

Pentamakrocyclische Tris-Kronen. – Selektive Bindung von Kationen, Anionen und Neutralverbindungen

Alexander Wallon^a, Ute Werner^a, Walter M. Müller^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 29. September 1989

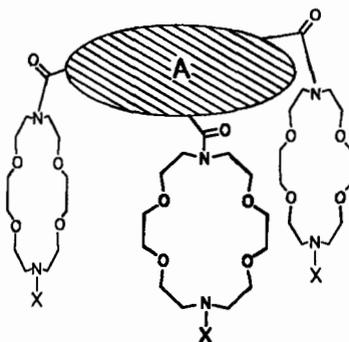
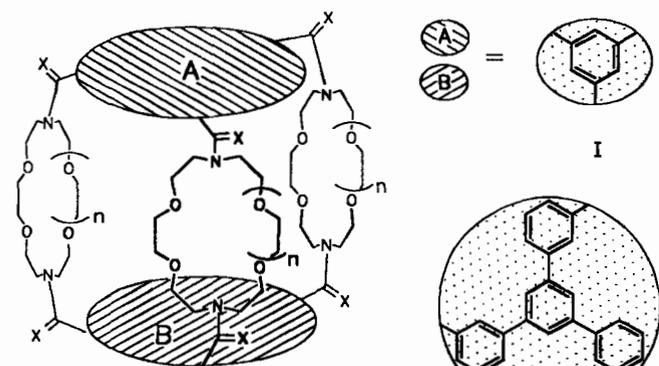
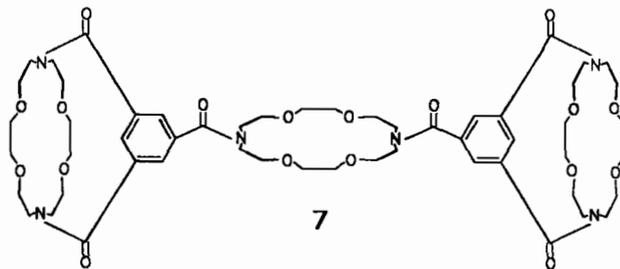
Key Words: Crown compounds / Host-guest chemistry / Macropentacyclic compounds / Phanes / Supramolecular chemistry

Pentamakrocyclische Tris-Crown Hosts. – Selective Binding of Cationic, Anionic, and Neutral Guest Compounds

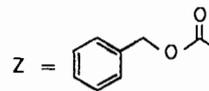
The tris-crown host compounds **1**–**4** were synthesized for the first time. The X-ray crystal structures of **2** and of the 1:3 complex of **1** and KSCN were determined. Whereas in the free crown **2** a less well preorganized molecular cavity is encountered, in the complex of **1** with KSCN one potassium ion is bound to each crown ether unit. One of the three SCN⁻ anions is situated in the interior of the cavity and in addition is disordered in such a way as to be bound to the K⁺ using partially the S atom of the SCN⁻ ion. Organic guest molecules like

1,2-, 1,3-, 1,5-, 2,6-, and 2,7-naphthalenediol as well as β-naphthol in acidic water solution are bound selectively in the interior of the cavities of the host molecules **2** and **3**, but not by **1** and **4**, the cavities of which seem to be too small and too large, respectively. In contrast, the binding of α-naphthol and of smaller phenolic guest molecules like phenol, resorcinol, pyrocatechol, phloroglucinol, pyrogallol, and 1,2,4-trihydroxybenzene with the hosts **1**–**4** is much less pronounced (¹H-NMR highfield shifts).

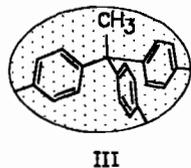
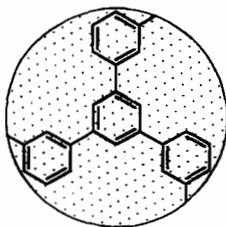
Pentamakrocyclische Kronenstrukturen der Typen **1**–**5** sind bisher nicht bekannt¹⁾. Drei Kronenether-Einheiten sind hier durch starre aromatische Einheiten in einem definierten Abstand zueinander orientiert. Wir haben nun solche Strukturen dargestellt und zum einen den intramolekularen Abstand der Kronenether-Einheiten durch Einbau verschiedener aromatischer Abstandshalter **I**–**III**, die for-



	8	9	10	11
	I	II	III	III
	X	H	H	Z



	1	2	3	4	5	6
	I	I	II	III	I	III
	I	II	II	III	I	III
n	1	1	1	1	0	1
X	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	O	O



mal eine dreizählige Drehachse besitzen, schrittweise gezielt verändert. Außerdem wurden die Komplexeigenschaften der Kronenether-Bausteine variiert, indem die Größe der verwendeten Diaza-Kronen mit Hilfe der Anzahl der Ethylenglycolether-Kettenglieder verändert wurde. Untersucht wurde ferner, inwieweit die vororientierten Kronenether-Einheiten dieser Verbindungen ein kooperatives Verhalten bei der Komplexbildung verschiedener geladener und neutraler organischer Gastverbindungen zeigen.

1. Synthesen

Ausgangspunkt der Synthese der Makropentacyclen sind die Säurechloride **12**, **15** und **16**, mit deren Hilfe die Abstandhalter-Bausteine („Spacer“) **I–III** eingeführt wurden: Die Trisäure **14** wurde durch Lithiierung von 1,3,5-Tris(3-bromphenyl)benzol (**13**)²⁾ und anschließende Carboxylierung mit CO₂ hergestellt. Beim Triphenylethan wurden die Carboxylgruppen durch Friedel-Crafts-Acylierung mit Oxalylchlorid eingeführt. Die weitere Umsetzung zu den Säurechloriden erfolgte in beiden Fällen mit Thionylchlorid. Bei den Cyclisierungsreaktionen zu den Tris-Kronenverbindungen³⁾ **1–7** wurden zwei verschiedene Synthesestrategien^{4,5)} angewandt: Die direkte Cyclisierung mit sechsfacher Bindungsbildung in einer Reaktionsstufe ermöglicht es im günstigsten Fall, in einem Schritt von den Edukten zu einer makropentacyclischen Tris-Kronenverbindung⁶⁾ zu gelangen. Dies ist beim Makropentacyclus **5** der Fall, denn hier gelang die direkte Cyclisierung ausgehend von Trimesinsäuretrichlorid⁷⁾ und 1,4,10,13-Tetraoxa-7,13-diazacyclooctadecan („Kryptofix-2.1“) unter Bildung von sechs Amidbindungen in einem Schritt mit 7% Ausbeute. Ähnlich einfach zugänglich ist die Tris-Krone **6**, die nach dieser Methode mit einer Ausbeute von 7% ausgehend von dem Trisäurechlorid des Triphenylbenzols und 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan („Kryptofix-2.2“) synthetisiert wurde. Dem Vorteil der Kürze des Syntheseweges stehen allerdings Nachteile gegenüber:

a) Verbindungen mit unterschiedlichen „Spacern“ **A** und **B** wie z. B. **2** können nicht gezielt hergestellt werden.

b) Die Ausbeute im Cyclisierungsschritt ist niedrig, da die korrekte sechsfache Bindungsbildung im Vergleich zur Bildung eines unerwünschten Oligomerenmischs unwahrscheinlich ist. Eine befriedigende Ausbeute ist oft nur dann zu erreichen, wenn aufgrund günstiger sterischer Verhältnisse die jeweiligen funktionellen Gruppen der Zwischenprodukte günstig zueinander orientiert sind („Prinzip der starren Gruppen“).

c) Läßt sich eine Cyclisierungskomponente mit der jeweils anderen direkt überbrücken, wie dies bei Trimesinsäuretrichlorid und Kryptofix-2.2 der Fall ist, so ist diese Bindungsbildung bevorzugt, und man erhält als Hauptprodukt das Oligomer **7**⁶⁾.

