

# Molekulare Pinzetten aus Cyclophan-Bausteinen

Ralf Güther<sup>a</sup>, Martin Nieger<sup>b</sup>, Kari Rissanen<sup>c</sup> und Fritz Vögtle<sup>\*a</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>b</sup>,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn

University of Joensuu, Department of Chemistry<sup>c</sup>,  
SF-80101 Joensuu, Finnland

Eingegangen am 5. Oktober 1993

**Key Words:** Bond formation, C–C / Host-Guest complexation / Metacyclophanes / Conformation, *syn*, *anti* / Hagihara coupling

## Molecular Tweezers from Cyclophane Building Blocks

Molecular tweezer compounds **1–6** with convergent carboxyl groups are prepared from suitable functionalized [2.2]- and dithia[3.3]metacyclophane building blocks by using several multistep strategies. The C–C coupling of two cyclophanes according to the Hagihara method leads to alkyne-spacer double cyclophanes. These new preorganized,

acyclic host compounds of the cyclophane-type react as molecular tweezers and can selectively "grasp" guest molecules and bind them strongly. X-ray analyses underline the *syn* conformations of the dithia[3.3]- and the *anti* conformation of the [2.2]metacyclophanes.

Der Begriff der „molekularen Pinzetten“ wurde erstmals von Whitlock et al. 1978 für einen neuen Typ von acyclischen Wirtverbindungen eingeführt. Diese zeichnen sich durch eine parallele Anordnung von zwei Donor- oder Acceptorfunktionen aus (U-förmige Konformation), zwischen die flache Gastmoleküle eingelagert werden können<sup>[1]</sup>. Im vergangenen Jahrzehnt wurden dann Verbindungen zugänglich, die mehr oder weniger fixiert und konvergent zueinander liegende funktionelle Gruppen aufweisen und dadurch eine molekulare Erkennung ermöglichen<sup>[2]</sup>. Abb. 1 zeigt den optimalen Fall der selektiven Komplexierung eines Gastteilchens durch eine molekulare Pinzette.

Molekulare Pinzetten mit guter Präorganisation der konvergenten funktionellen Gruppen gibt es jedoch nur wenige, wobei die von Rebek et al.<sup>[3]</sup> ab 1985 beschriebenen am bekanntesten sind. In ihnen fungieren die Carboxygruppen der „Kempchen“ Trisäure<sup>[4]</sup> stets als Rezeptorstellen, während durch vielfältige Variation der Spacergruppen und sterische Rotationshinderung selektive Wirteigenschaften erreicht werden.

Unser Ziel war es, erstmals die einzigartigen geometrischen Möglichkeiten der Cyclophane zur starren, konvergenten Anordnung von funktionellen Gruppen zu nutzen (Konformationsdesign<sup>[5]</sup>). Durch geeignete Substitution und Verknüpfung zweier Cyclophangerüste können zwei funktionelle Gruppen so präorganisiert werden, daß sie sich bei der Aufnahme eines Gastteilchens in einer aufgespannten molekularen Nische direkt gegenüberstehen. Die Stereochemie der [3.3]- und besonders der [2.2]Metacyclophane bietet dafür günstige Möglichkeiten. Konkrete Syn-

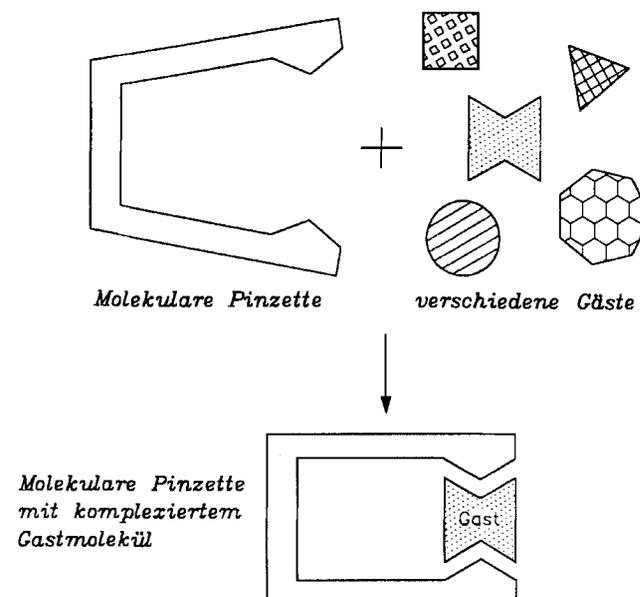
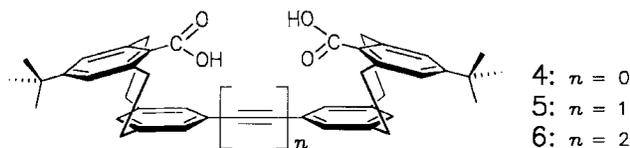
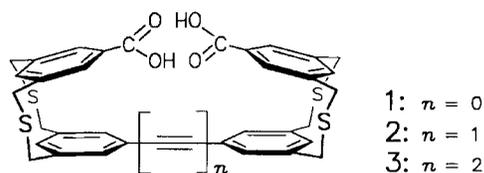


Abb. 1. Schema zur selektiven Komplexierung eines Gastmoleküls mit einer molekularen Pinzette

theseziele waren die üblicherweise in *syn*-Konformation<sup>[6]</sup> vorliegenden „doppelten“ Dithia[3.3]metacyclophane **1–3** und die in *anti*-Konformation<sup>[7]</sup> fixierten „doppelten“ [2.2]Metacyclophane **4–6**, bei denen durch Wahl unterschiedlicher Spacer die Rezeptorfunktionen in variabler Entfernung zueinander fixiert werden können.



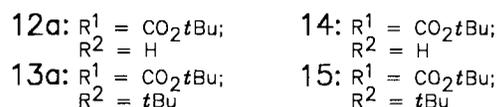
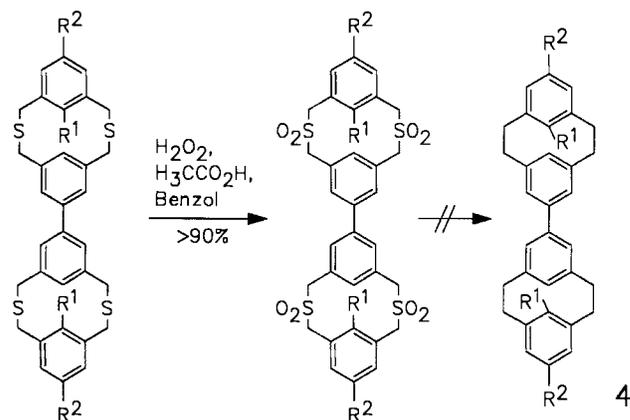
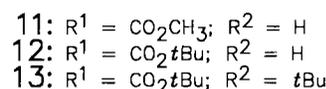
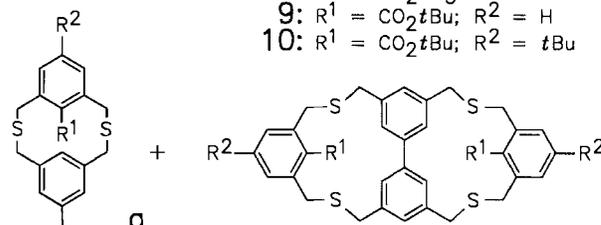
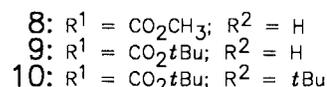
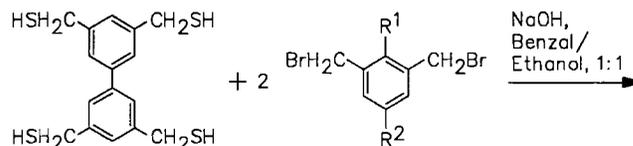
## 1. Synthesen

Zur Darstellung der oben vorgestellten Zielverbindungen **1–6** wurden mehrere Wege experimentell geprüft. Grundsätzlich unterscheiden sich die Strategien zur Synthese der Pinzetten mit Dithia[3.3]metacyclophan- und [2.2]Metacyclophan-Grundgerüst nicht voneinander. So ist es zum einen denkbar, die entsprechend substituierten und vorher dargestellten Metacyclophan-Einheiten direkt oder über einen Spacer zu verknüpfen oder zum anderen ausgehend von vierfach substituierten Spacer-Bausteinen das „doppelte“ Cyclophan-Gerüst erst danach aufzubauen. Im folgenden werden die möglichen Wege aufgezeigt.

### 1.1. Versuchte Herstellung der „doppelten“ [2.2]Metacyclophane durch direkte Cyclisierungen mit tetrasubstituierten Bausteinen

Die vierfache Bindungsknüpfung des 3,3',5,5'-Tetrakis(mercaptomethyl)biphenyls (**7**)<sup>[8]</sup> mit den verschiedensten 2,6-Bis(brommethyl)benzoesäureestern **8**, **9** und **10**<sup>[9]</sup> gelingt in Cyclisierungsreaktionen nach dem Verdünnungsprinzip. Die Reaktionen verlaufen am besten in Benzol/Ethanol (1:1) mit NaOH als Base in einer 2C-VP-Apparatur<sup>[10]</sup>. Die dabei erstmals eingesetzten computergesteuerten Dosierpumpen ermöglichen ein exaktes, synchrones Zutropfen der Reaktionskomponenten in die Verdünnungsknie<sup>[11]</sup>. Man beobachtet bei diesen mit Gesamtausbeuten von 30% verlaufenden Reaktionen interessanterweise die Bildung zweier unterschiedlicher Isomere im Verhältnis von etwa 3:1. Durch Überbrückung der 3,5- oder 3',5'-Positionen des Biphenyls entstehen zum einen die erwarteten 12-gliedrigen Dithia[3.3]metacyclophane **11a–13a**, zum anderen durch Überbrückung der 3,3' oder 5,5'-Positionen auch die 15gliedrigen Ringsysteme **11b–13b**. Die Trennung der Isomere gelingt aus allen Cyclisierungsrohprodukten mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan. Die Oxidation der vierfachen Sulfide **12a** und **13a** wurde nach bekannter Methode mit Wasserstoffperoxid in Eisessig/Benzol in nahezu quantitativer Ausbeute durchgeführt. Die sich nun anschließende Hochvakuumpyrolyse<sup>[12]</sup> als letzter Schritt der Synthesesequenz gelang nicht, da sich die erhaltenen Tetrasulfone **14** und **15** mit Schmelzpunkten von weit über 300°C als schwer sublimierbar erweisen. Die erforderliche Konformationsumkehr der *syn*-Dithia[3.3]- in die *anti*-[2.2]Metacyclophane gelingt also durch die Ring-

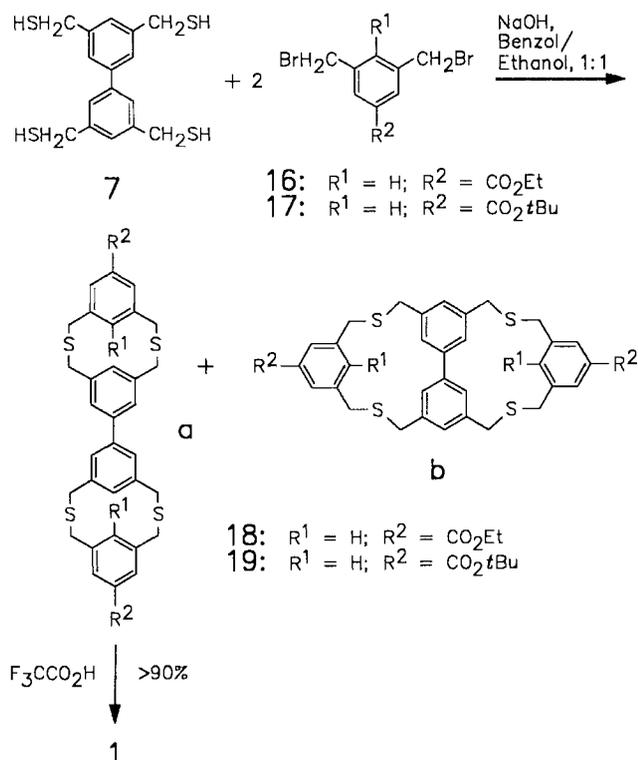
verengung nicht, und man erreicht bei dieser Substitution der Cyclophangerüste nicht die gewünschte konvergente Anordnung der Carboxyfunktionen.



### 1.2. Darstellung der „doppelten“ Dithia[3.3]metacyclophane durch direkte Cyclisierungen mit tetrasubstituierten Bausteinen

Die Bindungsknüpfung des 3,3',5,5'-Tetrakis(mercaptomethyl)biphenyls (**7**) mit den 3,5-Bis(brommethyl)benzoesäureestern **16** und **17**<sup>[9]</sup> gelingt unter völlig analogen Reaktionsbedingungen nach dem Verdünnungsprinzip. Auch bei diesen im Falle des Diethylesters mit 41% und im Falle des Di-*tert*-butylesters mit 19% Gesamtausbeute verlaufenden Reaktionen beobachtet man wieder die Bildung der zwei unterschiedlichen Isomere, die sich ebenfalls leicht säulenchromatographisch trennen lassen. Die ersten Versuche zur Darstellung der freien Dicarbonsäure zeigten allerdings, daß die Spaltung des Diethylesters **18a** große Schwierigkeiten bereitet und mit den üblichen Methoden nicht zum Er-

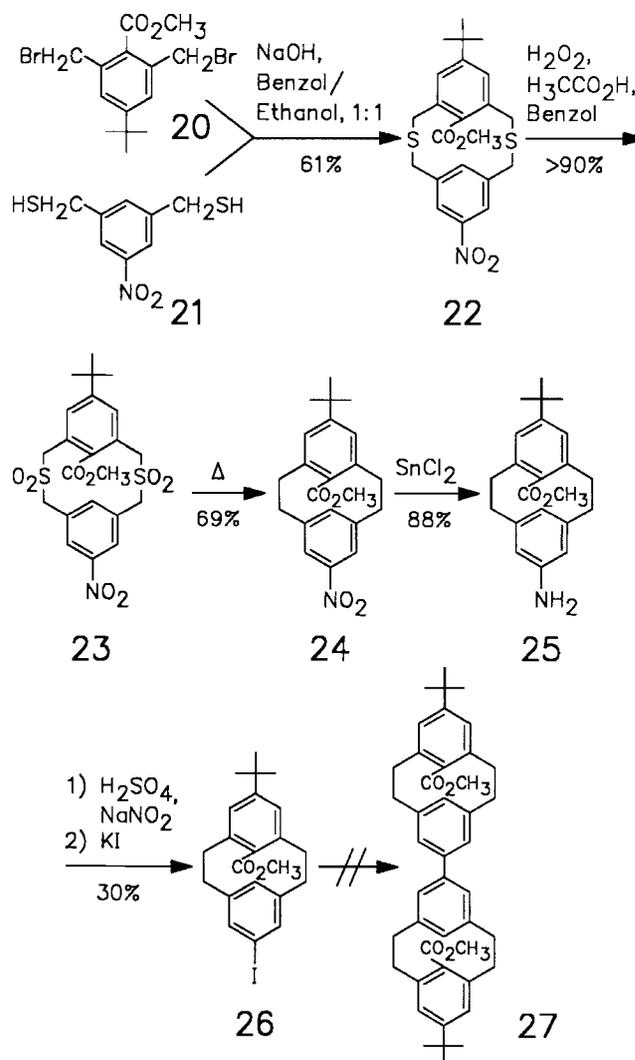
folgt. Die saure Hydrolyse des Di-*tert*-butylesters **19a** mit Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur<sup>[13]</sup> verläuft hingegen in Ausbeuten von über 90%.



