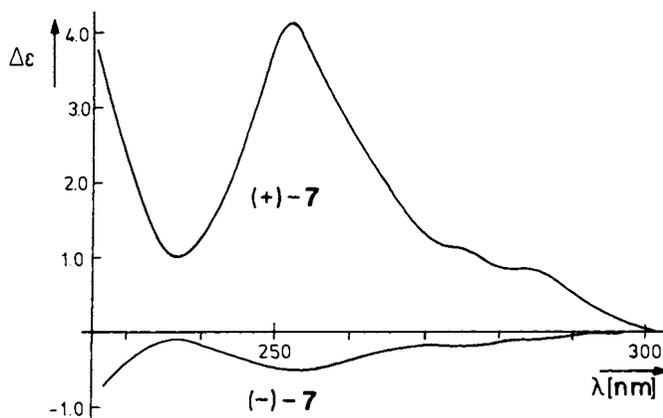


Abb. 1. Circular dichroismus der angereicherten Enantiomere von **7** (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

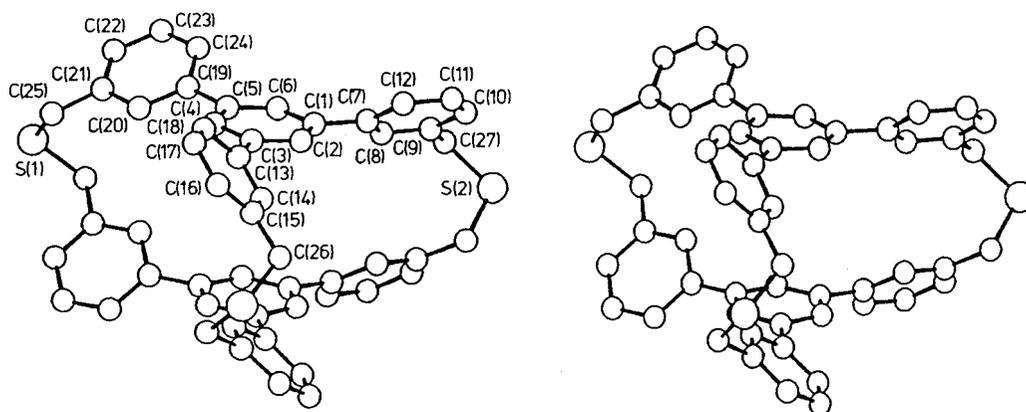


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 (Stereobild)

### 3. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 4

Das Molekül 4 hat  $C_2$ -Symmetrie (Abb. 2); in der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül. Eines der Schwefelatome liegt auf der kristallographischen zwei-zähligen Achse. Drei Phenylenringe sind propellerförmig um den zentralen Benzolring angeordnet und um  $40^\circ$  bzw.  $34^\circ$  bzw.  $42^\circ$  aus dessen Ebene gedreht. Die beiden zentralen Benzolringe sind 478 pm voneinander entfernt.

Im Kristallgitter sind zusätzlich Clathrat-artig eingeschlossene Toluolmoleküle vorhanden. Ihre vergleichsweise hohen Temperaturfaktoren zeigen, daß die Fixierung nur locker ist. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 1.5 Solvensmoleküle. Die zweite Hälfte des Toluolmoleküls (B) wird durch Raumgruppensymmetrie erzeugt. Das Methyl-Kohlenstoffatom erscheint doppelt und wurde mit der Besetzungsdichte  $1/2$  in die Verfeinerung miteinbezogen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn A. Ockenfels für experimentelle Mit-hilfe.

### Experimenteller Teil

**1,3,5-Tris(3-methylphenyl)benzol (9a)**<sup>18</sup>: In eine gekühlte Lösung aus 100 g (0.75 mol) *m*-Methylacetophenon<sup>19</sup> und 102 g (0.97 mol) Trimethylorthoformiat in 1 l Chloroform leitet man bis zur Sättigung HCl-Gas ein. Es wird ca. 12 h gerührt, zur Trockne eingedampft und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 45 g (0.13 mol, 52%), Schmp. 124–125°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>):  $\delta = 2.45$  (s, CH<sub>3</sub>), 7.1–7.7 (m, arom. H).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub> (348.2) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.14 H 7.02

