

Gürtelförmige Moleküle mittels repetitiver Synthesestrategie

Wolfgang Josten^a, Detlef Karbach^a, Martin Nieger^b, Fritz Vögtle^{*a}, Klaus Hägele^c, Michael Svoboda^c und Michael Przybylski^c

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz^c,
Universitätsstraße 10, 78434 Konstanz

Eingegangen am 29. Oktober 1993

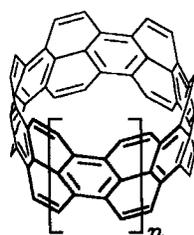
Key Words: Azaphanes / Cyclophanes / Macrocycles / Molecular belts / Multistep strategy

Belt-Shaped Molecules by a Repetitive Synthetic Strategy

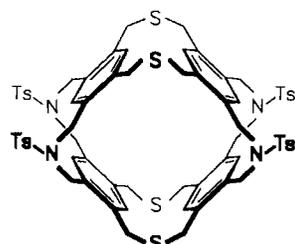
Belt-shaped molecules of the general type **2** containing up to five benzene ring units (cf. **37**) have been synthesized by macrocyclisation reactions of ribbon-shaped precursors. An intermolecular cyclization step generates the macrohetero-

cycles **38** and **40**. The fourfold-bridged cyclophane **36** are prepared by intra- and intermolecular cyclization reactions. The X-ray structure analyses of **14**, **16**, **22**, **23**, **28**, and **36** show S-shaped conformations of the molecules.

Moleküle, die makroskopischen Strukturen entsprechen oder deren Funktionen nachahmen, haben in den vergangenen Jahren große Beachtung gefunden^[1]. Rohr- oder gürtelförmige Moleküle, auf die wir vor Jahren hingewiesen haben^[2], sind noch kaum untersucht^[3]. Kohlenwasserstoffe wie **1** sind nicht nur aufgrund ihres stark verzerrten π -Systems bemerkenswert; sie stellen auch ein Bindeglied zur aktuellen Forschung der „Nanotube-Fullerene“ dar^[4]. Überdies könnten sie in ihrem Inneren bei geeigneter Größe und Anordnung von nichtkovalenten Bindungsstellen Ionen oder Moleküle als Gastpartikel aufnehmen^[5]. Die Synthese rohr- oder gürtelförmiger Moleküle ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden^[3]. Einen allgemeinen Zugang zu dieser Verbindungsklasse bieten, wie aus dieser Arbeit hervorgeht, geeignet funktionalisierte [3.3]Metacyclophane, deren Molekülstruktur durch Variation oder spätere Eliminierung der Heteroatome^[6] vielfältig variiert werden kann.



I

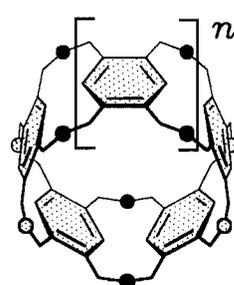


1

Entscheidende Voraussetzung für die Darstellung solcher rohrförmigen Moleküle ist eine variable, repetitive Synthesestrategie zum Aufbau entsprechend funktionalisierter

bandförmiger Moleküle als Vorstufen. Dies konnten wir bereits früher mit der gelungenen Synthese des Moleküls **1**, das vier Benzolringe enthält, zeigen^[3e,7].

Wir stellen in dieser Arbeit neue Synthesewege zu weiteren bandförmigen Molekülen vor, welche in einem Cyclisierungsschritt zu gürtelförmigen Makrocyclen mit 5 Benzolringeinheiten (vgl. **2**, **37**) und, als „Nebenprodukte“ nachweisbar, zu gürtelförmigen Makrocyclen mit bis zu 200 Ringgliedern (vgl. **3–9**) umgesetzt werden können.