### 1.3. Direkte C–C-Kupplungsversuche von [2.2]Metacyclophan-Einheiten

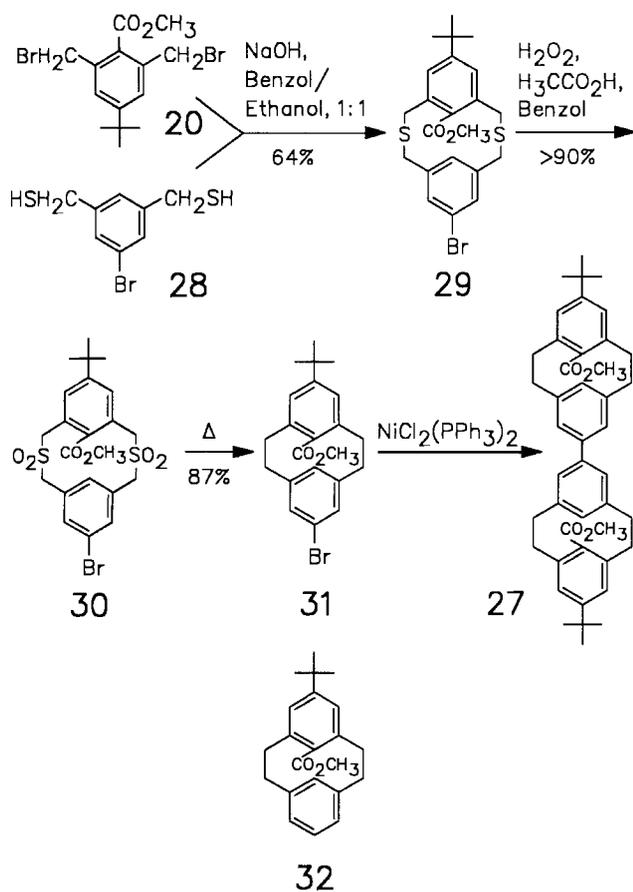
Der Schlüsselschritt dieser Synthese ist nicht die vierfache Bindungsknüpfung zu den „doppelten“ Cyclophanen, sondern eine Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung<sup>[14]</sup> der vorher aufgebauten Metacyclophan-Einheiten. Da solche Kupplungsreaktionen meist über Halogenarene verlaufen, war die Darstellung Halogen-substituierter [2.2]Metacyclophan-Einheiten das erste Ziel dieses Syntheseweges. Sowohl Iod- als auch Bromverbindungen entsprechender Substitution wurden synthetisiert und in Kupplungsreaktionen eingesetzt. Umsetzung von 1,3-Bis(mercaptomethyl)-5-nitrobenzol (**21**) mit 2,6-Bis(bromomethyl)-4-*tert*-butylbenzoesäuremethylester (**20**) führt mit 61% Ausbeute zu dem Nitro-substituierten Dithia[3.3]metacyclophan **22**. Analog den bisher beschriebenen Cyclisierungen gelingt auch diese Dithia[3.3]-metacyclophansynthese nach dem Verdünnungsprinzip am besten in Benzol/Ethanol (1:1) mit NaOH als Base. Die Oxidation zum Sulfon **23** verläuft auch hier wieder nahezu quantitativ und die anschließende Sulfonpyrolyse zu dem [2.2]Metacyclophan **24** in recht guter Ausbeute (69%). Bei der darauffolgenden selektiven Reduktion der Nitrogruppe zum Amin **25** erweist sich Zinn(II)-chlorid als das geeignete Reduktionsmittel<sup>[15]</sup>. Im Anschluß an diese mit 88% Ausbeute verlaufende Reaktion ergab eine Sandmeyer-Reaktion das gewünschte Iod-substituierte [2.2]Metacyclophan **26** mit immerhin 30% Ausbeute. Die anstehende symmetrische Kupplung zweier [2.2]Metacyclophan-Einheiten wurde

zunächst unter Ullmann-Bedingungen mit Kupferbronze in der Schmelze der Iod-Verbindung untersucht. Dabei wurde die gewünschte Bindungsbildung zu dem „doppelten“ Dimethylester **27** nicht beobachtet. Unter diesen drastischen Reaktionsbedingungen reagierte die Iod-Verbindung **26** bis zu einer bestimmten Temperatur zunächst nicht, bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgte die unerwünschte pyrolytische Dehalogenierung zum Reaktionsprodukt **32**. Eine ebenfalls durchgeführte Ullmann-Variante in siedendem DMF führte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit entweder zu keiner Umsetzung oder ebenfalls zur Bildung von **32**.



In Anbetracht der aufwendigen Darstellung der Iod-Verbindung **26** und der mißglückten Kupplungsversuche wurde ein alternativer Zugang zu in größerem Maßstab herstellbaren Halogenverbindungen gesucht. Die Brom-substituierten [2.2]Metacyclophane schienen dafür geeignet, da der unter Pyrolysebedingungen stabile Bromsubstituent, im Gegensatz zu Iod, bereits vor der ringverengenden Sulfonpyrolyse eingeführt werden kann. Umsetzungen von 1-Brom-3,5-bis(mercaptomethyl)benzol (**28**) mit 2,6-Bis(bromomethyl)-4-*tert*-butylbenzoesäuremethylester (**20**) führt unter Verdünnungsbedingungen mit 64% Ausbeute zu dem Brom-substituierten Dithia[3.3]metacyclophan **29**. Die Oxidation zum

Sulfon **30** verläuft auch hier nahezu quantitativ und die anschließende Sulfonypyrolyse zu dem [2.2]Metacyclophan **31** in sehr guter Ausbeute von 87%. Mit dieser Brom-substituierten Verbindung wurde nun eine Reihe von Kupplungsreaktionen experimentell untersucht. Auch hier entstand durch Reduktion der Halogenverbindung hauptsächlich wieder der einfache Methylester **32**. Lediglich bei der Reaktion mit Bis(triphenylphosphan)nickel(II)-chlorid und Zink in wasserfreiem DMF<sup>[16]</sup> konnte der Dimethylester **27** in dem Reaktionsgemisch eindeutig massenspektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden.



#### 1.4. Kupplung von [2.2]Metacyclophan-Einheiten über Alkylspacer

Als Alternative zu der direkten Kupplung der [2.2]Metacyclophan-Einheiten bietet sich die Überbrückung durch lineare Acetylengruppen an. Es wurde versucht, die bereits synthetisierten Halogen-substituierten [2.2]Metacyclophane mit Acetylenen zu verknüpfen, um sie dann in Kupplungsreaktionen entweder zu Mono- oder Dialkinverbindungen umzusetzen. Eine elegante Methode zur Verknüpfung von Arylhalogeniden mit Acetylenen ist die Hagihara-Reaktion<sup>[17]</sup>. Diese Palladium-katalysierte Ethinylierung liefert aus **29** in schwankenden Ausbeuten von bis zu 26% das TMS-geschützte [2.2]Metacyclophan **33**. Die Hydrolyse der TMS-Gruppe mit Kaliumcarbonat in Methanol zu **34** gelingt annähernd quantitativ, und die anschließende Alkin-kupplung mit Kupfer(I)-iodid in Triethylamin führt mit

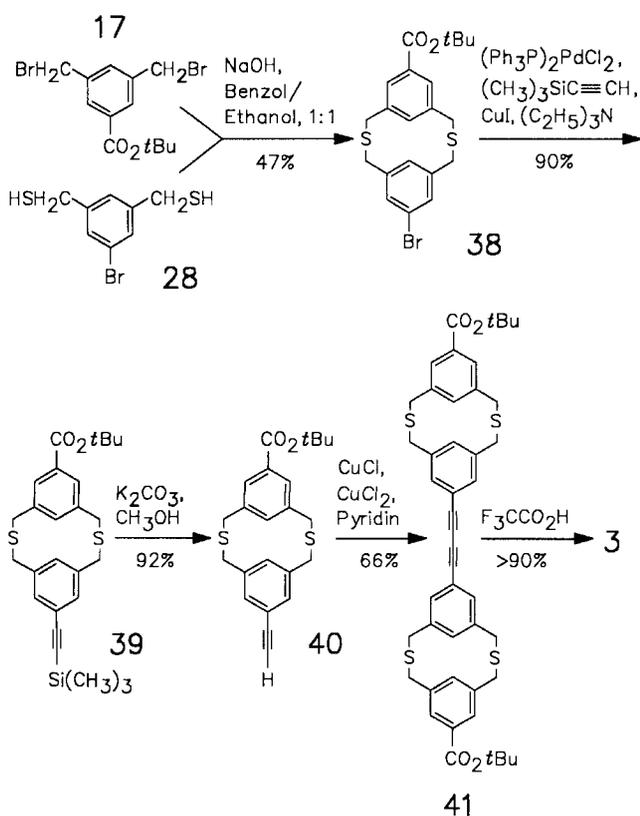
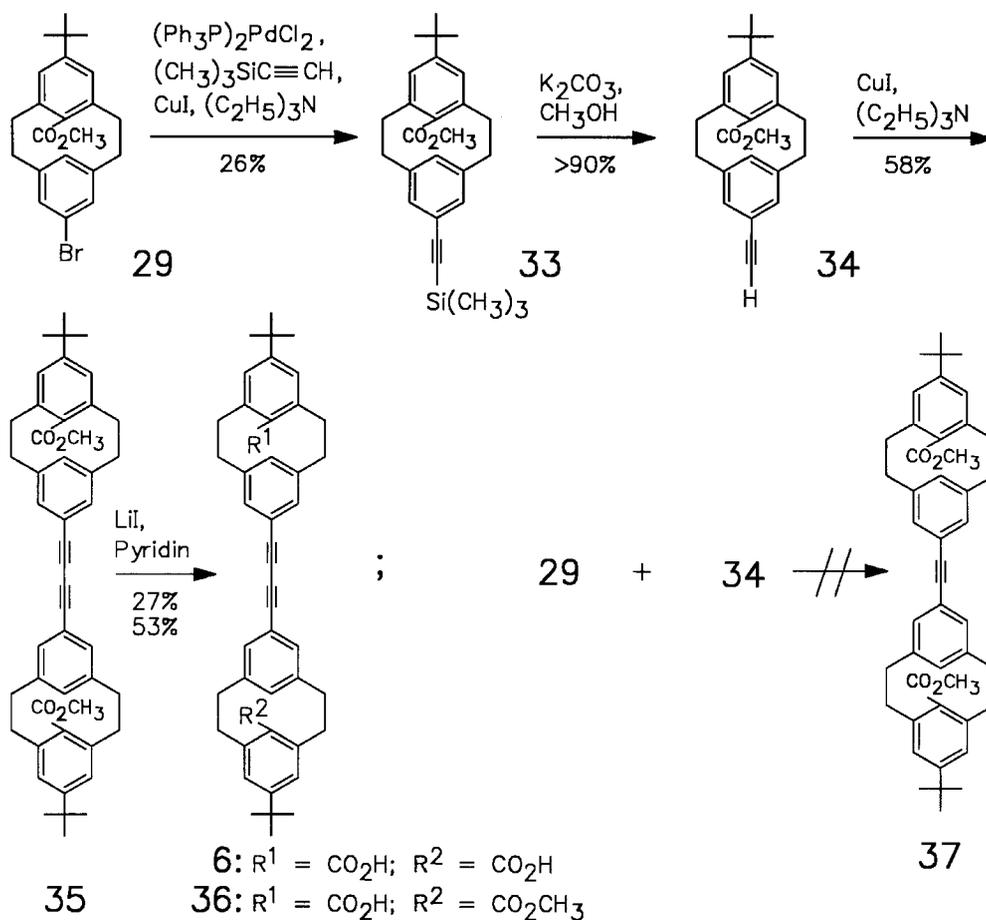
58% Ausbeute zum Dialkin **35**. Versuche, durch unsymmetrische Kupplung des Alkins **34** mit der Brom-Verbindung **29** das Monoalkin **37** zu erhalten, scheiterten. Die anschließende Hydrolyse der von Methylengruppen flankierten und abgeschirmten Methylestergruppen im Ringinneren der Cyclophane gelang nach einer von Lüning et al.<sup>[18]</sup> beschriebenen Methode. Nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen mit wasserfreiem LiI in siedendem Pyridin erhält man aus dem Dimethylester mit 27% Ausbeute die Dicarbonsäure **6**. Neben dem Zielmolekül entsteht aber auch stets die Monosäure **36** mit bis zu 53% Ausbeute, die allerdings weiter zur Dicarbonsäure umgesetzt werden kann.

