

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

Ralf Berscheid^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. April 1992

Key Words: Dyestuffs / Host-Guest chemistry / Macrocyclic compounds / Molecular switches

Concave Triphenylmethane Dyestuffs

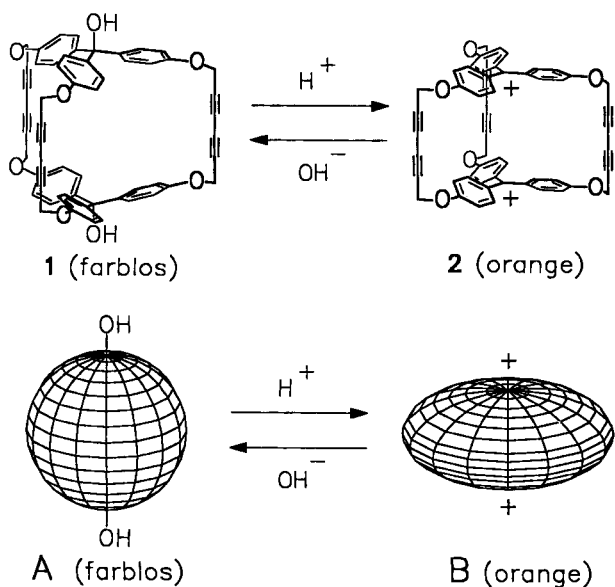
Triply- and doubly-bridged as well as dye molecules (**2**, **18**, and **11**) connected by a single chain were prepared including the corresponding phenolphthalein and fluorescein derivatives (**24a–c**). The concave orange-coloured triphenylmethane dye **2** exhibits solvatochromic and halochromic effects

different to nonmacrocyclic reference substances. The triphenylmethane dyes are reversibly transferred to the corresponding uncoloured macrocycles by changing the pH. The structures of **9**, **22b**, and **22c** were confirmed by X-ray analyses.

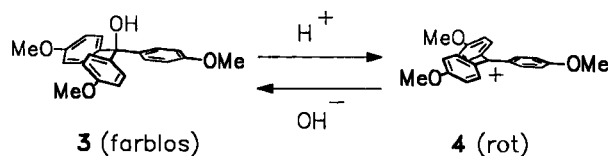
Vor kurzem berichteten wir über die Synthese erster Vertreter makrobicyclischer Konkavfarbstoffe **2** auf Triphenylmethanbasis, eines neuen Farbstofftyps, bei dem typische Chromophore einen großen Molekülhohlraum umrahmen bzw. diesen formen^[1]. Dies bedeutet, daß Chromophor und Molekülhohlraum „gekoppelt“ sind. Gelingt es, einen Gast in den Hohlraum zu bringen, so ist mit einer Gast-selektiven Farbänderung zu rechnen, ähnlich wie dies mit Chromionophoren und kleinen Metallionen als Gästen möglich ist^[2]. Obwohl das Triphenylmethan-Grundgerüst und dessen pH-abhängige Farbänderung schon lange bekannt sind^[3], wurden derartig möglicherweise „pH-schaltbare“ Struktureinheiten bislang nicht in Wirtmoleküle mit großem Hohlraum^[4] integriert.

Die dreifache Verbrückung zweier Triphenylmethan-Einheiten führte uns zu den makrobicyclischen Wirtverbindungen **1** und **2** (Schema 1). Im Gegensatz zu der trivialen Dehydroxylierung des unverbrückten Triphenylmethanols **3** zu **4** (Schema 2) führt die Bisdehydroxylierung von **1** zu **2** zu einer Veränderung der Form des Molekülhohlraums (in Schema 1 idealisiert skizziert) und zu zwei unterschiedlichen Seiten der Triphenylmethan-Chromophore. Während für die Außenseite des konkaven Farbstoffmoleküls **2** ähnliche Wechselwirkungen wie für das unverbrückte Kation **4** erwartet werden, sollte die durch die Verbrückung erzeugte Innenseite zu modifizierten Eigenschaften führen, die **4** nicht bieten kann. Die Hohlraumverbindung **2** sollte nach unseren Erfahrungen^[5] nicht nur zum Einschluß kleiner organischer Gastmoleküle befähigt sein, sondern auch die durch eine solche Wechselwirkung erzeugten Änderungen sollten sich in gewissen Verschiebungen der längstwelligsten Absorptionsbande des Wirtes äußern; im Falle der nichtverbrückten Verbindung **4** sollten solche zusätzlichen Farbverschiebungen hingegen nicht auftreten.

Schema 1. Durch pH-Änderung „schaltbare“ Hohlraumform in makrobicyclischen Triphenylmethan-Verbindungen; oben am Beispiel von **1/2**; unten schematisch (idealisiert)



Schema 2. Triviale Halochromie des unverbrückten Referenzsystems **3/4**^[3]



Zur Prüfung dieser Überlegungen untersuchten wir den Konkavfarbstoff **2** hinsichtlich Solvatochromie und Halochromie sowie des Einflusses von Gastverbindungen auf die längstwellige Absorptionsbande, jeweils im Vergleich zur nichtkonkaven Referenzverbindung **4**.

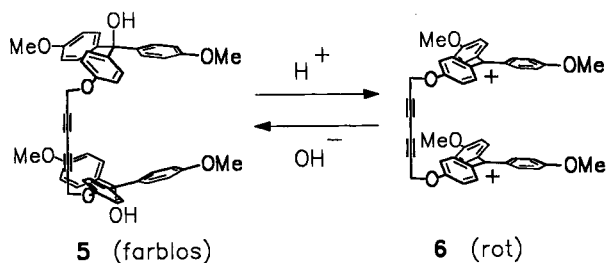
Um ein möglichst umfassendes Bild zu bekommen, stellen wir außerdem die einfachverkettete Vergleichsverbin-

dung **6**, das monocyclische Dikation **11** sowie das dreifach-verbrückte Monokation **18** her. Zur Darstellung von monocyclischen Dikationen **24**, die zu **11** strukturverwandt sind, wurde eine einheitliche Synthesestrategie ausgearbeitet.

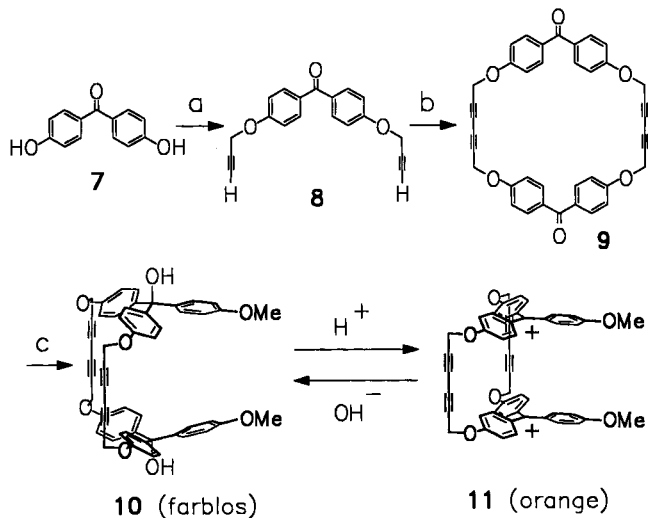
1. Synthesen

Den makrobicyclischen Konkavfarbstoff **2** erhält man in nur drei Schritten aus handelsüblichem Aurin (*p*-Rosolsäure)^[1c]. Die Behandlung von **2** mit Hydroxid-Ionen führt zur Bildung des farblosen Dihydroxymakrobicyclus **1**, der sich durch Protonierung reversibel in die farbige Bistritylverbindung **2** überführen läßt. Die offenkettige Vergleichsverbindung **6** (Schema 3) wurde bereits beschrieben^[1c].

Schema 3. pH-abhängige „Schaltung“ der einfach verbrückten Bistritylverbindungen **5/6**



Schema 4. Synthese des dikationischen Makrocyclus **11**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 4 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 2,8 Äquiv. K_2CO_3 , Aceton, Rückfluß 3 h, 95%. – b) 5 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, Pyridin/MeCN (4:1, v/v), 60°C, 1 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , 1. Cyclohexan/THF 3:2, v/v; 2. CH_2Cl_2), 34%. – c) Grignard-Lösung aus 2,4 Äquiv. Mg und 2,4 Äquiv. 4-Bromanisol, Et_2O , Rückfluß, 30 min, Zugabe von 1 Äquiv. **9**, Rückfluß 2 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/ $Et_2O/CH_2Cl_2/NEt_3$ 10:30:1:1, v/v), 29%. – d) 10 Äquiv. HBF_4 , Ac_2O , 0°C, 30 min, 56%

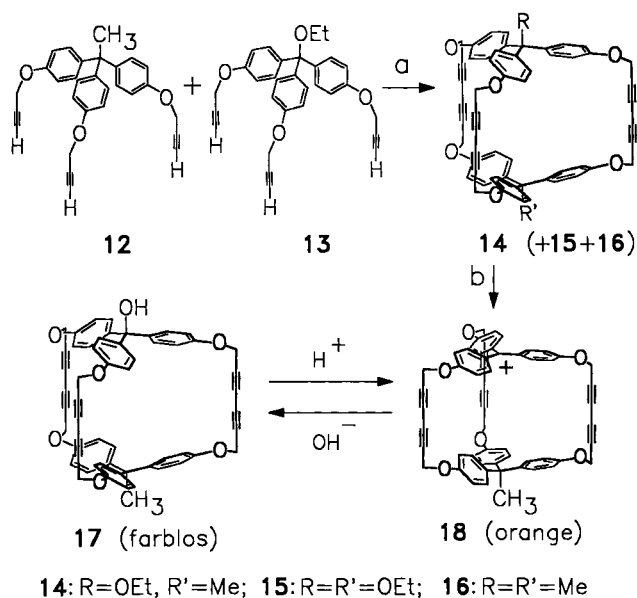


Die Synthese des farbigen Makrocyclus **11** beginnt mit der Propargylierung von 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**7**) zum Bis(propinylether) **8** (95%, Schema 4). Dieser wird mit $Cu(OAc)_2$ in Pyridin/Acetonitril (4:1, v/v) oxidativ zu **9** cy-

clodimerisiert (52% Ausbeute). Die Röntgenkristallstruktur seines Dichlormethan-Clathrats ist in Abb. 1 gezeigt. Die gut getrocknete Verbindung **9** wird durch zweifache Grignard-Addition von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid zum Makrocyclus **10** umgesetzt (29% nach Säulenchromatographie), aus dem durch Umsetzung mit HBF_4 in Acetanhydrid das farbige Dikation **11** (als BF_4^- -Salz) mit 56% Ausbeute erhalten wird.

Durch gemischte Cyclodimerisierung von **12** und **13** erhält man den Makrobicyclus **14** mit 14% Ausbeute (nach Säulenchromatographie) neben geringeren Anteilen der beiden Makrobicyclen **15** und **16**^[6] (Schema 5). Die Abspaltung der Ethoxyschutzgruppe aus **14** mit HBF_4 in Acetanhydrid führt zum orangefarbenen Monokation **18** (72%), das sich wiederum pH-abhängig reversibel in die monohydroxylierte Form **17** überführen läßt.

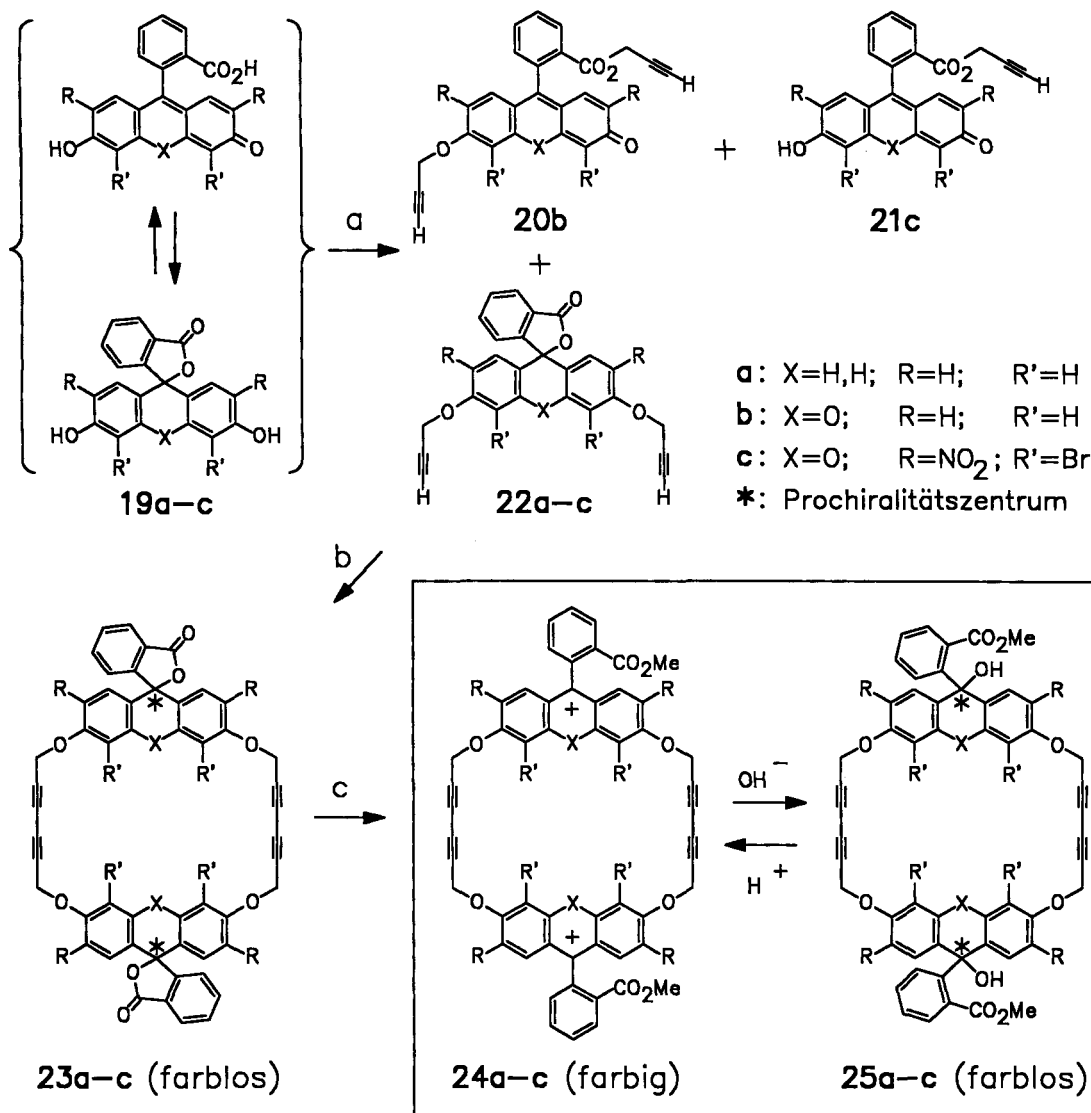
Schema 5. Synthese des monokationischen Makrobicyclus **18**: Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 1 Äquiv. **12**, 1 Äquiv. **13**, 18 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, MeCN/Pyridin (4:1, v/v), 60°C, 1 h, Säulenchromatographie (SiO_2 , Cyclohexan/Ether 1:3, v/v), 14%. – b) 10 Äquiv. HBF_4 , Ac_2O , 0°C, 1 h, 72%