**1,3,5-Tris[3-(brommethyl)phenyl]benzol (9b)**: 19.54 g (56.0 mmol) **9a**, 30.0 g (168 mmol) *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) (AIBN) werden 3 h in 1.2 l CCl<sub>4</sub> unter Rückfluß erhitzt, wonach heiß abfiltriert wird. Das aus der erkalten Lösung ausfallende Rohprodukt wird abgesaugt, in Dichlormethan gelöst und dreimal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird zur Trockne eingedampft und aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert; Ausb. 16.8 g (28.8 mmol, 51%), Schmp. 186–187°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>):  $\delta = 4.55$  (s, CH<sub>2</sub>), 7.35–7.8 (m, arom. H). — MS:  $m/z = 585$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>3</sub> (585.2) Ber. C 55.42 H 3.61 Gef. C 54.85 H 3.58

**1,3,5-Tris[3-(mercaptomethyl)phenyl]benzol (9c)**: 7.00 g (12.0 mmol) **9b** und 3.00 g (39.4 mmol) Thioharnstoff werden 3 d bei Raumtemp. in 100 ml DMSO gerührt. Man gießt in eine auf 0°C gekühlte Lösung aus 30.0 g NaOH in 300 ml Wasser und läßt 1 h rühren. Es wird mit halbkonz. Salzsäure so angesäuert, daß die Temp. nicht über 10°C ansteigt. Danach wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und in feuchtem Zustand in Chloroform gelöst. Die wäßrige Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und an einer kurzen Kieselgelsäule (5 × 20 cm) mit Dichlormethan als Laufmittel getrennt; Ausb. 3.31 g (7.50 mmol, 62%), *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.73 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 118°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>):  $\delta = 1.8$  (t, SH), 3.8 (d, CH<sub>2</sub>), 7.37–7.8 (m, arom. H). Die Verbindung wurde als Rohprodukt weiterverarbeitet.

**1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol (10a)**<sup>18</sup>: In eine eisgekühlte Lösung von 500 g (3.73 mol) 4-Methylacetophenon und 665 g (4.50 mol) Triethylorthoformiat in 1.75 l Chloroform leitet man bis zur Sättigung HCl-Gas ein. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Ethanol mehrmals umkristallisiert; Ausb. 177 g (51%), Schmp. 173–176°C (Lit. 172–174°C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>):  $\delta = 2.35$  (s, CH<sub>3</sub>), 7.1–7.7 (m, arom. H).

**1,3,5-Tris[4-(brommethyl)phenyl]benzol (10b)**<sup>6</sup>: 174 g (0.50 mol) **10a** werden in 2 l CCl<sub>4</sub> gelöst, 280 g (1.57 mol) NBS und eine Spatelspitze AIBN zugesetzt, dann wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß ab und dampft zur Trockne ein. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst, 3mal mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, getrocknet und zur Trockne eingedampft. Aus einer Toluol/Eisessig-Mischung (4:3) wird umkristallisiert; Ausb. 77 g (13%), Schmp. 192–194°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>):  $\delta = 4.55$  (s, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.7 (m, arom. H).

**1,3,5-Tris[4-(mercaptomethyl)phenyl]benzol (10c)**: Eine Lösung aus 4.82 g (63.5 mmol) Thioharnstoff und 11.24 g (20.0 mmol) **10b** in 100 ml DMSO werden 6 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt in eine auf 0°C gekühlte Lösung aus 22.0 g NaOH in 200 ml Wasser, läßt 30 min rühren und neutralisiert mit halbkonz. Salzsäure, wobei die Temp. 5°C nicht übersteigen soll. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Laufmittel getrennt; Ausb. 0.5 g (6%), *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.83 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>):  $\delta = 1.75$  (t, SH), 3.7 (d, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.8 (m, arom. H).

***m*-Methylbenzylbromid (13)**<sup>20</sup>: Zu 212.3 g (2.00 mol) *m*-Xylol läßt man in der Siedehitze unter Bestrahlung mit einer 500-W-Glüh-

lampe 319.6 g (2.00 mol) Brom so zutropfen, daß vom Rückflußkühler fließendes *m*-Xylol farblos bleibt (ca. 4 h). Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Destillation gereinigt; Ausb. 205 g (55%), Sdp. 105°C/14 Torr.

*Triphenyl(m-xylol)phosphoniumbromid* (**14**)<sup>21</sup>: Zu 66.9 g (0.36 mol) **13** in 500 ml trockenem Chloroform werden 95.0 g (0.36 mol) Triphenylphosphan gegeben. Man erhitzt langsam zum Sieden und hält 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. gibt man 800 ml Ether hinzu und filtriert das ausgefallene Salz ab; Ausb. 160 g (99%), Schmp. 290°C.