#### 1.5. Kupplung von Dithia[3.3]metacyclophan-Einheiten über Alkylspacer

Analog der zuvor beschriebenen Synthese bietet sich auch die Verknüpfung entsprechend substituierter Dithia[3.3]metacyclophan-Einheiten über lineare Alkylgruppen an. Die Synthese gelingt in weniger Syntheseschritten als die des [2.2]Metacyclophan-Dialkins. Durch die Cyclisierungsreaktion von 3,5-Bis(brommethyl)benzoesäure-*tert*-butylester (**17**) mit dem zweifachen Thiol **28** entsteht unter den bewährten Bedingungen mit 47% Ausbeute das Brom-substituierte Dithia[3.3]metacyclophan **38**. Interessanterweise fällt dieses als 1:1-Isomergemisch der *syn*- und der für Dithia[3.3]metacyclophane ungewöhnlichen *anti*-Konformation an<sup>[6]</sup>. Durch eine Hagihara-Reaktion gelangt man ausgehend von dem Isomergemisch mit 90% Ausbeute zu dem dann wieder vollständig in der *syn*-Konformation vorliegenden TMS-geschützten Cyclophan **39**. Die TMS-Abspaltung mit Kaliumcarbonat in wasserfreiem Methanol führt mit 92% Ausbeute zu Cyclophan **40** und die anschließende symmetrische Kupplung mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid in Pyridin mit 66% Ausbeute zu dem Dialkin **41**. Die Hydrolyse der beiden *tert*-Butylester gelingt hier leicht mit Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur und man erhält nahezu quantitativ die Dialkin-Dicarbonsäure **3**.

#### 2. Röntgenstrukturanalysen

Von den „doppelten“ Cyclophanen konnten einige Röntgenstrukturanalysen erhalten werden: Der Diester **12a** zeigt die erwartete *syn*-Konformation der beiden [3.3]Metacyclophan-Einheiten und die nach außen ragenden *tert*-Butylestergruppen. Erst die Ringverengung zu den normalerweise in der *anti*-Konformation fixierten [2.2]Metacyclophanen und die dadurch bedingte Konformationsumkehr würde bei diesem Substitutionsmuster wie beabsichtigt zur konvergenten Anordnung der funktionellen Gruppen führen. Interessant ist, daß das Molekül im Kristall im Verhältnis 1:1 in zwei verschiedenen Orientierungen vorliegt, wobei die Dithia[3.3]metacyclophan-Einheiten auf der gleichen Molekülseite (bezogen auf die Ebene des Biphenyls) fixiert sind. In einer der beiden Orientierungen ist eine Cyclophan-Einheit durch die Fehlordnung einer Cyclophan-Brücke verschoben (Abb. 2). Die Röntgenstruktur des anderen Isomers **12b** zeigt, daß die Verdrehung der Aren-Ringe des zentralen Biphenyls um 33° in den beiden 15gliedrigen



Ringsystemen eine Verzerrung verursacht. Bemerkenswerterweise sind dabei die beiden *tert*-Butylesterguppen in einer Richtung bezüglich der durch das Biphenylsystem gegebenen Molekülebene angeordnet. Die *tert*-Butylgruppen der beiden Esterfunktionen zeigen ebenfalls in eine Richtung aufeinander zu und führen aufgrund ihres großen Raumbedarfs zu einem Ausweichen der Brückenatome auf dieser Molekülseite (Abb. 3, 4).

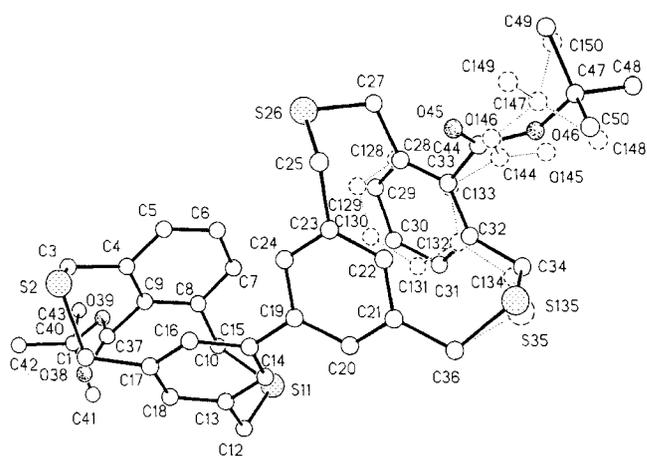
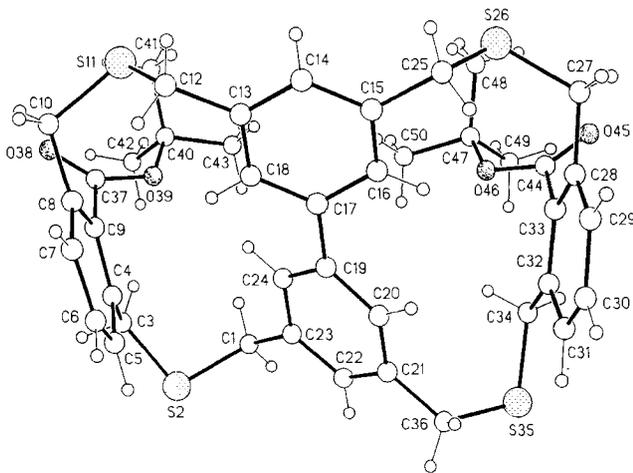
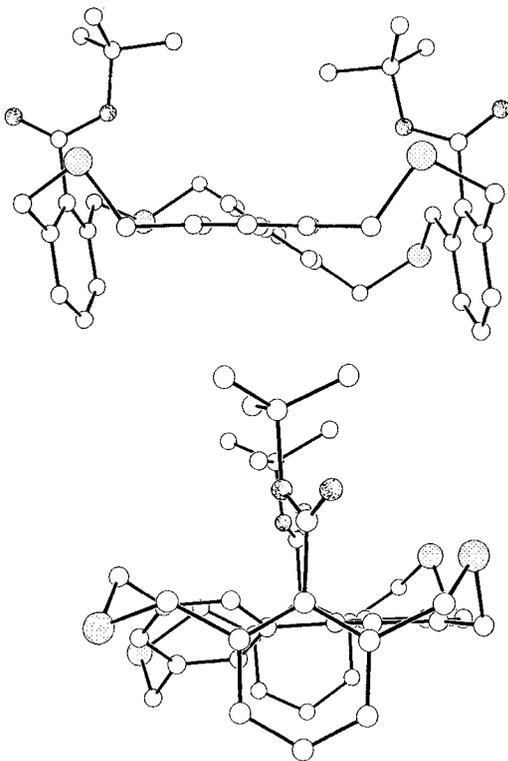
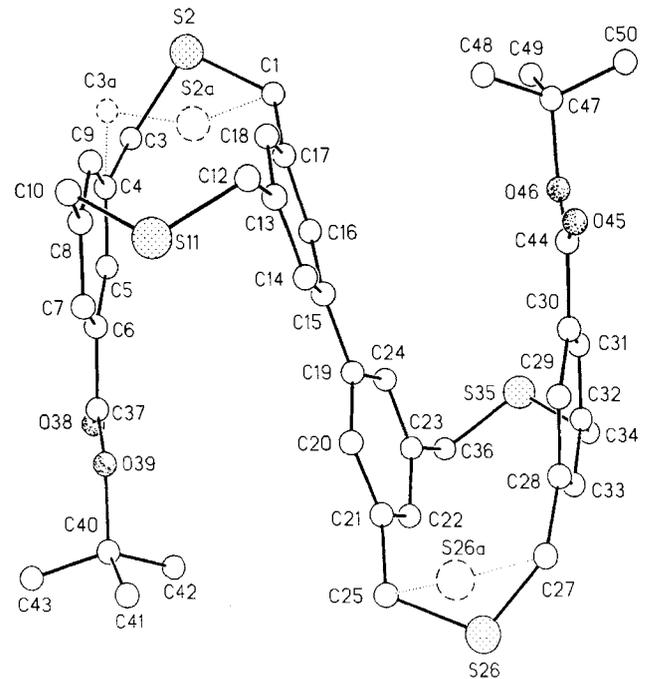
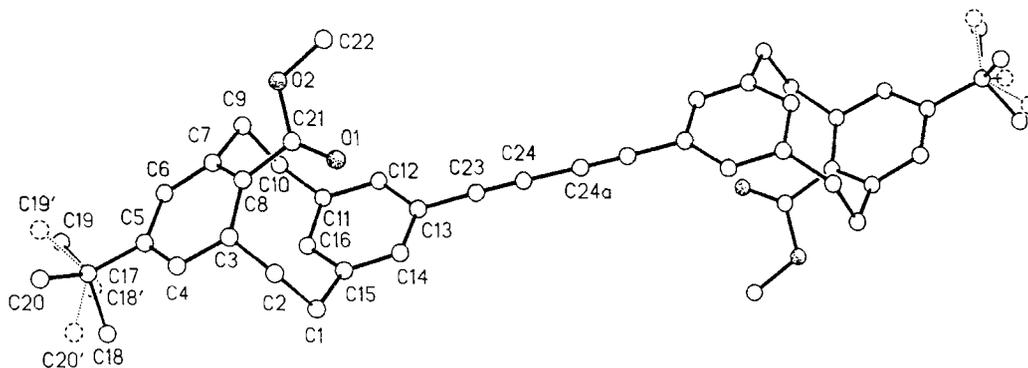


Abb. 2. Röntgenkristallstruktur von 12a

Abb. 3. Röntgenkristallstruktur von **12b**Abb. 4. Ansichten von **12b**Abb. 5. Röntgenkristallstruktur von **19a**Abb. 6. Röntgenkristallstruktur von **35**

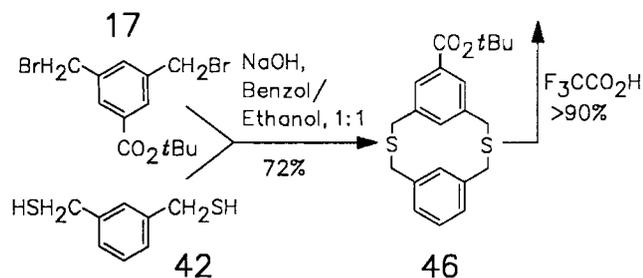
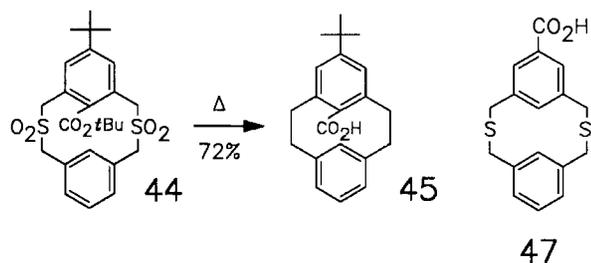
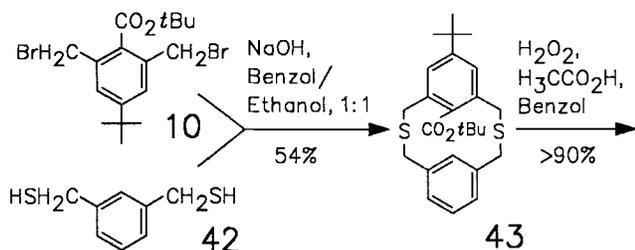
Von den „doppelten“ Cyclophanen **19** konnte nur für das Isomer **19a** eine Röntgenstruktur erhalten werden. Auch hier erkennt man die erwartete *syn*-Konformation der beiden Dithia[3.3]metacyclophan-Einheiten. Durch die für diese Cyclophan-Stereochemie geeignete Substitution könnten die *tert*-Butylestergruppen aufeinander zuzeigen. Zu dieser erwünschten konvergenten Anordnung der funktionellen Gruppen kommt es jedoch aufgrund des hohen Raumbedarfs der *tert*-Butylestergruppen zunächst nicht. Im Kristall weichen die beiden [3.3]Metacyclophan-Einheiten auf entgegengesetzte Molekülseiten (wieder bezogen auf die Biphenylebene) aus. Nach einer Esterspaltung wäre allerdings durchaus eine konvergente Orientierung der beiden Carboxygruppen denkbar. Interessant sind auch die Fehlorderungen der Brückenatome in den Cyclophan-Einheiten. So kommt es im Kristall zum einen zu der für dieses Substitutionsmuster charakteristischen „Sessel/Sessel“-Konformation, zum anderen aber auch zu einer eher für intraannular substituierte Dithia[3.3]metacyclophane üblichen „Sessel/Boot“-Konformation der Brückenatome (Abb. 5).

Im Hinblick auf mögliche Wirt/Gast-Wechselwirkungen der synthetisierten Dicarbonsäure **6** ist die Röntgenstruktur des Dimethylesters **35**<sup>[2g]</sup> interessant. Man erkennt, daß beide [2.2]Metacyclophan-Einheiten in der gewünschten *anti*-Konformation vorliegen, im Kristall aber genau um 180° bezüglich der Dialkin-Achse verdreht sind. Das in Lösung um die Diin-Achse frei bewegliche Molekül kann so die gewünschte konvergente Konformation der Funktionalitäten einnehmen (Abb. 6).

### 3. Darstellung und Struktur von Vergleichs-Wirtverbindungen

Das Ziel von Wirt/Gast-Untersuchungen muß es sein, die molekulare Erkennung von Gastmolekülen direkt auf die strukturellen Besonderheiten der Wirtssysteme zurückführen zu können. Es bietet sich daher an, Wirt/Gast-Experimente sowohl mit den „doppelten“ Cyclophanen als auch mit strukturverwandten Vergleichsverbindungen durchzuführen. Da die molekulare Erkennung von der konkaven Geometrie der Rezeptormoleküle abhängig ist, sollten diese, im Gegensatz zu einfachen Vergleichsverbindungen, eine erheblich stärkere Assoziation zu Gastmolekülen zeigen. Im vorliegenden Fall schien die Synthese der „Pinzethenhälften“ als Vergleichsverbindungen sinnvoll. Diese einfachen Cyclophane besitzen ebenfalls eine Carboxygruppe und können so Wasserstoffbrückenbindungen zu möglichen Gastmolekülen ausbilden, bieten diesen allerdings keine molekulare Nische wie die „doppelten“ Cyclophane.

Die Darstellung dieser Vergleichsverbindungen verläuft analog zu den bereits beschriebenen Cyclophan-synthesen.



