

Wittig-Synthese und Röntgen-Struktur eines 26-gliedrigen, zwei Bipyridin-Einheiten enthaltenden Makrocyclus

Fritz Vögtle*^a, Robert Hochberg^a, Frank Kochendörfer^a, Paul-Michael Windscheif^a, Martin Volkmann^b und Martin Jansen^b

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 9. April 1990

Key Words: Bipyridinophane / Cyclization / Macrocycle / Phane / Wittig reaction / Calculations, AM1, MINDO/3, MMPMI, MNDO, and MNDOC

Wittig Synthesis and X-Ray Structure of a 26-Membered Macrocycle Containing two Bipyridine Units

Wittig-type macrocyclization of bipyridinedicarbaldehyde **5** with bis(phosphonium bromide) **6** leads to the new bipyridinophanes **7**, **8**. The X-ray structural analysis of **8** reveals a step-

type conformation, which according to ¹H-NMR results is also present in solution.

Bipyridin und seine Abkömmlinge sind als Bausteine für supra-molekulare Strukturen von Interesse¹⁾. Makrocyclische Anordnungen mehrerer Bipyridin-Einheiten können zur Komplexierung mehrerer Kationen²⁾ oder zur molekularen Erkennung organischer Moleküle³⁾ eingesetzt werden. Ab initio⁴⁾ sowie statische und dynamische Berechnungen⁵⁾ des freien Bipyridins zeigen das steigende Interesse an diesem Molekül, das aufgrund der Photophysik und -chemie seiner Komplexe eine mögliche Anwendung im Bereich der Solarenergie-Umwandlung⁶⁾ erwarten läßt.

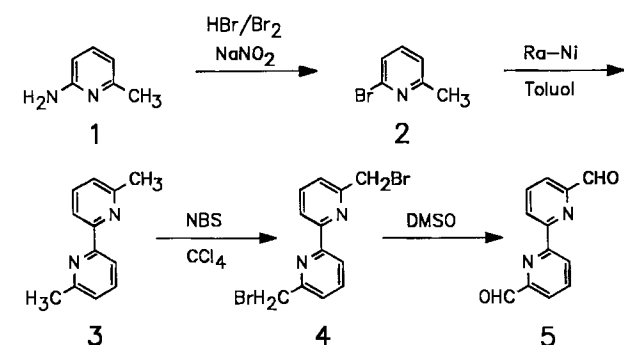
Obwohl sich die Wittig-Reaktion in vielen Fällen als geeignete Methode zur Cyclisierung bifunktioneller Komponenten erwiesen hat, fand sie auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie bisher wenig Beachtung. Wennerström und Vollhardt⁷⁾ entwickelten Ende der 70er Jahre eine vielseitig anwendbare Makrocyclisierungsmethode, die durch eine einfache Reaktionsführung ohne Verdünnungsbedingungen gekennzeichnet ist. Damit konnten Cyclophantaene mit verschiedenen aromatischen Bausteinen wie Benzol, Naphthalin, Thiophen und Furan dargestellt werden. Die Eingliederung Stickstoff-haltiger Heterocyclen gelang dagegen bisher nicht.

Im Zusammenhang mit dem Einbau von 2,2'-Bipyridin-Einheiten in supramolekulare Strukturen erhielten wir den zwei Bipyridin-Liganden enthaltenden 26-gliedrigen Makrocyclus **8**⁸⁾.

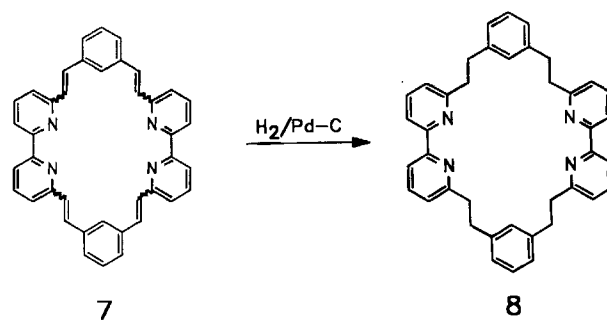
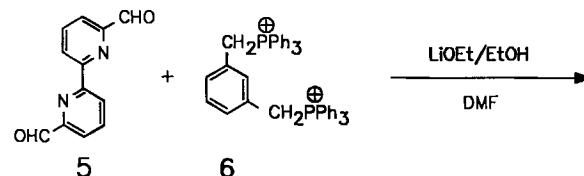
1. Synthese