*3,3'-Dimethylstilben* (**15**)<sup>21</sup>: 5.50 g (0.78 mol) Lithium werden in 1.5 l Methanol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. werden 180 g (0.40 mol) **14** zugegeben, anschließend 45.0 ml (0.40 mol) *m*-Tolualdehyd, worauf 48 h gerührt wird. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird in CCl<sub>4</sub> aufgenommen, filtriert und zur Trockne eingedampft; Ausb. 41 g (49%) (aus Methanol), (*E*)/(*Z*)-Gemisch mit Schmp. 51°C.

*1,2-Dibrom-1,2-bis(m-methylphenyl)ethan* (**16**)<sup>22</sup>: Zu einer Lösung aus 12.5 g (0.06 mol) **15** in 200 ml CCl<sub>4</sub> wird bei Raumtemp. eine Lösung aus 9.60 g (0.06 mol) Brom in 50 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Es wird abgesaugt und aus 1,4-Dioxan umkristallisiert; Ausb. 11.7 g (53%), Schmp. 179°C.

*1,2-Dibrom-1,2-bis(m-brommethylphenyl)ethan* (**17**): 9.00 g (24.0 mmol) **16** werden in 300 ml CCl<sub>4</sub> in der Siedehitze gelöst. Zu der warmen Lösung gibt man 9.00 g (50.0 mmol) NBS und eine Spatelspitze AIBN. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß und filtriert heiß ab. Nach ca. 12 h kristallisiert das Produkt aus; Ausb. 8 g (62%), Schmp. 206°C. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 4.55 (s, CH<sub>2</sub>), 5.5 (s, CH), 7.3–7.6 (m, arom. H). — MS: *m/z* = 525 (M<sup>⊕</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub> (525.9) Ber. C 36.54 H 2.68 Gef. C 36.81 H 2.75

*3,3'-Bis(ethoxymethyl)tolan* (**18**): 6.00 g (12.0 mmol) **17** versetzt man mit 9.00 g (160 mmol) KOH und 100 ml Ethanol. Diese Mischung erhitzt man 3 d unter Rückfluß. Die braune Lösung wird mit Chloroform aufgenommen und in einem 1-l-Perforator (Normag) extrahiert, bis sich die Phasen gut trennen. Nach dem Trocknen wird an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Laufmittel gereinigt und aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 2.35 g (70%), Schmp. 66°C, *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.22 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 1.24 (t, CH<sub>3</sub>), 3.56 (q, OCH<sub>2</sub>), 4.52 (s, arom. CH<sub>2</sub>), 7.2–7.6 (m, arom. H). — MS: *m/z* = 294 (M<sup>⊕</sup>).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (294.2) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.53 H 7.85

*Bis(benzonitril)palladiumdichlorid* (**19**)<sup>8</sup>: 2.00 g (11.0 mmol) Palladiumdichlorid werden in 50 ml Benzonitril bei 100°C gelöst, und die Lösung wird filtriert. Zu dem Filtrat gibt man ca. 1 l niedrigsiedenden Petrolether und filtriert das Produkt ab. Der Niederschlag wird bei 15 Torr über CaCl<sub>2</sub> getrocknet; Ausb. 2.2 g (52%).

*Hexakis[3-(ethoxymethyl)phenyl]benzol* (**20**): Eine Lösung aus 1.22 g (3.00 mmol) **19** und 1.20 g (4.00 mmol) **18** in 80 ml Benzol wird 6 h bei 60°C gerührt. Die Lösung wird filtriert, eingeeengt und an einer Kieselgelsäule mit CHCl<sub>3</sub>/Aceton (9:1) mehrmals gereinigt; Ausb. 1.08 g (91%), Schmp. 61°C, *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.38 (CHCl<sub>3</sub>/Aceton). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 1.1 (t, CH<sub>3</sub>), 3.0 (q, OCH<sub>2</sub>), 4.2 (s, arom. CH<sub>2</sub>), 6.8 (s, arom. H). — MS: *m/z* = 882 (M<sup>⊕</sup>, C<sub>60</sub>H<sub>66</sub>O<sub>6</sub>). Diese Verbindung ist durch die Abkömmlinge **13a**, **13b** und **7** gesichert.