Durch Cyclisierung der zweifachen Thiole mit den entsprechenden Benzoesäureestern nach dem Verdünnungsprinzip gelangt man in guten Ausbeuten zu den Dithia[3.3]metacyclophanen **43** und **46**. Das Metacyclophan **43** wird durch Oxidation und Sulfonpyrolyse leicht zu dem gewünschten [2.2]Metacyclophan **45** – der „Pinzethenhälfte“ der doppelten [2.2]Metacyclophane – umgesetzt. Um zu der „Pinzethenhälfte“ **47** der doppelten Dithia[3.3]metacyclophane zu gelangen, wird der *tert*-Butylester **46** mit fast quantitativer Ausbeute wiederum mit Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur hydrolysiert. Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[19]</sup> von **43** (Abb. 7) und **45**<sup>[2g]</sup> (Abb. 8) veranschaulichen die durch die Ringverengung bedingte Konformationsumkehr des *syn*-Dithia[3.3]metacyclophans **43** in das in *anti*-Konformation vorliegende [2.2]Metacyclophan **45**. Die Röntgenstruktur von **46** zeigt in der *syn*-Konformation eine besonders auffällige Aufweitung des Winkels zwischen den beiden Benzolringen des Cyclophans (zum Vergleich **43**: 16°; **46**: 45°) (Abb. 9).

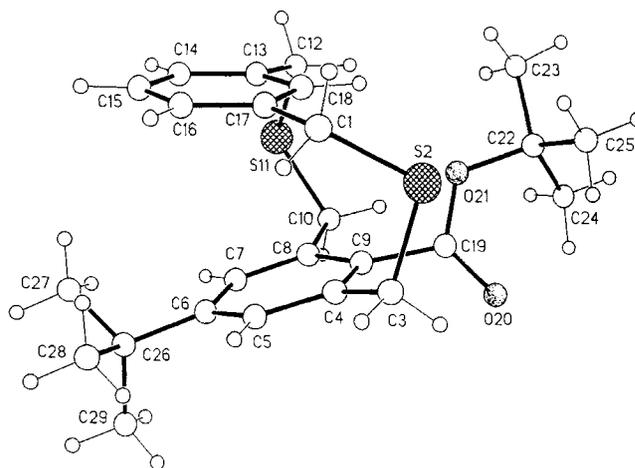


Abb. 7. Röntgenkristallstruktur von **43**

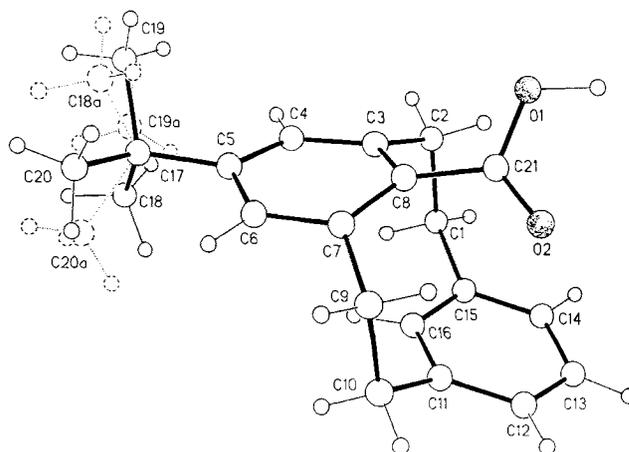


Abb. 8. Röntgenkristallstruktur von **45**

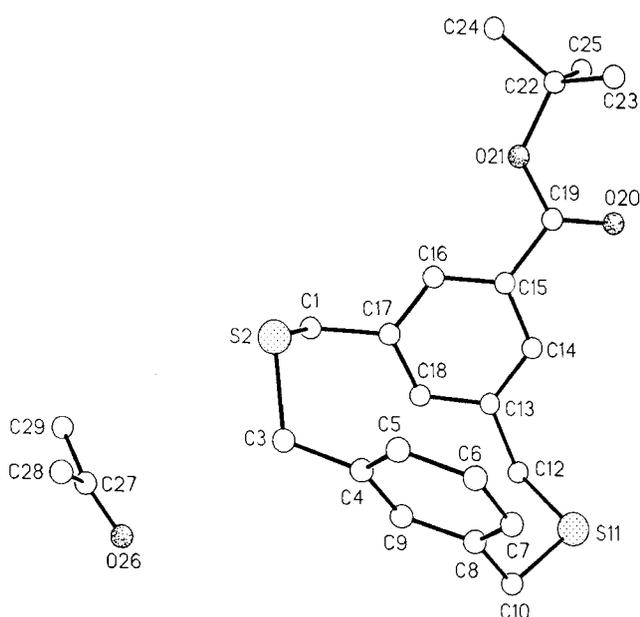


Abb. 9. Röntgenkristallstruktur von 46

#### 4. Wirt/Gast-Selektivitäten

Die mit den beiden neuen Pinzettenmolekülen **3** und **6** mögliche molekulare Erkennung wurde zunächst mit Diaminen als Gastverbindungen geprüft. Gibt man 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) (**48**) oder Piperazin (**49**) zu einer Suspension der Wirtverbindungen in Trichlormethan, so tritt vollständige Lösung ein, sobald ein Wirt/Gast-Verhältnis von 1:1 erreicht ist. Bei der Zugabe von einfachen Aminen wie Chinuclidin (**50**) oder Morpholin (**51**) benötigt man ein Verhältnis von 2:1. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser in deuteriertem Trichlormethan gut löslichen „Säure/Base“-Paare zeigen deutliche Tieffeldverschiebungen der Signale der Gastprotonen. Diese beruhen wahrscheinlich auf der magnetischen Anisotropie der Dreifachbindungen, da solche Effekte bei Vergleichsexperimenten mit der Monocarbonsäure **45** („Pinzettenhälfte“) nicht beobachtet werden. Verschiebungen im Zuge von Protonenübertragungen können daher auch zwischen den Pinzettenmolekülen **6** und **3** und den Gästen DABCO und Piperazin nahezu ausgeschlossen werden. Aus Trichlormethan kristallisiert die Wirtverbindung **6** mit DABCO als 1:1 Komplex, wie  $^1\text{H-NMR}$ - und FAB-Massenspektren bestätigen, wobei letztere intensive Molekülpeaks des 1:1-Komplexes zeigen. Hinweise auf einen 1:2-Komplex wurden hingegen nicht erhalten. Im Vergleich dazu ist die Wirtverbindung **6** in Pyridin gut löslich, kristallisiert aus diesem basischen Lösungsmittel allerdings als reine Dicarbonsäure aus.

Über diese orientierenden Wirt/Gast-Experimente hinaus wurde das Einschlußverhalten der molekularen Pinzette **6** gegenüber unterschiedlichen Pyrimidin- und Purinbasen untersucht. Bei der angewandten Methode<sup>[20]</sup> macht man sich die unterschiedlichen Löslichkeiten der verwendeten Wirt- und Gastmoleküle zunutze. Während sich die untersuchten Nucleobasen in saurer wässriger Phase gut lösen, ist sowohl die Dicarbonsäure **6** als auch die Vergleichsver-

bindung **45** darin unlöslich. Durch Extraktion der organischen Wirt/Gast-Lösung mit 1 N HCl und anschließende UV-spektroskopische Untersuchung der wässrigen Phase läßt sich die Komplexbildung leicht verfolgen. Anhand der Extinktion im Absorptionsmaximum kann man mit Hilfe einer vorher erstellten Eichkurve die Gastkonzentration der Lösung ermitteln. Läßt sich eine gesteigerte Löslichkeit der Gastverbindung in der organischen Phase bei Anwesenheit der Wirtverbindung **6** nachweisen, während Blindversuche oder Kontrollexperimente mit der Vergleichsverbindung **45** keine Löslichkeitssteigerungen ergeben, ist dies ein deutlicher Hinweis auf eine Wirt/Gast-Aggregation. Aus den experimentell gewonnenen Daten ist die Berechnung der Komplexbildungskonstanten möglich. Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit der Dicarbonsäure **6** in Dichlormethan konnten die Löslichkeitssteigerungsmessungen nur mit einer Wirtkonzentration von  $1 \cdot 10^{-5}$  M durchgeführt werden. Der dadurch bedingte Fehler bei der UV-spektrometrischen Bestimmung der Assoziationskonstanten ist daher recht groß und liegt in der angegebenen Größenordnung. Nach der beschriebenen Methode findet man deutliche Selektivitäten bei der Wirt/Gast-Erkennung. So wird 2,6-Diaminopurin (**52**) fester gebunden als Adenin (**54**) oder 2-Aminopurin (**53**). Die Bevorzugung des erstgenannten Gasts **52** kann mit seiner höheren Basizität und mit der besseren räumlichen Komplementarität zwischen Wirt und Gast aufgrund der zusätzlichen Aminogruppe erklärt werden. Die aus der Löslichkeitssteigerung bestimmten Assoziationskonstanten  $K_{\text{ass}}$  für die Komplexe von **6** mit 2,6-Diaminopurin (**52**) und Adenin (**54**) betragen  $6.6 (\pm 1.4) \cdot 10^4$  und  $4.1 (\pm 1.5) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ . Bei dem Paar Uracil (**55**)/Cytosin (**56**) bevorzugt der Wirt **6** Uracil mit  $K_{\text{ass}} = 1.4 (\pm 0.6) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ . Mit 2-Aminopurin (**53**), Cytosin (**56**), Guanin (**57**) und 2,4-Dihydroxypteridin (**58**) konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit keine eindeutigen Wirt/Gast-Effekte beobachtet werden. Im Einklang mit diesem erfolgreichen Nachweis einer Pinzettenwirkung ergaben Untersuchungen, in denen **6** durch das einfache Cyclophan **45** – die „Hälfte“ der Pinzette – ersetzt wurde, keine nachweisbare Assoziation. Abb. 10 zeigt eine mögliche Struktur eines Wirt/Gast-Einschlusses zwischen der molekularen Pinzette **6** und 2,6-Diaminopurin (**52**) als Gastmolekül. Neben der gezeigten Konformation können natürlich auch Wasserstoffbrückenbindungen über andere Donor-Akzeptor-Paare des Wirt/Gast-Systems ausgebildet werden. Mit dem „doppelten“ Dithia[3.3]metacyclophan **3** konnten vergleichbare Wirt/Gast-Experimente nicht durchgeführt werden, da diese Dicarbonsäure eine noch geringere Löslichkeit in Dichlormethan aufweist und so keine zuverlässige Bestimmung von Assoziationskonstanten nach dieser Methode erlaubt.

#### 5. Schlußfolgerungen und Ausblick

Zusammenfassend ist festzustellen, daß diese ersten auf Cyclophanbasis konstruierten Pinzettengerüste stark bindende, Gast-selektive Wirtssysteme sind. Die Synthese weiterer molekularer Pinzetten dieser Art mit variierten Spacern und anderen funktionellen Gruppen sind das Ziel weiterer

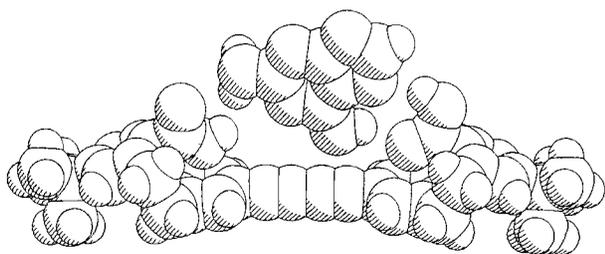
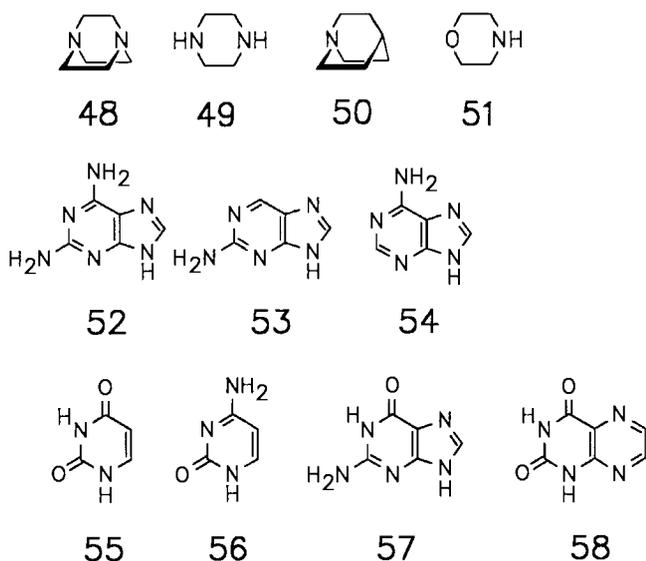
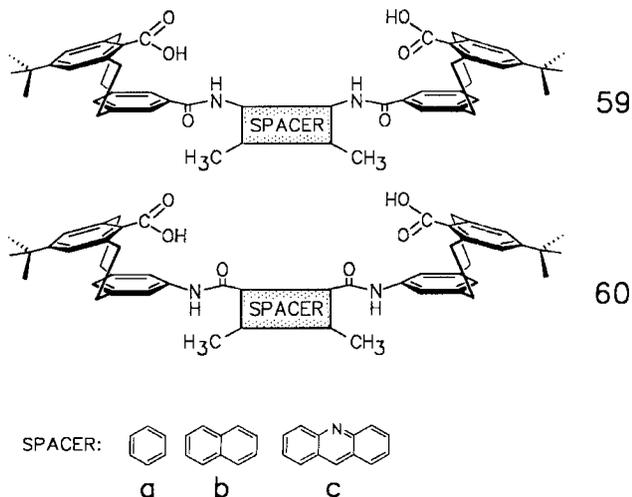


Abb. 10. Computerkonstruktion (aus Kristall-Teilstrukturen) eines Wirt/Gast-Komplexes der molekularen Pinzette **6** und 2,6-Diaminopyrimin (**52**) als Gastmolekül

Forschungsarbeiten. So bietet sich in Anlehnung an die bereits zitierten Rebek'schen Arbeiten die Synthese der molekularen Pinzetten **59** und **60** an.



### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. –  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AC-200 (200 MHz), WM-250 (250 MHz), AM-400 (400 MHz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker AC-200 (50.3 MHz), WM-250 (62.9 MHz), AM-400 (100.6 MHz). – MS: A.E.I. MS-30, MS-50, FAB-MS Concept-1H. – CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium

des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

*Synthese der „doppelten“ Metacyclophane 11–13 und 18–19; allgemeines Verfahren:* Die Cyclisierungen werden unter Verwendung einer 2C-VP-Apparatur durch synchrones Zutropfen der Lösungen A, B und C zu einem siedenden Lösungsmittelgemisch innerhalb von 10 h durchgeführt (A und B werden gemeinsam in ein Verdünnungsknie getropft!), wobei computergesteuerte Dosierpumpen eine präzise Dosierung ermöglichen. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 6 h unter Rückfluß, läßt abkühlen und destilliert das Lösungsmittel i.Vak. ab. Der Rückstand wird mit  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und durch Filtrieren über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von anorganischen Salzen befreit. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.