2-Amino-6-methylpyridin (**1**) wurde in einer Sandmeyer-analogen Reaktion zu 2-Brom-6-methylpyridin (**2**) umgesetzt, das mit Raney-Nickel in Toluol zu 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**3**) gekuppelt wurde. NBS-Bromierung in CCl₄ führte zu 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (**4**). Oxidation mit Dimethylsulfoxid lieferte 2,2'-Bipyridin-6,6'-dicarbaldehyd (**5**).

Die Darstellung des Zielmoleküls **8** gelang durch makrocyclisierende Mehrfach-Wittig-Reaktion von **5** mit *m*-Xy-



lylenbis(triphenylphosphoniumbromid) (**6**) in Dimethylformamid; anschließende Hydrierung des gebildeten Isomerenmischens des Cyclophantaens **7** mit Wasserstoff/Palladium in Toluol und nachfolgende säulenchromatographische Trennung ergab das neue Bipyridinophan **8**.



2. Molekülbau und Energie-Inhalt

Molekülmodell-Betrachtungen lassen den Schluß zu, daß **8** konformativ flexibel ist. ¹H-NMR-Spektren der ungesättigten und gesättigten Bipyridinophane **7** und **8** geben Hinweise auf eine bevorzugte Konformation (Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Verschiebungen (δ -Werte, CD₂Cl₂/TMS_{int}) der Bipyridin-Makrocyclen **7** und **8** (Aromatenbereich)

		H ^S	H ^d	H ³
7	H _{Bipyridin}	H ^S 7.75	H ^d 7.36	H ³ 7.13
	H _{m-Phenylen}	H ^A 7.26	H ^B 7.15	H ^C 7.48
8	H _{Bipyridin}	H ^S 8.18	H ^d 7.62	H ³ 6.85
	H _{m-Phenylen}	H ^A 7.20	H ^B 7.04	H ^C 6.22

Auffallend ist die starke Hochfeldverschiebung der Signale der zwischen den Brücken liegenden Benzolring-Protonen H^C ($\Delta\delta = 1.26$). Sie deutet darauf hin, daß die H^C-Protonen dem Anisotropiebereich gegenüberliegender Pyridinringe ausgesetzt sind. Dies macht wahrscheinlich, daß eine nicht-planare Konformation von **8** energetisch bevorzugt ist. Da 2,2'-Bipyridine meist in *anti*-Stellung bezüglich der Stickstoffatome vorliegen, sind für **8** nach Modellbetrachtungen zwei verschiedene günstige Konformationen denkbar, die mit G⁺,G⁺,G⁺,G⁺ und A,G⁺,A,G⁻ bezeichnet werden (bezogen auf die Konformationen der Ethano-Brücken: G = *gauche*, A = *anti*; + und - beziehen sich auf eine Winkelung „nach oben“ im bzw. gegen den Uhrzeigersinn).

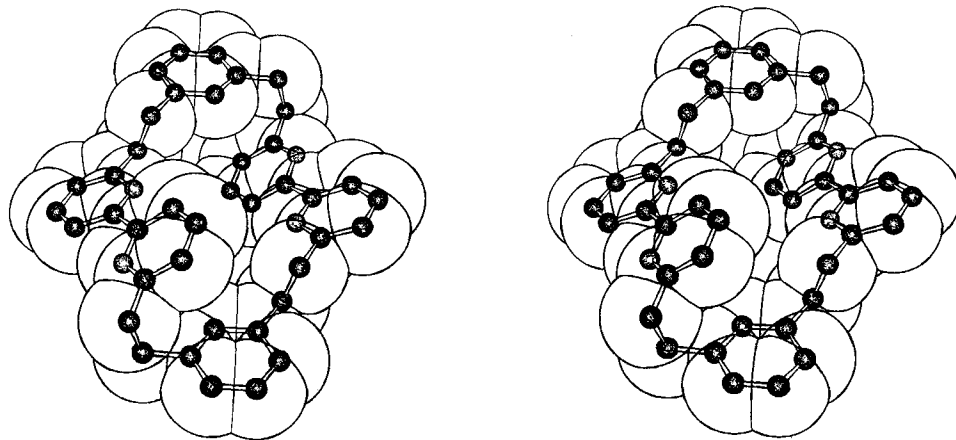
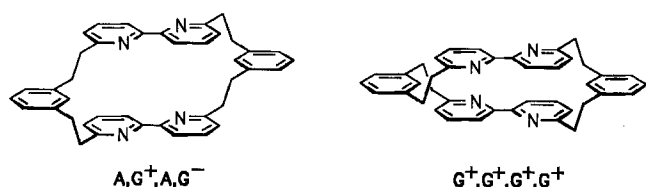