Will man diese Nachteile vermeiden, so wählt man zweckmäßig einen Weg, bei dem die sechs Amidbindungen in zwei

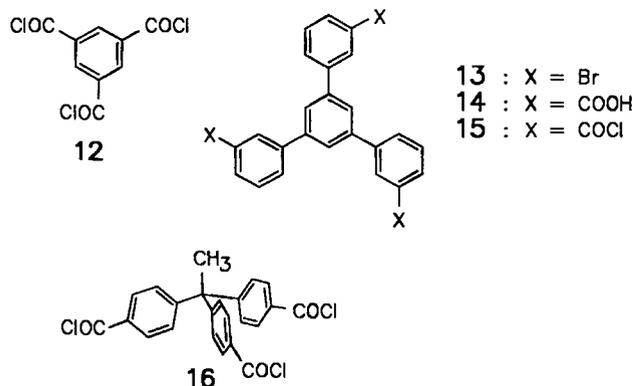
Schritten nacheinander geknüpft werden, wobei sich die Synthese um drei Stufen verlängert. Die jeweilige Spacer-Einheit, die als reaktives Zentrum ebenfalls drei Carbonsäurechlorid-Funktionen besitzen muß, wird zunächst mit drei Molekülen des Diazakronenethers zum jeweiligen Triamid verlängert, wobei hier eine Funktion des verwendeten 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecans („Kryptofix-2.2“) reversibel blockiert ist. Als Schutzgruppe eignet sich am besten die Benzyloxycarbonyl-Gruppe⁸⁾. Nach hydrogenolytischer oder hydrolytischer Abspaltung der Schutzgruppe wurden die Makrocyclen **8**, **9** und **11** unter Ausbildung dreier weiterer Amidbindungen mit den jeweiligen Trisäurechloriden **12**, **15** bzw. **16** zu den Makropentacyclen **1–4** cyclisiert. Die auf diesem Wege im Cyclisierungsschritt erzielten Ausbeuten lagen um ein mehrfaches höher als bei der direkten Cyclisierung, wie die Ausbeuteerhöhung von 7 auf 17% beim Makrocyclus **6** zeigt, der auf beiden Wegen hergestellt wurde. Um die Basizität und Löslichkeit der Makrocyclen in saurem Wasser zu erhöhen, wurden sie anschließend mit BH₃/THF zu den entsprechenden Hexaminen **1–4** reduziert.

2. Wirt/Gast-Komplexierung

In fester Phase: Mit Hilfe der Röntgen-Kristallstrukturanalyse sollte geklärt werden⁹⁾, ob bei den Alkalimetall-Komplexen die kooperative Bindung eines Kations durch mehrere Kroneneinheiten möglich ist. Hierzu wurden der unkomplexierte Pentacyclus **2** und der Kaliumthiocyanat-Komplex des Pentacyclus **1** Röntgen-kristallstrukturanalytisch untersucht.

Die Strukturanalyse der freien Wirtverbindung **2** ergibt eine dreizählige Drehachse, jedoch keine Spiegelebene, da die drei *m*-Phenylen-Einheiten propellerartig angeordnet sind (Abb. 1). Der intramolekulare Hohlraum ist kollabiert, der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Benzolringe beträgt nur 384 pm. Die Kroneneinheiten sind hierdurch nach außen gebogen. Der Abstand des Schwerpunkts der Kronenether-Einheiten von der dreizähligen Moleküldrehachse beträgt 547 pm. Das plattgedrückte Gerüst des Hohlraum-moleküls ist also für die Aufnahme von neutralen Gästen¹⁰⁾ nicht gut präorganisiert, sofern die N-Atome nicht protoniert sind (s. u.).

Im *KSCN-Komplex* des Liganden **1**, einem 3:1-Komplex, ist das Molekülgerüst – verglichen mit dem der freien Tris-Krone **2** – auseinandergespreizt. Der Abstand der beiden Schwerpunkte der Benzolringe ist hier mit 639 pm wesentlich größer. Das Molekül besitzt keine dreizählige Drehachse mehr, da die Thiocyanat-Ionen zu den Kronenether-Einheiten, in deren Mitte sich jeweils die Kalium-Ionen befinden, unterschiedlich angeordnet sind. Zwei der drei SCN⁻-Ionen liegen außerhalb des Pentacyclus jeweils dem Kalium gegenüber, wobei die N-Atome der SCN⁻-Ionen dem jeweiligen Kalium-Ion zugewandt sind. Das dritte SCN⁻-Molekül liegt ungeordnet zwischen zwei Kronenether-Einheiten und befindet sich somit weiter im Innern des molekularen Hohlraums. Der Abstand des Schwerpunkts dieses Thiocyanat-Ions von der Verbindungslinie der Ben-



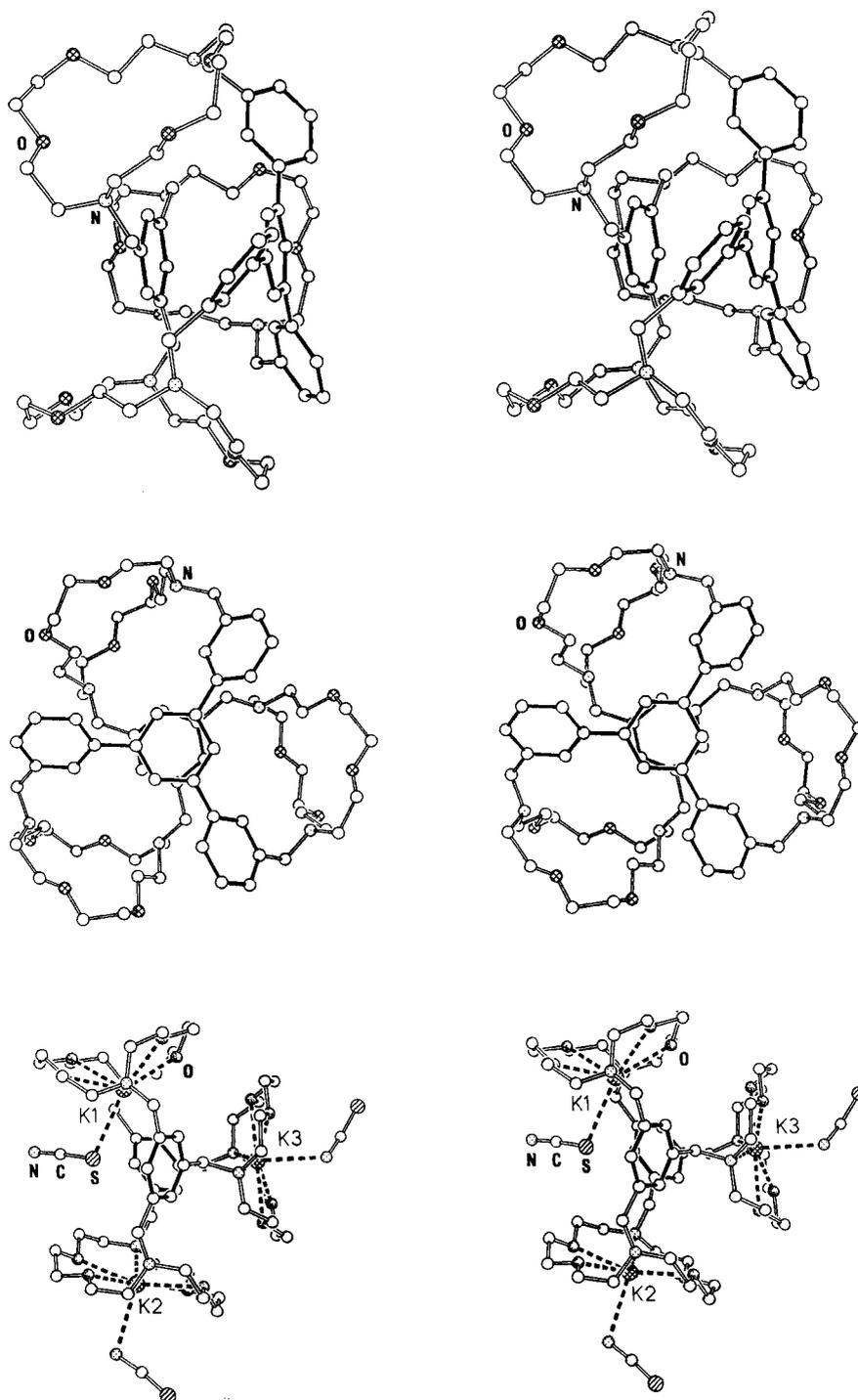


Abb. 1. Röntgen-Kristallstrukturen der Tris-Krone **2** (obere beide Stereobilder) und des $1 \cdot 3$ KSCN-Komplexes (unten)

zoling-Schwerpunkte beträgt nur 300 pm, der der beiden anderen 950 pm. Hierdurch wird das Kalium-Ion K1 (Abb. 1) relativ weit in den Hohlraum hineingezogen, denn sein Abstand zur oben genannten Verbindungslinie beträgt nur 361 pm, während die beiden anderen Kalium-Ionen 439 bzw. 449 pm von dieser Verbindungslinie entfernt sind. Hierbei fällt auf, daß die Phenylenringe nicht parallel zueinander liegen, sondern dort, wo das SCN^- -Ion in den Hohlraum zeigt, ihr Abstand voneinander aufgeweitet ist. Der

Abstand der jeweils übereinanderliegenden C-Atome reicht von 576 bis 704 pm.