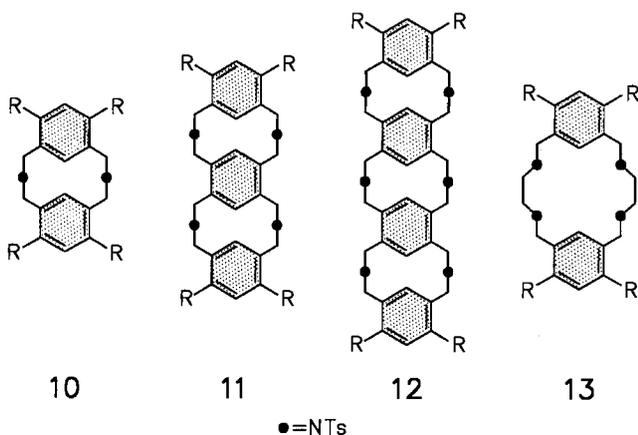
2–9 : ○ = S, ● = NTs

- 2** : $n=1$ (5 Benzolringe)
- 3** : $n=6$ (10 Benzolringe)
- 4** : $n=11$ (15 Benzolringe)
- 5** : $n=16$ (20 Benzolringe)
- 6** : $n=21$ (25 Benzolringe)
- 7** : $n=26$ (30 Benzolringe)
- 8** : $n=31$ (35 Benzolringe)
- 9** : $n=36$ (40 Benzolringe)

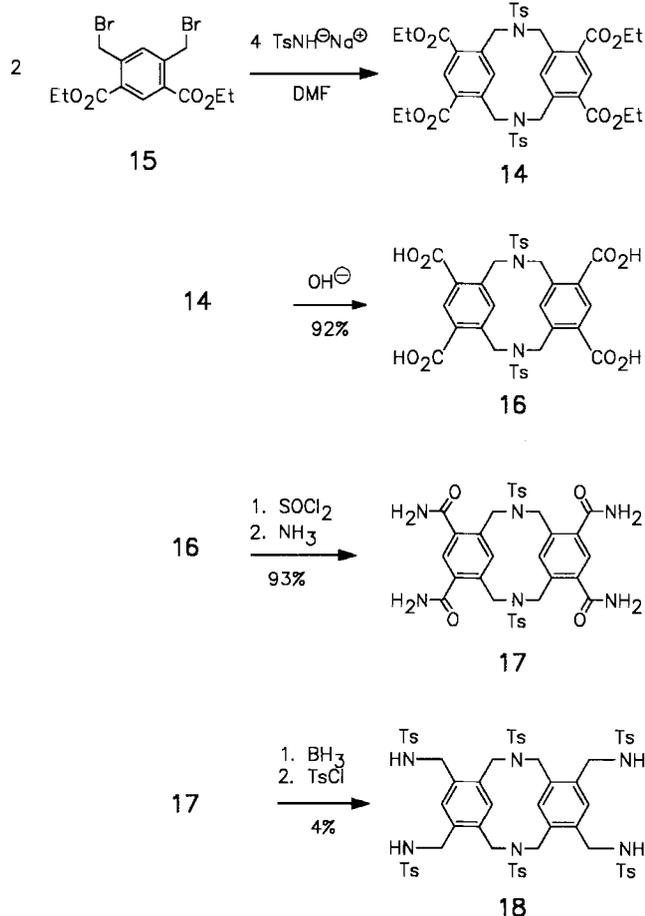
1. Darstellung neuer bandförmiger Moleküle

Vier verschiedene Grundgerüste vierfach funktionalisierter Metacyclophane wurden untersucht: die Diaza[3.3]benzeno(2)phane **10**, die Tetraaza[3.3]benzeno(3)phane **11**, die Hexaaza[3.3]benzeno(4)phane **12** und die Tetraaza[6.6]benzeno(2)phane **13**^[8].

Die [3.3]Metacyclophane sind leicht zugängliche Verbindungen, die aufgrund ihrer Flexibilität und ihrer Stereoche-



mie – sie nehmen bevorzugt die *syn*-Konformation ein^[8,9] – für Makrocyclisierungsreaktionen ideale Voraussetzungen mitbringen. Die zum Vergleich dargestellten [6.6]Metacyclophane (**30–33**, s. u.) sind ebenso leicht zugänglich, zeigen jedoch aufgrund ihres flexibleren Grundgerüsts in den Makrocyclisierungsreaktionen deutliche Unterschiede in ihrer Reaktivität.