*2,11,26,35-Tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,5)biphenylo[3.3]-(3',5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-dimethylester (11a) und 2,11,26,35-Tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,3')biphenylo[3.3]-(5,5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-dimethylester (11b):* Lösung A: 3.38 g (10 mmol) **7** in 100 ml DMF. Lösung B: 1.6 g (40 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 6.38 g (20 mmol) **8** in 250 ml Benzol. Solvens: 1000 ml Benzol, 1000 ml Ethanol.

**11a:** Ausb. 1.46 g (22%), Schmp.  $>243^\circ\text{C}$  (Zers.),  $R_f = 0.76$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.60$  (d,  $^2J = 13$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (d,  $^2J = 14$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (s, 6H;  $\text{OCH}_3$ ), 4.38 (d,  $^2J = 13$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 4.95 (d,  $^2J = 14$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 6.79 (d, 4H; Ar-H), 6.89 (m, 6H; Ar-H), 7.34 (t, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.80$  (4  $\text{CH}_2$ ), 37.07 (4  $\text{CH}_2$ ), 52.39 (2  $\text{OCH}_3$ ), 125.66 (4 CH), 128.32 (2 CH), 129.61 (2 CH), 129.77 (4 CH), 131.53 (2 Cq), 137.20 (4 Cq), 137.87 (4 Cq), 141.39 (2 Cq), 169.19 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 658 [ $\text{M}^+$ ] (100%). –  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}_4$ : ber. 658.1340; gef. 658.1342 (MS).

**11b:** Ausb. 0.59 g (9%), Schmp.  $>239^\circ\text{C}$  (Zers.),  $R_f = 0.64$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.65$  (d,  $^2J = 18$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (d,  $^2J = 16$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (s, 6H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.88 (d,  $^2J = 16$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 4.13 (d,  $^2J = 18$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 6.49 (d, 4H; Ar-H), 6.84 (t, 2H; Ar-H), 7.10 (m, 6H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta = 36.33$  (4  $\text{CH}_2$ ), 37.66 (4  $\text{CH}_2$ ), 53.28 (2  $\text{OCH}_3$ ), 126.12 (4 CH), 126.62 (2 CH), 128.61 (4 CH), 130.22 (2 CH), 131.56 (2 Cq), 138.32 (4 Cq), 139.10 (4 Cq), 139.59 (2 Cq), 172.03 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 658 [ $\text{M}^+$ ] (100%). –  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}_4$ : ber. 658.1340; gef. 658.1340 (MS).

*2,11,26,35-Tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,5)biphenylo[3.3]-(3',5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-di-tert-butylester (12a) und 2,11,26,35-Tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,3')biphenylo[3.3]-(5,5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-di-tert-butylester (12b):* Lösung A: 3.38 g (10 mmol) **7** in 100 ml DMF. Lösung B: 1.6 g (40 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 7.28 g (20 mmol) **9** in 250 ml Benzol. Solvens: 1000 ml Benzol, 1000 ml Ethanol.

**12a:** Ausb. 1.35 g (18%), Schmp.  $>270^\circ\text{C}$  (Zers.),  $R_f = 0.84$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.71$  [s, 18H;  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.64 (d,  $^2J = 14.5$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d,  $^2J = 15.5$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.12 (d,  $^2J = 15.5$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.39 (d,  $^2J = 14.5$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 6.83 (m, 10H; Ar-H), 7.41 (t, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.48$  (6  $\text{CH}_3$ ), 35.50 (4  $\text{CH}_2$ ), 36.96 (4  $\text{CH}_2$ ), 82.65 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 125.49 (4 CH), 128.44 (2 CH), 129.05 (2 CH), 129.73 (4 CH), 133.72 (2 Cq), 136.06 (4 Cq), 137.96 (4 Cq), 141.43 (2 Cq), 167.91 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 742 [ $\text{M}^+$ ] (15%). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_4$ : ber. 742.2279; gef. 742.2297 (MS). – ber. C 67.89, H 6.24; gef. C 67.29, H 5.88.

**12b:** Ausb. 1.15 g (15.5%), Schmp. >112°C (Zers.),  $R_f = 0.80$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$ , 1.51 [s, 18H;  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.68, 3.69 (d,  $^2J = 16$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 3.74, 3.77 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 3.86, 3.88 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.18, 4.21 (d,  $^2J = 16$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 6.43, 6.44 (d,  $^4J = 2$  Hz, 4H; Ar-H), 6.80, 6.82 (t,  $^4J = 2$  Hz, 2H; Ar-H), 6.95, 6.97 (t,  $^3J = 8$  Hz, 2H; Ar-H), 7.11, 7.12 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.26$ , 28.28 (6  $\text{CH}_3$ ), 36.39, 36.48 (4  $\text{CH}_2$ ), 37.81, 37.96 (4  $\text{CH}_2$ ), 82.93, 83.02 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 126.19 (4 CH), 128.13 (4 CH), 128.29 (2 CH), 128.80, 129.03 (2 CH), 133.59 (2 Cq), 136.96, 137.29 (4 Cq), 139.41, 139.49 (4 Cq), 139.81, 139.86 (2 Cq), 167.82, 167.97 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 742 [ $\text{M}^+$ ] (23%). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_4$ : ber. 742.2279; gef. 742.2254.

6,30-Di-tert-butyl-2,11,26,35-tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,5)biphenyl[3.3](3',5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-di-tert-butylester (**13a**) und 6,30-Di-tert-butyl-2,11,26,35-tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,3')biphenyl[3.3](5,5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-di-tert-butylester (**13b**): Lösung A: 3.38 g (10 mmol) **7** in 100 ml DMF. Lösung B: 1.6 g (40 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 8.40 g (20 mmol) **10** in 250 ml Benzol. Solvens: 1500 ml Benzol, 1500 ml Ethanol.

**13a:** Ausb. 1.28 g (15%), Schmp. >137°C (Zers.),  $R_f = 0.87$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  [s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.70 [s, 18H;  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.56 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 3.67 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.43 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 6.80 (s, 4H; Ar-H), 6.81 (d, 4H; Ar-H), 7.37 (t, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.43$  (6  $\text{CH}_3$ ), 30.74 (6  $\text{CH}_3$ ), 34.13 (2 Cq), 36.02 (4  $\text{CH}_2$ ), 36.57 (4  $\text{CH}_2$ ), 82.37 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 124.42 (4 CH), 126.37 (4 CH), 127.66 (2 CH), 131.20 (2 Cq), 136.49 (4 Cq), 137.83 (4 Cq), 140.08 (2 Cq), 151.98 (2 Cq), 168.04 (2 CO). – MS (FAB,  $m\text{NBA}$ ),  $m/z$ : 855 [ $\text{M}^+$  + H].

**13b:** Ausb. 0.94 g (11%), Schmp. >108°C (Zers.),  $R_f = 0.80$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02$  [s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.41 [s, 18H;  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.66 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 3.74 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 3.87 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.19 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 6.34 (d, 4H; Ar-H), 6.81 (t, 2H; Ar-H), 7.20 (s, 4H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.17$  (6  $\text{CH}_3$ ), 30.86 (6  $\text{CH}_3$ ), 34.50 (2 Cq), 36.39 (4  $\text{CH}_2$ ), 37.32 (4  $\text{CH}_2$ ), 82.60 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 125.42 (4 CH), 126.03 (2 CH), 126.41 (4 CH), 130.93 (2 Cq), 136.99 (4 Cq), 139.03 (4 Cq), 139.87 (2 Cq), 152.22 (2 Cq), 167.92 (2 CO). – MS (FAB,  $m\text{NBA}$ ),  $m/z$ : 855 [ $\text{M}^+$  + H].

2,11,26,35-Tetrathia[3.3](3,5)benzeno(3,5)biphenyl[3.3](3',5')(3,5)benzenophan-6,30-dicarbonsäure-diethylester (**18a**) und 2,11,26,35-Tetrathia[3.3](3,5)benzeno(3,3')biphenyl[3.3](5,5')(3,5)benzenophan-6,30-dicarbonsäure-diethylester (**18b**): Lösung A: 1.69 g (5.0 mmol) **7** in 100 ml DMF. Lösung B: 0.8 g (20 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 3.56 g (10 mmol) **16** in 100 ml Benzol. Solvens: 500 ml Benzol, 500 ml Ethanol.

**18a:** Ausb. 0.58 g (17%), Schmp. >300°C (Zers.),  $R_f = 0.61$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TFA}$ ):  $\delta = 1.44$  (t, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 3.67 (s, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.87 (s, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 4.45 (q, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 7.13 (d, 4H; Ar-H), 7.18 (s, 2H; Ar-H), 7.28 (s, 2H; Ar-H), 8.02 (d, 4H; Ar-H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 686 [ $\text{M}^+$ ] (100%).

**18b:** Ausb. 0.82 g (24%), Schmp. >197°C (Zers.),  $R_f = 0.48$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 3.79 (d, 16H;  $\text{CH}_2$ ), 4.05 (q, 4H;  $\text{OCH}_2$ ), 6.72 (d, 4H; Ar-H), 7.00 (s, 2H; Ar-H), 7.21 (s, 2H; Ar-H), 7.44 (d, 4H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.13$  (2  $\text{CH}_3$ ), 37.40 (4  $\text{CH}_2$ ),

38.00 (4  $\text{CH}_2$ ), 60.51 (2  $\text{OCH}_2$ ), 126.26 (4 CH), 127.99 (4 CH), 130.00 (2 CH), 130.09 (2 CH), 135.11 (2 Cq), 137.28 (8 Cq), 141.00 (2 Cq), 165.91 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 686 [ $\text{M}^+$ ] (100%).

2,11,26,35-Tetrathia[3.3](3,5)benzeno(3,5)biphenyl[3.3](3',5')(3,5)benzenophan-6,30-dicarbonsäure-di-tert-butylester (**19a**) und 2,11,26,35-Tetrathia[3.3](3,5)benzeno(3,3')biphenyl[3.3](5,5')(3,5)benzenophan-6,30-dicarbonsäure-di-tert-butylester (**19b**): Lösung A: 1.69 g (5.0 mmol) **7** in 100 ml DMF. Lösung B: 0.8 g (20 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 3.64 g (10 mmol) **17** in 100 ml Benzol. Solvens: 650 ml Benzol, 650 ml Ethanol.

**19a:** Ausb. 0.40 g (11%), Schmp. >113°C (Zers.),  $R_f = 0.72$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.59$  [s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.62 (s, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (s, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 7.14 (s, 2H; Ar-H), 7.17 (d, 6H; Ar-H), 7.98 (d, 4H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.07$  (6  $\text{CH}_3$ ), 35.12 (4  $\text{CH}_2$ ), 35.74 (4  $\text{CH}_2$ ), 81.16 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 125.26 (4 CH), 127.64 (2 CH), 127.85 (4 CH), 133.12 (2 Cq), 133.70 (2 CH), 136.98 (2 Cq), 138.42 (4 Cq), 139.13 (4 Cq), 165.30 (2 CO). – MS (FAB,  $m\text{NBA}$ ),  $m/z$ : 742 [ $\text{M}^+$ ] (5%).

**19b:** Ausb. 0.30 mg (8%), Schmp. 228°C,  $R_f = 0.55$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$  [s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.80 (d, 16H;  $\text{CH}_2$ ), 6.83 (d, 4H; Ar-H), 6.93 (t, 2H; Ar-H), 7.12 (t, 2H; Ar-H), 7.40 (d, 4H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.37$  (6  $\text{CH}_3$ ), 37.33 (4  $\text{CH}_2$ ), 37.95 (4  $\text{CH}_2$ ), 80.45 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 126.15 (4 CH), 127.75 (4 CH), 130.26 (2 CH), 131.66 (2 Cq), 134.82 (2 CH), 137.01 (4 Cq), 137.24 (4 Cq), 140.84 (2 Cq), 165.05 (2 CO). – MS (FAB,  $m\text{NBA}$ ),  $m/z$ : 742 [ $\text{M}^+$ ] (8%).

Tetrasulfone **14** und **15**; allgemeines Verfahren: Eine Lösung von 0.2 mmol des entsprechenden Dithia[3.3]metacyclophans in 4 ml Benzol, 8 ml Eisessig und 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) wird 6 h unter Rühren auf 60°C erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert die ausgefallenen Sulfone ab und trocknet i.Vak. Die so erhaltenen Tetrasulfone sind analysenreine, farblose Feststoffe.

2,11,26,35-Tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,5)biphenyl[3.3](3',5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-di-tert-butylester-2,2,11,11,26,26,35,35-octaoxid (**14**): Ausb. >90%, Schmp. >300°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.70$  [s, 18H;  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 4.59 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.65 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.73 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.76 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 7.11 (d, 4H; Ar-H), 7.28 (t,  $^3J = 8$  Hz, 2H; Ar-H), 7.43 (d,  $^3J = 8$  Hz, 4H; Ar-H), 7.58 (t, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 27.99$  (6  $\text{CH}_3$ ), 58.30 (4  $\text{CH}_2$ ), 59.90 (4  $\text{CH}_2$ ), 84.30 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 127.00 (4 CH), 127.95 (2 CH), 128.95 (2 Cq), 129.12 (2 Cq), 129.86 (4 CH), 132.10 (2 CH), 134.45 (4 Cq), 139.54 (4 Cq), 166.69 (2 CO). – MS (FAB,  $m\text{NBA}$ ,  $\text{DMSO}$ ),  $m/z$ : 870.

6,30-Di-tert-butyl-2,11,26,35-tetrathia[3.3](2,6)benzeno(3,5)biphenyl[3.3](3',5')(2,6)benzenophan-9,33-dicarbonsäure-di-tert-butylester-2,2,11,11,26,26,35,35-octaoxid (**15**): Ausb. >90%, Schmp. >300°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  [s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.68 [s, 18H;  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 4.14 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.15 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.58 (d,  $^2J = 15$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 4.87 (d,  $^2J = 14$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 7.27 (d, 4H; Ar-H), 67.36 (s, 4H; Ar-H), 7.53 (t, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.32$  (6  $\text{CH}_3$ ), 30.44 (6  $\text{CH}_3$ ), 34.49 (2 Cq), 58.61 (4  $\text{CH}_2$ ), 60.73 (4  $\text{CH}_2$ ), 84.64 [2  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ], 126.43 (4 CH), 128.42 (2 CH), 128.92 (4 CH), 129.60 (4 Cq), 131.85 (2 Cq), 132.88 (2 Cq), 138.73 (4 Cq), 152.85 (2 Cq), 167.72 (2 CO). – MS (FAB,  $m\text{NBA}$ ),  $m/z$ : 983.