Von der Wirtverbindung **2** wurde auch ein Guanidinium-Komplex erhalten, der gleichfalls 1:3-Stöchiometrie (Wirt:Gast) aufweist. Wir nehmen an, daß sich das Guanidin außerhalb des Hohlraums befindet – ähnlich der Struktur des KSCN-Komplexes.

In Lösung: Unerwarteterweise bilden die Wirtverbindungen **2** und **3** – nicht jedoch das kleinere **1** und das größere

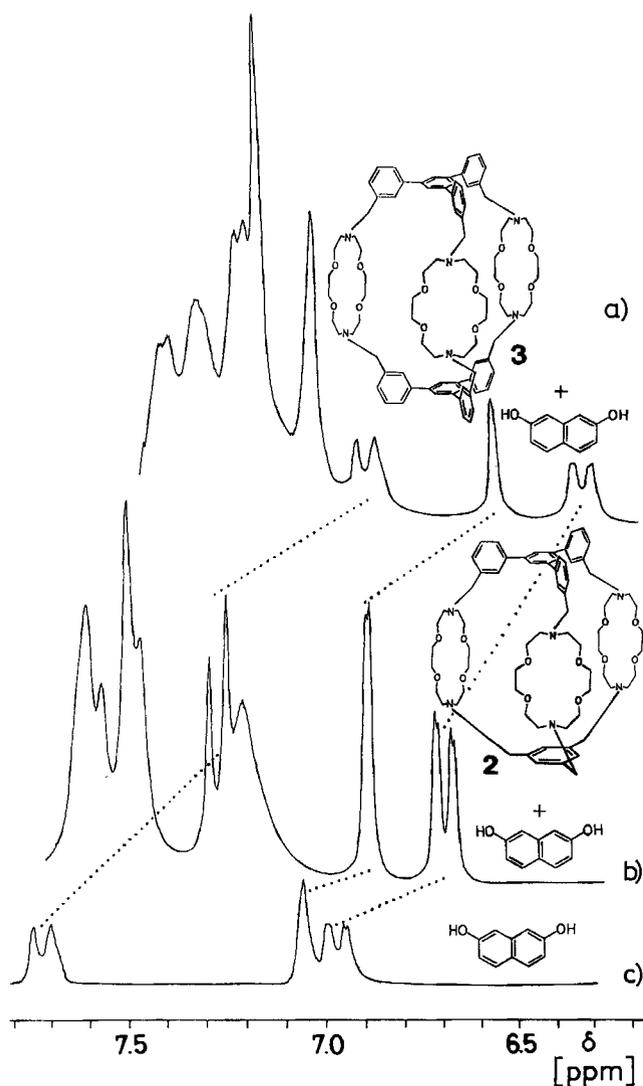


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren (Ausschnitte) von: a) Wirtverbindung 3 nach Zugabe von 2,7-Naphthalindiol, b) Wirtverbindung 2 nach Zugabe von 2,7-Naphthalindiol, c) 2,7-Naphthalindiol (in D₂O/DCI, 200 MHz)

4 – in saurer wässriger Lösung Komplexe mit einigen von Naphthalin abgeleiteten Phenolen und Oligophenolen¹¹⁾, aber nicht mit vielen anderen phenolischen Substraten mit kleinerer Molekülgestalt. Gastverbindungen mit nach Modellbetrachtungen zum Hohlraum passender Molekülgröße und -funktionalität werden deutlich stärker gebunden als nicht passende¹²⁾. Während z.B. β-Naphthol sowie 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,6-, 2,6- und 2,7-Naphthalindiole von der Wirtverbindung 3 gut nachweisbar komplexiert werden, ist eine Komplexierung der ähnlichen, aber kleineren, vom Phenol abgeleiteten, potentiellen Gastmoleküle wie Phenol selbst, Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin und 1,2,4-Trihydroxybenzol unter analogen Bedingungen mit derselben Methode kaum nachzuweisen. Der Nachweis erfolgte, wie in Abb. 2, 3 und Tab. 1 spezifiziert, aufgrund drastischer Hochfeldverschiebungen von Gastsignalen im ¹H-NMR-Spektrum.

Tab. 1. Hochfeld-verschobene Signale der Protonen verschiedener Gastmoleküle nach Zugabe der Wirtverbindung 3 (in D₂O/DCI, 200 MHz, pD = 1.2, Standard HDO bei δ = 4.8; Konzentrationen: Wirt 1 × 10⁻² mol/l, Gast 1 × 10⁻² mol/l)

Gastprotonen	Hochfeldverschiebungen Δδ der Gastprotonen nach Zugabe des Wirts				
		1	2	3	4
 H-1 (7.03) H-3 (6.93) H-4 (7.69)	H-1	0	0.13	0.45	0
	H-3	0	0.25	0.58	0
	H-4	0	0.40	0.79	0
 H-1 (7.13) H-3 (7.06) H-4 (7.61)	H-1	0	0.21	0.42	0
	H-3	0	0.23	0.48	0
	H-4	0	0.36	0.56	0
 H-2 (6.35) H-4 (6.42) H-5 (7.11)	H-2	0	0	0	0
	H-4	0	0	0	0
	H-5	0	0	0	0

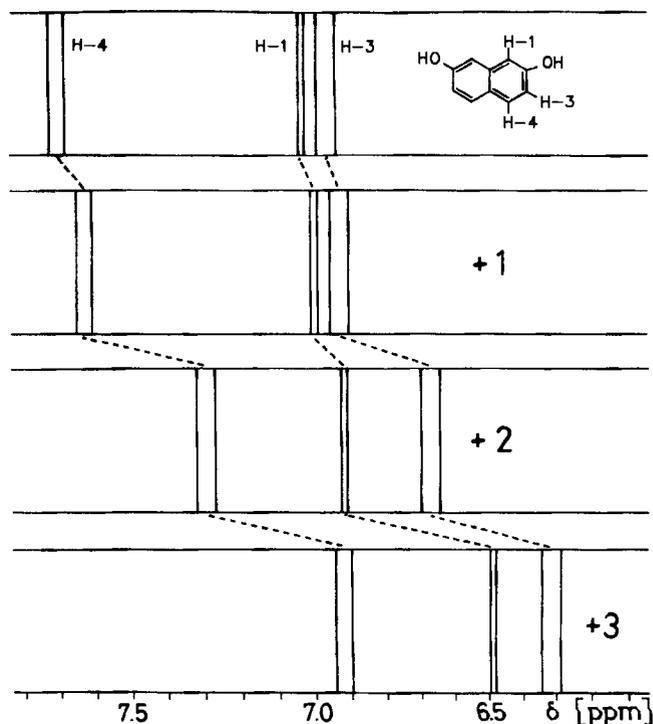


Abb. 3. Schema der chemischen Verschiebungen der 2,7-Naphthalindiol-Wasserstoffe in Gegenwart der Wirtverbindungen 1, 2, und 3

Bemerkenswerterweise führen stärker saure Gäste wie 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltrithiol und 1,3,5-Benzoltris(methylammonium)-Salze nicht zu Hochfeldverschiebungen und gaben auch keine kristallisierten Komplexe mit den Wirtverbindungen 1, 2 und 4. Ein ähnliches hochselektives Wirt/Gast-Verhalten haben wir vor kurzem mit

einer Wirtverbindung beobachtet, die drei Bipyridin-Einheiten analog verbrückt enthält¹²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. J. Peter-Katalinić sind wir für FAB-massenspektrometrische Untersuchungen dankbar. Ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. E. Niecke, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, für Unterstützung bei den Röntgenstrukturanalysen.

