

## Konkave Makroheterocyklen

Hans-Bernhard Meckelburger<sup>a</sup>, Jens Groß<sup>a</sup>, Jürgen Schmitz<sup>a</sup>, Martin Nieger<sup>b</sup> und Fritz Vögtle<sup>\*a</sup>

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, Deutschland

Eingegangen am 8. Februar 1993

**Key Words:** Concave molecules / Cyclophanes / High-dilution principle / Macrocycles / Spheriphanes

### Concave Macroheterocycles

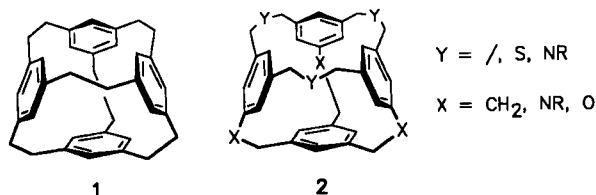
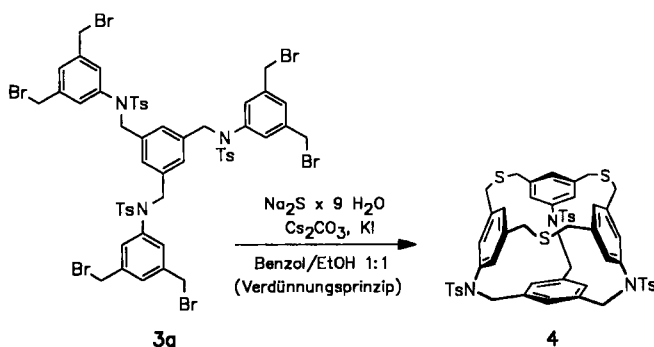
Macrocyclic compounds of the general type **2** having a spherical shape and a molecular cavity have been synthesized. A "fold and paste"-type cyclization step generates the macroheterocycles **4**, **10**, **11**, **14**, and **21**. Since this approach is difficult

to apply for *O*-substituted derivatives, the "spheriphane" **24** was synthesized by intermolecular cyclization. The X-ray structure analysis of **11** shows intermolecular interactions ("dimer formation") in the crystal.

Annähernd kugelförmige, konkave Moleküle, deren Gerüst einen Hohlraum aufspannt<sup>[1]</sup>, stoßen seit einiger Zeit auf verstärktes Interesse in der Chemie, nicht zuletzt aufgrund der Synthesen von Fullerenen (insbesondere C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub>)<sup>[2–5]</sup>. Solche ganz oder teilweise geschlossenen (konkaven) sphärischen Moleküle können Gäste einschließen und sie damit mehr oder weniger von der Umgebung „abschotten“ (z. B. Carceranden<sup>[6]</sup>). Andere wiederum bestehen durch ihre hochsymmetrische Molekülgestalt und die synthetische Herausforderung (z. B. Dodecahedran<sup>[7]</sup>).

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese des kugelförmig gebauten Kohlenwasserstoffs **1**, in dem vier Benzolringe tetraedrisch über sechs Ethanobrücken miteinander verklammert sind<sup>[8]</sup>. Dieser C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>-Kohlenwasserstoff wurde durch intramolekulare Cyclisierung eines offenkettigen Hexabromids (**20**, s. u.) erhalten. In Erweiterung dieser Strategie bot sich durch Variation des Cyclisierungsreagenzes oder des Hexabromids die Synthese von Heteroatom-substituierten „Sphäriphanen“ vom Typ **2** an.

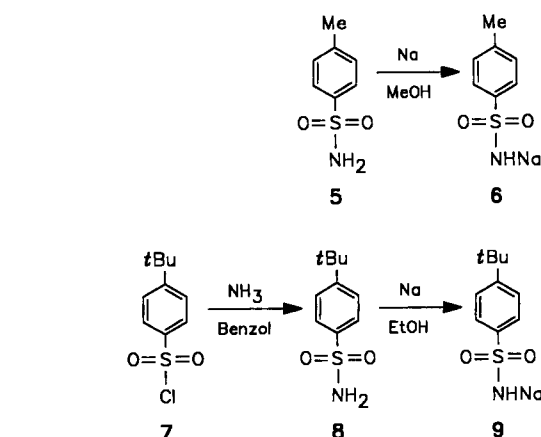
salzen unter einfacheren Bedingungen (keine Verdünnung) und in höheren Ausbeuten gelingen. Dies wurde schon an Pyridin-haltigen Hexachloriden nachgewiesen<sup>[11]</sup>. Die Darstellung der Sulfonamid-Mononatriumsalze erfolgte über die entsprechenden Sulfonylchloride (**7**) und Sulfonamide (**5** und **8**).



### 1. Synthesen

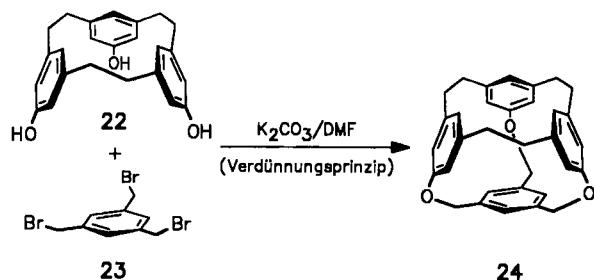
Um zu Verbindungen des Typs **2** mit X = NR zu gelangen, erwies sich das kürzlich beschriebene „dendritische“ Bromid **3a**<sup>[9]</sup> als besonders geeigneter Synthesebaustein. Unter Anwendung der „Fold and Paste“-Methode<sup>[10]</sup> wurde das Hexabromid **3a** in einer analogen Reaktion unter Verdünnungsbedingungen mit Natriumsulfid cyclisiert<sup>[8a]</sup>. Der Makrotricyclus **4** konnte dabei in einer Ausbeute von 5% isoliert werden.

Cyclisierungen von Hexahalogeniden des obigen Strukturtyps (**3a** und **3b**) sollten mit Sulfonamid-Mononatrium-



Das *N*-Tosyl-substituierte Sphäriphan **10** wurde durch die Reaktion des Hexabromids **3a** mit **6** mit 17% Ausbeute erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieses Makro-





## 2. Röntgenstrukturanalysen

Von den Makrotricyclen **11**, **21** und **24** konnten mit Hilfe der Dampfdiffusionsmethode Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **11** und **21** (Abb. 1 und 3) zeigen, daß die makropolycyclischen Molekülgerüste Hohlräume aufweisen, die für die Einlagerung von Kationen (wie  $Ag^+$ ) in Frage kommen. Für das Einbetten organischer Gastmoleküle, wie man es bei den Carceranden<sup>[6]</sup> findet, sind Hohlraum (und „Fenster“) zu klein. Die größte Fensteröffnung wird jeweils durch einen 18-gliedrigen Ring begrenzt, dessen größter Durchmesser bei **11** 7.25 Å ( $C_{14}-N_{29}$ ) und bei **21** 7.98 Å ( $C_{12}-N_1$ ) beträgt (Abb. 1 und 3). Die annähernd dreieckige Struktur der Fenster entspricht in etwa den geometrischen Verhältnissen in dem analogen, aus Pyridineinheiten aufgebauten Makrocyclus<sup>[11]</sup>.