Auf der Grundlage der vorangegangenen Synthesen erarbeiteten wir ein allgemeines Konzept zur Darstellung dikationischer Makrocyclen **24a–c** vom Triphenylmethantyp aus Triphenylmethan-Farbstoffen wie **19a** bzw. Xanthen-Vorläufern **19b, c** (Schema 6). Es geht von Phenolphthalein (**19a**) sowie den allgemein bekannten Xanthen-Verbindungen Fluorescein (**19b**) und Eosin B (**19c**) aus. Im Falle des Phenolphthaleins konnte das erwünschte Spirolacton **22a** durch Umsetzung mit 3-Brom-1-propin in Ethanol mit 96% Ausbeute erhalten werden. Weitere Produkte wurden nicht beobachtet.

Die Umsetzung der Xanthen-derivate **19b, c** führt zu wesentlich geringeren Ausbeuten von 9–10%. Als Hauptprodukte entstehen die Propinester **20** und **21** mit intaktem Xanthen-gerüst. Im Falle des Fluoresceins werden 9,5% des erwünschten Spirolactons **22b** erhalten und 76% des kon-

Schema 6. Allgemeines Syntheschema zur Darstellung dikationischer Makrocyclen **24a–c** mit Triphenylmethan-Einheit aus Xanthen-Vorläufern **19a–c**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) 4 Äquiv. 3-Brom-1-propin, 2,8 Äquiv. K_2CO_3 , DMF oder EtOH, 60 °C, 2 h. – b) 6 Äquiv. $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, MeCN, 60 °C, 6 h, Säulenchromatographie (SiO₂, Cyclohexan/Aceton 4:1, v/v). – c) 2,4 Äquiv. $Me_3O^+BF_4^-$, CH_2Cl_2 , 25 °C, Ultraschall, 5 h



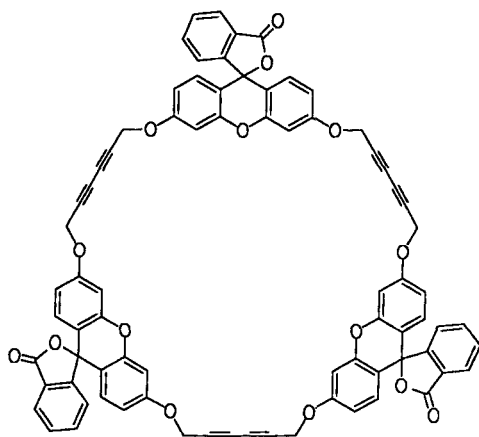
stitutionsisomeren Propinestern **20b**. Beim elektronegativ substituierten Xanthen Eosin B wird das Spirolacton **22c** in ähnlich niedriger Ausbeute erhalten (9,0%). Als Hauptprodukt entsteht jedoch die nur *monopropargylierte* Verbindung **21c** mit vollständig erhaltenem Xanthengerüst, bei der nur die Säurefunktion reagiert hat. Dies könnte auf eine sterische Hinderung der in *o,o'*-Stellung substituierten phenolischen OH-Gruppen zurückzuführen sein und würde das Auftreten des Dipropins **20b**, wenn man vom unsubstituierten Fluorescein ausgeht, erklären.

Die nachfolgende oxidative Cyclodimerisierung der Di-propinlactone **20a–c** zu den stereoisomeren Bis(spirolacton)makrocyclen **23a–c** erfolgt unter Anwendung einer neuen Variante^[d] der Eglinton-Reaktion mit Hilfe von $Cu(OAc)_2$ in Acetonitril bei 60 °C (mit 38, 13 bzw. 9% Ausbeute nach säulenchromatographischer Trennung). Durch Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel wird eine

besonders schonende Umsetzung erzielt. So schlägt die Verwendung des sonst üblichen Pyridins im Falle des Eosinderivats **22c** fehl: Der Bis(propinether) **22c** zersetzt sich zu nicht näher untersuchten farbigen Produkten; die Zielverbindung **23c** wird nicht gebildet. Erst durch Verwendung von reinem Acetonitril als Solvens wird der erwünschte farblose Bis(spirolacton)makrocyclus **23c** erhalten.

Bei der Cyclisierung von **22b** konnte durch präparative Dickschichtchromatographie neben dem Dimeren eine geringe Menge an Cyclotrimerem (**26**) isoliert werden.

Die Umsetzung der farblosen Makrocyclen **23a–c** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden dikationischen Verbindungen **24a–c** (72–99%), die im Falle von **24a** und **24b** farbig sind. Durch Basezugabe werden die Makrocyclen entfärbt und nach Säurezugabe die farbigen Spezies zurückerhalten^[7].



26

2. Solvatochromie- und Halochromieeffekte

Die starre dreifache Verbrückung des Triphenylmethan-Systems in den Makrobicyclen **1** und **2** hat den Aufbau eines vergleichsweise großen und starren Hohlraums zur Folge. Als Konsequenz davon beeinflussen sich nicht nur die beiden Ladungen in den zwei starr verknüpften Triphenylmethyl-Kationen in **2**, sondern auch die Lichtabsorption wird – verglichen mit dem offenkettig verknüpften System **6** und dem Makromonocyclus **11** – zwar nicht drastisch, aber signifikant verändert. Tab. 1 stellt die λ_{\max} -Werte der längst-

Tab. 1. Solvatochromieeffekte des Konkavfarbstoffes **2** im Vergleich mit den farbigen Referenzverbindungen **4**, **6** sowie **11** (UV/Vis-Absorptionen [nm])

	Anzahl der Brücken zwischen den Farbzentren	Zunehmende Konkavität ↓	λ_{\max} -Werte [nm]				
			MeCN	CH ₂ Cl ₂	1,2-Dichlor-ethan	THF	CHCl ₃
4	0		481	486	487	487	489
6	1		483	487	488	488	490
11	2		484	483	485	488	n.lösl.
2	3		481	476	479	487	n.lösl.

welligen UV/Vis-Absorption der im Text erwähnten Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber.

Der Vergleich zeigt, daß gegenüber der offenkettigen Vergleichsverbindung **4** lediglich für das bicyclische **2** größere hypsochrome Abweichungen zu finden sind (bis ca. 10 nm); außerdem fällt eine Unregelmäßigkeit des Trends der λ_{\max} -Werte beim Lösungsmittel Acetonitril auf. Bezogen auf Dichlormethan finden wir beim offenkettigen **4** und dem einfach verbrückten Dikation **6** hypsochrome Verschiebungen beim Übergang zu Acetonitril als Lösungsmittel (–5 bzw. –4 nm), während hingegen das mit „molekularer Nische“ ausgestattete **11** und das mit Hohlraum versehene **2** zunehmend bathochrome Verschiebungen der längstwelligen UV/Vis-Absorptionen zeigen (+1 bzw. +5 nm). Dieses Verhalten könnte auf die zunehmende Fähigkeit der (mehrfach) verbrückten Farbstoffe zur Einlagerung von Acetonitril im Hohlraum zwischen den beiden Triphenylmethan-Farbzentren zurückgehen, die beim Makrobicyclus **2** nach Modellbetrachtungen eine gewisse Einebnung der propellerartig verdrillten *para*-Phenylenringe und damit eine bathochrome Verschiebung zur Folge haben kann.

Schema 7. Einfluß von „Gastmolekülen“ auf die längstwellige UV/Vis-Absorption [nm] der farbigen Wirtverbindung **2** im Vergleich zur nichtverbrückten Referenzverbindung **4**, gemessen in Dichlormethan. + bedeutet eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen UV/Vis-Bande von **2** gegenüber **4**; – entsprechend Hypsochromie

	+1		0	CCl ₄	0	CH ₃ CN	+3
	0		0	SiMe ₄	0	NC-CH ₂ -CN	0
	+2.5		0		+2		+1
	+1.5		0		+2		0
	0		+1		+2	H ₂ PtCl ₆	–7
	+1		–6		+4	KMnO ₄	0
	0		+3		0	NaClO ₄	0
	+1		+4		–3	NaIO ₄	+1.5
	+2		–3			Na ₂ SO ₄	+1
						NaCl	+2
						NaBr	+1
						NaI	0

UV/Vis-Untersuchungen in Dichlormethan scheinen diese Annahme zu stützen: so bewirkt die sukzessive Zugabe von Acetonitril zu einer Lösung des Konkavfarbstoffes **2** in Dichlormethan eine bathochrome λ_{\max} -Verschiebung von bis zu 3 nm, wohingegen die offenkettige Vergleichsverbindung **4** keine Verschiebung zeigt. Auch andere ungesättigte flache „Gastverbindungen“ erzeugen bei **2**, nicht jedoch bei

4 bathochrome Verschiebungen in ähnlicher Größenordnung (Schema 7).

Die beobachteten UV/Vis-Verschiebungen sind klein, aber reproduzierbar. Auch Konkurrenzexperimente (erst Zugabe von *p*-Xylol: keine Verschiebung; dann Zugabe von *o*-Xylol: $\Delta\lambda_{\max} = +2.5$ nm) führen zur Bestätigung der Verschiebungswerte. Es muß bedacht werden, daß alle Untersuchungen in Dichlormethan, in dem sich die untersuchten Neutalmoleküle sehr gut lösen, durchgeführt wurden. Solvophobe Effekte als Triebkraft zur Komplexbildung sind daher kaum vorhanden. Für symmetrische Polymethine, zu denen die Verbindungen **2** und **4** zählen, werden üblicherweise nur sehr schwache Solvatochromie-Effekte gefunden^[8].

Bei flachen aromatischen „Gast“-molekülen wird eine Abhängigkeit der bathochromen Verschiebungen von Form und Elektronenreichtum der Aromaten gefunden. In der Reihe der Alkylarene erhält man die größten Werte bei Mehrfachsubstitution wie im Falle des *o*- und *m*-Xylols sowie von Mesitylen. *p*-Xylol, dessen Substitutionsmuster für das Einlagern in den C_3 -symmetrischen Hohlraum von **2** weniger günstig sein sollte, zeigt *keine* Änderung der längstwelligen Absorption (s. Schema 7).

Die elektronenreicheren methoxysubstituierten Aromaten führen erwartungsgemäß zu den größten bathochromen Verschiebungen von **2** verglichen mit **4**. Der hypsochrome Einfluß des Nitrobenzols widerspricht der unten aufgeführten Deutungsmöglichkeit der Effekte, könnte aber durch eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung der Nitrogruppe an den Alkinbrücken des Makrobicyclus **2** hervorgerufen werden, was bei der Referenzverbindung **4** nicht möglich ist.

Zur Untersuchung der Halochromie wurden verschiedene Salze in definierter Menge zu einer Dichlormethanolösung der Farbstoffe gegeben. Nach dem Schütteln wird eine langsame Verfärbung der Lösung beobachtet, die in allen untersuchten Fällen nach spätestens einer Minute ihr Intensitätsmaximum erreicht hat.

Die beobachteten Farbverschiebungen können einerseits durch die Einebnung der propellerartig verdrillten Benzolringe (Bathochromie durch Ausdehnung des π -Systems) oder durch ein „Ausbeulen“ des Triphenylmethan-Chromophors verursacht werden, wie dies unten dargestellt ist. Andererseits ist auch denkbar, daß das Einlagern eines Neutalmoleküls in das Innere des Konkavfarbstoffs **2** – analog der Situation in einem Kondensator – das elektrische Di-

polmoment der beiden Chromophor-Einheiten von **2** beeinflußt und damit eine Änderung der Lichtabsorption bewirkt. Das Gastmolekül würde sich dann ähnlich einem Isolator in einem Dielektrikum verhalten.

Nähere Untersuchungen zur Deutung der beobachteten Solvatochromie-Effekte werden derzeit durchgeführt^[9].