Experimenteller Teil

1,3,5-Tris(3-bromphenyl)benzol (**13**)¹³⁾: In eine Lösung von 100 g (500 mmol) 3-Bromacetophenon und 100 g (676 mmol) Triethylorthoformiat in 300 ml Chloroform wird 3 h Chlorwasserstoff geleitet, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach einiger Zeit fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert, viermal in Essigester gelöst und mit Ethanol wieder ausgefällt wird. Ausb. 29.1 g (32%), Schmp. 170°C (Lit.¹³⁾ 167–168°C).

3,3',3''-(1,3,5-Benzoltriyl)tris(benzoesäure) (**14**)^{2,14)}: Eine Lösung von 20.0 g (37.0 mmol) **13** in 600 ml trockenem THF wird auf –80°C gekühlt. Unter Rühren und Argonschutz werden bei einer konstanten Innentemp. von –75°C 120 ml 16proz. *n*-Butyllithium in Hexan während ca. 90 min zugetropft. Hierbei fällt ein grünbrauner Niederschlag aus. Es wird weitere 30 min bei –75°C gerührt, dann wird 15 min Kohlendioxid eingeleitet, wobei ein feiner farbloser Niederschlag entsteht. Die Suspension wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit konz. HCl angesäuert und die ausgefallene farblose Dicarbonsäure abgesaugt. Das Rohprodukt wird in verd. KOH gelöst und wiederum mit konz. HCl ausgefällt. Nach Filtrieren wird der Rückstand chloridfrei gewaschen und bei 120°C getrocknet. Ausb. 22 g (94%), Schmp. 359–364°C (Lit.²⁾ > 320°C).

3,3',3''-(1,3,5-Benzoltriyl)tris(benzoylchlorid) (**15**): 21.0 g (47.9 mmol) **14** werden mit 0.3 ml DMF in 500 ml frisch destilliertem Thionylchlorid 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstandene gelbliche Lösung wird i. Vak. destilliert und erneut mit 300 ml Thionylchlorid 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Thionylchlorid i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus 500 ml trockenem Toluol umkristallisiert. Ausb. 20.6 g (86%), Schmp. 212–217°C. – MS: $m/z = 492.0098$ (M^+ , ber. 492.0072). – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 7.62\text{--}8.27$ (m, 12 Phenyl-H), 8.15 (s, 3 arom. H).

$C_{27}H_{15}Cl_3O_3$ (493.8) Ber. C 65.68 H 3.06 Gef. C 65.93 H 3.11

1,3,5-Tris(4,7,13,16-tetraoxa-1,10-diazacyclooctadec-1-ylcarbonyl)benzol (**8**): 1.92 g (7.30 mmol) frisch destilliertes Trimesinsäurechlorid in 150 ml trockenem Dichlormethan werden unter Rühren innerhalb von 3 h bei Raumtemp. zu einer Lösung von 8.60 g (21.7 mmol) 7-(Benzyloxycarbonyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan⁸⁾ und 2.20 g (21.7 mmol) Triethylamin in 500 ml Dichlormethan getropft. Die Lösung wird viermal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Lösung des öligen Rückstands in 200 ml Ethanol wird mit 1.70 g 5proz. Pd/C (Degussa) unter H₂-Gas 12 h geschüttelt. Anschließend wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Al₂O₃ bas., Akt.-St. I, Dichlormethan). Ausb. 5.44 g (84%) farblores, dickflüssiges Öl. – MS: $m/z = 942$ (M^+ , ber. 942). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.68\text{--}2.77$ (m, 15H, NH, CH₂NH), 3.48–3.69 (m, 60H, CH₂O, CH₂NCO), 7.41 (s, 3 arom. H).

$C_{45}H_{78}N_6O_{15}$ (943.1) Ber. C 57.31 H 8.34 N 8.91
Gef. C 57.83 H 8.72 N 8.55

1,3,5-Tris[3-(4,7,13,16-tetraoxa-1,10-diazacyclooctadec-1-ylcarbonyl)phenyl]benzol (**9**): 1.64 g (3.33 mmol) **15** in 40 ml trockenem THF/45 ml trockenem Toluol werden bei Raumtemp. unter Rühren zu einer Lösung von 4.16 g (10.5 mmol) 7-(Benzyloxycarbonyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan⁸⁾ und 1.16 g (11.5 mmol) destilliertem Triethylamin in 245 ml Toluol getropft. Nach 1 h wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, das Filtrat dreimal mit je 100 ml destilliertem Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird 3.5 h mit 107 ml 37proz. HCl bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird mit 10proz. LiOH-Lösung alkalisch gestellt und fünfmal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 3.65 g (95%) farblores, zähflüssiges Öl. – MS: $m/z = 1170$ (M^+ , ber. 1170). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.51\text{--}2.82$ (m, 15H, CH₂N), 3.41–3.92 (m, 60H, CH₂O, CH₂NCO), 7.36–7.93 (m, 15 arom. H).

$C_{63}H_{90}N_6O_{15}$ (1171.4) Ber. C 64.60 H 7.74 N 7.17
Gef. C 65.71 H 8.15 N 6.74

1,1,1-Tris[4-[10-(benzyloxycarbonyl)-4,7,13,16-tetraoxa-1,10-diazacyclooctadec-1-ylcarbonyl]phenyl]ethan (**10**) und *1,1,1-Tris[4-(4,7,13,16-tetraoxa-1,10-diazacyclooctadec-1-ylcarbonyl)phenyl]ethan* (**11**): 1.32 g (2.96 mmol) Säurechlorid **16** in 100 ml trockenem Dichlormethan werden unter Rühren innerhalb von 3 h bei Raumtemp. zu einer Lösung von 3.53 g (8.90 mmol) 7-(Benzyloxycarbonyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan und 0.90 g (8.90 mmol) Triethylamin in 100 ml trockenem Dichlormethan getropft. Die Lösung wird viermal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.11 g (91%) gelbes Öl. – MS: $m/z = 1525$ (MH^+ , ber. 1525). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.18$ (s, 3H, CH₃), 3.43–3.76 (m, 72H, CH₂CH₂), 5.07 (s, 6H benzyl, CH₂), 7.13, 7.28 (AA'BB', 12 *p*-Phenyl-H), 7.33 (s, 15 Phenyl-H). Die Verbindung **10** wurde roh weiterverarbeitet.

4.05 g (2.65 mmol) **10** werden 4 h mit 10 ml 33proz. HBr in Essigsäure bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 30proz. NaOH alkalisch gestellt und dreimal mit je 40 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, Akt.-St. I, Dichlormethan/Methanol 15:1). Ausb. 2.41 g (81%) hellgelbes Öl. – MS: $m/z = 1122$ (MH^+ , ber. 1122). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2.14$ (s, 3H, CCH₃), 2.3 (br. s, 3 NH), 2.73 (t, $J = 5$ Hz, 12H, CH₂NH), 3.45–3.65 (m, 48H, CH₂O), 3.74, 3.79 (br. d, $J = 6$ Hz, 12H, CH₂NC), 7.06, 7.26 (AA'BB', $J = 8$ Hz, 12 arom. H). Das luftempfindliche Triamin **11** wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

8,11,25,28,39,42,49,52,58,61,67,70-Dodecaoxa-5,14,22,31,36,45-hexaazaheptacyclo[16.14.14.5^{5,14}.5^{22,31}.5^{36,45}.1^{3,34}.1^{16,20}]trihexacont-1,3(64),16,18,20(55),33-hexaen (**1**): Zu 200 ml Benzol werden unter intensivem Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 7 h synchron 0.37 g (1.40 mmol) frisch destilliertes Trimesinsäurechlorid in 150 ml trockenem Benzol sowie die Lösung von 1.32 g (1.40 mmol) Triamin **8** und 0.42 g (4.20 mmol) destilliertem Triethylamin in 150 ml trockenem Dichlormethan getropft. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser chloridfrei gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und erneut i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt (790 mg) wird mit 22 ml 1 M BH₃/THF-Lösung 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die feine farblose Ausfällung wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das farblose Pulver wird in 10 ml 20proz. HCl gelöst und die Lösung 2 h zum

Sieden erhitzt; die abgekühlte Lösung wird mit 10proz. LiOH-Lösung alkalisch gestellt (pH 10–11) und sechsmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen werden mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 86 mg (6%), Schmp. 159–162 °C (Essigester). – MS: *m/z* = 1014 (M⁺, ber. 1014). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.62–2.72 (m, 24H, CH₂N), 3.58 (m, 60H, OCH₂, benzyl. CH₂), 7.10 (s, 6 arom. H).