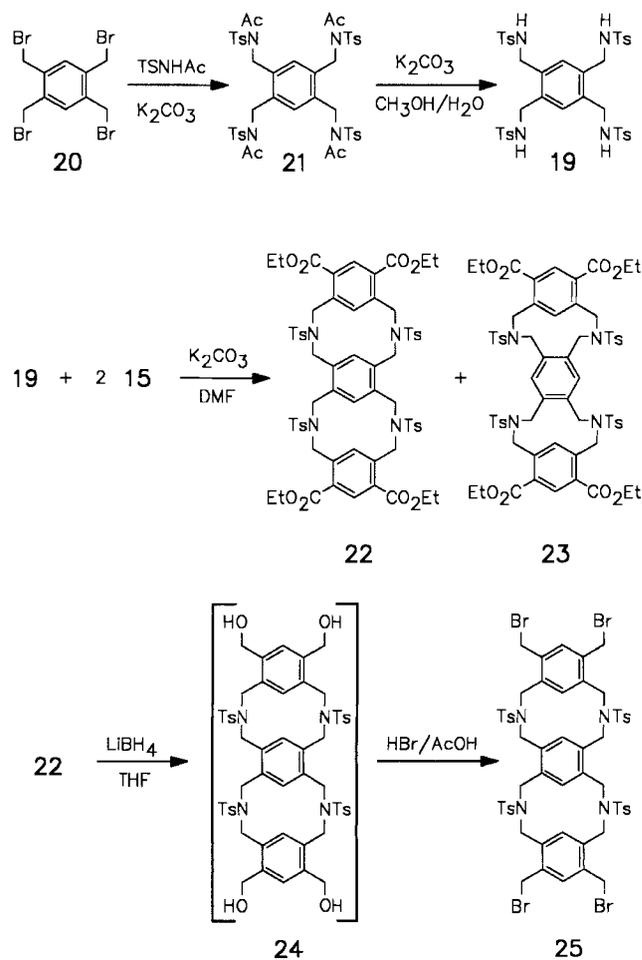
Vierfach funktionalisierte Diaza[3.3]benzeno(2)phane

Die Darstellung des bereits früher von uns beschriebenen Tetraesters **14**^[7] gelingt durch Umsetzung von **15** mit 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz in DMF. Die Hydrolyse

der Esterfunktionen mit ethanolischer KOH-Lösung und anschließendes Ansäuern mit wässriger HCl führt zur Tetracarbonsäure **16**, die nach Überführung in das Säurechlorid durch Einleiten von Ammoniak zum entsprechenden Tetraamid **17** derivatisiert wird. Reduktion der Carboxygruppen mit dem BH_3/THF -Komplex und direkte Umsetzungen mit 4-Toluolsulfonylchlorid liefert den Cyclisierungsbaustein **18**^[10].

Vierfach funktionalisierte Tetraaza[3.3]benzeno(3)phane

Zentraler Baustein zur Darstellung der Diaza[3.3]benzeno(3)phane ist **19**, das aus **20** durch Reaktion mit *N*-Acetyl-4-toluolsulfonamid und anschließende Abspaltung der Acetylgruppen aus **21** mit wässriger KOH-Lösung zugänglich ist. **19** wird in einer doppelten Cyclisierungsreaktion mit der Bis(brommethyl)-Verbindung **15** zu den Benzeno(3)phanen **22** und **23** umgesetzt. Aus dem 1:1-Gemisch der beiden möglichen Isomeren wird durch Extraktion mit Essigester die gewünschte Verbindung **22** isoliert^[10,11].