2,11,26,35-Tetrathia[3.3](3,5)benzeno(3,5)biphenyl[3.3](3',5')(3,5)benzenophan-6,30-dicarbonsäure (**1**) durch Hydrolyse der tert-Butylester; allgemeines Verfahren: 0.2 mmol des entsprechenden tert-Butylesters werden bei Raumtemp. in 5 ml Trifluores-

sigsäure gelöst. Nach 30 min wird mit Wasser verdünnt, die ausgefallene freie Säure abfiltriert, mit reichlich Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält farblose Feststoffe. Ausb. >90%, Schmp. >300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>8</sub>]Dioxan): δ = 3.85 (d, 16H; CH<sub>2</sub>), 6.60 (d, 4H; Ar-H), 7.15 (t, 2H; Ar-H), 7.36 (t, 2H; Ar-H), 7.45 (d, 4H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, [D<sub>8</sub>]Dioxan): δ = 37.23 (4 CH<sub>2</sub>), 38.04 (4 CH<sub>2</sub>), 126.94 (4 CH), 128.63 (4 CH), 130.31 (2 CH), 130.48 (2 CH), 135.41 (2 Cq), 138.12 (4 Cq), 138.29 (4 Cq), 142.07 (2 Cq). – MS (FAB, mNBA), m/z: 629 [M – H].

Die Cyclisierung zu den Dithia[3.3]metacyclophanen **22**, **29**, **38**, **43** und **46** gelingt analog dem bereits beschriebenen allgemeinen Verfahren. Die Reinigung aller Verbindungen erfolgte hier durch Umkristallisation aus Aceton.

**6-tert-Butyl-15-nitro-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-9-carbonsäure-methylester (22)**: Lösung A: 2.15 g (10 mmol) **21** in 100 ml Benzol, 120 ml Ethanol und 30 ml DMF. Lösung B: 0.8 g (20 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 3.78 g (10 mmol) **20** in 250 ml Benzol. Solvens: 750 ml Benzol, 750 ml Ethanol. Ausb. 2.63 g (61%), Schmp. 164°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.56 (d, <sup>2</sup>J = 14 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.72 (d, <sup>2</sup>J = 15 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.11 (d, <sup>2</sup>J = 15 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.38 (d, <sup>2</sup>J = 14 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 6.85 (s, 2H; Ar-H), 7.64 (s, 2H; Ar-H), 7.76 (s, 1H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.53 (3 CH<sub>3</sub>), 34.22 (Cq), 36.14 (4 CH<sub>2</sub>), 52.40 (OCH<sub>3</sub>), 121.22 (2 CH), 126.65 (2 CH), 129.09 (Cq), 134.83 (2 Cq), 137.18 (2 Cq), 139.74 (CH), 148.07 (Cq), 153.32 (Cq), 169.31 (CO). – MS (70 eV), m/z: 431 [M<sup>+</sup>] (94%).

**15-Brom-6-tert-butyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-9-carbonsäure-methylester (29)**: Lösung A: 4.98 g (20 mmol) **28** in 50 ml DMF und 50 ml Benzol. Lösung B: 1.6 g (40 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 7.56 g (20 mmol) **20** in 100 ml Benzol. Solvens: 750 ml Benzol, 750 ml Ethanol. Ausb. 5.9 g (64%), Schmp. 182°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.54 (d, <sup>2</sup>J = 14 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.60 (d, <sup>2</sup>J = 15 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.97 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.00 (d, <sup>2</sup>J = 15 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.38 (d, <sup>2</sup>J = 14 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 6.88 (d, 2H; Ar-H), 6.95 (s, 2H; Ar-H), 7.32 (s, 1H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.87 (3 CH<sub>3</sub>), 34.44 (Cq), 36.24 (4 CH<sub>2</sub>), 52.28 (OCH<sub>3</sub>), 121.22 (Cq), 126.65 (2 CH), 127.70 (CH), 128.89 (2 CH), 129.09 (Cq), 137.27 (2 Cq), 139.83 (2 Cq), 153.08 (Cq), 169.38 (CO). – MS (70 eV), m/z: 464 [M<sup>+</sup>] (50%). – C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>BrO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (464.5): ber. C 56.89, H 5.21; gef. C 56.45, H 5.33.

**15-Brom-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure-tert-butylester (38)**: Lösung A: 2.99 g (12 mmol) **28** in 30 ml DMF und 70 ml Benzol. Lösung B: 0.96 g (24 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 4.40 g (12 mmol) **17** in 100 ml Benzol. Solvens: 750 ml Benzol, 750 ml Ethanol. Ausb. 2.55 g (47%) *synlanti*-Isomerengemisch, Schmp. 153°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.58 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.49 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.58 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.70 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.79 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 6.92 (d, 2H; Ar-H), 6.98 (t, 1H; Ar-H), 7.10 (t, 1H; Ar-H), 7.20 (t, 1H; Ar-H), 7.23 (d, 2H; Ar-H), 7.32 (t, 1H; Ar-H), 7.46 (d, 2H; Ar-H), 7.72 (d, 2H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.18 (2 · 3 CH<sub>3</sub>), 33.11 (2 CH<sub>2</sub>), 35.38 (2 CH<sub>2</sub>), 37.51 (2 CH<sub>2</sub>), 37.67 (2 CH<sub>2</sub>), 80.94 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 81.29 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 122.30 (Cq), 122.39 (Cq), 128.24 (2 CH), 128.31 (CH), 128.71 (2 CH), 129.90 (CH), 130.18 (2 CH), 130.59 (2 CH), 132.21 (Cq), 132.56 (Cq), 133.49 (CH), 134.77 (CH), 136.99 (2 Cq), 138.42 (2 Cq), 139.10 (2 Cq), 140.41 (2 Cq), 165.15 (CO), 165.22 (CO). – MS (70 eV), m/z: 452 [M<sup>+</sup>] (100%).

**6-tert-Butyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-9-carbonsäure-tert-butylester (43)**: Lösung A: 1.70 g (10 mmol) **42** in 100 ml Ethanol. Lösung B: 0.8 g (20 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 4.20 g (10 mmol) **10** in 100 ml Benzol. Solvens: 750 ml Benzol, 750 ml Ethanol. Ausb. 2.35 g (54%), Schmp. 157°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.70 [s, 9H; OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.57 (d, <sup>2</sup>J = 14 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.67 (d, <sup>2</sup>J = 15 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.07 (d, <sup>2</sup>J = 15 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.41 (d, <sup>2</sup>J = 14 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 6.80 (m, 5H; Ar-H), 7.41 (s, 1H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.39 (3 CH<sub>3</sub>), 30.74 (3 CH<sub>3</sub>), 34.30 (Cq), 35.84 (2 CH<sub>2</sub>), 36.63 (2 CH<sub>2</sub>), 82.24 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 125.82 (2 CH), 126.48 (2 CH), 128.01 (2 Cq), 129.06 (2 Cq), 131.10 (Cq), 136.30 (CH), 137.57 (CH), 151.60 (Cq), 168.10 (CO). – MS (70 eV), m/z: 428 [M<sup>+</sup>] (12%).

**2,11-Dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure-tert-butylester (46)**: Lösung A: 1.70 g (10 mmol) **42** in 100 ml Ethanol. Lösung B: 0.8 g (20 mmol) NaOH in 5 ml Wasser und 95 ml Ethanol. Lösung C: 3.64 g (10 mmol) **17** in 100 ml Benzol. Solvens: 750 ml Benzol, 750 ml Ethanol. Ausb. 2.68 g (72%), Schmp. 90°C. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.56 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.75 (d, <sup>2</sup>J = 2.5 Hz, 8H; CH<sub>2</sub>), 6.87 (m, 3H; Ar-H), 6.92 (s, 1H; Ar-H), 7.00 (s, 1H; Ar-H), 7.47 (d, 2H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.12 (3 CH<sub>3</sub>), 37.28 (2 CH<sub>2</sub>), 37.70 (2 CH<sub>2</sub>), 80.79 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 127.20 (2 CH), 128.08 (2 CH), 128.33 (CH), 131.44 (CH), 132.15 (Cq), 135.20 (Cq), 136.85 (2 Cq), 137.20 (2 Cq), 165.30 (CO). – MS (70 eV), m/z: 372 [M<sup>+</sup>] (82%). – C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: ber. 372.1217; gef. 372.1217. – ber. C 67.71, H 6.49; gef. C 67.14, H 6.59.

**Disulfone 23, 30 und 44; allgemeines Verfahren**: Eine Lösung von 5 mmol des entsprechenden 2,11-Dithia[3.3]metacyclophanes in 10 ml Benzol, 20 ml Eisessig und 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) wird 6 h unter Rühren auf 60°C erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert die ausgefallenen Sulfone ab und trocknet i. Vak. Die so erhaltenen Sulfone sind meist analysenreine, farblose Pulver.

**6-tert-Butyl-15-nitro-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-9-carbonsäure-methylester-2,2,11,11-tetraoxid (23)**: Ausb. >90%, Schmp. >300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.08 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.06 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.21 (d, 4H; CH<sub>2</sub>), 4.69 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.85 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 7.42 (s, 2H; Ar-H), 7.94 (s, 1H; Ar-H), 8.08 (s, 2H; Ar-H). – MS (70 eV), m/z: 495 [M<sup>+</sup>] (1%). – C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: ber. 495.1022; gef. 495.1030.

**15-Brom-6-tert-butyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-9-carbonsäure-methylester-2,2,11,11-tetraoxid (30)**: Ausb. >90%, Schmp. >300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.21 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.03 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 4.07 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.18 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.53 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.82 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 7.32 (s, 2H; Ar-H), 7.46 (s, 3H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.72 (3 CH<sub>3</sub>), 34.87 (Cq), 53.34 (OCH<sub>3</sub>), 58.97 (2 CH<sub>2</sub>), 60.03 (2 CH<sub>2</sub>), 121.78 (Cq), 126.94 (2 Cq), 130.08 (2 CH), 130.30 (Cq), 130.37 (2 Cq), 131.74 (CH), 132.77 (2 CH), 154.25 (Cq), 168.85 (Cq). – MS (70 eV), m/z: 530 [M<sup>+</sup>] (18%).

**6-tert-Butyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-9-carbonsäure-tert-butylester-2,2,11,11-tetraoxid (44)**: Ausb. >90%, Schmp. >300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.14 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.68 [s, 9H; OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.13 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 4.53 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 4.82 (d, 2H; CH<sub>2</sub>), 6.98 (t, 1H; Ar-H), 7.23 (d, 2H; Ar-H), 7.43 (s, 2H; Ar-H), 7.53 (s, 1H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.37 (3 CH<sub>3</sub>), 30.57 (3 CH<sub>3</sub>), 34.76 (Cq), 58.56 (2 CH<sub>2</sub>), 60.99 (2 CH<sub>2</sub>), 84.60 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 126.42 (2 Cq), 128.31 (CH), 128.40 (2 Cq), 129.58 (2 CH), 129.99 (2 CH), 131.85 (Cq), 133.95 (CH), 152.61 (Cq), 167.89 (CO). – MS (70 eV), m/z: 492 [M<sup>+</sup>] (35%).

[2.2]Metacyclophane **24**, **31** und **45** durch Sulfonpyrolyse; allgemeines Verfahren: Die Pyrolyse der Sulfone erfolgt in einer speziellen Quarzpyrolyseapparatur. Sie besteht aus einem einseitig zugeschmolzenen Quarzrohr mit 11 mm Durchmesser, das über einen Kern aus Quarzglas mit einer Kühlfalle und einer Öldiffusionspumpe verbunden ist. Die zu pyrolysierende Substanz wird in Portionen zwischen 50 und 400 mg am Ende des zugeschmolzenen Quarzrohres über ungefähr 2 cm verteilt und durch etwas Quarzwolle fixiert. Die Apparatur wird anschließend evakuiert (Pumpenvakuum:  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Torr) und die Temperatur mittels der beweglichen Ringöfen in der Sublimationszone auf 180–220°C, die Temperatur der Pyrolysezone konstant auf 500°C gebracht. Während der etwa einstündigen Dauer der Pyrolyse scheidet sich das Pyrolysat bereits kurz hinter dem letzten Pyrolyseofen an der kalten Quarzrohrwand meist als gelbbraunliches Öl ab. Das Rohprodukt wird aus dem Pyrolyserohr mit Trichlormethan aufgenommen und entweder chromatographisch gereinigt oder umkristallisiert.

5-tert-Butyl-13-nitro[2.2]metacyclophan-8-carbonsäuremethylester (**24**): Sublimationstemp. 185°C, Pyrolysetemp. 500°C, Pyrolysedruck  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr, säulenchromatographische Reinigung,  $R_f = 0.59$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausb. 69%, Schmp. 130°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36$  [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.31 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.12 (m, 6H; CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.23 (s, 2H; Ar-H), 7.93 (d, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.20$  (3 CH<sub>3</sub>), 34.67 (Cq), 37.35 (2 CH<sub>2</sub>), 41.26 (2 CH<sub>2</sub>), 51.03 (OCH<sub>3</sub>), 121.86 (2 CH), 124.64 (2 CH), 132.64 (Cq), 137.78 (2 Cq), 140.33 (CH), 142.56 (2 Cq), 147.73 (Cq), 155.98 (Cq), 165.12 (CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 367 [M<sup>+</sup>] (100%).