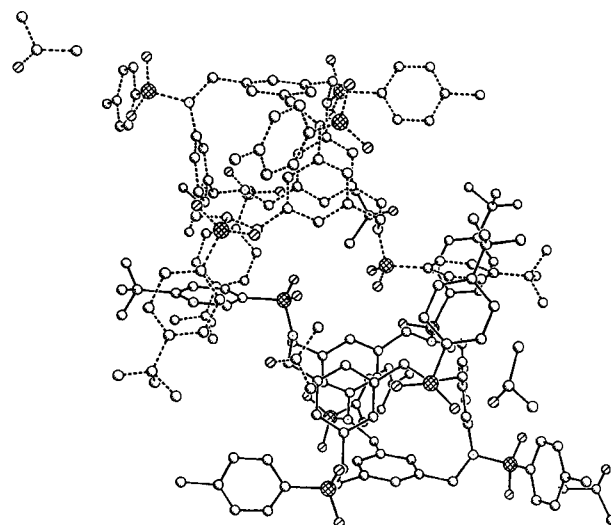


Abb. 2. Dimere Struktur des *N*-substituierten Makroheterocyclus **11** im Kristall

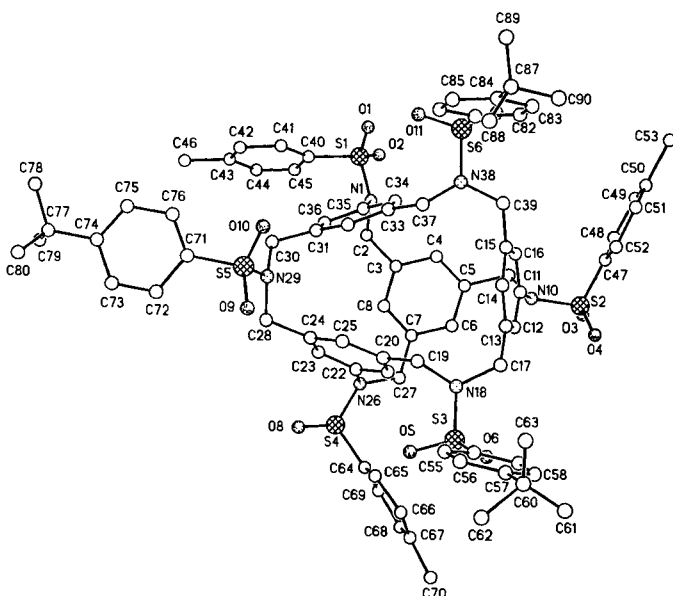


Abb. 1. Struktur des *N*-substituierten Makroheterocyclus **11** im Kristall

Hinsichtlich der Packung im Kristall findet man für die Verbindungen **11** (mit *t*Bus-Resten) und **21** (mit Tosylresten) interessante Unterschiede: **11** bildet im Kristall diskrete „Dimere“, in denen zwei Moleküle etwas seitlich versetzt übereinander, jedoch symmetrisch um ein Inversionszentrum angeordnet sind. Zwei der 4-*tert*-Butylphenylsulfonylgruppen (*t*Bus) verlängern die Öffnung des Sphäriphans weiter nach oben, während die dritte nach außen absteht (Abb. 1 und 2). Der Benzolring der nach außen abstehenden *t*Bus-

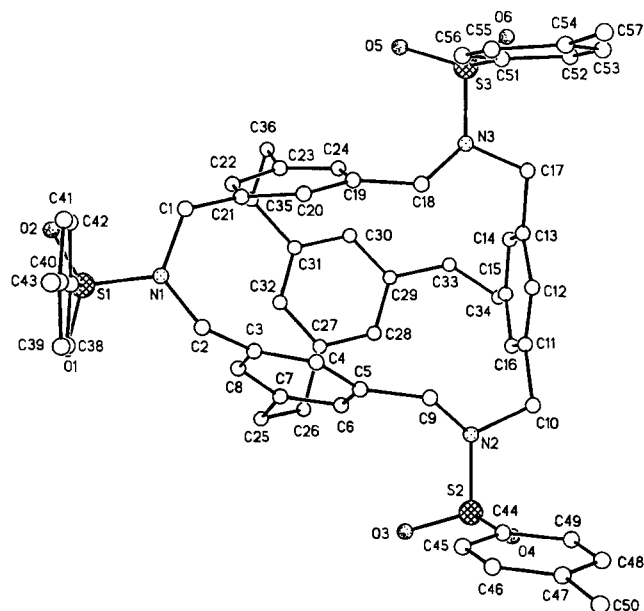


Abb. 3. Struktur des Makroheterocyclus **21** im Kristall

Gruppe befindet sich zwischen den beiden Benzolringen der nach oben gerichteten *t*Bus-Gruppen des zweiten Moleküls. Dabei liegt der mittlere Benzolring senkrecht zu den beiden äußeren. Diese Anordnung läßt sich auf eine „Edge-to-Face“-Wechselwirkung zwischen den H-Atomen des mittleren Benzolrings und den beiden äußeren Aromaten zurückführen<sup>[17]</sup>, denn die Abstände zwischen den Kanten des mittleren Benzolrings und den Schwerpunkten der beiden äußeren betragen 3.77 und 4.29 Å.

Das Molekül **21** zeigt eine völlig andere Packung im Kristall (Abb. 4). Die Tosylgruppen des Makrotricyclus, die nahezu senkrecht zu der Ebene stehen, die von dem 18-gliedrigen Ring aufgespannt wird, umschließen jeweils das makrocyclische Gerüst des benachbarten Moleküls, so daß lineare Ketten jeweils ineinander geschachtelter Moleküle

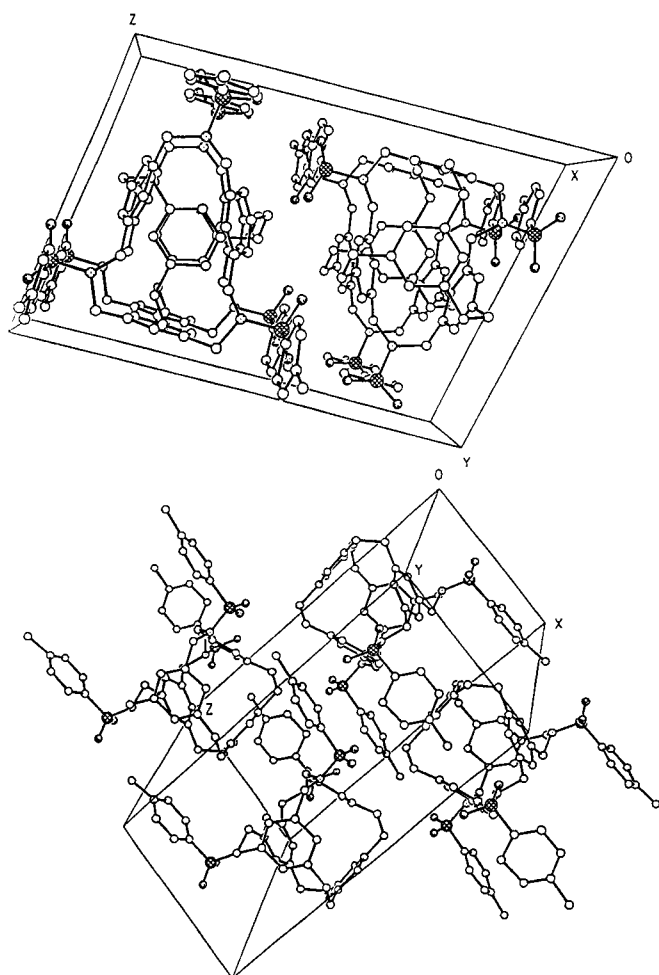


Abb. 4. Elementarzelle des Makroheterocyclus 21

gebildet werden. Dabei weisen benachbarte Ketten eine gegenläufige Orientierung im Kristall auf.

Die von Cram veröffentlichten „Velcraplexe“ sind abgewandelte Cavitanen mit exocyclischen aromatisch gebundenen Methylgruppen<sup>[18]</sup>. Diese bilden nicht nur Dimere im kristallinen Zustand, sondern weisen auch in Lösung ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer auf. Dabei bewirkt eine niedrigere Temperatur oder eine höhere Konzentration eine Zunahme der Dimerbildung. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man dies an zusätzlichen Signalen des Dimers neben denen des Monomers. Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Messungen an den Sphäriphanen 11 und 14 ergaben keine zusätzlichen Signale. Lediglich bei dem *N*-Tosyl-substituierten Sphäriphan 10 zeigte sich ein weiteres Signal neben den Methyl-Absorptionen der beiden unterschiedlichen Tosylreste. Dieser kleine Effekt läßt möglicherweise auf eine schwache Dimerbildung in Lösung schließen.