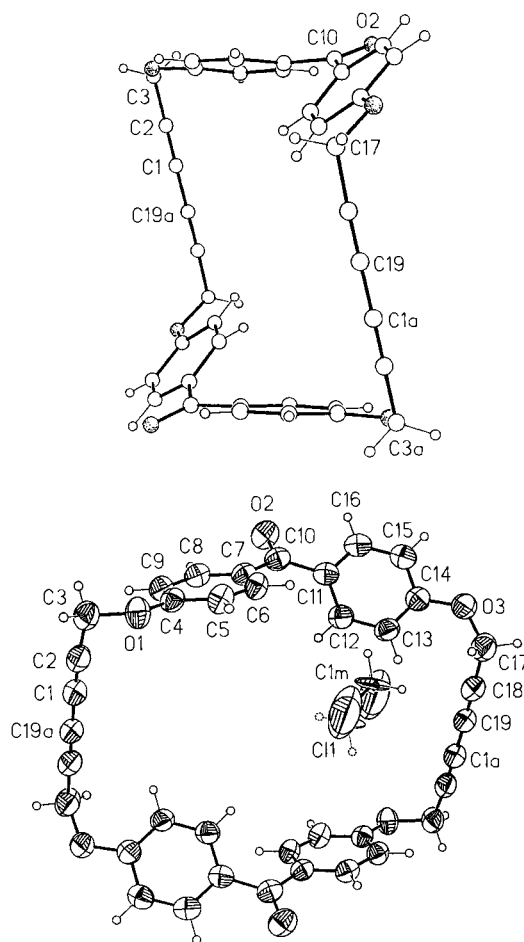
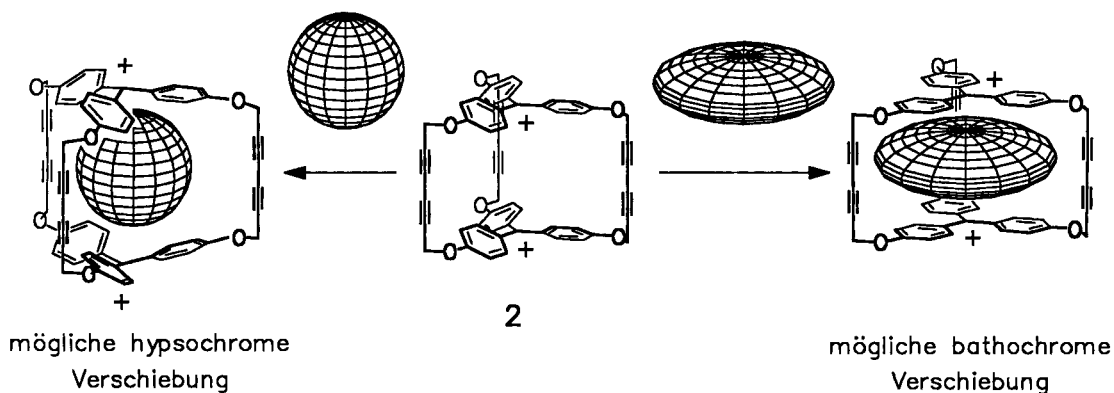


Abb. 1. Struktur von **9** · CH_2Cl_2 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: C10–O2 122.6(3), C7–C10–C11 120.7(2), C1–C2 117.9(6), C1–C19a 138.6(6), C18–C19 118.3(6), C10–C10a 955, $\chi(\text{C4-9})-\chi(\text{C4a-9a})$ 928, C10–C3–C17a 90.8, C3–C10–C17 124.3, C3a–C17–C10 124.3, C11–C1m 155.0(24), C11–C1a 362, C11–C18 372, C11–C17 373, C11–C2a 386



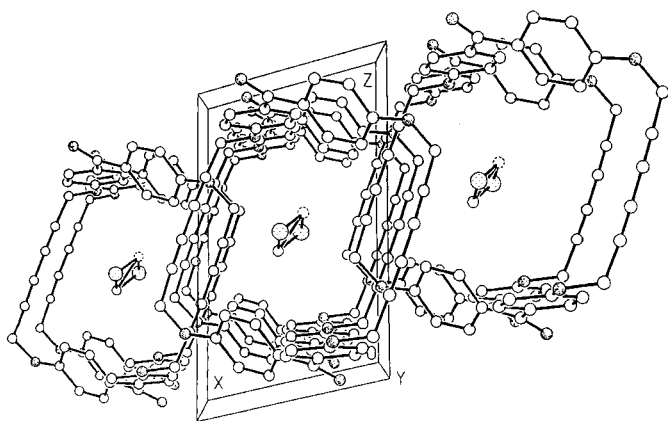


Abb. 2. Kristallpackung von $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$; Blick entlang der y -Achse. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

3. Röntgenstrukturen

Die Verbindung $9 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert aus Dichlormethan als 1:1-Addukt aus (Abb. 1). Sie ist sesselförmig gefaltet (Winkel $\text{C}10-\text{C}3-\text{C}17\text{a} = 90.8$, $\text{C}3-\text{C}10-17 = 124.3$ und $\text{C}3\text{a}-\text{C}17-\text{C}10 = 124.3^\circ$); die Benzolringe sind exakt planar, und die Ebenennormalen der Benzolringe in einer Benzophenon-Einheit schließen einen Winkel von 48.6° ein. Zwei Benzolringe sind parallel zueinander angeordnet und 928 pm voneinander entfernt (gemessen als Abstand der Schwerpunkte). Die Diinbrücken sind geringfügig verbogen (Winkel $\text{C}2 \equiv \text{C}1/\text{C}19\text{a} \equiv \text{C}18\text{a} = 2.8^\circ$) und 1168 pm voneinander entfernt (gemessen als Abstand der Mittelpunkte $\equiv \text{C}1-19\text{a} \equiv$ und $\equiv \text{C}1\text{a}-\text{C}19 \equiv$). Der intramolekulare Abstand der beiden Carbonylkohlenstoffatome beträgt 955 pm .

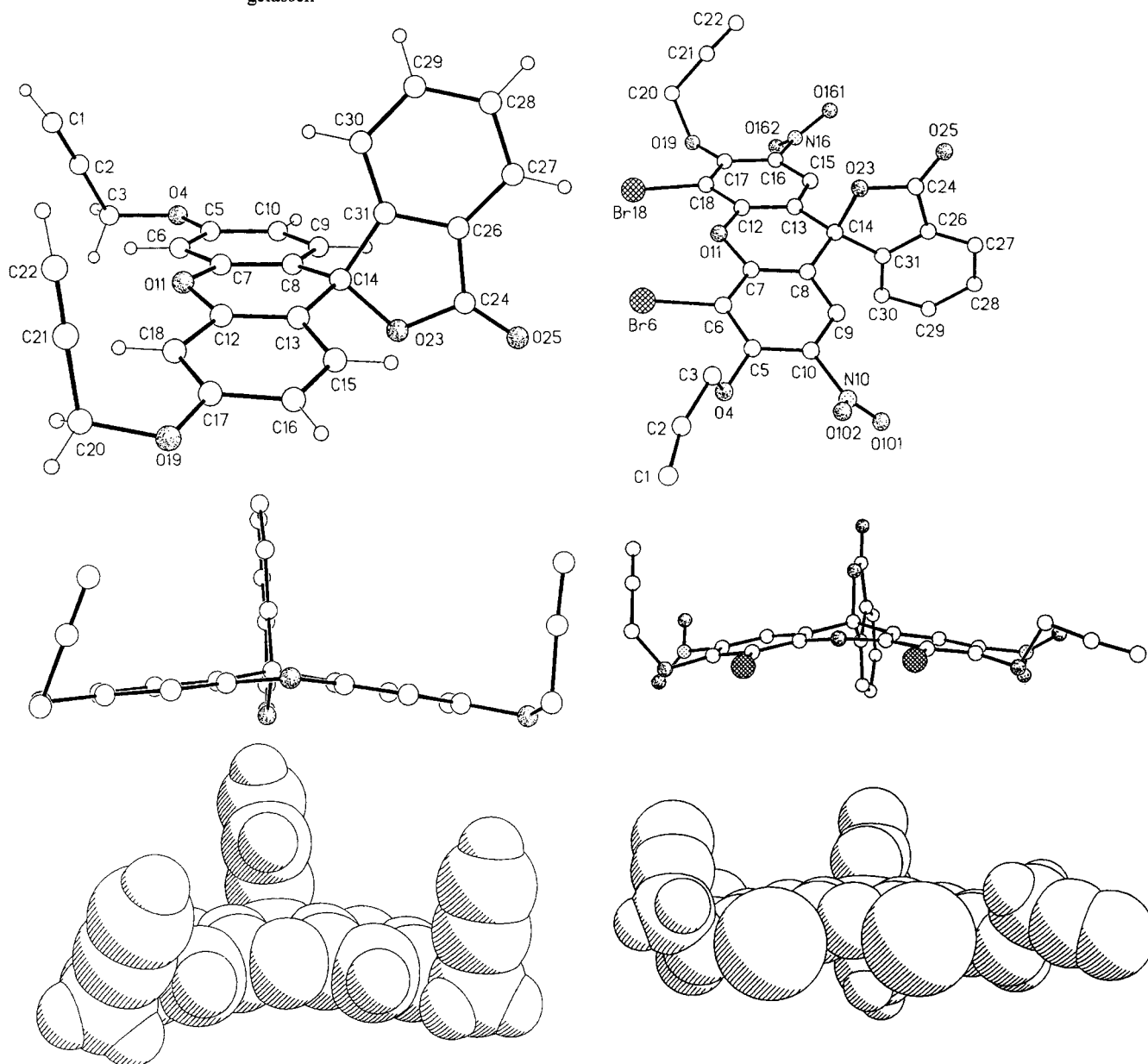


Abb. 3. Struktur von **22b** (links) und von **22c** · CH_2Cl_2 (rechts) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet

Im Kristallverband bildet der Makrocyclus **9** durch eine wechselweise Verzahnung der Sessel rohrförmige Kanäle aus (Abb. 2), in denen Dichlormethan clathratartig eingelagert ist. Das Dichlormethan liegt auf zu gleichen Teilen besetzten Splitpositionen und bildet nur sehr schwache Kontakte zu den Diin-Einheiten von **9**. Der kürzeste Abstand wird zwischen C11 und C1a gefunden und beträgt 362 pm (weitere Abstände: C11 – C18 = 372, C11 – C17 = 373 und C11 – C2a = 386 pm).

Die Strukturen der beiden Dipropinspirolactone **22b** und **22c** wurden durch ihre Einkristallstrukturanalysen bestätigt. Man findet in beiden Fällen (Abb. 3), daß die Benzofuranon-Einheit und die Benzolringe der Xanthen-Einheit exakt planar sind.

Tab. 2. Vergleich der Bindungslängen [pm] in den Lactonringen der Dipropinlactone **22b** und **22c**

	22b	22c
C14-O23	148.4	146.0
C14-C31	150.9	152.1
O23-C24	136.2	138.8
C24-O25	120.3	119.4
C24-C26	146.8	146.6
C26-C31	138.0	134.8

Die Bindungsabstände im Lactonring sind bei den beiden Derivaten **22b** und **22c** bei nahezu identischen Winkeln leicht unterschiedlich und weisen eine Alternanz bezüglich der Abweichung von Standardbindungen auf (Tab. 2). Man kann die Lockerung der C_{sp³}–O-Lactonbindung gegenüber dem Normalwert von 143 pm als ein Maß für das Vorliegen zwitterionischer Grenzstrukturen werten. In Fluoranfarbstoffen mit ähnlichem Gerüst sind Werte von 153 pm keine Seltenheit^[10]. Die C_{sp³}–O-Lactonbindung (C14–O23) ist bei **22b** im Vergleich zu **22c** etwas verlängert. Dies könnte auf eine Begünstigung zwitterionischer Strukturen durch die elektronenziehenden Substituenten am Xanthengerüst von **22b** zurückzuführen sein.

Im Eosin-B-Derivat **22c** · CH₂Cl₂ liegen im Kristallverband (Abb. 4) zwei Spiromoleküle derartig übereinander, daß die Bromatome des einen Moleküls über den Mittelpunkten der Xanthen-Benzolringe des jeweils anderen Spirolactons lokalisiert sind (in der Art eines versetzten Face-to-face-Stackings^[11]). Mit 515 pm (für Br18) bzw. 560 pm (für Br6) liegen diese Abstände jedoch außerhalb der Summe der van der Waals-Radien, so daß hier keine nennenswerten Wechselwirkungen vorliegen dürften. Die Dichlormethanmoleküle sind auf zwei gleichbesetzten Splitlagen außerhalb der Spirolactone angeordnet und zeigen keine Kontakte zu diesen.

Die beiden Spirolactone **22b** und **22c** · CH₂Cl₂ zeigen einen interessanten Unterschied bezüglich der Ausrichtung des Benzofuranonringes. In **22b** liegt dieser auf der konvexen Seite der Xanthen-Einheit, in **22c** · CH₂Cl₂ hingegen auf der konkaven Seite des gleichermaßen gekrümmten Xanthenbausteins. Dies führt im Kristall von **22b** zusammen mit den Propin-Einheiten zur Ausbildung eines Halbhohl-

raums (was man besonders gut am Kalottenmodell, Abb. 3 unten, erkennt), der in **22c** · CH₂Cl₂ fehlt.