Abb. 1. Röntgenstruktur von **8** (Stereobild)

Das Aufspaltungsmuster der H_A-NMR-Absorption, die unterschiedliche *ortho*-Kopplungskonstanten aufweist (dd, $J = 8.5/6.6$ Hz), spricht allerdings gegen eine C₂-symmetrische *all-gauche*-Konformation. Zum Vergleich der beiden Geometrien wurden Molecular-Mechanics-Berechnungen⁹⁾ (MMPMI-Programm¹⁰⁾ durchgeführt; nach diesen Ergebnissen ist die A,G⁺,A,G⁻-Konformation energetisch bevorzugt.

Da die Umkristallisation des Bipyridinophans **8** aus Deuteriochloroform einen für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristall lieferte, konnten die berechneten Ergebnisse mit der Strukturanalyse verglichen werden. Bei diesem Vergleich muß berücksichtigt werden, daß die molekülmechanische Rechnung keine intermolekularen Wechselwirkungen miteinbezieht, während bei der Röntgen-Kristallstrukturanalyse die Konformation des Moleküls im Gitter des Kristalls bestimmt wird.

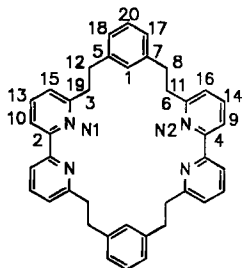
Schon ein Vergleich der Röntgen-Kristallstruktur des Bipyridinophans **8** (Abb. 1) mit der des freien Bipyridins¹¹⁾ und dem Ru(bipy)₃-Komplex¹²⁾ läßt erkennen, daß die Bindungslängen und -winkel der Bipyridineinheiten in verschiedenen Verbindungen dieses Typs durchaus unterschiedlich sind (Tab. 2).

Strukturberechnungen des Bipyridinophans **8** erfolgten mit empirischen (Molecular Mechanics⁹⁾) sowie semiempirischen Methoden¹³⁾ (MNDO¹⁴⁾, MINDO/3¹⁵⁾, AM1¹⁶⁾ und MNDOC¹⁷⁾: Bei der empirischen Berechnung wurde eine mögliche Konformation des Phans **8** und die aus der Röntgen-Kristallstrukturanalyse resultierende Symmetrie (C_{2h}) vorgegeben, jedoch unter Zugrundelegung von Standardbindungswinkeln und -längen. Dieses Ergebnis wurde den semiempirischen Berechnungen („closed shell“, Singulett-Grundzustand, RHF) zugrundegelegt. Die Röntgen-Kristallstruktur selbst wurde ebenso (als Ausgangsgeometrie) den verschiedenen Berechnungsmethoden unterworfen.

Auffallend ist die Bindungslänge N1–C2 (129 pm) in **8**; sie unterscheidet sich deutlich von der des freien Bipyridins¹¹⁾ (135 pm). Die durch Geometrie-Optimierung erhaltenen Bindungslängen und -winkel stimmen, bedingt durch zugrundeliegende Parameterisierung, nur begrenzt mit den Röntgen-Kristallstruktur-Ergebnissen des Phans **8** überein, unabhängig, ob Standardlängen und -winkel oder die Röntgen-Kristallstruktur selbst vorgegeben wurden (Tab. 2). Die Bindungslängen der Ethano-Brücke zwischen einem Benzol-

und einem Bipyridinring im Phän 8 ergeben sich aus der Röntgen-Kristallstruktur zu 154 bzw. 155 pm. Dieses Ergebnis stimmt mit den beiden Rechenmethoden MMPMI und MNDOC überein.