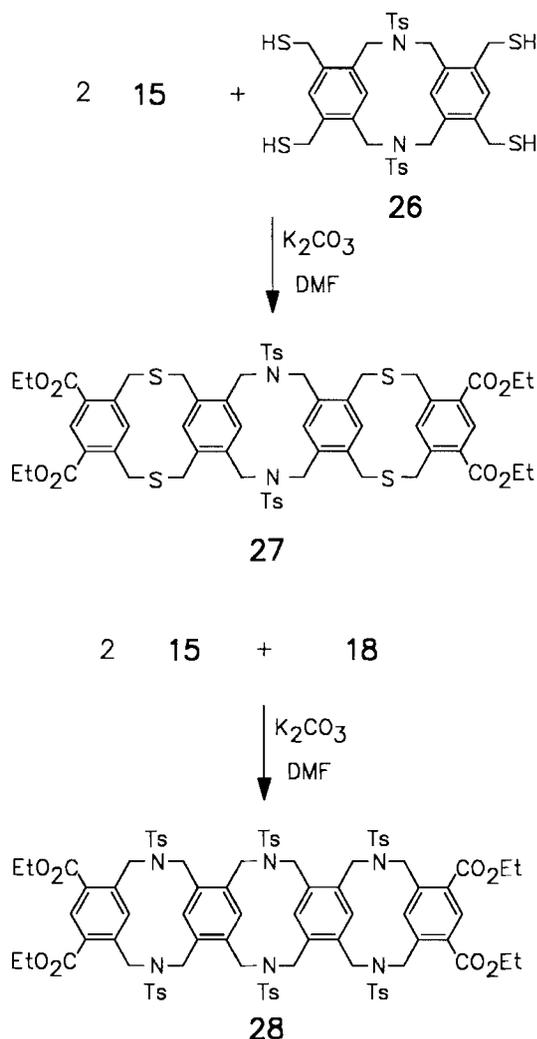


Der Tetraester **22** wird mit LiBH_4 in THF zum Tetrakis(hydroxymethyl)-Derivat **24** reduziert, das direkt mit HBr/Eisessig zum Cyclisierungsbaustein **25** umgesetzt wird.

Vierfach funktionalisierte Hexaaza[3.3]benzeno(4)phane

Mit der Darstellung der Benzeno(4)phane wurde die repetitive Synthesestrategie zum sukzessiven Aufbau langer

offener Bandmoleküle bewiesen. Die Umsetzung der Benzeno(2)phane **18** und **26** zu den Benzeno(4)phanen **27** und **28** gelang ebenfalls in doppelten Cyclisierungsreaktionen mit der Bis(brommethyl)-Verbindung **15** als Verlängerungsbaustein.