*Hexakis[3-(brommethyl)phenyl]benzol* (**11a**): Eine Lösung aus 1.08 g (1.20 mmol) **20**, 4.20 g (29.0 mmol) Et<sub>2</sub>O–BF<sub>3</sub> und 3.60 g (29.0 mmol) Acetylbromid in 80 ml Dichlormethan erhitzt man 24 h unter Rückfluß. Man gießt in 100 ml 5proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung,

extrahiert die organische Phase mit Dichlormethan, trocknet und reinigt an einer Kieselgelsäule mit Chloroform als Laufmittel; Ausb. 0.63 g (47%), Schmp. 266°C, *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.74 (CHCl<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.36 (s, CH<sub>2</sub>), 6.56–7.2 (m, arom. H). — MS: *m/z* = 1092 (M<sup>⊕</sup>).

C<sub>48</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>6</sub> (1091.7) Ber. C 52.78 H 3.32 Gef. C 52.86 H 3.99

*Hexakis[3-(mercaptomethyl)phenyl]benzol* (**11b**): 1.40 g (1.20 mmol) **11a** und 0.70 g (9.20 mmol) Thioharnstoff in 60 ml DMSO werden 6 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt in 200 ml 10proz. Natronlauge und läßt 45 min rühren. Dann gibt man 200 ml Wasser hinzu und säuert unter Eiskühlung mit 5 N HCl an. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Es wird mit Chloroform aufgenommen, getrocknet und an einer kurzen Kieselgelsäule mit Chloroform als Laufmittel gereinigt; Ausb. 0.9 g (93%), Schmp. 208°C, *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.57 (CHCl<sub>3</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 1.2 (t, SH), 3.3 (d, CH<sub>2</sub>), 6.8 (s, arom. H). — MS: *m/z* = 810 (M<sup>⊕</sup>).

C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>S<sub>6</sub> (810.7) Ber. C 71.11 H 5.22 Gef. C 71.48 H 5.59

*10,28,43-Trithiadecacyclo[18.18.13.<sup>13,35,14,8,12,16,17,21,22,26,30,34,37,41,45,49</sup>]heptapentaconta-1,3(57),4,6,8(56),12,14,16(55),17,19,21(54),22,24,26(53),30,32,34(52),35,37,39,41(51),45,49-tetracosaeen* (**4**): 1.40 g (3.15 mmol) **9c**, 1.84 g (3.15 mmol) **9b** und 3.09 g (9.45 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in einem Gemisch aus 350 ml Benzol/250 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird zur Trockne eingedampft, mit 500 ml Dichlormethan aufgenommen, 5 h unter Rückfluß erhitzt, heiß abfiltriert und erneut zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 50 ml Dichlormethan/CCl<sub>4</sub> (1:1) auf und engt auf 5–10 ml ein. Der Feststoff wird abgesaugt und getrocknet; Ausb. 0.93 g (37%), Schmp. 300°C. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 3.6 (s, CH<sub>2</sub>), 6.9 (s, H<sub>i</sub>), 7.3–7.6 (m, arom. H). — MS: *m/z* = 786 (M<sup>⊕</sup>).

C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>S<sub>3</sub> (786.5) Ber. S 12.2 Gef. S 11.7

Unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base anstelle von Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sank die Ausb. auf 5.1%.

*10,26,41-Trithiadecacyclo[17.17.12.2<sup>12,15,21,24,24,46,13,33,14,8,16,20,128,32,135,39</sup>]heptapentaconta-1,3(57),4,6,8(56),12,14,16,18,20(53),21,23,28,30,32(50),33,35,37,39(49),43,45,47,51,54-tetracosaeen* (**5**): 1.50 g (3.36 mmol) **9c**, 2.00 g (3.36 mmol) **10b** und 3.30 g (10.1 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in einem Gemisch aus 400 ml Benzol/250 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft, mit 500 ml Dichlormethan aufgenommen, 3 h unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Nach Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Cyclohexan (7:3) als Laufmittel erhält man 0.3 g (11%), Schmp. >300°C, *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.54 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan, 7:3). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ = 3.66 (s, *m*-CH<sub>2</sub>), 3.93 (s, *p*-CH<sub>2</sub>), 6.5 (s, H<sub>i</sub>), 7.0–7.4 (m, arom. H). — EI-MS: *m/z* = 786 (M<sup>⊕</sup>).