Mit der Änderung der Bindungs- und Diederwinkel und der Bindungslängen ergibt sich auch ein unterschiedlicher Abstand der Kohlenstoffatome C^C-C^C der beiden Benzolringe, die das H_1 -Atom tragen.



Tab. 2. Vergleich von durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse und nach verschiedenen Rechenmethoden durch Optimierung erhaltenen Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in verschiedenen Bipyridin-Verbindungen einschließlich des Bipyridinophans 8

	Experimentell (Röntgen-Kristallstruktur 8		Berechnet für 8				
	Bipyridin ¹¹⁾	Ru(bipy) ₃ ¹²⁾	MMPNI a)	MNDOC b)	MMPNI a)	MNDOC b)	
N1-C2	129	135	135	134	134	135	135
N1-C6	135	137	135	133	133	134	136
C2-C2'	150	150	147	147	147	150	151
N1-N1'	341	341	261	361	357	363	354
C ^C -C ^C	892	—	—	1073	911	1064	936
C2'C2N1	111.4	116.1	114.6	122.1	118.0	116.3	111.6
C3C2C2'	125.9	121.4	124.7	122.6	122.5	122.7	124.5

a) Bei Zugrundelegen von Standardbindungslängen und -winkeln. — b) Bei Zugrundelegen der durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel.

Die nach der Röntgen-Kristallstruktur des Phans 8 in Einzel-Punkt-Berechnungen ermittelten Energiewerte für die Bildungsenthalpie ähneln sich für MINDO/3 (2856 kJ/mol), MNDO (2348 kJ/mol) und AM1 (2381 kJ/mol). Davon hebt sich der mit MNDOC (ohne BWEN) ermittelte Wert mit 3626 kJ/mol ab (Werte jeweils gerundet). Ausgehend von der mit MMPMI ermittelten Struktur führt MNDOC nach einer Geometrie-Optimierung zu einer Verbesserung der Bildungsenthalpie um 51 auf 2162 kJ/mol. Im Gegensatz dazu erhält man bei der auf der Röntgen-Kristallstruktur basierenden Berechnung eine Verbesserung um 1586 auf 2041 kJ/mol. Die Spannungsenergie des Phans 8 beträgt nach MMPMI-Berechnungen nach Optimierung 371 kJ/mol, bei zugrundegelegter Röntgen-Kristallstruktur 276 kJ/mol. Somit bietet, wie die Verbesserung der Bildungsenthalpie und der Spannungsenergie zeigt, die Röntgen-Kristallstruktur bei beiden Berechnungsmethoden eine bessere Grundlage für die Geometrie-Optimierung, wobei die dabei erfolgende Veränderung der Bindungslängen nicht vernachlässigt werden darf.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien). — MS: MS-30 und MS-50 (AEI, Manchester). — ¹H-NMR: WH-200 (200 MHz) (Bruker Physik AG, Karlsruhe). — Dünnschichtchromato-

graphie: Kieselgel-Fertigplatten 60 F₂₅₄ (Merck 5554); Aluminium-oxid-F-Platten ALF (Riedel-de Haën 37364).

2-Brom-6-methylpyridin (2)¹⁸⁾: In einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer werden 190 ml (1.68 mol) 48proz. Bromwasserstoffsäure vorgelegt und bei -15°C (Aceton/Trockeneis-Gemisch) 54.0 g (0.50 mol) gepulvertes 2-Amino-6-methylpyridin (1) portionsweise eingetragen. Wenn der Feststoff vollständig gelöst ist, werden 60.0 ml (1.20 mol) Brom so zugetropft, daß die Temp. zwischen -15 und -10°C bleibt. Es entsteht ein orangefarbenes Gemisch, das zunehmend zähflüssiger wird. Nach Zugabe des Broms wird 30 min weitergerührt. Anschließend wird unter starkem Rühren und Kühlen (-15 bis -10°C) eine Lösung von 87.1 g (1.55 mol) Natriumnitrit in 126 ml Wasser zugetropft. Nach 90 min. Rühren ohne Kühlung versetzt man bei 5-10°C mit 750 ml 9 N NaOH, destilliert das Gemisch mit Wasserdampf und trennt die organische Phase des Destillats ab. Die wäßrige Phase wird mit CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Destillation über eine Vigreux-Kolonnen liefert 61 g (71%) farbloses Produkt, Sdp. 84-85°C/12 Torr.