Die Struktur des Makrocyclus 24 (Abb. 5) konnte aufgrund von Fehlernordnungen im Kristall nicht befriedigend gelöst werden. Das vorläufige Ergebnis bestätigt jedoch die in Analogie zur rein carbocyclischen Verbindung 1 erwartete tetraedrische Struktur. Drei Atome des Sphäriphans sind fehlgeordnet mit Besetzungsfaktoren von je 0.5. Dabei dürfte es sich um die drei Sauerstoffatome des

Moleküls handeln, zumal das Molekül  $C_{3v}$ -Symmetrie besitzt. Zusätzlich wurde ein Lösungsmittelmolekül im Kristall nachgewiesen, dessen mittleres Atom zentral über einem der vier Benzolringe von 24 in einem Abstand von 3.38 Å angeordnet ist. Daß es sich dabei vermutlich um Chloroform handelt, erscheint plausibel, da zum einen der Kristall in einer Chloroformlösung entstanden und zum anderen im analogen Sphäriphan 1<sup>[8]</sup> ebenfalls ein Chloroformmolekül zentral über einem Benzolring angeordnet ist.

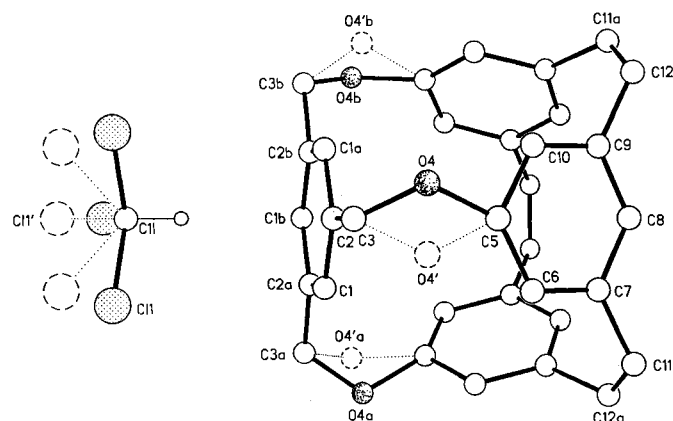


Abb. 5. Vorläufige Struktur des *O*-substituierten Makroheterocyclus 24 im Kristall

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene mit Heteroatomen versehene Sphäriphane vorgestellt. Auch hier gelang die Synthese in den meisten Fällen mit Hilfe der „Fold and Paste“-Methode. Weitere Heteroatom-substituierte Sphäriphane mit anderen Heteroatomen, mit einem anderen Substitutionsmuster oder mit anderen Brückenlängen sollten sich in ähnlicher Weise darstellen lassen. Insbesondere das *N*-substituierte Sphäriphan mit sechs identischen dreiatomigen Methyleniminomethylen-Brücken ist ein reizvolles Synthesziel aufgrund seiner Tetraeder-Symmetrie. Ein Fernziel ist das Maßschneidern der Hohlräume und Fenster derartiger sphärischer Wirtverbindungen für den Einschluß und Transport bestimmter Gastmoleküle.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. — <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR: Bruker AC-400 (400 MHz/100.6 MHz), WM-250 (250 MHz/62.9 MHz), WH-90 (90 MHz/22.6 MHz), AW-80 (80 MHz). — MS: A.E.I. MS-50 (70 eV). — FAB-MS: Kratos Concept 1 H (in *m*NBA). — Säulenchromatographie: Kieselgel (40–63 µm) (Merck). — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). — Präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck).

4,12,35-Tritosyl-19,27,32-trithia-4,12,35-triazaheptacyclo[15.13.3.2.8.23.13.29.16.10.113.17.121.25]nonatriaconta-1,3(36),6,8,10(37),13,15,17(38),21,23,25(39),29-dodecaen (4): Unter Ar werden 9.77 g (30 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und eine Spatelspitze KI in 1200 ml Benzol/Ethanol (1:1) unter Rückfluß erhitzt. Mittels einer Zwei-Komponenten-Verdünnungsapparatur werden 1.41 g (1 mmol) 3a in 250 ml Benzol und 0.72 g (3 mmol) Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O in 250 ml Ethanol/Wasser (5:1) innerhalb von 18 h synchron zugetropft. Anschließend wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Chloroform/Essigsäure-ethylester (20:1) chromatographiert; Ausb. 0.05 g (5%),  $R_f = 0.53$  (Chloroform/Essigsäure-ethylester 20:1). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.43$  (s, 9H), 3.15 (d, 6H,  $J = 14.35$  Hz), 3.53 (d, 6H,  $J = 14.35$  Hz), 4.53 (s, 6H), 6.59 („t“, 3H), 6.68 („d“, 6H), 6.90 (s, 3H), 7.26 (d, 6H,  $J = 8.25$  Hz), 7.37 (d, 6H,  $J = 8.25$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.66$  ( $\text{CH}_3$ ), 35.48 ( $\text{CH}_2$ ), 52.77 ( $\text{CH}_2$ ), 126.10 (CH), 126.38 (CH), 127.66 (CH), 128.40 (CH), 129.60 (CH), 134.03 (C), 135.73 (C), 137.88 (C), 138.77 (C), 144.01 (C). — MS (FAB, *mNBA*),  $m/z$  (%): 1030.3 (100) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 875.2 (98) [ $\text{M}^+ + \text{H} - \text{Ts}$ ].

4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz (6)<sup>[19]</sup>: Aus 8.05 g (0.35 mol) Natrium und 490 ml wasserfreiem Methanol stellt man eine Natriummethanolat-Lösung her. Nach Zugabe von 59.93 g (0.35 mol) 4-Toluolsulfonamid (5) wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das Produkt getrocknet; Ausb. 66.30 g (98%).

4-tert-Butylbenzolsulfonamid (8)<sup>[20]</sup>: Eine Lösung von 39 g (0.17 mol) 4-tert-Butylbenzolsulfonamidchlorid (7) in 250 ml Benzol wird mit 100 ml konz. wäßriger Ammoniaklösung versetzt. Man rührt 3 d bei Raumtemp., trennt die organische Phase ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.; Ausb. 35.40 g (99%), Schmp. 135 °C.

4-tert-Butylbenzolsulfonamid-Mononatriumsalz (9)<sup>[21]</sup>: Aus 1.38 g (0.06 mol) Natrium und 90 ml wasserfreiem Ethanol stellt man eine Natriumethanolat-Lösung her. Nach Zugabe von 12.80 g (0.06 mol) 8 wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das Produkt getrocknet; Ausb. 13.68 g (97%).

4,12,19,27,32,35-Hexasyl-4,12,19,27,32,35-hexaazaheptacyclo[15.13.3.2<sup>8,23</sup>.1<sup>3,29</sup>.1<sup>6,10</sup>.1<sup>13,17</sup>.1<sup>21,25</sup>]nonatriaconta-1,3(36),6,8,10(37),13,15,17(38),21,23,25(39),29-dodecaen (10): 1.16 g (0.82 mmol) 3a in 40 ml trockenem DMF werden bei 80 °C unter Ar innerhalb 1 h zu einer Lösung von 0.48 g (2.46 mmol) 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz (6) in 100 ml trockenem DMF getropft. Man läßt 2 h bei dieser Temp. rühren, gibt nochmals 0.48 g (2.46 mmol) festes 6 hinzu und läßt weitere 12 h rühren. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Chloroform/Essigsäure-ethylester (10:1) chromatographiert. Ausb. 0.20 g (17%), Schmp. > 330 °C,  $R_f = 0.65$  (Chloroform/Essigsäure-ethylester 10:1). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s, 9H), 2.47 (s, 9H), 3.73 (d, 6H,  $J = 15.0$  Hz), 3.97 (d, 6H,  $J = 15.0$  Hz), 4.46 (s, 6H), 6.68 (br. s, 6 + 3H), 6.82 (s, 3H), 7.30 (d, 6H,  $J = 8.30$  Hz), 7.37 (d, 6H,  $J = 8.15$  Hz), 7.44 (d, 6H,  $J = 8.30$  Hz), 7.68 (d, 6H,  $J = 8.15$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.68$  ( $\text{CH}_3$ ), 21.72 ( $\text{CH}_3$ ), 52.38 ( $\text{CH}_2$ ), 53.35 ( $\text{CH}_2$ ), 126.40 (CH), 126.50 (CH), 126.86 (CH), 127.81 (CH), 127.96 (CH), 130.00 (CH), 130.09 (CH), 133.51 (C), 134.42 (C), 135.52 (C), 136.75 (C), 138.67 (C), 144.07 (C), 144.32 (C). — MS (FAB, *mNBA*),  $m/z$  (%): 1441.4 (100) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 1286.4 (70) [ $\text{M}^+ + \text{H} - \text{Ts}$ ].