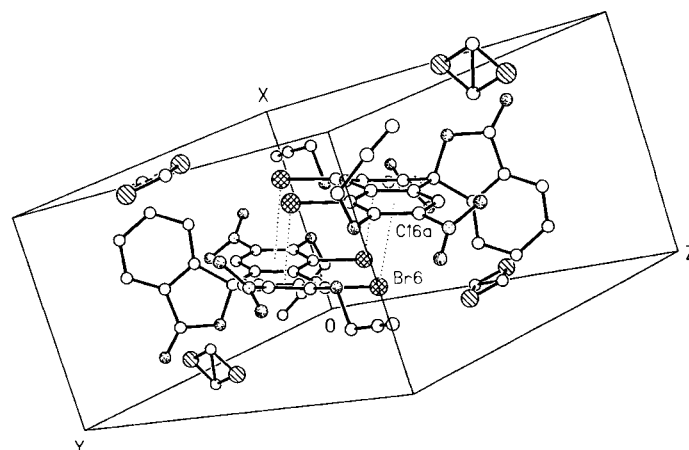


Abb. 4. Elementarzelle von **22c** · CH₂Cl₂. Ausgewählte Bindungsabstände [pm]; Br6–x(C12a,C13a,C15a-18a) 560, Br18–x(C5a-10a) 515

Das Fernziel, Konkavfarbstoffe als Sensoren zum selektiven Farbnachweis bestimmter Gastverbindungen einzusetzen, kann erst erreicht werden, wenn es gelingt, diesen Farbstofftyp noch gastempfindlicher zu machen. Es bietet sich an, sowohl empfindlichere Chromophore als auch gastselektivere Hohlräume zu entwickeln und geeignet miteinander zu koppeln.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel und die Gewährung eines Promotionsstipendiums für R. B.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – R_F-Werte wurden unter standardisierten Bedingungen auf DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Nr. 5550 Merck AG, in einer dampfgesättigten Kammer bestimmt. Die Detektion erfolgte durch UV (254 nm) und zusätzlich durch ein Tauchbad aus SbCl₅/CCl₄ (1:4 v/v), das die synthetisierten Verbindungen auf charakteristische Weise anfärbt, angegeben in Klammern. – NMR: WH-90 (¹H: 90 MHz; ¹³C: 22.6 MHz), AC-200 (¹H: 200.1 MHz; ¹³C: 50.3 MHz), WM-250 (¹H: 250.1 MHz; ¹³C: 62.7 MHz) und WM-400 (¹H: 400.2 MHz; ¹³C: 100.6 MHz) Bruker-Physik AG, Karlsruhe. – MS: MS-30 und MS-50, A.E.I., Manchester, 70 eV (DEI). – FAB-MS: Concept 1 H, Cratos, Manchester, GB in mNBA (*m*-Nitrobenzylalkohol) als Matrix. – IR: Unicam SP 1100 Spektrometer, Pye Unicam Ltd., Cambridge, GB, bzw. IFS-11sv-Spektrometer, Bruker-Physik AG, Karlsruhe. – UV/Vis: Spektrophotometer 550, Perkin Elmer, Überlingen. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn. – Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und sofern notwendig getrocknet. Reagenzien wurden, soweit nicht ausdrücklich erwähnt, in kommerzieller Qualität eingesetzt.

out,out-6,13,23,30,39,46-Hexaoxaoctacyclo[16.16.16.2^{2,5}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{31,34}.2^{35,38}.2^{47,50}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadodecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1,18-diol (**1**) entsteht durch Einwirkung von Hydroxid-Ionen auf **2**. Für analytische Zwecke empfiehlt sich jedoch das folgende Verfahren zur Herstel-

lung von kristallisiertem **1**: Eine Lösung von 4.89 mg (5.00 μmol) **2** in 0.2 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml DMSO wird nach Zugabe von einem Tropfen H_2O bis zur Entfärbung gerührt (ca. 2 h). Man läßt das Lösungsmittel abdunsten, wobei **1** auskristallisiert, filtriert ab und erhält **1** in farblosen Kristallnadeln. Ausb. 3.46 mg (82%), Schmp. $> 250^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.25 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ 2:1, v/v): $\delta = 4.82$ (s, 12H, OCH_2), 6.86 (dd, $J_o = 8.7$, $J_m = 2.5$ Hz, 12H, 3,5-H), 7.21 (dd, $J_o = 8.7$, $J_m = 2.5$ Hz, 12H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ 2:1, v/v): $\delta = 54.91$ (t, 6C, OCH_2), 69.63 (s, 6C, $\equiv\text{CC}\equiv$), 74.76 (s, 6C, $\equiv\text{CCH}_2$), 79.54 (s, 2H, Ar_3COH), 112.96 (d, 12C, C-3,5), 128.72 (d, 12C, C-2,6), 140.99 (s, 6C, C-1), 155.33 (s, 6C, C-4). — FAB-MS: $m/z = 821.3$ [M^+].

4,4'-Bis(2-propinyloxy)benzophenon (**8**): 12.85 g (60.0 mmol) 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**7**) werden in 125 ml Aceton gelöst und 21.4 ml (240 mmol) 3-Brom-1-propin sowie langsam 23.22 g (168 mmol) fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 150 ml H_2O und 150 ml CHCl_3 versetzt, geschüttelt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird noch dreimal mit 100 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 100 ml 10proz. Natronlauge und einmal mit 100 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Es wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 16.63 g (95%) **8** als reines, farbloses Pulver mit Schmp. 86°C . R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.49 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.46$ (t, $J = 2.5$ Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.73 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H, OCH_2), 7.00 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 4H, 3,5-H), 7.78 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 4H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.90$ (t, 2C, OCH_2), 76.19 (d, 2C, $\equiv\text{CH}$), 77.91 (s, 2C, $\equiv\text{CCH}_2$), 114.42 (d, 4C, C-3,5), 131.45 (s, 2C, C-1), 132.19 (d, 4C, C-2,6), 160.77 (s, 2C, C-4), 194.34 (s, 1C, C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 290 (32) [M^+], 251 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 223 (8) [251 - CO], 195 (1) [223 - CO], 159 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2^+$], 131 (12) [159 - CO], 121 (17) [159 - C_3H_2], 103 (9). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3360 s, 3330 s ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 2140 m (C \equiv C), 1655 s (C=O), 1615 vs, 1520 s, 1463 s, 1454 w, 1425 m (OCH_2), 1388 m, 1330 s, 1308 s, 1260 s (Ar-O), 1187 s, 1137 s, 1025 vs (R-O), 973 m, 961 m, 942 s, 860 s, 783 s, 655 s. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 223 nm (32440), 285 (42915).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Ber. 290.0943 Gef. 290.0944 (MS)

Ber. C 78.61 H 4.86 Gef. C 77.46 H 4.73

2,9,19,26-Tetraoxapentacyclo[30.2.2. 2,10,13 . 2,15,18 . 2,27,30]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetrain-14,31-dion (**9**): 10.0 g (50.0 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in einem Gemisch aus 600 ml frisch destilliertem Pyridin und 25 ml frisch destilliertem Acetonitril unter Ar auf 60°C erwärmt. Nun tropft man eine Lösung von 2.90 g (10.0 mmol) **8** in 125 ml frisch destilliertem Pyridin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 ml s^{-1} zu und rührt anschließend noch 1 h bei 60°C . Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit 1 l H_2O verdünnt, der Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt, mit 250 ml H_2O gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der trockene, beigefarbene pulverige Feststoff wird an Kieselgel (63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/THF 3:7, v/v) grob getrennt und ein zweites Mal an Kieselgel (63–100 μm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und zur Entfernung von clathrartartig eingeschlossenem CH_2Cl_2 pulverisiert (vorsichtig, da sich **9** leicht elektrostatisch auflädt!) und erneut i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.97 g (34%), farbloses Pulver, Zers. $> 220^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.27 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.85$ (s, 8H, OCH_2), 6.97 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 3,5-H), 7.80 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.91$ (t, 4C, OCH_2), 71.40 (s, 4C, $\equiv\text{CC}\equiv$),

74.27 (s, 4C, $\equiv\text{CCH}_2$), 114.49 (d, 8C, C-3,5), 131.57 (s, 4C, C-1), 132.36 (d, 8C, C-2,6), 160.44 (s, 4C, C-4), 194.19 (s, 2C, C=O). — MS (70 eV): $m/z = 576$ (1) [M^+], 455 (0.05) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$], 363 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3$], 288 (1.5), 214 (16) [$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3^+$], 185 (1), 157 (1), 121 (100) [214 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$], 93 (10). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2256 w (C \equiv C), 1655 m (C=O), 1601 vs, 1576 m, 1504 m, 1446 w, 1418 w (OCH_2), 1367 w, 1308 m, 1283 m, 1265 s (Ar-O), 1222 m, 1170 s, 1165 m, 1140 w, 1038 s (R-O), 940 m, 860 m, 775 m. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 223 nm (65340), 285 (80390).

Clathrat **9** · CH_2Cl_2 : **9** wird aus Dichlormethan umkristallisiert; beim Eindampfen des Lösungsmittels kristallisiert **9** · CH_2Cl_2 aus. Zers. $> 220^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.32$ (s, 2H, CH_2Cl_2), 4.85 (s, 8H, OCH_2), 6.97 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 3,5-H), 7.80 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 8H, 2,6-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2257 w (C \equiv C), 1644 m (C=O), 1600 vs, 1577 m, 1502 m, 1455 w (CH_2Cl_2), 1446 w, 1418 w (OCH_2), 1366 w, 1306 m, 1284 m, 1262 s (Ar-O), 1220 s, 1166 s, 1149 m, 1021 s (R-O), 929 m, 851 m, 768 m, 732 w (CH_2Cl_2). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 1 und 2 sowie Tab. 3 und 4.

$\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_6$ (661.5) Ber. C 70.81 H 3.96 Gef. C 71.12 H 4.01

14,31-Bis(4-methoxyphenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2. 2,10,13 . 2,15,18 . 2,27,30]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetrain-14,31-diol (**10**): Zur Herstellung der Grignard-Verbindung wird unter Argonschutz zu 58 mg (2.40 mmol) Magnesiumspänen langsam eine Lösung von 0.30 ml (2.40 mmol) 4-Bromanisol in 15 ml wasserfreiem Ether getropft. Anschließend wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nun werden 577 mg (1.00 mmol) gut getrocknetes, Dichlormethan-freies **9** in fester Form portionsweise unter Schutzgas eingetragen, und anschließend wird erneut 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die erkaltete Reaktionsmischung auf ca. 10 g Eis geschüttet und mit 25 ml ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Anschließend wird mit 50 ml H_2O verdünnt, mit 50 ml CH_2Cl_2 versetzt, und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander dreimal mit 50 ml ges. NaHSO_3 -Lösung, dreimal mit 50 ml ges. NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 50 ml H_2O und zweimal mit 50 ml ges. NaCl -Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das rötliche Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (63–100 μm , Eluent Cyclohexan/Aceton 9:1, später 4:1 und 7:3, v/v) getrennt. Man erhält 228 mg (29%) **10** als farblosen, analytisch reinen Feststoff mit Schmp. $> 250^\circ\text{C}$, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.21 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.75$ (s, 6H, OCH_3), 4.69 (s, 8H, OCH_2), 6.79 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,5-H), 6.82 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 3',5'-H), 7.15 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 2',6'-H), 7.16 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 2,6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.24$ (q, 2C, OCH_3), 56.14 (t, 4C, OCH_2), 71.05 (s, 4C, $\equiv\text{CC}\equiv$), 74.74 (s, 4C, $\equiv\text{CCH}_2$), 81.03 (d, 4C, Ar_3COH), 113.14 (d, 4C, C-3,5), 113.97 (d, 8C, C-3',5'), 129.06 (d, 4C, C-2,6), 129.15 (d, 8C, C-2',6'), 139.60 (s, 2C, C-1), 140.80 (s, 4C, C-1'), 156.33 (s, 4C, C-4'), 158.51 (s, 2C, C-4). — FAB-MS: $m/z = 793.3$ [$\text{M}^+ + \text{H}$], 775.3 [$\text{M}^+ - \text{OH}$].