C₃₄H₉₀N₆O₁₂ (1015.4) Ber. C 63.88 H 8.94 N 8.28
Gef. C 63.78 H 9.01 N 8.51

13,16,30,33,54,57,65,68,74,77,85,88-Dodecaoxa-10,19,27,36,51,60-hexaazadecacyclo[21.19.19.8^{10,19}.8^{27,36}.8^{51,60}.1^{3,44}.1^{4,62}.1^{21,25}.1^{38,42}.1^{45,49}]-nonaconta-1,3(81),4,6,8,21,23,25(71),38,40,42,43,45,47,49-pentadecaen (2) wird analog zum Makrocyclus 1 hergestellt aus 800 ml vorgelegtem Benzol, 1.48 g (3.00 mmol) Säurechlorid 15 in 210 ml Toluol, 2.83 g (3.00 mmol) Triamin 8 und 1.82 ml (18.0 mmol) Triethylamin in 90 ml Dichlormethan. Anschließend werden 0.89 g Rohprodukt mit 22 ml 1 M BH₃/THF-Lösung analog zu 1 reduziert und aufgearbeitet. Ausb. 135 mg (4%), Schmp. 191–199 °C (Essigester). – MS: *m/z* = 1242 (M⁺, ber. 1242). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.31, 2.68 (t, *J* = 6 Hz, 24H, CH₂N), 3.10–3.76 (m, 60H, CH₂O, benzyl. CH₂), 6.90 (s, 3 arom. H), 7.19–7.50 (m, 12 Phenyl-H), 7.81 (s, 3 Triphenylbenzol-H).

C₇₂H₁₀₂N₆O₁₂ (1243.6) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76
Gef. C 69.57 H 8.27 N 6.93

13,16,40,43,64,67,80,83,91,94,102,105-Dodecaoxa-10,19,37,46,61,70-hexaazatrideacyclo-[25.23.23.8^{10,19}.8^{37,46}.8^{61,70}.1^{3,54}.1^{4,8}.1^{21,25}.1^{26,30}.1^{31,35}.1^{48,52}.1^{55,59}.1^{72,76}]-octahecta-1,3(98),4,6,8,21,23,25,26,28,30(87),31,33,35,48,50,52,53,55,57,59,72,74,76-tetradodecaen (3) wird analog zum Makrocyclus 1 hergestellt aus 350 ml vorgelegtem trockenem Benzol, 1.48 g (3.00 mmol) Trisäurechlorid 15 in 400 ml Toluol sowie 3.51 g (3.00 mmol) Triamin 9 und 1.82 g (18.0 mmol) Triethylamin. Ausb. 310 mg (7%), Schmp. 99–114 °C (Essigester). – MS: *m/z* = 1470 (M⁺, ber. 1470). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.58–2.72 (m, 24H, CH₂CH₂N), 3.40–3.58 (m, 48H, OCH₂), 3.64 (s, 12 benzyl. CH₂), 7.20–7.78 (m, 30 arom. H).

C₉₀H₁₁₄N₆O₁₂ · 6 H₂O (1580.0) Ber. C 68.42 H 8.04 N 5.32
Gef. C 68.74 H 8.26 N 5.19

6,17,27,38,47,58-hexaoxo-10,13,31,34,51,54,67,70,79,82,91,94-Dodecaoxa-7,16,28,37,48,57-hexaazaundecacyclo-[20.20.8^{7,16}.8^{28,37}.8^{48,57}.2^{2,5}.2^{18,21}.2^{23,26}.2^{39,41}.2^{43,46}.2^{59,62}]-octanonadeca-2,4,18,20,23,25,39,41,45,60,61,63,73,75,85,87,97-octadecaen (6) und 10,13,31,34,51,54,67,70,79,82,91,94-Dodecaoxa-7,16,28,37,48,57-hexaazaundecacyclo[20.20.20.8^{7,16}.8^{28,37}.8^{48,57}.2^{2,5}.2^{18,21}.2^{23,26}.2^{39,41}.2^{44,36}.2^{59,62}]-octanonadeca-2,4,18,20,23,25,39,41,45,60,61,63,73,75,85,87,97-octadecaen (4)

a) Zu 500 ml trockenem Dichlormethan werden bei Raumtemp. innerhalb von 8 h synchron Lösungen von 2.40 g (2.14 mmol) 11 und 477 mg (1.07 mmol) 16 in jeweils 100 ml trockenem Dichlormethan getropft. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert (SiO₂, Toluol/Dichlormethan/Ethanol 3:3:2). Ausb. 267 mg (17%) glasiger Schaum.

b) Analog a) aus 3.15 g (12.0 mmol) 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan und 1.78 g (4.00 mmol) 16; Ausb. 0.20 g (7%) glasiger, farbloser Schaum, Schmp. 194–203 °C. – MS: *m/z* = 1459 (MH⁺, ber. 1459). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.19 (s, 6H, CH₃), 3.28–3.82 (m, 72H, CH₂), 7.02–7.36 (m, 24 arom. H). Verbindung 6 wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

0.18 g (0.12 mmol) 6 werden in 10 ml 1 M BH₃/THF-Lösung aufgenommen. Die Lösung wird 10 h unter Rückfluß erhitzt, dann

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der unkomplexierten Wirtverbindung 2^{a)}

	x	y	z	U(eq)
N(1)	-1073(2)	3819(2)	1762(3)	50(2)
N(2)	-532(2)	973(3)	2531(3)	65(3)
O(1)	-2215(2)	2985(2)	1307(2)	76(2)
O(2)	-1584(2)	1458(2)	1712(2)	80(2)
O(3)	-1316(4)	3342(3)	3300(3)	201(4)
O(4)	-1088(2)	1858(3)	3995(2)	93(3)
C(1)	2246(3)	2340(3)	1314(3)	39(2)
C(2)	1591(3)	2626(3)	1683(3)	37(3)
C(3)	1186(3)	3320(3)	1379(3)	36(2)
C(4)	469(3)	3436(3)	1437(3)	45(3)
C(5)	92(3)	4077(3)	1131(3)	52(3)
C(6)	432(3)	4610(3)	793(3)	57(3)
C(7)	1137(3)	4516(3)	736(3)	53(3)
C(8)	1521(3)	3866(3)	1028(3)	46(3)
C(9)	-667(3)	4133(3)	1103(4)	74(4)
C(10)	-1713(3)	3690(3)	1672(4)	80(4)
C(11)	-1564(3)	3014(3)	1411(4)	72(4)
C(12)	-2180(3)	2421(4)	996(4)	76(4)
C(13)	-2236(4)	1761(4)	1521(4)	91(4)
C(14)	-1584(3)	830(4)	2229(4)	90(4)
C(15)	-828(4)	527(4)	2307(4)	84(4)
C(16)	-1214(4)	4260(4)	2260(4)	93(4)
C(17)	-1348(7)	3856(6)	3011(5)	193(8)
C(18)	-1405(4)	3088(4)	4003(4)	107(5)
C(19)	-938(4)	2416(5)	4158(4)	99(5)
C(20)	-792(4)	1780(4)	3308(4)	87(4)
C(21)	-870(4)	1081(4)	3240(4)	87(4)
C(22)	219(4)	701(4)	2438(4)	87(4)
C(23)	641(3)	886(3)	1723(3)	56(3)
C(24)	449(3)	1522(4)	1280(4)	63(3)
N(3)	3281(3)	5678(3)	649(3)	58(2)
N(4)	2400(2)	5424(2)	3473(3)	53(2)
O(5)	3713(3)	7006(3)	1255(3)	94(3)
O(6)	3318(2)	6436(2)	2837(3)	74(2)
O(7)	1753(2)	5792(2)	1082(2)	69(2)
O(8)	973(2)	6030(2)	2523(3)	79(2)
C(25)	2491(3)	3453(3)	2453(3)	39(2)
C(26)	3143(3)	3111(3)	2136(3)	38(3)
C(27)	3517(3)	3436(3)	1426(3)	38(3)
C(28)	3520(3)	4150(3)	1245(3)	48(3)
C(29)	3889(3)	4446(3)	605(3)	49(3)
C(30)	4247(3)	4029(4)	120(4)	66(3)
C(31)	4240(3)	3316(4)	293(3)	68(4)
C(32)	3878(3)	3026(3)	945(3)	49(3)
C(33)	3944(4)	5208(3)	447(4)	66(4)
C(34)	3398(4)	6356(3)	633(4)	76(4)
C(35)	3592(4)	6347(4)	1300(4)	81(4)
C(36)	3980(4)	7047(4)	1807(5)	98(5)
C(37)	3458(4)	7102(4)	2475(5)	96(5)
C(38)	2807(4)	6480(4)	3462(4)	81(4)
C(39)	2666(4)	5757(4)	3854(4)	69(4)
C(40)	2800(4)	5740(4)	198(4)	77(4)
C(41)	2066(4)	6127(4)	407(4)	84(4)
C(42)	1049(4)	6135(4)	1287(4)	78(4)
C(43)	752(4)	5817(4)	2023(4)	76(4)
C(44)	1627(3)	5641(4)	2659(4)	75(4)
C(45)	1714(3)	5809(4)	3302(4)	65(4)
C(46)	2365(3)	4709(3)	3853(4)	64(3)
C(47)	3068(3)	4201(3)	3772(3)	43(3)
C(48)	3595(3)	4289(3)	3171(3)	48(3)
O(1W)	0	0	0	403(21)
C(1L)	4880(7)	5517(7)	3417(7)	207(6)
C(2L)	5021(7)	6301(8)	3378(8)	216(7)
C(3L)	4438(8)	6099(8)	4185(9)	226(7)