19,27,32-Tritosyl-4,12,19,27,32,35-hexaazaheptacyclo[15.13.3.2<sup>8,23</sup>.1<sup>3,29</sup>.1<sup>6,10</sup>.1<sup>13,17</sup>.1<sup>21,25</sup>]nonatriaconta-1,3(36),6,8,10(37),13,15,17(38),21,23,25(39),29-dodecaen (12): Eine Lösung von 30 mg ( $2.1 \cdot 10^{-5}$  mol) 10 in 5 ml kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird 1 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 20 ml Eis gegeben und mit 5 N NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausb. 19 mg (95%), Schmp. > 330 °C,  $R_f = 0.22$  (Chloroform/Essigsäure-ethylester 10:1). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.44$  (s, 9H), 3.53 (d, 6H,  $J = 14.5$  Hz), 4.02 (d, 6H,  $J = 14.5$  Hz), 4.27 (s, 6H), 5.98 (br. s, 3H), 6.24 (br. s, 6H), 6.94 (s, 3H), 7.33 (d, 6H,  $J = 8.2$  Hz), 7.65 (d, 6H,

$J = 8.2$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.54$  ( $\text{CH}_3$ ), 47.06 ( $\text{CH}_2$ ), 53.59 ( $\text{CH}_2$ ), 114.18 (CH), 117.96 (CH), 125.19 (CH), 127.79 (CH), 129.72 (CH), 133.73 (C), 136.43 (C), 139.77 (C), 143.63 (C), 146.77 (C). — MS (FAB, *mNBA*),  $m/z$  (%): 979.3 (100) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 823.3 (66) [ $\text{M}^+ - \text{Ts}$ ].

19,27,32-Tris(4-tert-butylphenylsulfonfyl)-4,12,35-tritosyl-4,12,19,27,32,35-hexaazaheptacyclo[15.13.3.2<sup>8,23</sup>.1<sup>3,29</sup>.1<sup>6,10</sup>.1<sup>13,17</sup>.1<sup>21,25</sup>]nonatriaconta-1,3(36),6,8,10(37),13,15,17(38),21,23,25(39),29-dodecaen (11): Eine Lösung von 2.83 g (2.0 mmol) 3a in 100 ml trockenem DMF wird bei 80 °C unter Ar innerhalb 1 h zu einer Lösung von 1.41 g (6.0 mmol) Natriumsalz 9 in 240 ml trockenem DMF getropft. Man läßt 2 h bei dieser Temp. rühren, gibt nochmals 1.41 g (6.0 mmol) festes 9 hinzu und läßt weitere 12 h rühren. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Chloroform/Essigsäure-ethylester (20:1) chromatographiert; Ausb. 0.60 g (19%), Schmp. 218–220 °C,  $R_f = 0.48$  (Chloroform/Essigsäure-ethylester 20:1). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (s, 27H), 2.43 (s, 9H), 3.76 (d, 6H,  $J = 15.0$  Hz), 3.99 (d, 6H,  $J = 15.0$  Hz), 4.46 (s, 6H), 6.70 („d“, 6H), 6.72 („t“, 3H), 6.81 (s, 3H), 7.31 (d, 6H,  $J = 8.35$  Hz), 7.46 (d, 6H,  $J = 8.35$  Hz), 7.58 (d, 6H,  $J = 8.6$  Hz), 7.71 (d, 6H,  $J = 8.6$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.64$  ( $\text{CH}_3$ ), 31.10 ( $\text{CH}_3$ ), 35.27 (C), 52.28 ( $\text{CH}_2$ ), 53.24 ( $\text{CH}_2$ ), 126.32 (CH), 126.40 (CH), 126.48 (CH), 126.77 (CH), 127.72 (CH + CH), 129.94 (CH), 133.29 (C), 134.34 (C), 135.44 (C), 136.69 (C), 138.54 (C), 144.00 (C), 157.13 (C). — MS (FAB, *mNBA*),  $m/z$  (%): 1567.5 (40) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 1411.5 (37) [ $\text{M}^+ - \text{Ts}$ ], 1369.4 (55) [ $\text{M}^+ - \text{tBus}$ ].

19,27,32-Tris(4-tert-butylphenylsulfonfyl)-4,12,19,27,32,35-hexaazaheptacyclo[15.13.3.2<sup>8,23</sup>.1<sup>3,29</sup>.1<sup>6,10</sup>.1<sup>13,17</sup>.1<sup>21,25</sup>]nonatriaconta-1,3(36),6,8,10(37),13,15,17(38),21,23,25(39),29-dodecaen (13): Eine Lösung von 110 mg ( $7 \cdot 10^{-5}$  mol) 11 in 20 ml kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird 1 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 80 ml Eis gegeben und mit 5 N NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausb. 75 mg (97%), Schmp. > 300 °C/Zers.),  $R_f = 0.55$  (Chloroform/Essigsäure-ethylester 1:1).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  (s, 27H), 3.60 (br. s, 6H), 4.01 (br. s, 6H), 4.24 (s, 6H), 6.10 (br. s, 3H), 6.37 (br. s, 6H), 7.00 (br. s, 3H), 7.53 (d, 6H,  $J = 7.8$  Hz), 7.68 (s, 6H,  $J = 7.8$  Hz). — MS (FAB, *mNBA*),  $m/z$  (%): 1105.3 (76) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 907.3 (100) [ $\text{M}^+ - \text{tBus}$ ].

4,12,35-Tris(4-tert-butylphenylsulfonfyl)-19,27,32-tritosyl-4,12,19,27,32,35-hexaazaheptacyclo[15.13.3.2<sup>8,23</sup>.1<sup>3,29</sup>.1<sup>6,10</sup>.1<sup>13,17</sup>.1<sup>21,25</sup>]nonatriaconta-1,3(36),6,8,10(37),13,15,17(38),21,23,25(39),29-dodecaen (14): Eine Lösung von 0.81 g (0.53 mmol) 3b in 25 ml trockenem DMF wird bei 80 °C unter Ar innerhalb 1 h zu einer Lösung von 0.30 g (1.58 mmol) Natriumsalz 6 in 75 ml trockenem DMF getropft. Man läßt 2 h bei dieser Temp. rühren, gibt nochmals 0.30 g (1.58 mmol) festes 6 hinzu und läßt weitere 12 h rühren. Anschließend wird zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit reichlich Chloroform aufgenommen, die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Chloroform/Essigsäure-ethylester (20:1) chromatographiert; Ausb. 0.12 g (15%), Schmp. 241–243 °C,  $R_f = 0.40$  (Chloroform/Essigsäure-ethylester 20:1). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (s, 27H), 2.46 (s, 9H), 3.72 (d, 6H,  $J = 15.0$  Hz), 3.94 (d, 6H,  $J = 15.0$  Hz), 4.50 (s, 6H), 6.67 („d“, 6H), 6.69 („t“, 3H), 6.86 (s, 3H), 7.36 (d, 6H,  $J = 8.3$  Hz), 7.44 (d, 6H,  $J = 8.3$  Hz), 7.50 (d, 6H,  $J = 8.3$  Hz), 7.66 (d, 6H,  $J = 8.3$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.61$  ( $\text{CH}_3$ ), 31.11 ( $\text{CH}_3$ ), 35.24 (C), 52.29 ( $\text{CH}_2$ ), 53.34 ( $\text{CH}_2$ ),

126.30 (CH), 126.44 (CH + CH), 126.79 (CH), 127.58 (CH), 127.86 (CH), 130.02 (CH), 133.51 (C), 134.16 (C), 135.48 (C), 136.69 (C), 138.55 (C), 144.23 (C), 156.74 (C). — MS (FAB, *m*NBA), *m/z* (%): 1589.5 (100) [ $M^+ + Na$ ], 1567.5 (22) [ $M^+ + H$ ], 1411.4 (21) [ $M^+ - Ts$ ], 1369.4 (15) [ $M^+ - tBus$ ].