Herstellung von Raney-Nickel: In einem 500-ml-Erlenmeyer-Kolben werden unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 120 ml 16 N NaOH portionsweise 25.0 g (213 mmol Ni) Ni/Al-Legierung (1:1) so eingetragen, daß die Temp. bei ca. 40°C bleibt. Nach Entfernen des Eisbads und 50 min Erhitzen auf ca. 85°C wird viermal mit Wasser gewaschen und die überstehende Lösung dekantiert. Das so zubereitete Raney-Nickel wird möglichst rasch eingesetzt.

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (3)¹⁹⁾: In einem zuvor gewogenen 250-ml-Einhalskolben mit seitlichem Hahn und Magnetrührer werden ca. 4-5 g der frisch hergestellten Raney-Nickel-Suspension einige h bei 100°C i. Vak. getrocknet. Nach dem Abkühlen wird mit Argon belüftet, ausgewogen und unter Schutzgas die auf 2.96 g (50.0 val) Raney-Nickel berechnete Menge 2 [17.3 g (100 mmol)] in 66 ml Toluol zugetropft. Anschließend wird der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und 22 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der entstandene violette Komplex abfiltriert, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 13 g (68%). — Der Komplex wird portionsweise in 40°C warmes Wasser eingetragen und die Mischung 2 h bei dieser Temp. gerührt. Die Suspension wird anschließend filtriert, der Rückstand mehrfach mit CHCl₃ gewaschen und das Filtrat mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in heißem Petrolether gelöst und die Lösung filtriert. Nach Einengen auf ca. 40 ml überläßt man die Lösung der Kristallisation. Ausb. 4.43 g (68%) farblose Kristalle, Schmp. 88-89°C (Lit.¹⁹⁾; Gesamtausb. bezogen auf 1: 52%, Schmp. 92°C, *R_f* = 0.51 (SiO₂, CHCl₃/CH₃OH/NH_{3(aq)}, 200:10:1). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 8.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.67 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H); 7.13 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.61 (s, 6H).

6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (4)²⁰⁾: 5.43 g (29.4 mmol) 3, 10.48 g (59.0 mmol) NBS sowie jeweils 1 Tropfen 62proz. HBr und Brom werden in 250 ml trockenem CCl₄ suspendiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) (AIBN) wird 4 h zum Sieden erhitzt. Die noch warme Suspension wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 30 ml CHCl₃/CH₃OH (1:1) aufgenommen und die Lösung über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Das farblose Rohprodukt wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Methanol gewaschen, i. Vak. getrocknet und aus 25 ml DMF umkristallisiert. Ausb. 2.56 g (25%) farblose Kristalle, Schmp. 198°C (Lit.²⁰⁾ 180-181°C). *R_f* = 0.26 (SiO₂, CHCl₃). — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 8.38 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.81 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.62 (s, 4H).

2,2'-Bipyridin-6,6'-dicarbaldehyd (5): 1.54 g (4.5 mmol) **4** werden in 40 ml DMSO 8 h auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen während ca. 12 h gibt man auf Eis, neutralisiert mit NaHCO₃-Lösung und filtriert. Der Filtrerrückstand wird i. Vak. getrocknet, in 20 ml heißem Xylol gelöst und die Lösung heiß filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und durch Säulenchromatographie (SiO₂, 63–100, CHCl₃) gereinigt: 200 mg (20%) farblose Kristalle, Schmp. 234 °C (Lit.⁸⁾ 235 °C, $R_f = 0.26$ (SiO₂, CHCl₃). — ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 10.11$ (s, 2H), 8.76 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.28 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H).