^{a)} Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors.

mit 1 ml Wasser hydrolysiert und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Die Lösung des farblosen Pulvers in 10 ml 20proz. HCl wird anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 10proz. LiOH-Lösung alkalisch gestellt (pH 10–11) und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, Akt.-St. I, Dichlormethan/Methanol 10:1). Ausb. 34 mg (20%). – MS: *m/z* = 1375 (MH⁺, ber. 1375). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.11 (s, 6H, CH₃), 2.63

(t, 24H, CH₂CH₂N, *J* = 7 Hz), 3.41–3.58 (m, 60H, CH₂O, benzyl. CH₂), 6.98, 7.19 (AA'BB', *J* = 8 Hz, 24 arom. H). Analytik siehe 4 · 3 NaSCN · 2 H₂O-Komplex (s.u.).

4,15,21,32,35,46-hexaoxo-8,11,25,28,39,42,49,55,61-Nonaoxa-5,14,22,31,36,45-hexaazahaptacyclo[16.14.14.5^{5.14}.5^{22.31}.5^{36.45}.1^{3.34}.1^{16.20}]trihexaconta-1,3(58),16,18,20(52),33-hexaen (5) wird analog zum Makrocyclus 6 hergestellt aus 1.33 g (5.00 mmol) frisch destilliertem Trimesinsäuretrichlorid und 3.18 g (15.0 mmol) 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclotadecan. Die Reinigung erfolgt chromatographisch (Al₂O₃ basisch, Akt.-St. II–III, Dichlormethan/Ethanol 5:1). Ausb. 180 mg (7%) Glas. – MS: *m/z* = 966 (M⁺, ber. 966). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.34–3.75 (m, 60H, CH₂), 7.38 (s, 6 arom. H).

C₄₈H₆₆N₆O₁₅ · H₂O (985.1) Ber. C 58.53 H 6.96 N 8.53
Gef. C 58.40 H 6.92 N 8.27

Heterocyclus 7 wird analog zum Makrocyclus 6 hergestellt aus 1.33 g (5.00 mmol) frisch destilliertem Trimesinsäuretrichlorid und 3.94 g (15.0 mmol) 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan. Die Reinigung erfolgt chromatographisch (Al₂O₃ basisch, Akt.-St. II–III, Chloroform/Ethanol 40:1). Ausb. 1.4 g (51%) Kristalle, Schmp. 226–239 °C (Methanol). – MS: *m/z* = 1098 (MH⁺, ber. 1098). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.84–4.21 (m, 72H,

CH₂), 7.78 (d, *J* = 1.5 Hz, 4 arom. H), 8.40 (t, *J* = 1.5 Hz, 2 arom. H).

C₅₄H₇₈N₆O₁₈ (1099.3) Ber. C 59.00 H 7.15 N 7.65
Gef. C 58.75 H 7.34 N 7.42

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe: 0.01 mmol Wirtmolekül wird in der Siedehitze in 5 ml Essigester gelöst. Innerhalb von 5 min wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.035 mmol Salz (NaSCN, KSCN, Guanidiniumthiocyanat, RbI) in 0.5 ml Methanol/1.5 ml Essigester versetzt. Es wird weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemp. abgesaugt und aus Essigester/Methanol (im Falle von 4 · 3 NaSCN aus Ethanol) umkristallisiert.

1 · 3 KSCN¹⁵: Ausb. 11 mg (84%).

C₅₇H₉₀K₃N₉O₁₂S₃ (1306.9) Ber. C 52.39 H 6.94 N 9.65
Gef. C 51.78 H 6.93 N 9.20

2 · 3 NaSCN · 3 H₂O¹⁵: Ausb. 9 mg (58%).

C₇₅H₁₀₈N₉Na₃O₁₅S₃ (1540.9) Ber. C 58.46 H 7.06 N 8.18
Gef. C 58.10 H 6.95 N 7.78

2 · 3 Guanidiniumthiocyanat · H₂O: Ausb. 7 mg (43%), Schmp. 179–198 °C.

C₇₈H₁₃₂N₁₈O₁₃S₃ (1616.1) Ber. C 57.97 H 7.61 N 15.60
Gef. C 57.47 H 7.36 N 15.75

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) des Komplexes 1 · 3 KSCN^{a)}