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (792.9) Ber. C 78.27 H 5.08 Gef. C 78.30 H 5.04

1,18-Bis(4-methoxyphenyl)-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2. 2,10,13 . 2,15,18 . 2,27,30]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetrain-14,31-dilyium-bis(tetrafluorborat) (**11**): 79.3 mg (0.10 mmol) **10** werden in 2.0 ml Acetanhydrid unter Ar gelöst, und die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nun werden langsam 0.12 ml (1.0 mmol) 50proz. wäßrige HBF_4 unter Rühren zugegeben, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem 30 min bei 0°C gerührt wurde, werden 25 ml eiskalter Ether zugesetzt, und 1 h

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene orangerote Feststoff (**11**) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 52.4 mg (56%) **11** als orangeroten Feststoff mit Schmp. >250°C, R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.63 (rot). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.10$ (s, 6H, OCH_3), 5.09 (s, 8H, OCH_2), 7.30 (dd, $J_o = 8.5$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 2,6-H), 7.33 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 8H, 2',6'-H), 7.57 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 /[D_6]-DMSO): $\delta = 57.02$ (q, 2C, OCH_3), 57.92 (t, 4C, OCH_2), 72.18 (s, 4C, $\equiv\text{CC}\equiv$), 73.91 (s, 4C, $\equiv\text{CCH}_2$), 116.55 (d, 4C, C-3,5), 117.32 (d, 8C, C-3',5'), 131.87 (s, 2C, C-1), 133.10 (s, 4C, C-1'), 142.72 (d, 4C, C-2,6), 143.21 (d, 8C, C-2',6'), 168.57 (s, 4C, C-4'), 170.36 (s, 2C, C-4), 192.01 (s, 2C, Ar_3C^+). — MS ($\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{O}_8^+ + 2 \text{BF}_4^-$) (70 eV): m/z (%) = 68 [BF_3^+], 49 [BF_2^+]. — FAB-MS ($\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{O}_8^+ + 2 \text{BF}_4^-$): $m/z = 910.3$ [$\text{Kation}^{2+} + m\text{-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{O}^-$], 759.3 [$\text{Kation}^+ + \text{H}$]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 483 nm (102000).

out, out-1-Ethoxy-18-methyl-6,13,23,30,39,36-hexaoxaocyclo[16.16.16.2^{2,5}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{31,34}.2^{35,38}.2^{47,50}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1-ylum-tetrafluoroborat (14): 3.60 g (18.0 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in einer Lösung aus 120 ml Acetonitril und 5 ml Pyridin auf 60°C erwärmt. Zu dieser Mischung tropft man eine Lösung aus 210 mg (1.00 mmol) **12** und 225 mg (1.00 mmol) **13** in 25 ml Pyridin mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0.1 ml s^{-1} [12]. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 60°C gerührt und die erkaltete Reaktionsmischung mit 250 ml H_2O versetzt. Man filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit 250 ml H_2O nach und trocknet im Exsikkator. Man erhält 0.39 g eines beigen Pulvers, das auf 1.0 g Kieselgel aufgezogen wird und säulenchromatographisch (50 g Kieselgel 63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/Ether 1:3, v/v) getrennt wird. Die das Produkt enthaltenden Fraktionen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, und man erhält 61 mg (14%) **14** als farblosen Feststoff mit Schmp. >250°C. Die ebenfalls entstandenen Makrobicyclen **15** und **16** wurden nicht isoliert; für sie stehen gezielte Synthesen zur Verfügung[10,5]. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.52 (braunorange). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 3.05 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 4.76 (s, 12H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$ und $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$), 6.87 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.96 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.4$ Hz, 6H, 3',5'-H), 7.07 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.38 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.4$ Hz, 6H, 2',6'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.37$ (q, 1C, OCH_2CH_3), 30.89 (q, 1C, Ar_3CCH_3), 50.83 (s, 1C, Ar_3CCH_3), 55.65 (t, 3C, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$), 55.92 (t, 3C, $\text{OC}'\text{H}_2\text{C}'\equiv$), 58.96 (t, 1C, OCH_2CH_3), 70.78 (s, 3C, $\equiv\text{CC}'\equiv$), 71.14 (s, 3C, $\equiv\text{CC}'\equiv$), 74.84* (s, 3C, $\equiv\text{C}'\text{H}_2$), 74.93* (s, 3C, $\equiv\text{CCH}_2$), 85.32 (s, 1C, Ar_3COEt), 113.98* (d, 6C, C-3',5'), 114.10* (d, 6C, C-3,5), 129.84 (d, 6C, C-2,6), 130.13 (d, 6C, C-2',6'), 137.80 (s, 3C, C-1'), 142.67 (s, 3C, C-1), 155.42 (s, 3C, C-4), 156.22 (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: $m/z = 865.4$ [$\text{M}^+ + \text{H}$], 849.3 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 836.4 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 819.4 [$\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$].

$\text{C}_{59}\text{H}_{44}\text{O}_7$ (865.0) Ber. C 82.59 H 5.13 Gef. C 82.30 H 5.15

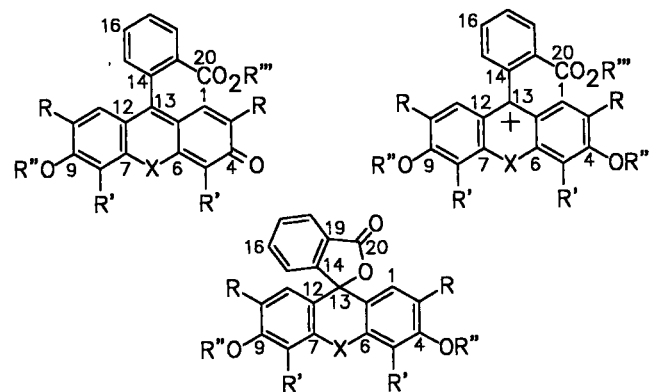
out, out-18-Methyl-6,13,23,30,39,46-hexaoxaocyclo[16.16.16.2^{2,5}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{31,34}.2^{35,38}.2^{47,50}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1-ol (17): Eine Lösung von 9.07 mg (10.0 μmol) **18** in 0.4 ml CH_2Cl_2 und 0.2 ml DMSO wird nach Zugabe von 1 Tropfen H_2O bis zur Entfärbung gerührt (ca. 2 h). Man läßt das Lösungsmittel abdampfen, bis **17** auskristallisiert, filtriert ab und erhält 7.13 mg (85%) **17** in farblosen Kristallnadeln, Schmp. >250°C, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.39 (braunorange). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 /[D_6]-DMSO 2:1, v/v): $\delta = 2.12$ (s, 3H, CH_3), 4.78 (s, 6H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$), 4.81 (s, 6H, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$), 6.85 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.1$ Hz, 6H, 3,5-H), 6.87 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.07 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m =$

2.1 Hz, 6H, 2,6-H), 7.22 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 2',6'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 /[D_6]-DMSO 2:1, v/v): $\delta = 31.03$ (q, 1C, Ar_3CCH_3), 51.02 (s, 1C, Ar_3CCH_3), 54.93 (t, 3C, $\text{OC}'\text{H}_2\text{C}'\equiv$), 55.79 (t, 3C, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$), 69.61 (s, 3C, $\equiv\text{CC}'\equiv$), 70.83 (s, 3C, $\equiv\text{CC}'\equiv$), 74.80 (s, 3C, $\equiv\text{C}'\text{H}_2$), 75.98 (s, 3C, $\equiv\text{CCH}_2$), 79.46 (s, 1H, Ar_3COH), 112.95 (d, 6C, C-3',5'), 114.15 (d, 6C, C-3,5), 128.76 (d, 6C, C-2',6'), 129.94 (d, 6C, C-2,6), 141.11 (s, 3C, C-1'), 142.65 (s, 3C, C-1), 155.36* (s, 3C, C-4), 155.47* (s, 3C, C-4'). — FAB-MS: $m/z = 837.3$ [$\text{M}^+ + \text{H}$], 821.3 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 819.3 [$\text{M}^+ - \text{OH}$].

$\text{C}_{57}\text{H}_{40}\text{O}_7$ (836.9) Ber. C 81.80 H 4.82 Gef. C 81.65 H 4.84

out-18-Methyl-6,13,23,30,39,46-hexaoxaocyclo[16.16.16.2^{2,5}.2^{14,17}.2^{19,22}.2^{31,34}.2^{35,38}.2^{47,50}]dohexaconta-2,4,14,16,19,21,31,33,35,37,47,49,51,53,55,57,59,61-octadecaen-8,10,25,27,41,43-hexain-1-ylum-tetrafluoroborat (18): 86.5 mg (0.10 mmol) **14** werden unter Ar in 2.0 ml Acetanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Nun werden langsam 60 μl (0.48 mmol) 50proz. wäßrige HBF_4 unter Rühren zugetropft, wobei sich die Lösung orange färbt. Nachdem 30 min bei 0°C gerührt wurde, werden 25 ml eiskalter Ether zugesetzt, und 1 h wird bei 0°C gerührt. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff (**18**) wird abgesaugt, mit wenig kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 65.7 mg (72%) **18** als orangefarbenen Feststoff mit Schmp. >250°C, R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.60 (braunorange). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.08$ (s, 3H, CH_3), 4.77 (s, 6H, OCH_2), 5.06 (s, 6H, OCH_2), 6.89 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 3,5-H), 7.08 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.0$ Hz, 6H, 2,6-H), 7.30 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 2',6'-H), 7.53 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 6H, 3',5'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 30.97$ (q, 1C, Ar_3CCH_3), 50.84 (s, 1C, Ar_3CCH_3), 55.71 (t, 3C, $\text{OCH}_2\text{C}\equiv$), 57.96 (t, 3C, $\text{OC}'\text{H}_2\text{C}'\equiv$), 70.79 (s, 3C, $\equiv\text{CC}'\equiv$), 72.24 (s, 3C, $\equiv\text{CC}'\equiv$), 73.91 (s, 3C, $\equiv\text{C}'\text{H}_2$), 74.98 (s, 3C, $\equiv\text{CCH}_2$), 114.09 (d, 6C, C-3,5), 117.44 (d, 6C, C-3',5'), 129.85 (d, 6C, C-2,6), 133.13 (s, 3C, C-1'), 142.68 (s, 3C, C-1), 143.50 (d, 6C, C-2',6'), 155.42 (s, 3C, C-4), 168.54 (s, 3C, C-4'), 193.36 (s, 1C, Ar_3C^+). — FAB-MS ($\text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{O}_8^+ \text{BF}_4^-$): $m/z = 838.4$ [$\text{Kation}^+ + \text{F}$], 819.4 [Kation^+], 804.4 [$\text{Kation}^+ - \text{CH}_3$]. — MS ($\text{C}_{57}\text{H}_{39}\text{O}_8^+ \text{BF}_4^-$): $m/z = 68$ [BF_3^+], 49 [BF_2^+]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 263 nm (15100), 476 (45300).

Im folgenden für die NMR-Zuordnungen verwendete Atom-Numerierung:



3,3-Bis[4-(2-propinyloxy)phenyl]phthalid (22a): Eine Lösung von 3.18 g (10.0 mmol) Phenolphthalein (**19a**) in 25 ml Ethanol wird nach Zugabe von 3.87 g (28.0 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat, 2 Siedesteinen und 3.57 ml (40.0 mmol) 3-Brom-1-propin 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst lilafarbene Lösung verfärbt sich dabei über altrosa nach beigefarben. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erkalten mit 50 ml H_2O versetzt und dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wer-

den zweimal mit 50 ml 10proz. Natronlauge gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält 3.78 g (96%) eines $^1\text{H-NMR}$ -reinen, schwach gelblichen bläulichen Feststoffs (**22a**), der zur weiteren Synthese nicht zusätzlich gereinigt zu werden braucht. Für analytische Zwecke wurde eine kleine Probe säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 63–100 μm , Eluent: Cyclohexan/Ether 1:1, v/v), was zu einem farblosen Feststoff führt. R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.40 (rosa). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.51$ (t, $J = 2.4$ Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.65 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H, OCH_2), 6.90 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,5,8,10-H), 7.24 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 2,6,7,11-H), 7.51 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.0$, $J_p = 0.8$ Hz, 1H, 15-H), 7.52 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_o = 7.2$, $J_m = 1.0$ Hz, 1H, 17-H), 7.67 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_o = 7.2$, $J_m = 1.2$ Hz, 1H, 16-H), 7.90 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.2$, $J_p = 0.8$ Hz, 1H, 18-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.77$ (t, 2C, OCH_2), 75.86 (d, 2C, $\equiv\text{CH}$), 78.25 (s, 2C, $\equiv\text{CCH}_2$), 91.38 (s, 1C, C-13), 114.66 (d, 4C, C-3,5,8,10), 124.02 (d, 1C, C-15), 125.48 (s, 1C, C-19), 125.96 (d, 1C, C-18), 128.54 (d, 4C, C-2,6,7,11), 129.29 (d, 1C, C-17), 133.89 (s, 2C, C-1,12), 134.18 (d, 1C, C-16), 152.33 (s, 1C, C-14), 157.59 (s, 2C, C-4,9), 169.76 (s, 1C, C-20). — MS (70 eV): m/z (%) = 394 (54) [M^+], 355 (1.5) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 350 (8) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 311 (100) [$350 - \text{C}_3\text{H}_3$], 283 (13) [$311 - \text{CO}$], 272 (7) [$311 - \text{C}_3\text{H}_3$], 263 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_7\text{O}$], 244 (9), 235 (4) [$311 - \text{C}_6\text{H}_4$], 215 (19), 196 (5) [$235 - \text{C}_3\text{H}_3$], 168 (5) [$196 - \text{CO}$], 159 (26), 131 (5) [$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$]. $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ber. 394.1205 Gef. 394.1208 (MS)

3',6'-Bis(2-propinyloxy)spiro[phthalid-3,9'-xanthen] (**22b**) und **20b**: 33.24 g (100 mmol) Fluorescein (**19b**) werden zusammen mit 38.7 g (280 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat und 35 ml (400 mmol) 3-Brom-1-propin in 200 ml DMF 2 h bei 60°C erwärmt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 600 ml H_2O verdünnt, der farbige Niederschlag an einer Fritte abfiltriert, mit 500 ml H_2O gewaschen und 1 d bei 60°C i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Der getrocknete Feststoff besteht laut $^1\text{H-NMR}$ aus einem ca. 9:1-Gemisch der beiden Konstitutionsisomere **20b** und **22b**. Das erwünschte farblose Isomere **22b** wird an einer kurzen Filtersäule (Kieselgel 63–100 μm) mit CH_2Cl_2 eluiert, wonach man einen nur noch schwach gefärbten Feststoff erhält. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 3.87 g (9.5%) des Spirolacton-Isomeren **22b** in analytisch reinen, farblosen würfelförmigen Kristallen. Zur Gewinnung des auf der Filtersäule zurückgebliebenen Propinester-Isomeren **20b** kocht man den orangenen Rückstand in Aceton auf, filtriert von Kieselgelresten ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Ausb. 31.2 g (76%) **20b** in reiner, kristalliner Form.