(1,3)Benzeno[2]((6,6')-2,2'-bipyridino[2]((1,3)benzeno[2]((6,6')-2,2'-bipyridinophantetraen (7): Die Suspension von 560 mg (2.60 mmol) **5** und 2.08 g (2.60 mmol) **6**²¹⁾ in 200 ml DMF wird auf –40 °C gekühlt. Anschließend wird eine 0.062 M Lösung von Lithiummethanolat [erhalten durch Auflösen von 48 mg (6.80 mmol) Lithium in 110 ml Ethanol] so langsam zugetropft, daß die beim Eintropfen auftretende gelbe Farbe des Ylids vor Zugabe des nächsten Tropfens verschwindet (ca. 2 d). Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, gibt die Mischung auf 300 ml Wasser, extrahiert zweimal mit je 600 ml Diethylether, trocknet die Etherphase mit Na₂SO₄ und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird i. Vak. getrocknet und durch Säulenchromatographie (Al₂O₃ neutral, Akt.-St. I, Cyclohexan/Essigester 2:1) aufgetrennt. Als erste Fraktion erhält man ein nicht DC-reines Produkt (Isomerengemisch). Ausb. 220 mg farblofes Pulver, Schmp. 225–228 °C, $R_f = 0.64$ (Al₂O₃ neutral, Cyclohexan/Essigester 4:1). — MS: m/z (%) = 564.2322 [M⁺] (100) (ber. 564.2314). — ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂/TMS_{int}): $\delta = 7.75$ (dd, $J = 7.8$ und 1 Hz, 4H), 7.48 (m, 2H), 7.36 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.26 (dd, $J = 9$ und 6 Hz, 2H), 7.15 (m, 4H), 7.13 (dd, $J = 7.8$ Hz, 4H), 6.75 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H), 6.58 (d, $J = 12.6$ Hz, 4H).

(1,3)Benzeno[2]((6,6')-2,2'-bipyridino[2]((1,3)benzeno[2]((6,6')-2,2'-bipyridinophantetraen (8): 40 mg des obigen Isomerengemisches, das vorwiegend Cyclophantaetraen **7** enthält, werden in 10 ml Toluol mit 50 mg 5proz. Pd/C 4 d bei Raumtemp. unter H₂ gerührt, wobei die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt wird (Al₂O₃ neutral, Petrolether 40–60 °C/Diethylether 2:3). Anschließend wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, Akt.-St. II, Petrolether 40–60 °C/Diethylether 2:3). Ausb. < 5 mg, Schmp. 220 °C, $R_f = 0.71$ (Alox neutral, Cyclohexan/Essigester 4:1). — MS: m/z (%) = 572.2940 [M⁺] (100) (ber. 572.2940), 286 [M²⁺] (40). — ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂/TMS_{int}): $\delta = 8.18$ (dd, $J = 8$ und 1 Hz, 4H), 7.62 (t, $J = 8$ Hz, 4H), 7.20 (dd, $J = 8.5$ und 6.6 Hz, 2H), 7.04 (m, 4H), 6.85 (dd, $J = 8$ und 1 Hz, 4H), 6.22 (t, $J = 2.2$ Hz, 2H), 2.95 (s, $J = 12.6$ Hz, 16H).

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **8**: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten des aus Deuteriochloroform gezüchteten Kristalls erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXS-86)²²⁾ gelöst, und nachfolgend wurden die Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76)²³⁾ anisotrop verfeinert. Abb. 1 wurde mit dem Programm KPLLOT²⁴⁾ erarbeitet und mit dem Programm SCHAKAL²⁵⁾ ausgeführt.

Kristalldaten: C₄₀H₃₆N₄, $M_r = 572.5$ g mol⁻¹, $a = 1338.2(2)$, $b = 846.5(1)$, $c = 1417.6(1)$ pm, $\beta = 106.30(01)^\circ$, $V = 1.5413$ nm³, $Z = 2$, $d_x = 1.237$ g cm⁻³; $P_{21/c}$ (No. 14), $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.39$ cm⁻¹.

Strukturverfeinerung: von 4968 gemessenen Reflexen sind 3805 Symmetrie-unabhängige Reflexe $\Theta_{\text{max}} = 30.00$, davon 2872 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ verwendet, 255 verfeinerte Parameter, $R = 0.0541$.