C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>S<sub>3</sub><sup>23</sup> (786.5)

*8,25,43,58,71,84-Hexathianonadecacyclo[16.16.16<sup>15,35,1316,34,1317,33,12,6,110,14,19,23,127,31,37,41,45,49,52,56,60,64,65,69,73,77,78,82,86,90,102,36,30,51</sup>]dohecta-1(34),2,4,6(102),10,12,14(101),15,17,19,21,23(100),27,29,31(99),32,35,37,39,41(98),45,47,49(97),50,52,54,56(96),60,62,64(95),65,67,69(94),73,75,77(93),78,80,82(92),86,88,90-dotetracontaen* (**6**): 2.30 g (2.80 mmol) **11b**, 3.06 g (2.80 mmol) **11a** und 5.50 g (16.8 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden in einem Gemisch aus 500 ml Benzol/200 ml Ethanol 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen zur Trockne wird 1 h in 500 ml Dichlormethan zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Das Produkt wird zur Trockne eingedampft und an einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Cyclohexan (7:3) gereinigt; Ausb. 0.5%, Schmp. 320°C, *R<sub>f</sub>*-Wert: 0.43 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexan, 7:3). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS<sub>int</sub>): δ =

2.65, 3.2 (AB,  $J_{AB} = 15$  Hz, CH<sub>2</sub>), 6.85–7.05 (m, arom. H). – EI-MS:  $m/z = 1416$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>96</sub>H<sub>72</sub>S<sub>6</sub> (1416.4) Ber. S 13.5 Gef. S 12.9

10,25,43,58,73,88-Hexathianonadecacyclo[32.32.28.13<sup>65</sup>.14<sup>8</sup>.112<sup>16</sup>.119<sup>23</sup>.127<sup>31</sup>.132<sup>36</sup>.137<sup>41</sup>.145<sup>49</sup>.152<sup>56</sup>.160<sup>64</sup>.167<sup>71</sup>.175<sup>79</sup>.182<sup>86</sup>.190<sup>94</sup>.17<sup>50</sup>.018<sup>81</sup>.0<sup>51,80</sup>]octahecta-1,3(108),4,6,8(107),12,14,16(106),17,19,21,23(105),27,29,31(104),32,34,36(103),37,39,41(102),45,47,49(101),50,52,54,56(100),60,62,64(99),65,67,69,71(98),75,77,79(98),80,82,84,86(96),90,92,94-pentatetraconten (7) [8]: 2.00 g (1.80 mmol) **11a**, 1.63 g (3.60 mmol) **9c** und 3.70 g (11.3 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> werden im 1-l-Kolben in 400 ml Benzol/200 ml Ethanol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen zur Trockne wird mit Dichlormethan aufgenommen, 3 h unter Rückfluß erhitzt und heiß abfiltriert. Säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (0.063–0.1 mm) mit Dichlormethan/Cyclohexan (7:3) als Laufmittel ergibt die beiden Isomere **7** ( $R_f$ -Wert: 0.23) und **8** ( $R_f$ -Wert: 0.6).

**7**: Ausb. 100 mg (4%), Schmp. > 300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS<sub>int.</sub>):  $\delta = 2.9$ – $3.7$  (8 d,  $J = 14.5$  Hz; 2 dd,  $J = 14.5$  und 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.05–7.8 (8 s, 12 d,  $J = 8$  Hz; 6 t,  $J = 8$  Hz, arom. H). – FAB-MS:  $m/z = 1495$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>102</sub>H<sub>78</sub>S<sub>6</sub> (1495.0) Ber. S 12.86 Gef. S 12.70

**8**: Ausb. 50 mg (2%), Schmp. > 300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS<sub>int.</sub>):  $\delta = 3.6$  (m, br., CH<sub>2</sub>), (s, H<sub>i</sub>), 7.3–7.5 (m, arom. H).

C<sub>102</sub>H<sub>78</sub>S<sub>6</sub><sup>23</sup> (1495.0). Trotz mehrfacher Versuche konnte von **8** kein M<sup>+</sup>-Peak erhalten werden.