20b: Schmp. 200°C, oranger Feststoff (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.62 (orange). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.31$ (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.59 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, $\text{ArOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.53 (dd, $^2J = 15.5$, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, CO_2CH_R), 4.58 (dd, $^2J = 15.5$, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, CO_2CH_S), 4.75 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, ArOCH_2), 6.40 (d, $J_m = 2.0$ Hz, 1H, 8-H), 6.49 (dd, $J_o = 9.8$, $J_m = 2.0$ Hz, 1H, 10-H), 6.76 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.4$ Hz, 1H, 3-H), 6.81 (d, $J_o = 9.8$ Hz, 1H, 11-H), 6.87 (d, $J_o = 9.0$ Hz, 1H, 2-H), 7.02 (d, $J_m = 2.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.30 (ddd, $J_o = 7.6$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.6$ Hz, 1H, 15-H), 7.65 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_o = 7.7$, $J_m = 1.4$ Hz, 1H, 17-H), 7.73 (ddd, $J_o = 7.7$, $J_o = 7.6$, $J_m = 1.4$ Hz, 1H, 16-H), 8.23 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.6$ Hz, 1H, 18-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (100) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 380 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 369 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 325 (66) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_3$], 309 (24) [$364 - \text{OC}_3\text{H}_3$], 297 (52) [$325 - \text{CO}$], 286 (24) [$325 - \text{C}_3\text{H}_3$], 258 (24) [$286 - \text{CO}$].

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Ber. 408.0998 Gef. 408.1004 (MS)

Ber. C 76.46 H 3.95 Gef. C 76.61 H 4.02

22b: Schmp. 193°C, farblose Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.40 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.55$ (t, $J =$

2.4 Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.70 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H, OCH_2), 6.66 (dd, $J_o = 8.8$, $J_m = 2.4$ Hz, 2H, 3,10-H), 6.70 (dd, $J_o = 8.8$, $J_p = 0.5$ Hz, 2H, 2,11-H), 6.86 (dd, $J_m = 2.4$, $J_p = 0.5$ Hz, 2H, 5,8-H), 7.15 (ddd, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.2$, $J_p = 0.8$ Hz, 1H, 15-H), 7.60 (ddd, $J_o = 7.5$, $J_o = 7.3$, $J_m = 1.2$ Hz, 1H, 16-H), 7.65 (ddd, $J_o = 7.5$, $J_o = 7.3$, $J_m = 1.4$ Hz, 1H, 17-H), 8.00 (ddd, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.8$ Hz, 1H, 18-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 56.04$ (t, 2C, OCH_2), 76.23 (d, 2C, $\equiv\text{CH}$), 77.90 (s, 2C, $\equiv\text{CCH}_2$), 82.88 (s, 1C, C-13), 102.12 (d, 2C, C-5,8), 112.14 (s, 2C, C-1,12), 112.18 (d, 2C, C-3,10), 123.99 (d, 1C, C-15), 125.07 (d, 1C, C-18), 126.75 (s, 1C, C-19), 129.24 (d, 2C, C-2,11), 129.82 (d, 1C, C-17), 135.10 (d, 1C, C-16), 152.34 (s, 2C, C-6,7), 153.04 (s, 1C, C-14), 159.18 (s, 2C, C-4,9), 169.37 (s, 1C, C-20). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (2) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 364 (71) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 325 (100) [$364 - \text{C}_3\text{H}_3$], 309 (40) [$364 - \text{OC}_3\text{H}_3$], 297 (32) [$325 - \text{CO}$], 286 (35) [$325 - \text{C}_3\text{H}_3$], 258 (24) [$286 - \text{CO}$]. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3350 w ($\equiv\text{C-H}$), 2070 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1779 vs (C=O), 1625 s, 1587 m, 1515 s, 1470 w, 1434 s (OCH_2), 1342 m, 1290 m (Ester-C-O), 1252 s (Ar-O), 1202 s, 1128 s (Ester-CO₂), 1145 s (R-O), 992 w, 933 s, 850 s, 770 m, 695 s, 650 s. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 228 nm (56790), 275 (8470). — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 3 sowie Tab. 2, 3 und 5.

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_5$ Ber. 408.0998 Gef. 408.0981 (MS)

4',5'-Dibrom-2',7'-dinitro-3',6'-bis(2-propinyloxy)spiro[phthalid-3,9'-xanthen] (**22c** · CH_2Cl_2) und **21c**: 25 g (40 mmol) Eosin B, Dinatriumsalz (**19c**) werden zusammen mit 15.0 g (110 mmol) feingepulvertem Kaliumcarbonat und 14 ml (160 mmol) 3-Brom-1-propin in 100 ml DMF 2 h bei 60°C erwärmt. Nach Erkalten wird die Reaktionsmischung mit 250 ml H_2O verdünnt, der farbige Niederschlag an einer Fritte abfiltriert, mit 200 ml H_2O gewaschen und 1 d bei 60°C i. Wasserstrahlvak. getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird an einer kurzen Filtersäule (Kieselgel 63–100 μm) mit CH_2Cl_2 eluiert, wonach man einen nur noch schwach gefärbten Feststoff erhält. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 2.57 g (9.0%) des Spirolacton-Isomeren **22c** · CH_2Cl_2 in analytisch reinen, farblosen Kristallen. Zur Gewinnung des auf der Filtersäule zurückgebliebenen Propinester-Isomeren **21c** kocht man den farbigen Rückstand in Aceton auf, filtriert von Kieselgelresten ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 um. Man erhält 20.3 g (75%) **21c** in reiner kristalliner Form.

21c: Schmp. >300°C, grünlich glänzende Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.64 (ohne SbCl_5 ; rosafarbig, mit SbCl_5 : orange). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.32$ (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$), 4.71 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, CO_2CH_2), 7.00 (s, 2H, 2-, 11-H), 7.57 (ddd, $J_o = 7.2$, $J_m = 1.1$, $J_p = 0.8$ Hz, 1H, 15-H), 7.82 (ddd, $J_o = 8.1$, $J_o = 7.2$, $J_m = 1.1$ Hz, 1H, 17-H), 7.92 (ddd, $J_o = 8.1$, $J_o = 7.4$, $J_m = 1.1$ Hz, 1H, 16-H), 8.20 (ddd, $J_o = 7.4$, $J_m = 1.1$, $J_p = 0.8$ Hz, 1H, 18-H). — FAB-MS: $m/z = 616.8$ [$\text{M}^+ + \text{H}$].

22c · CH_2Cl_2 : Schmp. 198°C, farblose Kristalle (CH_2Cl_2). R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl_5): 0.51 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.43$ (t, $J = 2.4$ Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$), 4.81 (d, $J = 2.4$ Hz, 4H, OCH_2), 5.14 (s, 2H, CH_2Cl_2), 7.07 (ddd, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.7$, $J_p = 0.9$ Hz, 1H, 15-H), 7.10 (s, 2H, 2,11-H), 7.64 (ddd, $J_o = 8.2$, $J_o = 7.8$, $J_m = 1.4$, 1H, 16-H), 7.67 (ddd, $J_o = 8.2$, $J_o = 7.2$, $J_m = 1.7$, 1H, 17-H), 7.99 (ddd, $J_o = 7.2$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.9$, 1H, 18-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 62.56$ (t, 2C, OCH_2), 77.20 (d, 2C, $\equiv\text{CH}$), 78.28 (s, 2C, $\equiv\text{CCH}_2$), 79.30 (s, 1C, C-13), 111.14 (s, 2C, C-1,12), 116.87 (s, 2C, C-5,8), 123.53 (d, 1C, C-15), 123.81 (d, 2C, C-2,11), 125.54 (s, 1C, C-19), 126.59 (d, 1C, C-18), 131.73 (d, 1C, C-17), 136.49 (d, 1C, C-16), 142.19 (s, 2C, C-3,10), 150.02 (s, 2C, C-6,7), 151.14 (s, 2C, C-4,9), 151.23 (s, 1C, C-14), 167.36 (s, 1C, C-20). — FAB-MS: $m/z = 654.8$ [$\text{M}^+ + \text{H}$]. — Röntgenstrukturanalyse s. Abb. 3 und 4 sowie Tab. 2, 3 und 6.

Dispiro[phthalid-3,14'-[2,9,19,26]tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,13}.2^{15,18}.2^{27,30}]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetrain-31',3''-phthalid] (**23a**): 10.0 g (50 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 950 ml Acetonitril auf 60 °C erwärmt. Zu dieser Lösung werden auf einmal 3.94 g (10.0 mmol) **22a**, gelöst in 50 ml Acetonitril, gegeben, und es wird noch 6 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Rühren langsam mit 250 ml H₂O versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet und an 500 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 2:1, v/v) säulenchromatographisch aufgetrennt. Man erhält 1.46 g (1.86 mmol, 38%) eines 1:1-Gemisches beider möglichen Stereoisomere (A, B) von **23a** (durch NMR-Integration ermittelt) sowie nicht weiter isolierte Oligomere, Polymere und Mischfraktionen. Schmp. > 270 °C, farbloser Feststoff, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.12 (rosa). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.79 (s, 8H, OCH₂), 6.94 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 8H, 3,5,8,10-H), 7.29 (dd, J_o = 9.0, J_m = 2.5 Hz, 8H, 2,6,7,11-H), 7.58 (ddd, J_o = 8.0, J_m = 1.0, J_p = 1.0 Hz, 2H, 15-H), 7.59 (ddd, J_o = 8.0, J_o = 7.5, J_m = 1.0 Hz, 2H, 17-H), 7.73 (ddd, J_o = 8.0, J_o = 7.5, J_m = 1.5 Hz, 2H, 16-H, Stereoisomer A), 7.75 (ddd, J_o = 8.0, J_o = 7.5, J_m = 1.5 Hz, 2H, 16-H, Stereoisomer B), 7.91 (ddd, J_o = 8.0, J_m = 1.5, J_p = 1.0 Hz, 2H, 18-H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 56.27 (t, 4C, OCH₂), 71.18 (s, 4C, ≡CC≡), 75.12 (s, 4C, ≡CCH₂), 91.55 (s, 2C, C-13), 114.99 (d, 8C, C-3,5,8,10), 124.45 (d, 2C, C-15), 125.80 (s, 2C, C-19a oder -19b), 125.88 (s, 2C, C-19a oder -19b), 126.18 (d, 2C, C-18), 128.98 (d, 8C, C-2,6,7,11), 129.76 (d, 2C, C-17), 134.54 (d, 2C, C-16a), 134.55 (s, 4C, C-1,12), 134.70 (d, 2C, C-16b), 152.46 (s, 2C, C-14), 157.66 (s, 4C, C-4,9), 169.70 (s, 2C, C-20a oder -20b), 169.75 (s, 2C, C-20a oder -20b)^[13]. – FAB-MS: m/z = 785.3 [M⁺ + H]. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2921 w, 2849 w, 2254 vw (C≡C), 1770 vs (C=O), 1760 vs (C=O), 1609 m 1580 w, 1509 vs, 1466 w, 1447 w (OCH₂), 1416 w, 1361 w, 1301 w, 1286 m, 1261 m (Ester-C-O), 1223 s (Ar-O), 1179 s, 1164 w, 1123 w, 1104 m (Ester-CO₂), 1085 m, 1021 s (R-O), 967 w, 945 w, 930 w, 836 m, 753 w. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 216 nm (48010), 228 (51060), 273 (9530), 282 (8380).

C₅₂H₃₂O₈ (784.8) Ber. C 79.58 H 4.11 Gef. C 79.52 H 4.08

Dispiro[phthalid-3,41'-[2,8,15,21,27,34]hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{4,38}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetratetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetrain-43',3''-phthalid] (**23b**): 2.40 g (12.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 450 ml Acetonitril auf 60 °C erwärmt. Zu dieser Lösung werden auf einmal 816 mg (2.00 mmol) **22b**, gelöst in 50 ml Acetonitril, gegeben. Anschließend wird noch 6 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Rühren langsam mit 750 ml H₂O versetzt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet, an 150 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1) säulenchromatographisch aufgetrennt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhält 104 mg (0.13 mmol, 13%) der beiden stereoisoformen Cyclodimeren **23b**, 21 mg (17 µmol) der stereoisoformen Cyclotrimeren **26** sowie nicht näher untersuchte höhere Oligomere und Polymere.

23: Schmp. > 250 °C, farblose Kristalle, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.16 (gelb). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.83 (s, 8H, OCH₂), 6.60 (dd, J_o = 8.6, J_m = 2.4 Hz, 4H, 3,10-H), 6.68 (d, J_o = 8.6 Hz, 4H, 2,11-H), 6.89 (d, J_m = 2.4 Hz, 4H, 5,8-H), 7.16 (ddd, J_o = 7.4, J_m = 1.4, J_p = 0.9 Hz, 2H, 15-H), 7.61 (ddd, J_o = 7.4, J_o = 7.1, J_m = 1.4 Hz, 2H, 16-H), 7.65 (ddd, J_o = 7.1, J_o = 6.8, J_m = 1.4 Hz, 2H, 17-H), 8.02 (ddd, J_o = 6.8, J_m = 1.4, J_p = 0.9 Hz, 2H, 18-H). – FAB-MS: m/z = 813.1 [M⁺ + H].