Tab. 3. Koordinaten und Koeffizienten U_{eq} (10⁻² nm²) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome mit den Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} wurden wie folgt berechnet: $U_{\text{eq}} = 1/3(a^2U_{11}^2 + b^2U_{22}^2 + c^2U_{33}^2 + 2U_{12}a^*b^*ab \cdot \cos \gamma + 2U_{13}a^*ac^*c \cdot \cos \beta + 2U_{23}b^*bc^*c \cdot \cos \alpha)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
N1	0.6601(1)	0.1052(2)	0.9365(2)	0.0421(6)
N2	0.4145(1)	0.2580(2)	0.8625(2)	0.0425(6)
C1	0.8395(2)	0.4335(3)	1.0368(2)	0.0413(7)
C2	0.5751(1)	0.1584(2)	0.9501(2)	0.0403(6)
C3	0.7381(2)	0.0953(3)	1.0205(2)	0.0444(7)
C4	0.4897(1)	0.1663(2)	0.8554(2)	0.0391(7)
C5	0.9069(2)	0.3209(3)	1.0243(2)	0.0396(6)
C6	0.3352(2)	0.2662(3)	0.7798(2)	0.0434(7)
C7	0.8654(2)	0.5550(3)	1.1088(2)	0.0436(8)
C8	0.7890(2)	0.6711(3)	1.1226(2)	0.0535(10)
C9	0.4888(2)	0.0820(3)	0.7665(2)	0.0464(8)
C10	0.5659(2)	0.2012(3)	1.0470(2)	0.0491(9)
C11	0.2544(2)	0.3756(3)	0.7911(2)	0.0511(8)
C12	0.8759(2)	0.1851(3)	0.9500(2)	0.0486(8)
C13	0.6459(2)	0.1886(3)	1.1327(2)	0.0510(8)
C14	0.4063(2)	0.0902(3)	0.6822(2)	0.0512(9)
C15	0.7336(2)	0.1344(3)	1.1197(2)	0.0494(8)
C16	0.3283(2)	0.1831(3)	0.6892(2)	0.0492(8)
C17	0.9626(2)	0.5645(3)	1.1698(2)	0.0519(8)
C18	0.0033(2)	0.6667(3)	0.9137(2)	0.0460(8)
C19	0.8335(2)	0.0485(3)	0.9994(2)	0.0503(7)
C20	1.0304(2)	0.4541(3)	1.1576(2)	0.0544(9)

Weitere Daten zur Röntgen-Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54597 erfragt werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 1824-81-3 / 2: 5315-25-3 / 3: 4411-80-7 / 4: 96517-97-4 / 5: 49669-26-3 / 6: 128243-44-7 / 7: 128269-85-2 / 8: 128243-45-8

- F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart 1989.
- J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1095.
- P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1550.
- M. Yagi, K. Makiguchi, A. Ohnuki, K. Suzuki, J. Higuchi, S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 252.
- A. Almenningsen, O. Bastiansen, S. Gundersen, S. Samadal, *Acta Chem. Scand.* **43** (1989) 932.
- ^{6a)} K. Kalyanasudaram, *Coord. Chem. Rev.* **46** (1982) 159. — ^{6b)} A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. v. Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **84** (1988) 85.
- ^{7a)} B. Thulin, O. Wennerström, I. Somfai, *Acta Chem. Scand., Sect. B.* **32** (1978) 109. — ^{7b)} K. P. C. Vollhardt, *Synthesis* **1975**, 765.
- R. Hochberg, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1989.
- N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13** (1976) 1.
- Programm MMPMI [MM2 + MMP1 QCPE 395 + 318, N. L. Allinger], J. Gajewski, K. Gilbert, auf Epson PCAX2.
- L. L. Merritt, J. Schroeder, E. D. Schroeder, *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 801.
- D. P. Rillema, D. S. Jones, H. A. Levy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 849.
- Programm MNDO89, Version 2.3, W. Thiel; auf Convex C220 im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 334.
- M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285.

- ¹⁶⁾ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902.
- ¹⁷⁾ W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1413.
- ¹⁸⁾ L. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 231.
- ¹⁹⁾ T. Rode, E. Breitmaier, *Synthesis* **1987**, 574.
- ²⁰⁾ ^{20a)} J.-C. Rodriguez, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **76** (1984) 2264. — ^{20b)} T. Rode, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1987.
- ²¹⁾ C. E. Griffin, K. R. Martin, B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 1627.
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1986.
- ²³⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ²⁴⁾ R. Hundt, K PLOT, *Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- ²⁵⁾ E. Keller, SCHAKAL, *Programm zum Zeichnen von Kugel-Stab- und Kalottenmodellen*, Freiburg 1979; bearbeitet von A. Ostrowicki, Bonn 1986.

[127/90]