[3,5-Bis(methoxycarbonyl)benzyl]triphenylphosphoniumbromid (15): Eine Lösung von 5.0 g (17.4 mmol) 5-(Brommethyl)isophthal-säure-dimethylester und 4.56 g (17.4 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml Chloroform wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man die klare Lösung in 300 ml Ether, worauf ein farblosler Feststoff ausfällt. Man rührt 1 h nach, filtriert den Feststoff ab und trocknet i. Vak.; Ausb. 9.3 g (99%), Schmp. 237°C. — <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.80 (s, 6H), 5.7 (d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 16 Hz), 7.45–8.00 (m, 17H), 8.4 (s, 1H). — MS, *m/z* (%): 468 (78) [ $M^+ - Br$ ], 467 (78) [ $M^+ - HBr$ ], 262 (76) [ $M^+ - PPh_3$ ]. — IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu}$  = 530 (s), 545 (s), 730 (s), 760 (s), 790 (vs), 895 (w), 955 (w), 1035 (s), 1155 (s), 1175 (w), 1255 (s), 1275 (s), 1310 (w), 1370 (s), 1475 (m), 1765 (vs), 2860 (m), 2950 (m), 3100–3180 (w).

5,5',5''-[1,3,5-benzoltrilyltris(1,2-ethendiyl)]tris(1,3-benzoldicarbonsäure-dimethylester) (17) (Isomerenmischung): 3.75 g (0.54 mol) Lithium werden in 800 ml wasserfreiem Methanol unter Ar gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gibt man 50.76 g (92.4 mmol) 15 hinzu, worauf man eine klare, gelbe Lösung erhält. Unter Eiskühlung tropft man langsam eine Lösung von 5.0 g (30.8 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbaldehyd (16) in 250 ml wasserfreiem THF zu und läßt nach beendeter Zugabe 12 h nachrühren. Der farblose, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, mit warmem Methanol gewaschen und nach Trocknen aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 14.4 g (64%), *R<sub>f</sub>* = 0.39 (Cyclohexan/Essigester 1:1). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.85 (s, 18H), 6.4–7.4 und 8.0–8.6 (olefinische und aromatische Signale des Isomerenmischs, 18H). — <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.30 (CH<sub>3</sub>), 52.41 (CH<sub>3</sub>), 126–138 (Signalgruppe der olefinischen und aromatischen CH und C), 165.88 (C), 166.10 (C). — MS (FAB, *m*NBA), *m/z*: 732 [ $M^+$ ].

5,5',5''-[1,3,5-benzoltrilyltris(1,2-ethandiyl)]tris(1,3-benzoldicarbonsäure-dimethylester) (18): Eine Lösung von 1.7 g (2.32 mmol) 17 in 150 ml Toluol wird mit 1.0 g 5proz. Palladium auf Aktivkohle versetzt. Die Reaktionslösung wird in einem Hydriergefäß 4 h unter H<sub>2</sub> (3 bar) auf 50°C erwärmt. Man filtriert heiß den Katalysator ab und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der farblose Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 1.7 g (99%), Schmp. 166–167°C, *R<sub>f</sub>* = 0.55 (Dichlormethan/Ethanol 80:1). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.90 (m, 12H), 3.95 (s, 18H), 6.85 (s, 3H), 8.05 (s, 6H), 8.50 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.9 (CH<sub>2</sub>), 52.4 (CH<sub>3</sub>), 126.7 (CH), 128.6 (CH), 130.6 (C), 133.8 (CH), 141.2 (C), 142.8 (C), 166.5 (C). — MS, *m/z* (%): 738 (23) [ $M^+$ ], 707 (38) [ $M^+ - OCH_3$ ]. — IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:  $\tilde{\nu}$  = 675 (w), 695 (m), 730 (w), 760 (s), 1005 (m), 1125 (m), 1140 (m), 1225 (s), 1250 (vs), 1330 (m), 1350 (m), 1440 (m), 1460 (m), 1610 (w), 1735 (vs), 2900–3100 (w). — C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>O<sub>12</sub> (738.8); ber. C 68.28, H 5.73; gef. C 67.96, H 5.82.

1,3,5-Tris{2-[3,5-bis(acetoxymethyl)phenyl]ethyl}benzol (19): 3.14 g (83.5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> werden unter Ar in 100 ml wasserfreiem THF suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man eine Lösung von 5.1 g (6.96 mmol) 18 in 150 ml wasserfreiem THF, rührt nach beendeter Zugabe 2 h bei Raumtemp. und erhitzt anschließend weitere 2 h unter Rückfluß. Nach Erkalten versetzt man, zunächst tropfenweise, mit 60 ml Acetanhydrid und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Nachdem man i. Vak. eingengt hat, zersetzt man den verbleibenden Rückstand mit verd. HCl und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase wird abgetrennt, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert und mit Wasser gewaschen. Man trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und erhält nach Abdestillieren des Lösungsmittels einen dunkelgel-

ben, öligen Rückstand, der ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt werden kann; Ausb. 5.1 g (89%), *R<sub>f</sub>* = 0.43 (Cyclohexan/Essigester 3:2). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.1 (s, 18H), 2.9 (s, 12H), 5.1 (s, 12H), 6.9 (s, 3H), 7.15 (s, 6H), 7.2 (s, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.2 (CH<sub>3</sub>), 38.1 (CH<sub>2</sub>), 66.2 (CH<sub>2</sub>), 126.0 (CH), 126.4 (CH), 128.4 (CH), 136.6 (C), 141.9 (C), 142.9 (C), 171.0 (C). — MS (FAB, *m*NBA), *m/z*: 845 [ $M^+ + Na$ ].

1,3,5-Tris{2-[3,5-bis(brommethyl)phenyl]ethyl}benzol (20): 4.1 g (5 mmol) 19 werden in 150 ml einer 33proz. HBr-Lösung in Eisessig 5 h bei Raumtemp. und anschließend 3 h bei 60°C gerührt. Die Reaktionslösung wird in 300 ml Wasser gegeben, der Feststoff abfiltriert und in Dichlormethan aufgenommen. Man wäscht mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit Wasser, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in Tetrachlormethan unter Zusatz von Kieselgel zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Produkt kristallisiert in der Kälte in farblosen Nadeln aus; Ausb. 3.7 g (77%), Schmp. 154°C, *R<sub>f</sub>* = 0.69 (Petrolether/Chloroform 3:2). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.87 (s, 12H), 4.45 (s, 12H), 6.82 (s, 3H), 7.15 (s, 6H), 7.25 (s,