13-Brom-5-tert-butyl[2.2]metacyclophan-8-carbonsäuremethylester (**31**): Sublimationstemp. 185°C, Pyrolysetemp. 500°C, Pyrolysedruck  $4 \cdot 10^{-4}$  Torr, säulenchromatographische Reinigung,  $R_f = 0.64$  [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether 40–60 (5:1)], Kristalle aus Aceton. Ausb. 87%, Schmp. 132°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$  [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.19 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.01 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.25 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.41 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.17 (d, 2H; Ar-H), 7.18 (d, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.23$  (qm,  $^1J = 125$ ,  $^3J = 6$  Hz; 3 CH<sub>3</sub>), 34.58 (m; Cq), 37.88 (tm,  $^1J = 134$  Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 41.14 (tm,  $^1J = 134$  Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 50.97 (qs,  $^1J = 148$  Hz; OCH<sub>3</sub>), 120.52 (m; Cq), 124.72 (dm,  $^1J = 157$ ,  $^3J = 5$  Hz; 2 CH), 129.12 (dq,  $^1J = 165$ ,  $^3J = 6$  Hz; 2 CH), 133.03 (m; Cq), 133.49 (dm,  $^1J = 160$ ,  $^3J = 3$  Hz; CH), 138.82 (m; 2 Cq), 143.35 (m; 2 Cq), 155.18 (m; Cq), 165.22 (m; CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 400 [M<sup>+</sup>] (25%). – C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>2</sub>: ber. 400.1038; gef. 400.1049. – ber. C 65.84, H 6.28; gef. C 65.72, H 6.18.

5-tert-Butyl[2.2]metacyclophan-8-carbonsäure (**45**): Sublimationstemp. 195°C, Pyrolysetemp. 500°C, Pyrolysedruck  $10^{-5}$  Torr, Reinigung durch präp. Dickschicht-Chromatographie,  $R_f = 0.18$  (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Ausb. 72%, Schmp. 253°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.22 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.05 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.45 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.73 (s, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.01 (s, 2H; Ar-H), 7.02 (s, 1H; Ar-H), 7.21 (s, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.26$  (3 CH<sub>3</sub>), 34.66 (Cq), 38.04 (2 CH<sub>2</sub>), 41.48 (2 CH<sub>2</sub>), 124.93 (2 CH), 126.36 (2 CH), 127.26 (CH), 131.81 (Cq), 135.04 (CH), 136.59 (2 Cq), 144.99 (2 Cq), 155.56 (Cq), 168.83 (CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 308 [M<sup>+</sup>] (62%).

2,11-Dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure (**47**): allgemeines Verfahren: 0.5 mmol des entsprechenden tert-Butylesters werden bei Raumtemp. in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst. Nach 10 min wird mit Wasser verdünnt, die ausgefallene freie Säure abfiltriert, mit reichlich Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man kristallisiert aus Aceton um und erhält farblose Kristalle. Ausb. >90%, Schmp. 207°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.78$  (s, 4H; CH<sub>2</sub>),

3.80 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.98 (br, 1H; OH), 6.87 (m, 3H; Ar-H), 7.02 (s, 1H; Ar-H), 7.21 (s, 1H; Ar-H), 7.58 (s, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.50$  (2 CH<sub>2</sub>), 38.09 (2 CH<sub>2</sub>), 127.35 (2 CH), 128.56 (CH), 128.82 (2 CH), 129.33 (CH), 131.40 (CH), 136.47 (Cq), 136.92 (2 Cq), 137.77 (2 Cq), 171.00 (CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 316 [M<sup>+</sup>] (100%).

13-Amino-5-tert-butyl[2.2]metacyclophan-8-carbonsäuremethylester (**25**): Eine Suspension von 532 mg (1.45 mmol) **24** und 3.27 g (14.5 mmol) Zinn(II)-chlorid  $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 8 ml Ethanol wird 15 h im Ultraschallbad behandelt. Anschließend gibt man die nun klare Reaktionslösung auf Eis/Wasser, macht mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung leicht alkalisch und extrahiert mehrfach mit Essigsäure-ethylester. Nach Trocknen mit NaSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. [ $R_f = 0.38$  Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol (20:1)]. Man erhält hellgelbe Kristalle. Ausb. 430 mg (88%), Schmp. 118°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35$  [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.17 (ddd,  $^2J = 12.4$ ,  $^3J_{\text{ax-eq}} = 5.2$ ,  $^3J_{\text{ax-ax}} = 12$  Hz, 2H; CH<sub>ax</sub>), 2.90 (ddd,  $^2J = 12.4$ ,  $^3J_{\text{eq-ax}} = 5.2$ ,  $^3J_{\text{eq-eq}} = 2.6$  Hz, 2H; CH<sub>eq</sub>), 2.99 (ddd,  $^2J = 12.4$ ,  $^3J_{\text{eq-ax}} = 5.2$ ,  $^3J_{\text{eq-eq}} = 2.6$  Hz, 2H; CH<sub>eq</sub>), 3.25 (m, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 3.32 (ddd,  $^2J = 12.4$ ,  $^3J_{\text{ax-eq}} = 5.2$ ,  $^3J_{\text{ax-ax}} = 12$  Hz, 2H; CH<sub>ax</sub>), 3.43 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.49 (br, 1H; NH<sub>2</sub>), 6.39 (d, 2H; Ar-H), 7.15 (s, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.25$  (3 CH<sub>3</sub>), 34.53 (Cq), 38.08 (2 CH<sub>2</sub>), 41.54 (2 CH<sub>2</sub>), 50.79 (OCH<sub>3</sub>), 113.41 (2 CH), 124.60 (2 CH), 126.46 (CH), 132.89 (Cq), 138.08 (2 Cq), 144.25 (2 Cq), 145.88 (Cq), 154.54 (Cq), 165.37 (CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 337 [M<sup>+</sup>] (13%). – C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>: ber. 337.2042; gef. 337.2036.

5-tert-Butyl-13-iod[2.2]metacyclophan-8-carbonsäuremethylester (**26**): Eine Lösung von 430 mg (1.53 mmol) **25** in 5 ml DMF wird im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Man säuert mit 1 ml halbkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und diazotiert mit 2 N NaNO<sub>2</sub>-Lösung, bis der Endpunkt durch Auftüpfeln auf KI-Stärke-Papier angezeigt wird. Überschüssiges NaNO<sub>2</sub> wird durch Zugabe von wenig Harnstoff vernichtet. Die Diazoniumsalz-Lösung wird nun langsam in eine kalt gesättigte KI-Lösung getropft und über Nacht gerührt. Man erhitzt zur Vervollständigung der Reaktion noch 30 min unter Rückfluß, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit CHCl<sub>3</sub>. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand säulenchromatographisch gereinigt [ $R_f = 0.63$ , Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether 40–60 (1:1)]. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausb. 180 mg (30%), Schmp. 85°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36$  [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.16 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.99 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.27 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.43 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.66 (t, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.17 (s, 2H; Ar-H), 7.37 (d, 2H; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.23$  (3 CH<sub>3</sub>), 34.59 (Cq), 37.92 (2 CH<sub>2</sub>), 40.98 (2 CH<sub>2</sub>), 51.10 (OCH<sub>3</sub>), 92.22 (Cq), 124.76 (2 CH), 133.02 (Cq), 134.19 (CH), 135.07 (2 CH), 139.06 (2 Cq), 143.43 (2 Cq), 155.21 (Cq), 165.27 (CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 448 [M<sup>+</sup>] (51%). – C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>IO<sub>2</sub>: ber. 448.0899; gef. 448.0899.

5-tert-Butyl-13-[(trimethylsilyl)ethynyl][2.2]metacyclophan-8-carbonsäuremethylester (**33**): 800 mg (2.0 mmol) **29**, 293 mg (0.41 ml, 3 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen, 100 mg (0.14 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 100 mg (0.52 mmol) CuI werden in 60 ml entgastem Triethylamin unter Schutzgas gelöst. Die Lösung wird 8 h auf 70°C erhitzt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt den dunklen Rückstand säulenchromatographisch [ $R_f = 0.74$ , Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether 40–60 (5:1)]. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 220 mg (26%), Schmp. 131°C. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  [s, 9H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.35 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.20 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.00 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.20 (m, 2H;

CH<sub>2</sub>), 3.39 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.62 (t, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.15 (d, 2H; Ar-H), 7.19 (s, 2H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.10 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.27 (3 CH<sub>3</sub>), 34.62 (Cq), 37.79 (2 CH<sub>2</sub>), 41.23 (2 CH<sub>2</sub>), 50.93 (OCH<sub>3</sub>), 92.45 (Cq), 106.24 (Cq), 121.42 (Cq), 124.69 (2 CH), 130.00 (2 CH), 133.09 (Cq), 134.09 (CH), 136.65 (2 Cq), 143.44 (2 Cq), 155.16 (Cq), 165.37 (CO). – MS (70 eV), *m/z*: 418 [M<sup>+</sup>] (85%). – C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Si: ber. 418.2328; gef. 418.2337.

*5-tert-Butyl-13-ethinyl[2.2]metacyclophan-8-carbonsäure-methylester (34)*: 250 mg (0.6 mmol) **33** werden mit 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 ml wasserfreiem Methanol 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und filtriert über Kieselgel. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, und man erhält farblose Kristalle. Ausb. >90%, Schmp. 69°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36 [s, 9H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.22 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.98 (s, 1H; Alkin-H), 3.03 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.22 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.37 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.67 (t, 1H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.18 (s, 2H; Ar-H), 7.19 (s, 2H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.26 (3 CH<sub>3</sub>), 34.61 (Cq), 37.81 (2 CH<sub>2</sub>), 41.22 (2 CH<sub>2</sub>), 50.87 (OCH<sub>3</sub>), 75.82 (CH), 84.66 (Cq), 120.35 (Cq), 124.70 (2 CH), 130.19 (2 CH), 133.05 (Cq), 135.29 (CH), 136.83 (2 Cq), 143.41 (2 Cq), 155.21 (Cq), 165.29 (CO). – MS (70 eV), *m/z*: 346 [M<sup>+</sup>] (48%). – C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: ber. 346.1933; gef. 346.1933.

*13,13'-(1,3-Butin-1,4-diyl)bis(5-tert-butyl[2.2]metacyclophan-8-carbonsäure-methylester) (35)*: 121 mg (0.35 mmol) **34** und 100 mg (0.52 mmol) CuI werden unter Schutzgas in 30 ml entgastem Triethylamin gelöst. Die Lösung wird 6 h auf 80°C erhitzt. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch. [*R*<sub>f</sub> = 0.76, Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 40–60 (1:1)]. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 70 mg (58%), Schmp. 276°C. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36 [s, 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.21 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.02 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 3.21 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.39 (s, 6H; OCH<sub>3</sub>), 3.67 (t, 2H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.20 (s, 4H; Ar-H), 7.22 (d, 4H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.26 (qm, <sup>1</sup>J = 126, <sup>3</sup>J = 6 Hz; 6 CH<sub>3</sub>), 34.62 (m; 2 Cq), 37.77 (tm, <sup>1</sup>J = 130 Hz; 4 CH<sub>2</sub>), 41.23 (tm, <sup>1</sup>J = 130 Hz; 4 CH<sub>2</sub>), 50.97 (q, <sup>1</sup>J = 147 Hz; 2 OCH<sub>3</sub>), 73.30 (s; 2 Cq), 82.21 (m; 2 Cq), 120.22 (m; 2 Cq), 124.69 (dm, <sup>1</sup>J = 156, <sup>3</sup>J = 5 Hz; 4 CH), 130.54 (dm, <sup>1</sup>J = 162, <sup>3</sup>J = 6 Hz; 4 CH), 133.04 (m; 2 Cq), 135.62 (dm, <sup>1</sup>J = 159, <sup>3</sup>J = 3 Hz; 2 CH), 136.93 (m; 4 Cq), 143.35 (m; 4 Cq), 155.26 (m; 2 Cq), 165.29 (m; 2 CO). – MS (70 eV), *m/z*: 690 [M<sup>+</sup>] (100%). – C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>: ber. 690.3709; gef. 690.3719.

*13,13'-(1,3-Butin-1,4-diyl)bis(5-tert-butyl[2.2]metacyclophan-8-carbonsäure) (6)*: Eine Lösung von 69 mg (0.1 mmol) **35** in 30 ml wasserfreiem Pyridin wird mit 403 mg (3.0 mmol) wasserfreiem LiI versetzt und 8 d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird danach i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml CHCl<sub>3</sub> und 20 ml 2 N HCl aufgenommen. Man extrahiert mehrfach mit CHCl<sub>3</sub>, wäscht die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 6 N HCl und trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt [Blitzchromatographie, Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Methanol (50:1)]. Man erhält ein farbloses Pulver. Ausb. 18 mg (27%), Schmp. >300°C, *R*<sub>f</sub> = 6.22. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin/TMS): δ = 1.39 [s, 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.33 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.12 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 3.89 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, 2H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.40 (s, 4H; Ar-H), 7.55 (d, 4H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin/TMS): δ = 31.36 (6 CH<sub>3</sub>), 34.73 (2 Cq), 38.06 (4 CH<sub>2</sub>), 41.77 (4 CH<sub>2</sub>), 74.16 (2 Cq), 79.80 (2 Cq), 83.99 (2 Cq), 120.41 (2 Cq), 125.03 (4 CH), 131.49 (4 CH), 136.60 (2 CH), 137.92 (4 Cq), 144.17 (4 Cq), 154.96 (2 Cq), 167.53 (2 CO). – MS (70 eV), *m/z*: 662 [M<sup>+</sup>] (22%). – C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>: ber. 662.3396; gef. 662.3384.

**36**: Ausb. 36 mg (53%), Schmp. 288°C, *R*<sub>f</sub> = 0.45. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35, 1.37 [s, 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.22, 2.26 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.03, 3.05 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.27 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.42 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.48 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 3.69, 3.72 (t, 2H; Ar-H<sub>i</sub>), 7.20, 7.21 (s, 4H; Ar-H), 7.28, 7.35 (d, 4H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.24, 31.28 (6 CH<sub>3</sub>), 34.66 (2 Cq), 37.82 (4 CH<sub>2</sub>), 41.29 (4 CH<sub>2</sub>), 50.99 (OCH<sub>3</sub>), 73.09, 73.81 (2 Cq), 82.10, 82.70 (2 Cq), 120.18, 120.44 (2 Cq), 124.74, 124.81 (4 CH), 130.55, 130.78 (4 CH), 131.82, 133.02 (2 Cq), 135.64, 136.09 (2 CH), 136.92, 137.03 (4 Cq), 143.44, 144.73 (4 Cq), 155.31, 155.77 (2 Cq), 165.23, 169.50 (2 CO). – MS (70 eV), *m/z*: 676 [M<sup>+</sup>] (63%). – C<sub>47</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>: ber. 676.3553; gef. 676.3568.