Tab. 2. Koordinaten und Koeffizienten  $u_{eq}$  [ $10^{-2}$  nm<sup>2</sup>] der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der allgemeinen Formel  $u_{eq} = 1/3(a^*a^2u_1^2 + b^*b^2u_2^2 + c^*c^2u_3^2 + 2u_{12}a^*ab^*b \cdot \cos \gamma + 2u_{13}a^*ac^*c \cdot \cos \beta + 2u_{23}b^*bc^*c \cdot \cos \alpha)$  berechnet

Atom	x	y	z	$u/u_{eq}$
C(1)	0.34682(84)	-0.01701(37)	0.16241(39)	0.059(6)
C(2)	0.28273(81)	0.00114(40)	0.21174(39)	0.063(6)
C(3)	0.23283(82)	-0.03715(36)	0.25133(41)	0.064(6)
C(4)	0.24933(81)	-0.09372(33)	0.24129(38)	0.062(5)
C(5)	0.31160(82)	-0.11225(35)	0.19168(39)	0.060(6)
C(6)	0.36659(84)	-0.07395(38)	0.15294(41)	0.062(6)
C(7)	0.39650(99)	0.02285(38)	0.11974(39)	0.063(6)
C(8)	0.51492(91)	0.01470(36)	0.09348(38)	0.061(6)
C(9)	0.55926(93)	0.04968(38)	0.05023(37)	0.060(6)
C(10)	0.4863(10)	0.09475(43)	0.03390(41)	0.074(7)
C(11)	0.3695(10)	0.10378(41)	0.05906(45)	0.077(7)
C(12)	0.32420(96)	0.06866(39)	0.10244(41)	0.067(7)
C(13)	0.15883(84)	-0.01771(38)	0.30285(36)	0.061(6)
C(14)	0.19128(89)	0.03164(37)	0.33066(38)	0.065(6)
C(15)	0.12196(97)	0.05005(40)	0.37795(39)	0.066(7)
C(16)	0.01989(95)	0.01902(47)	0.39752(43)	0.075(7)
C(17)	-0.0127(10)	-0.02975(49)	0.37116(47)	0.086(8)
C(18)	0.05436(87)	-0.04776(42)	0.32379(40)	0.070(6)
C(19)	0.32000(82)	-0.17292(37)	0.17897(40)	0.059(6)
C(20)	0.34234(80)	-0.21084(35)	0.22261(40)	0.057(6)
C(21)	0.34651(89)	-0.26725(41)	0.21136(48)	0.070(7)
C(22)	0.32872(96)	-0.28655(40)	0.15618(51)	0.076(8)
C(23)	0.30512(95)	-0.24951(44)	0.11225(48)	0.080(7)
C(24)	0.30163(92)	-0.19288(41)	0.12345(43)	0.073(7)
C(25)	0.36933(95)	-0.30854(37)	0.26038(47)	0.082(7)
S(1)	0.50000	-0.35604(15)	0.25000	0.084(3)
C(26)	0.1631(10)	0.10275(43)	0.40657(43)	0.079(8)
C(27)	0.68503(91)	0.03752(39)	0.02107(40)	0.074(7)
S(2)	0.79724(27)	0.09372(13)	0.01698(12)	0.083(2)
Toluol-Molekül (A)				
C(1)	0.0086(18)	0.2338(7)	0.9722(7)	0.168(6)
C(2)	0.1173(18)	0.2075(8)	0.9485(7)	0.163(6)
C(3)	0.2176(14)	0.2483(6)	0.9343(6)	0.125(5)
C(4)	0.3207(16)	0.2218(7)	0.9085(7)	0.158(6)
C(5)	0.3424(16)	0.1635(7)	0.8942(7)	0.154(6)
C(6)	0.2450(19)	0.1317(7)	0.9102(7)	0.160(6)
C(7)	0.1279(14)	0.1531(6)	0.9388(6)	0.119(4)
Toluol-Molekül (B)				
C(1)	0.0069(14)	0.2727(5)	0.7787(5)	0.114(4)
C(2)	0.0137(14)	0.3211(6)	0.8099(6)	0.127(4)
C(3)	0.0077(13)	0.3718(5)	0.7802(4)	0.109(4)
C(4)*	0.0121(25)	0.2073(9)	0.7824(9)	0.107(8)