Tab. 1. Kristallographische Daten der Makroheterocyclen 11 und 21

	11	21
Empirische Formel	C <sub>84</sub> H <sub>90</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> S <sub>6</sub> x 2 Aceton	C <sub>57</sub> H <sub>57</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>3</sub>
Molmasse [a. m. u.]	1684.1 (incl. Lsgm.)	976.2
Kristall-Farbe	farblose Blöcke	farblos
Kristalldim. [mm]	0.25·0.30·0.30	0.075·0.15·0.35
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	22.642(2)	9.620(1)
b [Å]	20.384(1)	14.127(1)
c [Å]	23.772(2)	19.715(1)
α [°]	90	79.85(1)
β [°]	100.59(1)	87.07(1)
γ [°]	90	70.50(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	10785(1)	2486.0(2)
Z	4	2
d (ber.) [gcm <sup>-3</sup> ]	1.04	1.30
μ(Cu-Kα) [mm <sup>-1</sup> ]	1.57	1.76
F(000)	3568	1032
Parameter	767	622
Wichtungsschema	w <sup>-1</sup> = σ <sup>2</sup> (F) + 0.0010 F <sup>2</sup>	w <sup>-1</sup> = σ <sup>2</sup> (F) + 0.0005 F <sup>2</sup>
Gemessene Reflexe	14812	6449
Unabh. Reflexe	13557	6227
Beobachtete Reflexe mit  F  > 3σ(F)	8714	2763
R	0.139	0.067
R <sub>w</sub>	0.138	0.056
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.14/-0.49	0.29/-0.29
Scan-Bereich	0.65° + 0.15tanθ	0.70° + 0.15tanθ
Temperatur [K]	293	293
gemessener Bereich	4° < 2θ < 110° -24 ≤ h ≤ 23 0 ≤ k ≤ 21 0 ≤ l ≤ 25	4° < 2θ < 110° -10 ≤ h ≤ 10 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 0

3H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.06 ( $\text{CH}_2$ ), 37.52 ( $\text{CH}_2$ ), 37.68 ( $\text{CH}_2$ ), 126.42 (CH), 127.23 (CH), 129.33 (CH), 138.4 (C), 141.7 (C), 143.25 (C). — MS,  $m/z$  (%): 948 (1) [ $\text{M}^+$ ], 868 (0.4) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 787 (0.7) [ $\text{M}^+ - 2 \text{Br}$ ], 707 (1.5) [ $\text{M}^+ - 3\text{Br}$ ], 625 (1.4) [ $\text{M}^+ - 4 \text{Br}$ ], 545 (0.7) [ $\text{M}^+ - 5 \text{Br}$ ], 465 (4) [ $\text{M}^+ - 6 \text{Br}$ ].

5,13,32-Tritosyl-5,13,32-triazaheptacyclo[15.13.3.2<sup>9,24</sup>.1<sup>3,29</sup>.1<sup>7,11</sup>.1<sup>15,19</sup>.1<sup>22,26</sup>]nonatriaconta-1,3(36),7,9,11(37),15,17,19(38),22,24,26(39),29-dodecaen (**21**): Unter Ar wird eine Lösung von 948 mg (1 mmol) **20** in 50 ml trockenem DMF bei 80°C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 583 mg (3 mmol) Natriumsalz **6** in 100 ml

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) (mit Standardabweichungen in runden Klammern) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] der Nicht-H-Atome von **11** ( $U_{\text{eq}}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
N(1)	4058(4)	6366(4)	4965(4)	58(3)	O(6)	7415(4)	7987(4)	3202(4)	96(4)
C(2)	4581(5)	5927(5)	5159(5)	61(4)	C(54)	7244(5)	9239(5)	3141(5)	61(3)
C(3)	4997(5)	5942(5)	4737(5)	62(5)	C(55)	7227(6)	9820(7)	3405(6)	93(4)
C(4)	4774(5)	5815(5)	4151(5)	58(4)	C(56)	7252(6)	10413(8)	3103(6)	107(5)
C(5)	5156(6)	5825(5)	3760(5)	61(5)	C(57)	7305(5)	10411(7)	2557(6)	85(4)
C(6)	5770(5)	5980(5)	3948(5)	57(4)	C(58)	7334(6)	9855(7)	2287(6)	101(4)
C(7)	5989(5)	6096(5)	4527(5)	55(4)	C(59)	7296(6)	9225(7)	2582(6)	97(4)
C(8)	5608(5)	6083(5)	4911(5)	59(4)	C(60)	7329(9)	11074(10)	2243(9)	142(6)
C(9)	4920(5)	5674(5)	3134(5)	61(4)	C(61)	7578(16)	11052(18)	1769(15)	340(20)
N(10)	5209(4)	6119(4)	2761(4)	62(4)	C(62)	7763(14)	11493(16)	2685(13)	306(16)
C(11)	5122(5)	6803(5)	2813(4)	54(4)	C(63)	6769(9)	11402(10)	2137(8)	158(7)
C(12)	5613(5)	7197(6)	2858(4)	67(5)	S(4)	7441(1)	6632(2)	5603(1)	76(1)
C(13)	5585(5)	7882(5)	2864(4)	58(4)	O(7)	7485(4)	5956(4)	5800(4)	107(4)
C(14)	5026(6)	8143(6)	2838(4)	74(5)	O(8)	7502(3)	7139(4)	6019(3)	90(4)
C(15)	4505(5)	7749(5)	2826(5)	61(4)	C(64)	7982(5)	6761(6)	5177(5)	69(3)
C(16)	4581(5)	7084(5)	2804(4)	62(5)	C(65)	8013(6)	7315(7)	4901(5)	92(4)
C(17)	6106(5)	8310(5)	2895(4)	67(5)	C(66)	8462(6)	7431(8)	4543(6)	104(4)
N(18)	6478(4)	8345(4)	3489(4)	62(4)	C(67)	8875(7)	6954(8)	4532(6)	109(5)
C(19)	6189(5)	8657(5)	3929(4)	65(5)	C(68)	8835(8)	6389(9)	4795(7)	131(6)
C(20)	6236(4)	8287(5)	4474(4)	52(4)	C(69)	8365(6)	6245(8)	5115(6)	104(4)
C(21)	6466(4)	7661(5)	4558(4)	55(4)	C(70)	9382(9)	7055(10)	4242(8)	175(8)
C(22)	6521(4)	7358(5)	5088(5)	52(4)	S(5)	5189(2)	9696(1)	5940(1)	68(1)
C(23)	6325(4)	7676(5)	5530(4)	57(4)	O(9)	5719(4)	10030(4)	5821(3)	101(4)
C(24)	6096(4)	8301(5)	5468(5)	55(4)	O(10)	4619(5)	9851(4)	5609(4)	99(4)
C(25)	6065(4)	8611(5)	4948(5)	59(4)	C(71)	5136(5)	9817(5)	6662(4)	58(3)
N(26)	6771(3)	6708(4)	5189(3)	56(3)	C(72)	5674(5)	9949(5)	7065(5)	66(3)
C(27)	6638(5)	6214(5)	4716(5)	64(5)	C(73)	5634(5)	10064(5)	7630(5)	71(3)
C(28)	5914(5)	8675(6)	5968(5)	69(5)	C(74)	5073(5)	10037(6)	7815(5)	74(3)
N(29)	5306(4)	8926(4)	5849(3)	55(3)	C(75)	4571(6)	9893(6)	7420(5)	78(3)
C(30)	4826(5)	8454(5)	5891(5)	66(5)	C(76)	4604(5)	9766(6)	6846(5)	73(3)
C(31)	4592(4)	8079(5)	5366(5)	56(4)	C(77)	5029(7)	10171(8)	8446(7)	110(5)
C(32)	4457(4)	8384(5)	4847(5)	54(4)	C(78)	4426(11)	10275(12)	8557(10)	215(10)
C(33)	4177(5)	8044(5)	4349(5)	57(4)	C(79)	5193(16)	9643(19)	8794(15)	341(19)
C(34)	4040(5)	7374(5)	4390(5)	56(4)	C(80)	5367(12)	10694(14)	8679(12)	251(13)
C(35)	4198(5)	7064(5)	4927(5)	61(5)	S(6)	2954(1)	8201(1)	3253(2)	75(1)
C(36)	4470(5)	7409(5)	5412(5)	59(4)	O(11)	2821(4)	8230(4)	3815(4)	104(4)
C(37)	4052(5)	8397(5)	3795(5)	58(4)	O(12)	2660(4)	7732(4)	2853(5)	109(4)
N(38)	3681(4)	8071(4)	3324(4)	57(3)	C(81)	2814(4)	8974(5)	2932(4)	59(3)
C(39)	3903(5)	8071(5)	2777(5)	70(5)	C(82)	2737(5)	9029(6)	2348(5)	74(3)
S(1)	3416(1)	6172(1)	5142(1)	71(1)	C(83)	2656(5)	9654(6)	2098(6)	88(4)
O(1)	2988(3)	6642(4)	4879(3)	83(3)	C(84)	2644(5)	10219(6)	2434(5)	69(3)
O(2)	3333(4)	5490(4)	4996(4)	95(4)	C(85)	2708(5)	10137(6)	3001(5)	81(4)
C(40)	3506(5)	6261(6)	5885(5)	66(3)	C(86)	2809(5)	9518(6)	3286(5)	74(3)
C(41)	3410(6)	6847(7)	6129(6)	96(4)	C(87)	2535(7)	10874(7)	2164(6)	94(4)
C(42)	3506(7)	6916(8)	6721(7)	119(5)	C(88)	3003(9)	11319(10)	2368(9)	172(8)
C(43)	3684(7)	6361(9)	7055(8)	122(5)	C(89)	1971(8)	11120(10)	2148(8)	162(7)
C(44)	3789(7)	5785(8)	6823(7)	118(5)	C(90)	2616(11)	10897(12)	1600(10)	233(11)
C(45)	3713(6)	5735(7)	6247(6)	98(4)	O(1A)	6644(7)	11215(8)	4058(7)	218(6)
C(46)	3785(8)	6453(10)	7720(8)	171(8)	C(1A)	6942(9)	11134(9)	4540(8)	179(8)
S(2)	5228(1)	5845(2)	2105(1)	77(1)	C(2A)	6837(8)	10567(8)	4923(7)	167(7)
O(3)	5378(4)	5160(4)	2161(3)	98(4)	C(3A)	7368(10)	11642(10)	4804(9)	239(12)
O(4)	5606(4)	6291(4)	1867(3)	90(4)	O(1B)	1324(12)	8110(14)	2140(12)	213(12)+
C(47)	4511(5)	5906(6)	1708(5)	68(3)	C(1B)	937(13)	8478(14)	1871(15)	173(16)+
C(48)	4161(6)	5352(7)	1627(6)	96(4)	C(2B)	418(12)	8181(15)	1492(13)	147(13)+
C(49)	3547(7)	5401(8)	1292(6)	105(4)	C(3B)	1115(16)	9142(13)	1684(16)	182(16)+
C(50)	3363(7)	6015(8)	1080(6)	102(4)	O(1C)	6491(17)	5199(17)	320(15)	256(16)+
C(51)	3708(7)	6547(8)	1186(6)	105(4)	C(1C)	6138(24)	4886(22)	535(17)	312(35)+
C(52)	4303(6)	6514(7)	1483(5)	93(4)	C(2C)	6133(27)	4956(28)	1169(16)	324(35)+
C(53)	2682(8)	6085(9)	720(8)	153(7)	C(3C)	5907(25)	4237(21)	282(22)	309(33)+
S(3)	7195(1)	8505(1)	3517(1)	69(1)					
O(5)	7437(3)	8617(4)	4106(3)	80(3)					