C₅₂H₂₈O₁₀ (812.8) Ber. C 76.84 H 3.47 Gef. C 76.79 H 3.46

Trispiro[2,8,15,21,27,34,40,46,53-nonaoadecacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{4,37}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}.1^{35,39}.1^{38,42}.1^{41,45}]hexahexaconta-1(58),3,5,7(59),16,18,20(61),22,24,26(63),35,37,39(64),41,43,45(66),54,56-octadecaen-10,12,29,31,48,50-hexain-60,3':62,3'':65,3'''-trisphthalid] (**26**): Schmp. > 250 °C, farbloser Feststoff, R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.03 (gelb). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.78 (s, 12H, OCH₂), 6.63 (dd, J_o = 8.8, J_m = 2.6 Hz, 6H, 3,10-H), 6.70 (d, J_o = 8.8 Hz, 6H, 2,11-H), 6.84 (d, J_m = 2.6 Hz, 6H, 5,8-H), 7.16 (ddd, J_o = 7.5, J_m = 1.4, J_p = 0.9 Hz, 3H, 15-H), 7.60 (ddd, J_o = 7.5, J_o = 7.5, J_m = 1.4 Hz, 3H, 16-H), 7.65 (ddd, J_o = 7.5, J_o = 7.5, J_m = 1.4 Hz, 3H, 17-H), 8.01 (ddd, J_o = 7.5, J_m = 1.4, J_p = 0.9 Hz, 3H, 18-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 56.46 (t, 6C, OCH₂), 71.56 (s, 6C, ≡CC≡), 74.27 (s, 6C, ≡CCH₂), 82.85 (s, 3C, C-13), 101.89 (d, 6C, C-5,8), 112.54 (s, 6C, C-1,12), 112.59 (d, 6C, C-3,10), 124.08 (d, 3C, C-15), 125.16 (d, 3C, C-18), 126.79 (s, 3C, C-19), 129.39 (d, 6C, C-2,11), 129.92 (d, 3C, C-17), 135.20 (d, 3C, C-16), 152.40 (s, 6C, C-6,7), 153.01 (s, 3C, C-14), 159.04 (s, 6C, C-4,9), 169.40 (s, 3C, C-20). – FAB-MS: m/z = 1219.3 [M⁺ + H].

39',40',42',44'-Tetrabrom-6',17',25',36'-tetranitrodispiro[phthalid-3,41'-[2,8,15,21,27,34]hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{4,38}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetratetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetrain-43',3''-phthalid] (**23c**): 1.20 g (6.0 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O werden in 200 ml Acetonitril auf 55 °C erwärmt. Zu dieser Lösung werden 656 mg (1.00 mmol) gut getrocknetes, Dichlormethan-freies **22c**, gelöst in 50 ml Acetonitril, in einem Mal gegeben. Anschließend wird noch 45 min bei 55 °C gerührt (ein Erwärmen von ca. 1 h führt bereits zu einer plötzlich auftretenden Violettfärbung der Reaktionsmischung und zu nicht näher identifizierten Zersetzungsprodukten). Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und das Filtrat unter Rühren langsam mit 500 ml H₂O versetzt. Der dabei ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit H₂O gewaschen, im Exsikkator getrocknet, an 100 g Kieselgel (63–100 µm, Eluent: Cyclohexan/Aceton 4:1, v/v) säulenchromatographisch aufgetrennt und aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Man erhält 58.3 mg (89 µmol, 9%) der beiden stereoisoformen Cyclodimeren **23c** sowie nicht näher untersuchte höhere Oligomere und Polymere. Schmp. > 250 °C, farblose Kristalle (CH₂Cl₂), R_f (Hexan/Ether 1:4, v/v, SbCl₅): 0.22 (gelb). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.86 (s, 8H, OCH₂), 7.07 (ddd, J_o = 7.9, J_m = 1.5, J_p = 0.9 Hz, 2H, 15-H), 7.08 (s, 4H, 2,11-H), 7.65 (ddd, J_o = 8.1, J_o = 7.9, J_m = 1.2 Hz, 2H, 16-H), 7.68 (ddd, J_o = 8.1, J_o = 7.4, J_m = 1.5 Hz, 2H, 17-H), 8.01 (ddd, J_o = 7.4, J_m = 1.2, J_p = 0.9 Hz, 2H, 18-H). – FAB-MS: m/z = 1304.8 [M⁺ + H].

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der dikationischen Makrocyclen 24a–c: 89 mg (600 µmol) Trimethylxonium-tetrafluoroborat werden in 5 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ unter Ar suspendiert. Nun werden 250 µmol des jeweiligen Bis(spirolacton)makrocyclus **23a–c** (Stereoisomerengemisch), gelöst in 4 ml wasserfreiem CH₂Cl₂, auf einmal zugefügt, und es wird 5 h bei Raumtemp. unter Ar im Ultraschall behandelt. Anschließend wird mit einer Umkehrfritte abfiltriert und das Filtrat i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält **24a–c** als ¹H-NMR-reine, charakteristisch farbige Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute. Zu analytischen Zwecken werden die Produkte aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

1,18-Bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-2,9,19,26-tetraoxapentacyclo[30.2.2.2^{10,13}.2^{15,18}.2^{27,30}]dotetraconta-1,10,12,15,17,27,29,32,35,37,39,41-dodecaen-4,6,21,23-tetrain-14,31-dylium-bis(tetrafluoroborat) (**24a**): Aus 196 mg (250 µmol) **23a** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 244 mg (247 µmol, 99%) ¹H-NMR-reines **24a** als orangefarbenen blasigen Feststoff, Schmp. > 250 °C (CH₂Cl₂), R_f (Ethanol, SbCl₅): 0.43 (orangerosa). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.87

(s, 6H, OCH₃), 5.10 (s, 8H, OCH₂), 6.97 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.8$ Hz, 8H, 2,6,7,11-H), 7.40 (dd, $J_o = 9.0$, $J_m = 2.8$ Hz, 8H, 3,5,8,10-H), 7.59 (ddd, $J_o = 8.1$, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.2$ Hz, 2H, 17-H), 7.62 (ddd, $J_o = 7.9$, $J_m = 1.2$, $J_p = 0.9$ Hz, 2H, 15-H), 7.74 (ddd, $J_o = 8.1$, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.4$ Hz, 2H, 16-H), 7.91 (ddd, $J_o = 7.9$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.9$ Hz, 2H, 18-H). – FAB-MS (C₃₄H₃₈O₈²⁺2BF₄⁻): $m/z = 1140.3$ [Kation²⁺ + *m*-O₂N(C₆H₄)CH₂O⁻], 989.3 [Kation⁺ + H]. – UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} = 507$ nm, 407.

41,43-Bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-2,8,15,21,27,34-hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{4,38}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetratetracont-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetraen-41,43-diylium-bis(tetrafluoroborat) (24b): Nach dem allgemeinen Verfahren erhält man aus 81.3 mg (100 μ mol) 23b (Stereoisomerengemisch) 98 mg (97 μ mol, 97%) des gewünschten gelben Dikations 24b mit Schmp. >250°C, R_f (Ethanol, SbCl₅):

Tab. 3. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von 9 · CH₂Cl₂^[a], 22b und 22c · CH₂Cl₂^[b]. System: SHELXTL-PLUS; Strukturlösung: Direkte Methoden; Verfeinerung: „full matrix least squares“, Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome: Reiter-Modell, fixierte isotrope U; 2 $\Theta_{\max} = 50^\circ$

	9 · CH ₂ Cl ₂	22b	22c · CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C ₃₈ H ₂₄ O ₆ · CH ₂ Cl ₂	C ₂₆ H ₁₆ O ₅	C ₂₆ H ₁₂ N ₂ O ₉ Br ₂ · CH ₂ Cl ₂
Formelgewicht [a.m.u.]	661.5	408.4	741.1
Kristalldimensionen [mm]	0.3x0.5x0.6	0.25x0.25x0.10	0.2x0.25x0.7
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pbca	P $\bar{1}$
Int. Tab. Nr.	2	61	2
a [pm]	777.9(1)	1433.2(2)	794.8(1)
b [pm]	933.3(1)	1270.6(3)	1108.6(1)
c [pm]	1234.3(1)	2061.2(3)	1658.9(2)
α [°]	96.98(1)	90	103.50(1)
β [°]	100.60(1)	90	91.24(1)
γ [°]	110.05(1)	90	93.75(1)
V [nm ³]	0.8107(2)	3.754(1)	1.4172(2)
Z	1	8	2
ρ (ber.) [g cm ⁻³]	1.355	1.446	1.737
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.245	0.101	3.106
F(000)	342	1696	732
Temp. [K]	298	193	293
Meßbereich	h: -9 → 9 k: -11 → 10 l: 0 → 14	h: 0 → 16 k: 0 → 15 l: -24 → 0	h: -9 → 9 k: -13 → 12 l: 0 → 19
Scan-Typ	ω/Θ	ω/Θ	ω
Reflexbreite [°]	1.0+0.35tan Θ	1.0+0.35tan Θ	0.8+0.35tan Θ
Gemessene Reflexe	2979	3298	5270
symmetrieunabhängige Reflexe	2834	3298	4998
beobachtete Reflexe mit $ F > 3\sigma(F)$		2133	
mit $ F > 4\sigma(F)$	1911		3159
Parameter	218	286	363
Gewichtungsschema	$\sigma^2(F)+0.0005F^2$	$\sigma^2(F)+0.0004F^2$	$\sigma^2(F)+0.0015F^2$
R	0.065	0.053	0.074
R _w	0.069	0.046	0.078
Restelektronendichte, max./min. [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.37/-0.50	0.25/-0.31	1.71 (nahe Cl)/-1.07

^[a] Extinktionskorrektur: C in CH₂Cl₂ fehlgeordnet mit s.o.f. = 0.5. – ^[b] Empirische Absorptionskorrektur mit XABS^[14]; Lösungsmittel isotrop; C in CH₂Cl₂ fehlgeordnet mit s.o.f. = 0.5.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 9 · CH₂Cl₂. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors, s.o.f.(C-1M) = 0.5

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-77(5)	8235(4)	3477(3)	54(2)
C(2)	493(5)	8628(4)	2696(3)	54(2)
C(3)	1289(5)	9098(5)	1754(3)	59(2)
O(1)	3108(3)	8992(3)	1851(2)	56(1)
C(4)	3205(5)	7558(4)	1674(3)	46(1)
C(5)	4992(5)	7545(4)	1801(3)	51(2)
C(6)	5265(5)	6164(4)	1624(3)	48(1)
C(7)	3718(4)	4747(4)	1299(3)	44(1)
C(8)	1939(5)	4794(4)	1171(3)	48(1)
C(9)	1646(5)	6171(4)	1371(3)	49(1)
C(10)	3901(5)	3220(4)	1048(3)	49(1)
O(2)	2594(4)	2118(3)	409(2)	65(1)
C(11)	5652(5)	3006(4)	1559(3)	46(1)
C(12)	6801(5)	3822(4)	2616(3)	53(2)
C(13)	8399(5)	3560(4)	3070(3)	53(2)
C(14)	8885(5)	2489(4)	2457(3)	50(2)
C(15)	7751(5)	1638(4)	1411(3)	53(2)
C(16)	6146(5)	1900(4)	984(3)	51(2)
O(3)	10491(4)	2183(3)	2783(2)	63(1)
C(17)	11819(6)	3094(5)	3800(3)	68(2)
C(18)	11220(5)	2642(5)	4801(3)	59(2)
C(19)	10717(5)	2238(4)	5600(3)	55(2)
C1(1)	5550(4)	1727(5)	5090(3)	228(3)
C(1M)	5669(11)	201(28)	4518(7)	192(12)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 22b. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3747(3)	4592(3)	2613(2)	56(2)
C(2)	3981(2)	4218(3)	2123(2)	35(1)
C(3)	4302(2)	3778(2)	1504(2)	31(1)
O(4)	3884(1)	2788(2)	1345(1)	27(1)
C(5)	2945(2)	2773(2)	1219(1)	22(1)
C(6)	2371(2)	3647(2)	1245(1)	22(1)
C(7)	1431(2)	3526(2)	1112(1)	21(1)
C(8)	1043(2)	2564(2)	955(1)	21(1)
C(9)	1639(2)	1702(2)	927(2)	28(1)
C(10)	2574(2)	1795(2)	1056(1)	25(1)
O(11)	924(1)	4443(2)	1156(1)	27(1)
C(12)	26(2)	4431(2)	913(1)	22(1)
C(13)	-430(2)	3517(2)	748(1)	22(1)
C(14)	9(2)	2454(2)	855(1)	22(1)
C(15)	-1323(2)	3624(3)	479(2)	28(1)
C(16)	-1730(2)	4595(2)	394(2)	28(1)
C(17)	-1253(2)	5495(3)	586(1)	24(1)
C(18)	-369(2)	5428(2)	844(1)	23(1)
O(19)	-1716(2)	6423(2)	472(1)	30(1)
C(20)	-1362(2)	7354(3)	778(2)	30(1)
C(21)	-1568(3)	7354(3)	1475(2)	32(1)
C(22)	-1762(3)	7366(3)	2024(2)	52(2)
O(23)	-178(2)	1818(2)	265(1)	25(1)
C(24)	-739(2)	982(2)	401(2)	23(1)
O(25)	-1017(2)	403(2)	-18(1)	33(1)
C(26)	-903(2)	953(2)	1104(1)	23(1)
C(27)	-1369(2)	215(2)	1477(2)	28(1)
C(28)	-1359(3)	343(3)	2141(2)	34(1)
C(29)	-898(2)	1195(3)	2418(2)	34(1)
C(30)	-445(2)	1943(3)	2042(2)	30(1)
C(31)	-457(2)	1807(2)	1377(1)	23(1)

Konkave Farbstoffmoleküle vom Triphenylmethan-Typ

0.41 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.86$ (s, 6H, OCH_3), 5.12 (s, 8H, OCH_2), 6.77 (dd, $J_o = 8.4$, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 3,10-H), 6.95 (d, $J_o = 8.4$ Hz, 4H, 2,11-H), 7.06 (d, $J_m = 2.5$ Hz, 4H, 5,8-H), 7.19 (ddd, $J_o = 7.9$, $J_m = 1.1$, $J_p = 0.8$ Hz, 2H, 15-H), 7.63 (ddd, $J_o = 8.2$, $J_o = 7.4$, $J_m = 1.4$ Hz, 2H, 16-H), 7.65 (ddd, $J_o = 8.2$, $J_o = 7.4$, $J_m = 1.1$ Hz, 2H, 17-H), 7.99 (ddd, $J_o = 7.9$, $J_m = 1.4$, $J_p = 0.8$ Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS ($\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{10}^{2+} 2\text{BF}_4^-$): 1168.3 [$\text{Kation}^{2+} + m\text{-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{O}^-$], 1017.3 [$\text{Kation}^+ + \text{H}$]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 435$ nm.