\*Besetzungsdichte: 0.5

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern

Bindungsabstände	Bindungswinkel
C(1) - C(2)	139.3(13)
C(1) - C(6)	139.4(13)
C(1) - C(7)	147.1(13)
C(2) - C(3)	139.9(13)
C(3) - C(4)	139.0(13)
C(3) - C(13)	149.5(13)
C(4) - C(5)	139.2(12)
C(5) - C(6)	138.3(13)
C(5) - C(19)	149.0(12)
C(7) - C(8)	139.0(14)
C(7) - C(12)	139.4(14)
C(8) - C(9)	138.7(14)
C(9) - C(10)	137.7(14)
C(9) - C(27)	150.4(13)
C(10) - C(11)	136.9(15)
C(11) - C(12)	139.5(14)
C(13) - C(14)	139.1(13)
C(13) - C(18)	139.4(13)
C(14) - C(15)	138.4(13)
C(15) - C(16)	137.7(14)
C(15) - C(26)	149.3(14)
C(16) - C(17)	136.5(16)
C(17) - C(18)	137.1(14)
C(19) - C(20)	138.0(13)
C(19) - C(24)	138.5(14)
C(20) - C(21)	138.2(13)
C(21) - C(22)	137.1(16)
C(21) - C(25)	152.6(15)
C(22) - C(23)	137.4(15)
C(23) - C(24)	138.6(15)
C(25) - S(1)	179.4(10)
S(1) - C(25)	179.4(10)
C(26) - S(2)	183.0(10)
C(27) - S(2)	179.0(10)
S(2) - C(26)	173.0(10)
C(2) - C(1)	119.1(8)
C(2) - C(11)	121.0(8)
C(2) - C(19)	119.9(8)
C(1) - C(2) - C(3)	120.6(9)
C(2) - C(3) - C(4)	119.2(8)
C(2) - C(3) - C(13)	120.6(8)
C(4) - C(3) - C(13)	120.2(8)
C(3) - C(4) - C(5)	120.6(8)
C(4) - C(5) - C(6)	119.6(8)
C(4) - C(5) - C(19)	120.2(8)
C(6) - C(5) - C(19)	120.1(8)
C(1) - C(6) - C(5)	120.9(8)
C(1) - C(7) - C(8)	121.0(8)
C(1) - C(7) - C(12)	121.1(9)
C(8) - C(7) - C(12)	117.8(8)
C(7) - C(8) - C(9)	121.8(8)
C(8) - C(9) - C(10)	119.4(9)
C(8) - C(9) - C(27)	120.0(8)
C(10) - C(9) - C(27)	120.8(8)
C(9) - C(10) - C(11)	120.0(9)
C(10) - C(11) - C(12)	120.8(9)
C(7) - C(12) - C(11)	120.1(9)
C(3) - C(13) - C(14)	120.6(8)
C(3) - C(13) - C(18)	121.2(8)
C(14) - C(13) - C(18)	118.1(8)
C(13) - C(14) - C(15)	120.7(9)
C(14) - C(15) - C(16)	119.4(9)
C(14) - C(15) - C(26)	118.1(8)
C(16) - C(15) - C(26)	122.4(9)
C(15) - C(16) - C(17)	120.7(9)
C(16) - C(17) - C(18)	120.1(10)
C(13) - C(18) - C(17)	120.9(9)
C(15) - C(19) - C(20)	120.8(8)
C(5) - C(19) - C(24)	120.9(8)
C(20) - C(19) - C(24)	118.3(8)
C(19) - C(20) - C(21)	121.0(9)
C(20) - C(21) - C(22)	120.2(9)
C(20) - C(21) - C(25)	120.9(9)
C(22) - C(21) - C(25)	119.6(9)
C(21) - C(22) - C(23)	119.6(9)
C(22) - C(23) - C(24)	120.2(10)
C(19) - C(24) - C(23)	120.7(9)
C(21) - C(25) - S(1)	115.7(7)
C(25) - S(1) - C(25)	101.0(5)
C(15) - C(26) - S(2)	113.2(7)
C(9) - C(27) - S(2)	116.6(7)
C(27) - S(2) - C(26)	100.7(5)

Röntgenstrukturanalyse von **4**<sup>24</sup>: Einkristall (0.6 × 0.6 × 0.45 mm, farbloses, trübes Plättchen) aus Dichlormethan/Toluol. Kristalldaten: C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>S<sub>3</sub>, 3 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>,  $M = 1063.4$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr. 60),  $a = 1043.2(2)$ ,  $b = 2404.0(17)$ ,  $c = 2314.3(21)$  pm,  $V = 5.804$  nm<sup>3</sup>,  $z = 4$ ,  $d_{\text{th}} = 1.12$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 1.34$  cm<sup>-1</sup>. Mit einem Vierkreisdiffraktometer (Angaben dazu siehe unten) wurden bei 293 K 8610 Reflexe ( $0^\circ < \Theta < 25^\circ$ ,  $\omega$ -2 $\Theta$ -Scan) gemessen. Eine Intensitätskorrektur wurde durchgeführt. Die Struktur wurde unter Verwendung von 2241 unabhängigen Reflexen [ $\sigma(I) > 0.67(I)$ ] mit direkten Methoden (MULTAN 80<sup>25</sup>) gelöst. Bei der

Verfeinerung (SHELX 76<sup>26</sup>) wurden anisotrope Temperaturfaktoren für die C- und S-Atome des Wirtmoleküls sowie isotrope Temperaturfaktoren für die Atome der Gastmoleküle verwendet. Die H-Atome des Wirtmoleküls wurden mit festen idealen Lagen (C—H 108 pm) und gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren miteinbezogen [311 Parameter,  $R(\text{ungewichtet}) = 0.098$ ]; Daten siehe Tab. 2 und 3.