+ s. o. f. = 0.5

trockenem DMF getropft. Man rührt 2 h bei dieser Temp., gibt nochmals 583 mg (3 mmol) **6** zu und rührt weitere 12 h. Anschließend engt man die Lösung i. Vak. bis auf etwa 20 ml ein und versetzt

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) (mit Standardabweichungen in runden Klammern) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ] der Nicht-H-Atome von **21** ( $U_{eq}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors)

	x	y	z	$U(eq)$
S(1)	2213(3)	8693(2)	2165(2)	52(1)
S(2)	4441(3)	2388(2)	5144(2)	71(1)
S(3)	4500(3)	2752(2)	362(1)	62(1)
O(1)	1583(6)	8915(4)	2820(3)	79(3)
O(2)	1430(6)	9231(4)	1544(3)	69(3)
O(3)	3779(8)	3420(5)	5259(3)	115(4)
O(4)	3974(6)	1581(5)	5528(3)	103(4)
O(5)	3931(6)	3815(5)	65(3)	77(3)
O(6)	4125(6)	2009(5)	70(3)	83(4)
N(1)	2496(7)	7480(5)	2174(4)	47(3)
N(2)	4161(7)	2399(5)	4331(4)	54(4)
N(3)	3949(6)	2650(5)	1177(3)	44(3)
C(1)	2855(10)	7139(6)	1503(5)	67(5)
C(2)	3421(9)	6813(6)	2759(5)	70(5)
C(3)	2866(11)	5951(7)	3107(5)	53(5)
C(4)	3882(9)	4988(7)	3295(4)	53(4)
C(5)	3437(10)	4217(6)	3676(5)	49(4)
C(6)	1976(10)	4426(6)	3879(4)	51(5)
C(7)	957(9)	5410(7)	3717(5)	48(4)
C(8)	1420(11)	6157(6)	3314(5)	56(5)
C(9)	4591(9)	3161(6)	3839(4)	55(4)
C(10)	4565(10)	1389(7)	4109(5)	67(5)
C(11)	3720(12)	1444(7)	3468(7)	62(5)
C(12)	4378(11)	1449(6)	2833(7)	63(5)
C(13)	3598(11)	1541(6)	2238(6)	56(5)
C(14)	2159(11)	1577(6)	2300(6)	58(5)
C(15)	1463(10)	1526(6)	2934(6)	49(5)
C(16)	2250(11)	1480(6)	3518(5)	58(5)
C(17)	4368(9)	1599(7)	1554(5)	68(5)
C(18)	4182(9)	3403(6)	1554(4)	54(5)
C(19)	3041(10)	4450(7)	1413(4)	48(4)
C(20)	3435(10)	5276(7)	1500(4)	57(5)
C(21)	2380(11)	6242(7)	1444(5)	51(5)
C(22)	943(10)	6360(7)	1278(4)	56(5)
C(23)	535(10)	5548(7)	1159(5)	52(5)
C(24)	1607(10)	4610(6)	1252(4)	49(4)
C(25)	-575(9)	5658(6)	4000(4)	56(5)
C(26)	-1350(9)	4881(7)	4009(5)	66(5)
C(27)	-1515(9)	4622(8)	3304(6)	53(5)
C(28)	-1354(9)	3638(8)	3241(5)	58(5)
C(29)	-1471(9)	3381(7)	2602(7)	54(5)
C(30)	-1778(9)	4138(9)	2034(5)	62(5)
C(31)	-1947(10)	5128(8)	2091(6)	56(5)
C(32)	-1821(9)	5354(7)	2718(6)	56(5)
C(33)	-1266(10)	2284(7)	2545(5)	77(6)
C(34)	-86(9)	1458(6)	2998(5)	66(5)
C(35)	-2195(10)	5927(7)	1454(5)	73(5)
C(36)	-986(9)	5719(6)	909(4)	58(4)
C(37)	3949(9)	8825(6)	2122(6)	48(5)
C(38)	4651(10)	8818(6)	2718(5)	57(5)
C(39)	6083(11)	8854(6)	2685(5)	62(5)
C(40)	6827(10)	8890(7)	2066(7)	62(5)
C(41)	6124(11)	8889(7)	1488(6)	63(5)
C(42)	4700(10)	8854(6)	1508(5)	57(5)
C(43)	8364(9)	8944(7)	2049(5)	104(7)
C(44)	6326(9)	2065(8)	5268(4)	53(5)
C(45)	6966(15)	2802(9)	5268(5)	85(7)
C(46)	8469(18)	2500(11)	5394(6)	97(8)
C(47)	9348(13)	1515(12)	5537(6)	85(7)
C(48)	8674(11)	786(8)	5539(5)	80(6)
C(49)	7191(11)	1049(7)	5406(5)	64(5)
C(50)	10950(11)	1186(10)	5726(6)	148(9)
C(51)	6413(9)	2376(8)	383(4)	52(5)
C(52)	7265(11)	1364(8)	458(5)	66(5)
C(53)	8794(11)	1077(7)	474(5)	72(5)
C(54)	9507(11)	1788(10)	416(5)	69(6)
C(55)	8620(12)	2817(9)	359(5)	73(6)
C(56)	7107(11)	3102(7)	336(5)	61(5)
C(57)	11165(9)	1461(8)	395(5)	101(6)