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
K(1)	2722(3)	3621(1)	2103(1)	49(1)	C(26)	5433(12)	3401(6)	1662(5)	40(6)
K(2)	5218(3)	581(2)	1160(1)	75(2)	C(27)	6087(12)	3333(6)	2064(5)	34(5)
K(3)	3231(3)	3322(2)	-192(1)	78(2)	C(28)	6653(12)	2796(6)	2161(4)	40(6)
N(1)	2795(11)	940(6)	837(4)	59(6)	C(29)	-25(16)	3633(9)	-359(6)	82(8)
N(2)	7287(10)	1284(5)	1646(4)	47(5)	C(30)	698(15)	2983(9)	-941(5)	79(8)
N(3)	631(12)	3072(7)	-453(4)	62(6)	C(31)	682(17)	4194(8)	-421(5)	77(8)
N(4)	5164(10)	3164(5)	498(4)	48(5)	C(32)	1541(19)	2474(9)	-1065(6)	96(10)
N(5)	217(10)	3515(5)	1546(4)	48(5)	C(33)	2379(18)	4778(7)	-60(7)	93(9)
N(6)	5043(9)	3925(5)	2632(3)	34(4)	C(34)	3332(18)	4778(9)	316(5)	81(8)
O(1)	4825(12)	719(4)	276(4)	68(5)	C(35)	5062(18)	4269(7)	580(5)	69(8)
O(2)	3253(12)	394(6)	1708(5)	93(6)	C(36)	5834(14)	3741(8)	518(5)	67(7)
O(3)	7009(10)	1163(4)	656(3)	63(4)	C(37)	3619(20)	2146(8)	-957(5)	83(9)
O(4)	5671(12)	522(5)	2020(4)	75(5)	C(38)	4858(17)	2336(9)	-780(6)	83(9)
O(5)	1613(11)	4242(5)	-58(3)	70(5)	C(39)	6019(15)	2613(7)	-125(5)	69(7)
O(6)	2740(12)	2605(5)	-877(3)	76(5)	C(40)	5952(13)	2658(7)	366(5)	58(6)
O(7)	4134(11)	4297(5)	231(3)	63(5)	C(41)	4536(12)	3038(6)	915(4)	39(5)
O(8)	4845(10)	2415(4)	-311(4)	64(5)	C(42)	-567(13)	3780(7)	1881(6)	61(7)
O(9)	659(9)	3622(5)	2580(4)	63(4)	C(43)	225(17)	3929(7)	1168(6)	77(8)
O(10)	1979(12)	4482(6)	1422(4)	93(6)	C(44)	-438(15)	3462(8)	2341(6)	74(8)
O(11)	2902(10)	3467(5)	3028(3)	66(5)	C(45)	732(20)	4481(11)	1210(7)	139(13)
O(12)	3629(9)	4802(4)	2128(3)	51(4)	C(46)	725(16)	3347(8)	3014(5)	81(8)
C(1)	1885(14)	1981(6)	760(5)	47(6)	C(47)	1860(17)	3588(9)	3264(5)	89(9)
C(2)	1300(13)	2272(7)	1107(5)	47(6)	C(48)	3970(16)	3544(8)	3290(5)	73(8)
C(3)	284(15)	2634(7)	1025(5)	51(6)	C(49)	5086(13)	3508(7)	3012(5)	57(6)
C(4)	-212(13)	2713(7)	579(5)	54(6)	C(50)	2213(16)	5066(11)	1523(6)	91(10)
C(5)	411(14)	2454(7)	228(5)	57(7)	C(51)	3452(16)	5150(7)	1724(5)	62(7)
C(6)	1457(14)	2086(7)	329(6)	61(7)	C(52)	4692(13)	4971(6)	2401(5)	54(6)
C(7)	2961(13)	1590(6)	867(5)	49(6)	C(53)	4896(13)	4539(6)	2783(4)	48(6)
C(8)	-31(14)	2573(8)	-263(5)	73(7)	C(54)	6208(12)	3840(6)	2393(4)	45(5)
C(9)	-353(14)	2937(7)	1403(5)	67(7)	S(1')	3157(8)	2249(4)	2162(3)	144(5) s.o.f. = 0.56
C(10)	2607(16)	699(7)	382(6)	74(8)	N(1'A)	3157(8)	2249(4)	2162(3)	144(5) s.o.f. = 0.44
C(11)	1860(15)	695(9)	1127(8)	98(10)	C(1')	1794(49)	1949(41)	2358(25)	359(28) s.o.f. = 0.56
C(12)	3630(20)	869(8)	86(5)	86(9)	C(1'A)	2152(59)	2073(56)	2305(22)	359(28) s.o.f. = 0.44
C(13)	2143(23)	694(11)	1597(9)	129(13)	N(1')	792(9)	1750(6)	2486(4)	166(7) s.o.f. = 0.56
C(14)	5792(19)	907(7)	30(6)	76(8)	S(1'A)	792(9)	1750(6)	2486(4)	166(7) s.o.f. = 0.44
C(15)	6987(17)	802(8)	267(5)	71(8)	S(2')	8857(13)	-676(4)	868(4)	270(7)
C(16)	8194(14)	1135(7)	891(5)	66(7)	C(2')	7285(29)	-591(12)	1089(9)	152(10)
C(17)	8177(13)	1502(6)	1323(6)	61(7)	N(2')	6321(18)	-640(8)	1271(6)	125(6)
C(18)	3553(20)	453(10)	2153(7)	112(11)	S(3')	2711(5)	4974(3)	-1442(2)	110(3)
C(19)	4812(20)	208(9)	2260(6)	97(10)	C(3')	3519(28)	4391(15)	-1192(10)	189(12)
C(20)	6913(17)	469(7)	2175(6)	78(8)	N(3')	4190(18)	3951(9)	-936(6)	142(7)
C(21)	7752(14)	714(6)	1844(5)	55(6)	O(1L)	6705(15)	3811(7)	-795(5)	161(6)
C(22)	7151(14)	1731(6)	1984(5)	53(6)	O(2L)	7377(21)	3141(10)	-1549(7)	241(10)
C(23)	6552(12)	2327(6)	1858(5)	39(6)	O(3L)	-1203(24)	1854(12)	3161(9)	281(12)
C(24)	5872(12)	2392(6)	1464(5)	45(6)	O(4L)	9484(26)	3224(12)	-2005(9)	293(12)
C(25)	5280(11)	2944(6)	1357(5)	36(5)					

^{a)} Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U_{ij}*-Tensors.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) im Komplex 1 · 3 KSCN

K(1)-N(5)	311.8 (11)	K(1)-N(6)	297.8 (10)
K(1)-O(9)	272.5 (11)	K(1)-O(10)	288.5 (13)
K(1)-O(11)	278.7 (10)	K(1)-O(12)	281.7 (10)
K(1)-S(1')	311.0 (11)	K(1)-N(1'A)	311.0 (11)
K(2)-N(1)	286.6 (12)	K(2)-N(2)	304.4 (12)
K(2)-O(1)	267.6 (11)	K(2)-O(2)	279.6 (15)
K(2)-O(3)	284.5 (11)	K(2)-O(4)	259.4 (11)
K(2)-N(2')	299.1 (19)	K(3)-N(3)	294.1 (13)
K(3)-N(4)	288.0 (12)	K(3)-O(5)	275.1 (12)
K(3)-O(6)	263.4 (11)	K(3)-O(7)	268.0 (11)
K(3)-O(8)	271.8 (11)	K(3)-N(3')	287.8 (20)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel (°) im Komplex 1 · 3 KSCN

N(5)-K(1)-N(6)	171.2(3)	N(5)-K(1)-O(9)	64.0(3)
N(6)-K(1)-O(9)	114.7(3)	N(5)-K(1)-O(10)	58.2(3)
N(6)-K(1)-O(10)	114.7(3)	O(9)-K(1)-O(10)	99.5(4)
N(5)-K(1)-O(11)	122.1(3)	N(6)-K(1)-O(11)	59.4(3)
O(9)-K(1)-O(11)	59.5(3)	O(10)-K(1)-O(11)	141.8(4)
N(5)-K(1)-O(12)	112.3(3)	N(6)-K(1)-O(12)	59.2(3)
O(9)-K(1)-O(12)	106.4(3)	O(10)-K(1)-O(12)	58.4(3)
O(11)-K(1)-O(12)	94.9(3)	N(5)-K(1)-S(1')	94.6(3)
N(6)-K(1)-S(1')	94.3(3)	O(9)-K(1)-S(1')	95.6(3)
O(10)-K(1)-S(1')	137.3(3)	O(11)-K(1)-S(1')	79.6(3)
O(12)-K(1)-S(1')	150.7(3)	N(5)-K(1)-N(1'A)	94.6(3)
N(6)-K(1)-N(1'A)	94.3(3)	O(9)-K(1)-N(1'A)	95.6(3)
O(10)-K(1)-N(1'A)	137.3(3)	O(11)-K(1)-N(1'A)	79.6(3)
O(12)-K(1)-N(1'A)	150.7(3)	N(1)-K(2)-N(2)	130.9(4)
N(1)-K(2)-O(1)	62.7(4)	N(2)-K(2)-O(1)	118.9(4)
N(1)-K(2)-O(2)	61.5(4)	N(2)-K(2)-O(2)	111.4(4)
O(1)-K(2)-O(2)	120.9(4)	N(1)-K(2)-O(3)	109.5(4)
N(2)-K(2)-O(3)	60.6(3)	O(1)-K(2)-O(3)	59.8(3)
O(2)-K(2)-O(3)	161.3(4)	N(1)-K(2)-O(4)	117.9(4)
N(2)-K(2)-O(4)	57.3(4)	O(1)-K(2)-O(4)	175.9(4)
O(2)-K(2)-O(4)	61.2(4)	O(3)-K(2)-O(4)	116.9(4)
N(1)-K(2)-N(2')	130.3(5)	N(2)-K(2)-N(2')	98.0(4)
O(1)-K(2)-N(2')	104.8(4)	O(2)-K(2)-N(2')	96.5(5)
O(3)-K(2)-N(2')	101.2(4)	O(4)-K(2)-N(2')	78.0(4)
N(3)-K(3)-N(4)	144.8(4)	N(3)-K(3)-O(5)	64.5(4)
N(4)-K(3)-O(5)	115.7(3)	N(3)-K(3)-O(6)	61.9(4)
N(4)-K(3)-O(6)	126.2(4)	O(5)-K(3)-O(6)	117.8(4)
N(3)-K(3)-O(7)	126.9(4)	N(4)-K(3)-O(7)	61.9(3)
O(5)-K(3)-O(7)	62.7(4)	O(6)-K(3)-O(7)	156.3(4)
N(3)-K(3)-O(8)	116.1(4)	N(4)-K(3)-O(8)	63.5(3)
O(5)-K(3)-O(8)	179.1(3)	O(6)-K(3)-O(8)	63.1(4)
O(7)-K(3)-O(8)	116.6(4)	N(3)-K(3)-N(3')	105.8(5)
N(4)-K(3)-N(3')	109.5(5)	O(5)-K(3)-N(3')	90.5(5)
O(6)-K(3)-N(3')	76.2(5)	O(7)-K(3)-N(3')	80.2(5)
O(8)-K(3)-N(3')	89.9(5)		

3 · 3 RbI: Ausb. 12 mg (57%), Schmp. 155–164°C.