Zur Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **4**. – *Verwendete Geräte und Rechenprogramme*: Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf Nonius) mit Molybdän- $K_{\alpha}$ -Strahlung und Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ . – Rechenanlage IBM 3081K des Regionalen Hochschulrechenzentrums (RHRZ) der Universität Bonn; Programme: MULTAN (P. Main, York, Version 1980), SHELX (G. Sheldrick, Cambridge, Version 1976), ORTEP (C. K. Johnson, Version 1965, bearbeitet von R. Hundt), KPLLOT (R. Hundt, Univ. Bonn).

- <sup>1)</sup> F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **735** (1970) 193.
- <sup>2)</sup> W. Kießner und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 782; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 794.
- <sup>3)</sup> N. Sendhoff, K.-H. Weißbarth, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **99** (1987) 794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 777.
- <sup>4)</sup> M. Nakazaki, K. Yamamoto, T. Toya, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1611.
- <sup>5)</sup> G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3052.
- <sup>6)</sup> J. Fastrez, *Tetrahedron Lett.* **27** (1987) 419; vgl. auch E. Hammerschmidt, H. Schlütter, F. Vögtle, *J. Chem. Res. (M)* **1980**, 1083; (*S*) **1980**, 86.
- <sup>7)</sup> H. L. Pan, T. L. Fletcher, *Chem. Ind. (London)* **1968**, 546.
- <sup>8)</sup> M. S. Kharasch, R. C. Seyler, F. R. Mayo, *J. Chem. Soc.* **60** (1938) 882.
- <sup>9)</sup> L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.
- <sup>10)</sup> B. Klieser, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **94** (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 618; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1392.
- <sup>11)</sup> J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 466.

- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> K.-H. Duchêne, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **97** (1985) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 885. – <sup>12b)</sup> H. A. Staab, W. L. Appel, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1065.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> D. N. Leach, J. A. Reiss, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4501. – <sup>13b)</sup> T. Otsubo, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1085.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1546. – <sup>14b)</sup> V. Boekelheide, C. H. Tsai, *Tetrahedron* **32** (1976) 423.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> K. Galuszko, K. S. Szeto, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1578. – <sup>15b)</sup> V. Boekelheide, P. H. Anderson, T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1558.
- <sup>16)</sup> R. S. Givens, R. J. Olsen, P. L. Wylie, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1608.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> Y. Okamoto, H. Urakawa, K. Otha, H. Yuki, *Macromolecules* **11** (1978) 719. – <sup>17b)</sup> Y. Okamoto, S. Henda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971. – <sup>17c)</sup> K. Meurer, A. Aigner, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **3** (1985) 51. – <sup>17d)</sup> F. Vögtle, J. Struck, H. Puff, P. Woller, H. Reuter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1248.
- <sup>18)</sup> H. O. Wirth, W. Kern, E. Schmitz, *Makromol. Chem.* **68** (1963) 69.
- <sup>19)</sup> Käufliche Substanz (Janssen-Chimica Nr. 12.617.07); herzustellen aus 3-Tolunitril<sup>18)</sup>.
- <sup>20)</sup> Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 5(4), S. 334, Thieme, Stuttgart 1960.
- <sup>21)</sup> G. R. Newkome, J. M. Roper, J. M. Robinson, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4380.
- <sup>22)</sup> G. H. Collmann, W. H. Holst, R. D. Mawell, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 2310.
- <sup>23)</sup> Trotz Überprüfung der Reinheit mittels DC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnten von **5** und **8** keine zufriedenstellenden elementaranalytischen Daten erhalten werden. Der S-Wert lag jeweils um ca. 1% zu niedrig, der C-Wert um ca. 2%.
- <sup>24)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52929, der Autorennamen und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.
- <sup>25)</sup> P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 80: *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York 1980.
- <sup>26)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76: *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[142/88]