mit 100 ml Methanol. Der Feststoff wird abfiltriert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol 80:1) gereinigt; Ausb. 137 mg (14%), Schmp.  $>350^\circ\text{C}$ ,  $R_f = 0.46$  (Dichlormethan/Methanol 80:1). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.43$  (s, 9H), 2.96 (s, 12H), 3.73 (d, 6H,  $^3J = 15$  Hz), 4.09 (d, 6H,  $^3J = 15$  Hz), 6.49 (s, 3H), 6.60 (s, 3H), 6.82 (s, 6H), 7.34 (d, 6H,  $^3J = 8$  Hz), 7.68 (d, 6H,  $^3J = 8$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.49$  ( $\text{CH}_3$ ), 32.77 ( $\text{CH}_2$ ), 33.30 ( $\text{CH}_2$ ), 53.23 ( $\text{CH}_2$ ), 124.79 (CH), 125.89 (CH), 127.17 (CH), 127.70 (CH), 129.77 (CH), 133.76 (C), 135.24 (C), 138.98 (C), 140.28 (C), 143.69 (C). — MS (FAB, *m*NBA),  $m/z$  (%): 976 (9) [ $\text{M}^+$ ], 820 (50) [ $\text{M}^+ - \text{Ts}$ ].

*11,19,29-Trioxaheptacyclo[13.13.2.2<sup>8,22</sup>.1<sup>3,27</sup>.1<sup>6,10</sup>.1<sup>13,17</sup>.1<sup>20,24</sup>]hexatriaconta-1,3(33),6,8,10(34),13,15,17(35),20,22,24(36),27-dodecaen (24)*: Unter Ar werden 55 mg (0.40 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 750 ml trockenem DMF unter Rückfluß erhitzt. Mittels einer Zwei-Komponenten-Verdünnungsapparatur werden eine Lösung von 46 mg (0.13 mmol) 5,8,13-Trihydroxy[2<sub>3</sub>]metacyclophan (**22**)<sup>[15]</sup> in 250 ml DMF und eine Lösung von 46 mg (0.13 mmol) 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol (**23**) in 250 ml DMF über einen Zeitraum von 7 h synchron zugetropft. Anschließend wird weitere 2 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 250 ml Chloroform aufgenommen. Die erhaltene Suspension wird nacheinander mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung, 100 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und noch dreimal mit je 100 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, bis diese farblos bleibt. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Chloroform i. Vak. abdestilliert. Man erhält als Rohprodukt 50 mg eines gelbbraunen Feststoffes, der dickschichtchromatographisch an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  40:1) gereinigt wird. Umkristallisation mittels Dampfdiffusion von Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ) in eine Lösung des Produktes in Chloroform ergibt 2 mg (3%) **24** in farblosen Einkristallen, Schmp.  $>324^\circ\text{C}$ ,  $R_f = 0.4$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.83$  (s, 12H), 5.05 (s, 6H), 6.22 (s, 3H), 6.29 (s, 6H), 7.04 (s, 3H). — MS,  $m/z$  (%): 474 (100) [ $\text{M}^+$ ], 475 (31) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ]. —  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_3$ : ber. 474.2195; gef. 474.2213 (MS).

*Röntgenkristallstrukturanalyse von 11, 21 und 24*<sup>[22]</sup>: Kristalle aller drei Verbindungen wurden durch Dampfdiffusion gewonnen, durch Diffusion von Aceton in einer Lösung von **11** in Chloroform, durch Diffusion von Methanol in eine Lösung von **21** in Dichlorethan, durch Diffusion von Petrolether (40/60) in eine Lösung von **24** in Chloroform. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\omega$ -Scans,  $\lambda = 1.54178$  Å). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-PLUS-Programm<sup>[23]</sup> durchgeführt. Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit dem Riding-Modell verfeinert. Bei **11** wurde für die C-Atome von Ts, *t*Bus und Aceton eine isotrope Verfeinerung durchgeführt. Außerdem erfolgte dort eine Extinktionskorrektur. Die Restelektronendichte wurde als zwei Acetonmoleküle mit der Besetzung 0.5 interpretiert. Die restliche hohe Restelektronendichte ( $1.1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ) läßt sich nicht sinnvoll interpretieren. Bei **21** wurde eine Absorptionskorrektur<sup>[24]</sup> durchgeführt.

Die vorläufige Untersuchung von **24** (Raumgruppe  $R3$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.051$ ) zeigt, daß die drei O-Atome 4, 4a und 4b an zwei Positionen [s.o.f. = 0.5] und die Chloratome des Chloroformmoleküls ebenfalls an zwei Positionen [s.o.f. = 0.75 (fett) bzw. 0.25 (gestrichelt)] fehlgeordnet sind.

Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  in Tab. 2 und 3 aufgeführt.



- <sup>[1]</sup> A. Schröder, H.-B. Meikelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, im Druck.
- <sup>[2]</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- <sup>[3]</sup> R. F. Curl, R. E. Smalley, *Spektrum Wissenschaft* **1991**, Nr. 12, 88–98.
- <sup>[4]</sup> H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111–131.
- <sup>[5]</sup> H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 301–305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 293–298.
- <sup>[6]</sup> M. E. Tanner, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Chem. Soc.* **1992**, *57*, 40–46, und zitierte Literatur.
- <sup>[7]</sup> R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 102–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 92–95.
- <sup>[8]</sup> <sup>[8a]</sup> F. Vögtle, J. Groß, C. Seel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1069. — <sup>[8b]</sup> Vgl. H.-E. Högberg, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand., Ser. B.* **1982**, *36*, 661–667. — <sup>[8c]</sup> Vgl. U. Norinder, O. Wennerström, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3233–3237.
- <sup>[9]</sup> <sup>[9a]</sup> H.-B. Meikelburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1161–1169. — <sup>[9b]</sup> H.-B. Meikelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576.
- <sup>[10]</sup> L. F. Lindoy, *Nature (London)* **1992**, *359*, 778–779.
- <sup>[11]</sup> J. Breitenbach, K. Rissanen, U. U. Wolf, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2323–2327.
- <sup>[12]</sup> Vgl. H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1225–1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1189.
- <sup>[13]</sup> L. Wambach, Dissertation, Universität Bonn, **1985**.
- <sup>[14]</sup> C. Seel, Universität Bonn, persönliche Mitteilung.
- <sup>[15]</sup> J. Schmitz, M. Nieger, F. Vögtle, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>[16]</sup> F. Vögtle, J. Schmitz, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2523–2531.
- <sup>[17]</sup> <sup>[17a]</sup> Vgl. D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544–5545. — <sup>[17b]</sup> Vgl. F. Vögtle, R. Berscheid, W. Schnick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 414–416.
- <sup>[18]</sup> D. J. Cram, H.-J. Choi, J. A. Bryant, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7748–7765.
- <sup>[19]</sup> A. Schröder, Dissertation, Universität Bonn, **1991**.
- <sup>[20]</sup> D. I. Legge, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2086–2090.
- <sup>[21]</sup> J. Breitenbach, Dissertation, Universität Bonn, **1992**.
- <sup>[22]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57192, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[23]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, USA, **1989**.
- <sup>[24]</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[45/93]