$C_{90}H_{114}I_3N_6O_{17}Rb_3$ (2109.0) Ber. C 51.25 H 5.45 N 3.98
Gef. C 51.68 H 5.91 N 4.10

4 · 3 NaSCN · 2 H₂O: Ausb. 9.2 mg (63%).

$C_{85}H_{118}N_9Na_3O_{14}S_3$ (1655.1) Ber. C 61.68 H 7.19 N 7.62
Gef. C 61.13 H 6.88 N 7.45

Röntgenstrukturanalyse

Strukturbestimmung von 2¹⁶: Ein farbloser Kristall wurde auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å) vermessen. Von 5799 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 4019 Reflexe mit |F| > 4σ(F) zur Strukturlösung (Direkte Methode) und -verfeinerung verwendet. Zwei 1/3 Moleküle befinden sich in der asymmetrischen Einheit sowie ein Lösungsmittelmolekül (Ether), ein Molekül Wasser in der Zelle. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop (Atome der Lösungsmittel isotrop), die H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-86¹⁷, die Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-76¹⁸. Kristallgröße 0.3 × 0.5 × 0.5 mm³; rhomboedrisch; Raumgruppe

R $\bar{3}$ (Nr. 148); Summenformel C₇₂H₁₀₂N₆O₁₂, M = 1243.6; a = 20.306(12) Å, α = 74.02(5)°; V = 7.556 nm³; Z = 4; μ(Mo-K_α) = 0.07 mm⁻¹; Q_{ber.} = 1.09 g cm⁻³; 2Θ_{max.} = 43°; 554 verfeinerte Parameter; R = 0.104; R_w = 0.085 [w⁻¹ = σ²(F)].

Strukturbestimmung von 1 · 3 KSCN¹⁶: Ein farbloser Kristall wurde auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å) vermessen. Von 8343 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 4116 Reflexe mit |F| > 4σ(F) zur Strukturlösung verwendet. Vier Moleküle Wasser befinden sich in der asymmetrischen Einheit. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop (Wasseratome, C- und N-Atome der Anionen isotrop), die H-Atome mit einem Reitermodell verfeinert. Ein Anion ist fehlgeordnet (s.o.f._{S1',C1',N1'} = 0.56). Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-86¹⁷, die Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-86¹⁸. Kristallgröße 0.2 × 0.3 × 0.5 mm³; monoklin; Raumgruppe P2₁/n (Nr. 14); Summenformel C₅₄H₉₀N₆O₁₂ · 3 KSCN · 4 H₂O, M = 1378.9; a = 10.861(2) Å, b = 22.362(5) Å, c = 29.930(5) Å, β = 93.29(1)°; V = 7.257 nm³; Z = 4; μ(Mo-K_α) = 0.33 mm⁻¹; Q_{ber.} = 1.26 g cm⁻³; 2Θ_{max.} = 43°; 742 verfeinerte Parameter; R = 0.104; R_w = 0.105 [w⁻¹ = σ²(F) + 0.0015 F²].

CAS-Registry-Nummern

1: 123933-19-7 / 1 · 3 KSCN: 123902-96-5 / 2: 123902-93-2 / 2 · 3 NaSCN: 123902-98-7 / 2 · 3 [(H₂N)₂C=NH] · 3 HSCN: 123902-94-3 / 3: 123902-84-1 / 3 · 3 RbI: 123933-21-1 / 4: 123902-85-2 / 4 · NaSCN: 123903-00-4 / 5: 123962-93-6 / 6: 123902-86-3 / 7: 123902-87-4 / 8: 123902-88-5 / 9: 123902-89-6 / 10: 123902-90-9 / 11: 123902-91-0 / 13: 96761-85-2 / 14: 118688-54-3 / 15: 123902-92-1 / 16: 31825-70-4 / 3-AcC₆H₄Br: 2142-63-4 / 1,3-(HO)₂C₆H₄: 108-46-3 / 1,3,5-(O₂C)₃C₆H₃: 554-95-0 / 2,6-Naphthalindiol: 581-43-1 / 2,7-Naphthalindiol: 582-17-2 / 7-(Benzoyloxycarbonyl)-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan: 42031-79-8 / 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan: 23978-55-4 / 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan: 31249-95-3

¹⁾ ^{1a)} W. Kiggens, F. Vögtle in *Synthesis of Macrocycles* (R. M. Izatt, J. J. Christensen, Eds.), S. 309, J. Wiley and Sons Inc., New York 1987. — ^{1b)} F. Vögtle, E. Weber in *Crown Ethers and Analogs* (S. Patai, Z. Rappoport), S. 207, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1989.

²⁾ E. Weber, M. Hecker, E. Koepf, W. Orlika, M. Czugler, I. Csöregy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 1251.

³⁾ N. Wester, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1487; K. Frensch, F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 2121.

⁴⁾ C. Pascard, C. Riche, M. Cesario, F. Kotzyba-Hibert, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 557. Siehe auch F. Kotzyba-Hibert, J. M. Lehn, K. Saigo, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4266; A. Hamilton, J. M. Lehn, J. L. Sessler, *ibid.* **108** (1986) 5158; E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **112** (1979) 546.

⁵⁾ I. O. Sutherland in *Cyclophanes*, Bd. 2 (P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, Eds.), Academic Press, New York, 1983; *J. Incl. Phenom.* **7** (1989) 212; J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 467.

⁶⁾ Dreifach verbrückte Cyclophane: R. G. Lichtenthaler, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1319.

⁷⁾ W. Ried, F.-J. Königstein, *Chem. Ber.* **92** (1959) 2532.

⁸⁾ J. M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Nov. J. Chim.* **1978**, 77.

⁹⁾ Neutrale [2.2]-Komplexe: W. H. Watson, F. Vögtle, W. M. Müller, *J. Incl. Phenom.* **6** (1988) 491; *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44** (1988) 141; W. H. Watson, A. Nagi, F. Vögtle, W. M. Müller, *ibid.* **44** (1988) 1499. Siehe auch F. Vögtle, W. M. Müller, W. H. Watson, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 131.

¹⁰⁾ F. Vögtle, W. M. Müller, H. Puff, E. Friedrichs, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2344; F. Vögtle, H. Puff, E. Friedrichs, W. M. Müller, *Angew. Chem.* **94** (1982) 443; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 431; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 986.

- ¹¹⁾ F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, J. Franke, *Naturwissenschaften* **72** (1985) 155; A. Wallon, F. Vögtle, U. Werner, W. M. Müller, *Chem. Ber.* **123** (1990) 375.
- ¹²⁾ F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem.* **99** (1987) 930; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 901.
- ¹³⁾ F. Ebmeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 95; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 79.
- ¹⁴⁾ G. Forest Woods, US Dep. Commer. Off. Tech. Serv., *AD* 278, 110 (1962), 121 [Chem. Abstr. **60** (1964) 5379].
- ¹⁵⁾ Es wurde bis 420 °C kein Schmelzverhalten auf dem Kupferblock beobachtet.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54047, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁷⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *A Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Universität Cambridge 1976.

[310/89]