*15-[(Trimethylsilyl)ethinyl]-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure-tert-butylester (39)*: 452 mg (1.0 mmol) **38** werden unter Schutzgas in 20 ml entgastem Triethylamin bei 80°C gelöst. Nach vollständiger Auflösung gibt man 146 mg (0.21 ml, 1.5 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen, 100 mg (0.14 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 50 mg (0.26 mmol) CuI hinzu und erhitzt weitere 8 h bei 80°C. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Man erhält ein zähes, farbloses Öl. Ausb. 420 mg (90%), *R*<sub>f</sub> = 0.52, Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 40–60 (1:1). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.18 [s, 9H; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.57 [s, 9H; OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.68 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.75 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 6.85 (t, 1H; Ar-H), 6.99 (d, 2H; Ar-H), 7.05 (t, 1H; Ar-H), 7.48 (d, 2H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.09 [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.86 (Cq), 28.19 (3 CH<sub>3</sub>), 37.23 (2 CH<sub>2</sub>), 37.42 (2 CH<sub>2</sub>), 80.91 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 93.80 (Cq), 104.57 (Cq), 128.24 (2 CH), 130.42 (2 CH), 131.52 (CH), 132.29 (Cq), 135.30 (CH), 136.90 (2 Cq), 137.18 (2 Cq), 165.20 (CO). – MS (70 eV), *m/z*: 468 [M<sup>+</sup>] (100%). – C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si: ber. 468.1613; gef. 468.1610.

*15-Ethinyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure-tert-butylester (40)*: 800 mg (1.7 mmol) **39** werden mit 200 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 80 ml wasserfreiem Methanol 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausb. 620 mg (92%), Schmp. 127°C, *R*<sub>f</sub> = 0.38, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 40–60 (1:1). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57 [s, 9H; OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.90 (s, 1H; Alkin-H), 3.70 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.76 (s, 4H; CH<sub>2</sub>), 6.95 (d, 2H; Ar-H), 6.98 (t, 1H; Ar-H), 7.13 (t, 1H; Ar-H), 7.46 (d, 2H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.12 (3 CH<sub>3</sub>), 37.45 (2 CH<sub>2</sub>), 37.52 (2 CH<sub>2</sub>), 76.93 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 80.88 (CH), 83.10 (Cq), 122.17 (Cq), 128.20 (2 CH), 130.81 (2 CH), 131.76 (CH), 132.23 (Cq), 134.95 (CH), 137.10 (2 Cq), 137.22 (2 Cq), 165.20 (CO). – MS (70 eV), *m/z*: 396 [M<sup>+</sup>] (79%). – C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: ber. 396.1218; gef. 396.1213.

*15,15'-(1,3-Butin-1,4-diyl)bis(2,11-dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure-tert-butylester) (41)*: Eine Lösung von 198 mg (0.50 mmol) **40** in 50 ml wasserfreiem Pyridin wird mit 1.98 g (20 mmol) wasserfreiem CuCl und 269 mg (2 mmol) wasserfreiem CuCl<sub>2</sub> versetzt und 5 d bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert den Feststoff ab und gibt das Filtrat unter heftigem Rühren zu einer Mischung aus 300 ml Eis/Wasser, 30 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 100 ml Diethylether. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nun mehrfach mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und anschließend mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält ein farbloses Pulver. Ausb. 130 mg (66%), Schmp. >300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.58 [s, 18H; OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.72 (s, 8H; CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, 8H; CH<sub>2</sub>), 6.97 (d, 4H; Ar-H), 7.00 (t, 2H; Ar-H), 7.12 (t, 2H; Ar-H), 7.47 (d, 4H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.62

Tab. 1. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung

	12a	12b	19a	43	46
<b>Kristallparameter</b>					
Empirische Formel	C <sub>42</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
Molmasse [a.m.u.]	743.1	743.1	743.1	428.6	430.6
Kristall-Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristalldim. [mm]	0.25·0.25·0.35	0.3·0.4·0.5	0.3·0.4·0.6	0.4·0.7·1.0	0.3·0.6·0.6
Kristallsystem	monoklin	triklin	tetragonal	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /a (Nr.14)	P $\bar{1}$ (Nr.2)	I4 <sub>1</sub> /a (Nr.88)	P $\bar{1}$ (Nr.2)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr.19)
a [Å]	16.948(2)	11.339(1)	29.582(2)	8.845(1)	8.747(1)
b [Å]	13.276(3)	13.352(1)	29.582(2)	11.077(1)	15.117(1)
c [Å]	18.648(2)	14.359(1)	17.856(1)	13.357(1)	17.484(1)
$\alpha$ [°]		62.64(1)		66.89(1)	
$\beta$ [°]	111.67(1)	89.22(1)		74.79(1)	
$\gamma$ [°]		88.29(1)		84.55(1)	
V [Å <sup>3</sup> ]	3899(1)	1929.8(3)	15626(2)	1161.4(1)	2311.9(2)
Z	4	2	16	2	4
$\rho$ (ber.) [gcm <sup>-3</sup> ]	1.27	1.28	1.26	1.23	1.24
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.27	0.29	0.27	0.24	0.25
F(000)	1576	788	6304	460	920
<b>Strukturlösung und -verfeinerung</b>					
Parameter	586	451	470	262	262
Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$	[a]	$g = 0.0005$	$g = 0.0005$	$g = 0.0003$	$g = 0.0005$
Gemessene Reflexe		7060	9950	4284	4389
Unabh. Reflexe	6843	6763	5090	4091	4070
Beobachtete Reflexe mit $ F  > p\sigma(F)$	3251[b]	4209	2508	3479	3092
p		3	3	3	4
R	0.067	0.057	0.068	0.043	0.042
R <sub>w</sub>	0.084	0.054	0.056	0.047	0.041
Restelektronendichte (max./min.)[eÅ <sup>-3</sup> ]	0.52	0.97/-0.35	0.25/-0.31	0.28/-0.28	0.29/-0.27
<b>Meßparameter</b>					
Scan-Typ	2 $\theta/\omega$	$\Theta/\omega$	$\omega$	$\omega$	$\Theta/\omega$
Scan-Bereich	0.55° + 0.35tan $\Theta$	0.90° + 0.35tan $\Theta$	0.90° + 0.35tan $\Theta$	1.00° + 0.35tan $\Theta$	1.00° + 0.35tan $\Theta$
gem. Bereich	4° < 2 $\theta$ < 50° 0 ≤ h ≤ 20 0 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22	4° < 2 $\theta$ < 50° -13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 17	4° < 2 $\theta$ < 45° 0 ≤ h ≤ 31 0 ≤ k ≤ 31 -19 ≤ l ≤ 13	3° < 2 $\theta$ < 50° -10 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 13 0 ≤ l ≤ 15	4° < 2 $\theta$ < 50° -10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 0 -20 ≤ l ≤ 0

<sup>[a]</sup>  $\omega = \omega' \cdot [1.0 - (\Delta F/6 \cdot \sigma F)^2]^2$ ;  $\omega'$ : Chebychev-Polynom für  $F_c$  mit drei Koeffizienten (7.21, 1.68 und 5.35). – <sup>[b]</sup>  $l > 3\sigma(l)$ .

MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 28.21 (6 CH<sub>3</sub>), 37.42 (4 CH<sub>2</sub>), 37.52 (4 CH<sub>2</sub>), 73.93 (2 Cq), 80.98 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 81.12 (2 Cq), 121.83 (2 Cq), 128.27 (4 CH), 131.12 (4 CH), 132.23 (2 CH), 132.41 (2 Cq), 134.99 (2 CH), 137.14 (4 Cq), 137.45 (4 Cq), 165.20 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 790 [M<sup>+</sup>] (1%). – C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: ber. 790.2279; gef. 790.2297.

15,15'-(1,3-Butin-1,4-diyl)bis(2,11-dithia[3.3]metacyclophan-6-carbonsäure) (3): 34 mg (0.05 mmol) **41** werden mit 5 ml Trifluoressigsäure versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach gibt man das Reaktionsgemisch auf 20 ml Eis/Wasser, filtriert ab und wäscht mit reichlich Wasser nach. Der erhaltene farblose Feststoff wird i. Vak. getrocknet. Ausb. >90%, Schmp. >300°C. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\delta$  = 3.82 (s, 8H; CH<sub>2</sub>), 3.92 (s, 8H; CH<sub>2</sub>), 7.07 (d, 4H; Ar-H), 7.15 (t, 2H; Ar-H), 7.34 (t, 2H; Ar-H), 8.05

(d, 4H; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR (62.89 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\delta$  = 37.50 (4 CH<sub>2</sub>), 37.85 (4 CH<sub>2</sub>), 74.44 (2 Cq), 81.92 (2 Cq), 121.88 (2 Cq), 124.28 (2 CH), 129.28 (4 CH), 131.37 (4 CH), 132.86 (2 CH), 138.16 (4 Cq), 138.42 (6 Cq), 168.64 (2 CO). – MS (70 eV),  $m/z$ : 678 [M<sup>+</sup>] (1%). – C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: ber. 678.1027; gef. 678.1022.

Röntgenstrukturanalysen von **12a**, **12b**, **19a**, **43** und **47** (Tab. 1)<sup>[21]</sup>: Geeignete Einkristalle von **12a** wurden durch Dampfdiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **12a** in CHCl<sub>3</sub> erhalten. **12b** kristallisierte direkt aus CHCl<sub>3</sub> aus und die anderen Metacyclophane aus Aceton. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.07 pm) bei Raumtemp. Die Strukturen wurden

mit direkten Methoden gelöst. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-PLUS-Programm<sup>[22]</sup> durchgeführt (Bei **12a** mit den Programmen SHELXS-86<sup>[23]</sup> und CRYSTALS<sup>[24]</sup>). Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit dem Riding-Modell verfeinert. Bei **12a** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS<sup>[25]</sup> durchgeführt. Eine der Dithia[3.3]metacyclophan-Einheiten ist hier fehlgeordnet. Die fehlgeordneten Moleküle wurden mit 89 geometrischen Restraints verfeinert, um beide Orientierungen voneinander zu trennen (Besetzungsfaktor 0,5). Bei **19a** sind zwei Schwefel-Atome und eine Methylengruppe fehlgeordnet [s.o.f.<sub>S2,C3</sub> = 0,58(1); s.o.f.<sub>S26</sub> = 0,53(1)].

- [1] C. W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4921–4922.
- [2] [2a] J. McKenna, J. M. McKenna, D. W. Thornthwaite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 809–811. – [2b] R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 404–405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 396–397. – [2c] M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1024–1028. – [2d] S. C. Zimmerman, C. M. VanZyl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7894–7896. – [2e] J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8055–8057. – [2f] F. Vögtle, H. Koch, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2129–2135. – [2g] R. Güther, M. Nieger, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 647–649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 601–603. – [2h] siehe Lit.<sup>[3]</sup>
- [3] [3a] J. Rebek, Jr., L. Marshall, R. Wolak, J. McManis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1170–1171. – [3b] J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2426–2431. – [3c] Übersicht: J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261–272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245–255.
- [4] D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5140–5143.
- [5] Vgl. „Konformationsdesign“: R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1124–1134.
- [6] Vgl. *syn*-Konformation von Dithia[3.3]metacyclophanen: F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**; *Cyclophane-Chemistry*, Wiley, Chichester, **1993**; Ausnahmen: J. Breitenbach, R. Hoss, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 255–258.
- [7] Vgl. *anti*-Konformation von [2.2]Metacyclophanen: [7a] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 75–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 73–83; *Cyclophanes, I, II* (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, London, **1983**. – [7b] F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [8] Die Synthese von 3,3',5,5'-Tetrakis(mercaptomethyl)biphenyl gelingt ausgehend vom 5-Aminoisophthalsäure-dimethylester in fünf Synthesestufen. Vgl. Ralf Güther, Dissertation, Univ. Bonn, **1993**.
- [9] Die Synthese aller Bis(brommethyl)benzoesäureester gelingt durch NBS-Bromierung der entsprechenden Dimethyl-Verbindungen. Überblick über theoretische und praktische Aspekte von Bromierungen mit NBS: [9a] W. Offermann, Dissertation, Univ. Bonn, **1979**. – [9b] C. Reutel, Diplomarbeit, Univ. Bonn, **1990**.
- [10] P. Knops, N. Sendhoff, H. B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *161*, 1–36.
- [11] Die computergesteuerte Dosierstation wurde in Zusammenarbeit mit den Werkstätten der chemischen Institute der Universität Bonn entwickelt und gebaut. Die Dosieranlage besteht aus drei Glas-Teflon-Kolbenpumpen der Firma Fortuna mit einem Fassungsvermögen von je 300 ml, die über Schrittmotoren angetrieben werden. Die Steuerung erfolgt über einen Microcomputer MCS 8052AH-Basic von Intel. Im Experiment können mit dieser Anlage drei Komponenten wahlweise synchron oder asynchron zu einem Reaktionsgemisch dosiert werden. Die Programmierung der Dosierstation ist einfach, und die präzise Steuerung der Zuflußgeschwindigkeiten von 0,1 bis 200 ml/h ermöglicht auch bei Langzeitversuchen die exakte Dosierung der Reaktionskomponenten.
- [12] [12a] J. Dohm, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *161*, 69–106. – [12b] F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 515–529.
- [13] Carbonsäuren aus Carbonsäureestern durch säurekatalysierte Hydrolyse: *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, Bd. E5, Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, **1985**, S. 225–231.
- [14] Übersicht über den gezielten Aufbau von Biarylverbindungen: G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977–991.
- [15] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839–842.
- [16] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* **1984**, 736–738.
- [17] [17a] K. Sonogashira, Y. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *39*, 4467–4470. – [17b] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis*, **1980**, 627–630. – [17c] siehe Lit.<sup>[21]</sup>
- [18] U. Lüning, C. Wangnick, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 397–402; andere Methoden führten nicht zum Erfolg.
- [19] Von den Verbindungen **24**, **31** und **33** wurden ebenfalls Röntgenstrukturanalysen erhalten, die an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [20] [20a] K. A. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**. – [20b] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 433–436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 442–444. – [20c] R. Hoss, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1584–1585. – [20d] R. Hoss, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1003–1009.
- [21] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57838, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1989**.
- [23] G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175–189.
- [24] D. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *Crystals*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, **1990**.
- [25] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[329/93]