39,40,42,44-Tetrabrom-41,43-bis[2-(methoxycarbonyl)phenyl]-6,17,25,36-tetranitro-2,8,15,21,27,34-hexaoxaheptacyclo[33.3.1.1^{3,7}.1^{4,38}.1^{16,20}.1^{19,23}.1^{22,26}]tetraetraconta-1(39),3,5,7(40),16,18,20(42),22,24,26(44),35,37-dodecaen-10,12,29,31-tetraen-41,43-diylium-bis(tetrafluoroborat) (24c): Nach dem allgemeinen Verfahren erhält man aus 32.7 mg (25 μmol) 23c (Stereoisomerengemisch) 27.1 mg (18 μmol , 72%) des schwach gelblichen Dikations 24c mit Schmp. $>250^\circ\text{C}$ (CH_2Cl_2), R_f (Ethanol, SbCl_5): 0.47 (gelb). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.86$ (s, 6H, OCH_3), 5.13 (s, 8H, OCH_2), 7.12 (ddd, $J_o = 7.7$, $J_m = 1.4$, $J_p = 1.0$ Hz, 2H, 15-H), 7.29 (s, 4H, 2,11-H),

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von $22\text{c} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen Tensors, s.o.f.(C-32, C-33) = 0.5

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1775(31)	7634(22)	8105(16)	174(9)
C(2)	1651(21)	7244(23)	7375(8)	153(12)
C(3)	1624(15)	7142(14)	6540(6)	79(6)
O(4)	3296(8)	6820(7)	6223(3)	53(3)
C(5)	3397(12)	6701(9)	5389(5)	44(4)
C(6)	2951(12)	5583(9)	4832(5)	42(3)
Br(6)	2117(1)	4195(1)	5210(1)	56(1)
C(7)	3232(12)	5435(9)	3987(5)	39(3)
C(8)	3860(11)	6430(8)	3677(5)	37(3)
C(9)	4327(12)	7535(8)	4243(5)	42(3)
C(10)	4085(12)	7666(8)	5066(5)	43(3)
N(10)	4608(13)	8900(8)	5644(5)	54(4)
O(101)	5987(12)	9366(7)	5498(5)	72(3)
O(102)	3727(12)	9306(8)	6145(5)	82(4)
O(11)	2818(8)	4276(5)	3494(3)	42(2)
C(12)	3384(12)	4023(8)	2695(5)	39(3)
C(13)	4008(11)	4930(8)	2319(5)	34(3)
C(14)	4036(11)	6294(7)	2761(5)	35(3)
C(15)	4524(12)	4573(8)	1513(5)	43(3)
C(16)	4481(13)	3334(9)	1117(5)	47(4)
N(16)	5161(14)	3007(8)	253(5)	62(4)
O(161)	4626(15)	3641(9)	-192(5)	113(5)
O(162)	6010(16)	2218(10)	96(6)	119(5)
C(17)	3884(12)	2415(8)	1502(6)	46(4)
C(18)	3318(13)	2763(8)	2298(5)	42(3)
Br(18)	2564(2)	1567(1)	2862(1)	59(1)
O(19)	3909(10)	1182(6)	1105(4)	63(3)
C(20)	2362(19)	552(11)	721(8)	91(6)
C(21)	1399(18)	1208(10)	231(8)	74(5)
C(22)	713(22)	1734(14)	-168(9)	99(7)
O(23)	2580(7)	6816(5)	2454(3)	35(2)
C(24)	3086(12)	7801(8)	2109(5)	40(3)
O(25)	2068(9)	8326(6)	1807(4)	60(3)
C(26)	4930(11)	7988(8)	2204(5)	36(3)
C(27)	5990(14)	8845(9)	1967(6)	52(4)
C(28)	7649(17)	8816(12)	2115(7)	68(5)
C(29)	8300(15)	7909(13)	2481(7)	76(5)
C(30)	7223(13)	7027(10)	2706(6)	55(4)
C(31)	5505(11)	7110(8)	2560(5)	38(3)
C(32)	-36(37)	-124(19)	4509(14)	93(8)
C1(1)	-74(9)	1323(6)	5349(4)	183(2)
C(33)	-933(34)	4779(22)	-331(11)	71(6)
C1(2)	-480(19)	5075(14)	774(9)	384(7)

7.67 (ddd, $J_o = 8.1$, $J_o = 7.7$, $J_m = 1.2$ Hz, 2H, 16-H), 7.68 (ddd, $J_o = 8.1$, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.4$ Hz, 2H, 17-H), 8.03 (ddd, $J_o = 7.5$, $J_m = 1.2$, $J_p = 1.0$ Hz, 2H, 18-H). — FAB-MS ($\text{C}_{54}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_{18}^{2+} 2\text{BF}_4^-$): 1660.0 [$\text{Kation}^{2+} + m\text{-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{O}^-$], 1509.0 [$\text{Kation}^+ + \text{H}$]. — UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 417$ nm.

Messung der Solvatochromie- und Halochromieeffekte von **2** gegenüber **4**: 1.00 ml einer $5.0 \cdot 10^{-6}$ M Lösung des Makrobicyclus **1** in CH_2Cl_2 werden mit 250 μmol des potentiellen Gasts geschüttelt. Anschließend wird die Abweichung $\Delta\lambda_{\text{max}}(\mathbf{2})$ der längstwelligen UV/Vis-Bande vom Normalwert bestimmt: $\Delta\lambda_{\text{max}}(\mathbf{2}) = \lambda_{\text{max}}(\mathbf{2}$ mit Gast) — $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{2}$ ohne Gast); $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{2}$ ohne Gast) = 476 nm. Mit 1.00 ml einer $1.0 \cdot 10^{-5}$ M Lösung der monokationischen Referenzverbindung **4** in CH_2Cl_2 verfährt man ebenso. Man ermittelt die Differenz $\Delta\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4}) = \lambda_{\text{max}}(\mathbf{4}$ mit Gast) — $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4}$ ohne Gast); $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4}$ ohne Gast) = 486 nm. Die $\Delta\Delta\lambda_{\text{max}}$ -Werte, die ein Maß für die relative Komplexfähigkeit von **2** gegenüber **4** sind, ergeben sich zu $\Delta\Delta\lambda_{\text{max}} = \Delta\lambda_{\text{max}}(\mathbf{2}) - \Delta\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4})$ und sind für eine Auswahl potentieller Gastmoleküle in Schema 7 aufgelistet.

Röntgenstrukturanalysen von $\mathbf{9} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\mathbf{22b}$ und $\mathbf{22c} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatischer Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gemessen; s.a. Abb. 1–4 sowie Tab. 2–6. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56368, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] [1a] F. Vögtle, Plenarvortrag auf dem 11. Internationalen Farbensymposium, Montreux, 1991. — [1b] F. Vögtle, M. Bauer, C. Thilgen, P. Knops, *Chimia*, 1991, 45, 60–62. — [1c] R. Berscheid, F. Vögtle, *Synthesis*, 1992, 58–62.

[2] Übersichten zu Chromoionophoren siehe: [2a] M. Takagi, K. Ueno, *Top. Curr. Chem.* 1984, 121, 39–65. — [2b] E. Weber, *Kontakte (Darmstadt)*, 1984/1, S. 26–43. — [2c] H.-G. Löhner, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* 1985, 18, 65–72. — [2d] T. Kaneda, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, 1988, 46, 96–107. Siehe auch: [2e] C. Reichardt, S. Asharin-Fard, *Angew. Chem.* 1991, 103, 614–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 558–560. Zur Nutzung derartiger Verbindungen im Zusammenhang mit Halochromieeffekten siehe: [2f] G. Hollmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 1984, 117, 1355–1363. — [2g] C. Reichardt, G. Schäfer, P. Milart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1990, 55, 97–118.

[3] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1902, 35, 1189–1201. Die pH-abhängige Bildung des gelben Trityl-Kations aus Triphenylmethanol wurde seinerzeit als Halochromie bezeichnet. Heute wird dieses Verhalten „triviale Halochromie“ genannt, um es von der „eigentlichen Halochromie“ oder „Halo-Solvatochromie“, bei der lediglich Ladungen verschoben werden, zu unterscheiden. Näheres und Grundsätzliches hierzu siehe C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1990, S. 374 ff.

[4] Unter großem Hohlraum bzw. Großhohlraum verstehen wir Molekülhöhlräume, die, verglichen z. B. mit [18]Krone-6, größere Gäste, wie z. B. organische Gastmoleküle und nicht lediglich kleine anorganische Kationen, aufnehmen können.

[5] R. Berscheid, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 1992, 125, 1687–1695.

[6] Der Makrobicyclus **16** wurde bereits beschrieben: D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5544–5545. Während in jener Arbeit „die Umsetzung von **12** zum Makrobicyclus **16** unter Standardbedingungen mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in Pyridin fehlschlug“, konnten wir **16** aus **12** durch Umsetzung mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ sowohl in Pyridin als auch in Acetonitril sowie Gemischen der beiden Lösungsmittel in ähnlich hohen Ausbeuten (17–21% nach Säulenchromatographie) erhalten.

[7] Eine derartige Umsetzung von Leukobasen mit $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ zu den entsprechenden Carboxymethyl-Kationen ist unseres Wissens bislang noch nicht bekannt. Die Protonierung von Leukobasen zu entsprechenden Carbonsäure-Kationen mit starken

Mineralsäuren ist eine gängige Methode. Auch Lewissäuren wie Zink-Ionen können zum Aufbrechen des Lactonringes führen: R. F. Wright, *An Introduction to the Panchromatic Cyclic Color Product in Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokyo, 1989, S. 473–479.

^[8] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, Kap. 6.2.2.

^[9] Wir danken Prof. Dr. C. Reichardt für das Interesse und die Zusammenarbeit bei der Durchführung der geplanten Untersuchungen. Messungen in Marburg ergaben eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande von **2** mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, die jedoch relativ gering ist. Eine Korrelation zwischen den $E_T(\mathbf{30})$ - und den $E_T(\mathbf{2})$ -Werten konnte nicht aufgestellt werden. Die dort gemessenen λ_{\max} -Werte von **2** liegen um 2–3 nm höher als in Tab. 1 beschrieben. (Die Meßwerte aus Tab. 1 und Schema 7 wurden mit einem Spektrophotometer 550 (Perkin-Elmer) der Universität Bonn aufgenommen und sind untereinander vergleichbar.)

^[10] Zur Einkristallstruktur ähnlicher Verbindungen siehe M. Kubatha, H. Yoshioka, K. Nakatsu, M. Matsumoto, Y. Sato, *X-ray Structures of Fluoran Color Formers in Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokyo, 1989, S. 223–225. Es wurde bezüglich der Faltung der Xanthen-Einheit eine zu **22c** analoge Struktur gefunden. Ein neuerer Bericht über die Thermochromie von Fluoranfarbstoffen findet sich in M. Inouye, K. Tsuchiya, T. Kitao, *Angew. Chem.* 1992, 104, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 204–206.

^[11] Zum Begriff des „offset face-to-face stacking“ siehe C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5525–5534, und dort zitierte Literatur.

^[12] Hierzu wurde eine Dosierstation Fortuna-Optimat MP II, Graf GmbH & Co., Wertheim, verwendet.

^[13] Die beiden Stereoisomeren von **23** unterscheiden sich in den NMR-Spektren lediglich an den Positionen 16, 19 und 20. Die Zuordnungen von 16-H zu den beiden Stereoisomeren A und B sind willkürlich vorgenommen. Durch eine CH-Korrelation ist die Zuordnung der Signalpaare 16-H/C-16 beider Stereoisomeren jedoch relativ zueinander gesichert, ebenso die Übereinstimmung in der Zuordnung der anderen CH-Gruppen.

^[14] H. Hope, B. Moezzi, Programm XABS, University of California, Davis; B. Moezzi, PhD-Dissertation, University of California, Davis, 1987.

[172/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 142457-68-9 / **2**: 141357-59-7 / **7**: 611-99-4 / **8**: 18296-80-5 / **9**: 142457-69-0 / **10**: 142457-70-3 / **11**: 142457-72-5 / **12**: 97920-65-5 / **13**: 142044-06-2 / **14**: 142457-73-6 / **17**: 142457-75-8 / **18**: 142457-77-0 / **19a**: 77-09-8 / **19b**: 2321-07-5 / **19c**: 17372-87-1 / **20b**: 142457-78-1 / **21c**: 142457-80-5 / **22a**: 142457-74-7 / **22b**: 142457-79-2 / **22c** · CH₂Cl₂: 142457-82-7 / **23a**: 142482-20-0 / **23b**: 142482-21-1 / **23c**: 142482-22-2 / **24a**: 142482-24-4 / **24b**: 142482-26-6 / **24c**: 142482-28-8 / **26**: 142457-83-8 / 3-Brom-1-propin: 106-96-7 / 4-Bromanisol: 104-92-7