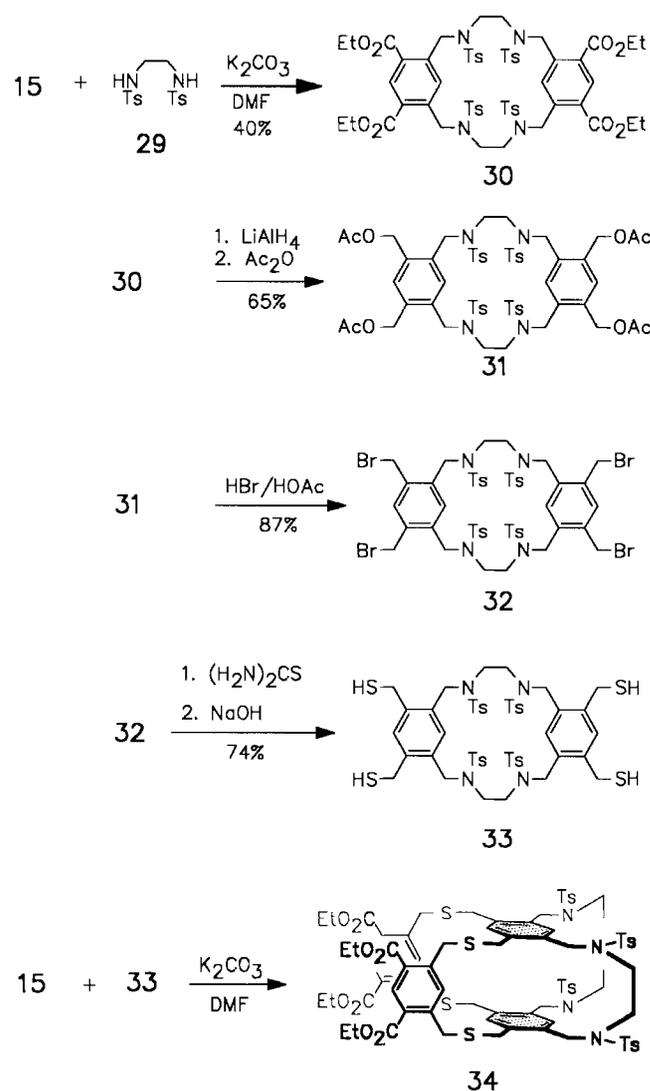


Vierfach funktionalisierte Tetraaza[6.6]benzeno(2)phane

Die Variationsbreite des allgemeinen Syntheschemas wurde anhand der Darstellung der Vergleichsverbindung **13** gezeigt. Das Verhalten der so erhaltenen [6.6]Benzeno(2)phane wurde zum einen in Makrocyclisierungsreaktionen, zum anderen auch bei der repetitiven Verlängerungsreaktion untersucht.

Durch Umsetzung der Bis(brommethyl)-Verbindung **15** mit *N,N'*-Bis(*p*-tolylsulfonyl)ethylendiamin (**29**)^[12] in DMF gelingt die Darstellung des Tetraesters **30**. Die Derivatisierung nach dem bewährten Muster läuft über die Reduktion von **30** mit LiAlH₄ in THF zur Tetrakis(acetoxymethyl)-Verbindung **31** und anschließende Umsetzung mit HBr/Eisessig zum Cyclisierungsbaustein **32**. Als weitere Cyclisierungskomponente wurde die Mercaptomethylverbindung

33 durch Reaktion von **32** mit Thioharnstoff in Ethanol gewonnen.



33 wurde außerdem mit der Bis(brommethyl)-Verbindung **15** cyclisiert. Hier zeigt sich, daß die im Vergleich zu den [3.3]Metacyclophanen erhöhte Flexibilität des [6.6]Metacyclophan-Grundgerüsts bei der bereits bewährten Verlängerungsreaktion zur quer verbrückten Verbindung **34** führt.

2. Röntgenstrukturanalysen bandförmiger Moleküle

Von den Cyclophanen **14**, **16**, **22**, **23**, **28** und **36** konnten Einkristalle erhalten werden, die sich für eine Röntgenkristallstrukturanalyse eignen. Alle untersuchten Aza[3.3]-metacyclophane kristallisieren in der *syn*-Konformation (auch **23**) und weisen in den Brücken eine charakteristische Abfolge von Boot/Sessel-Konformation auf. **14** und **16** (zwei [3.3]-Brücken) zeigen Boot/Boot-Konformation, **22** (vier [3.3]-Brücken) zeigt die Boot/Boot-Sessel/Sessel-Konformation (auch **36**), **28** (sechs [3.3]-Brücken) zeigt die

Boot/Boot-Sessel/Sessel-Boot/Boot-Konformation. Eine ähnlich strenge Abfolge ist in der Deformation der Benzolringe zu beobachten. Sessel/Sessel-Konformation der angrenzenden Brücke führt zur sesselförmigen Deformation (1 bis 5°) des entsprechenden Benzolringes. Wenn die angrenzende Brücke keine Sesselkonformation zeigt, dann wird der Benzolring bootförmig verzerrt (2 bis 7°). In **14**, **22**, **23**, **28** sind die direkt benachbarten Benzolringe des Grundgerüsts um etwa 25° (19 bis 29°) gegeneinander geneigt; der erste und dritte Benzolring ist annähernd parallel zum ersten aromatischen Ring (max. 8°). Die Benzolringe der Tosylgruppen an sesselförmigen Brücken sind „face-to-face“ angeordnet^[13].

Durch Cyclisierung einfacher, vierfach funktionalisierter Aromatenbausteine konnten keine definierten cyclooligomeren Produkte isoliert werden. Dies zeigte sich bei der Umsetzung von **19** mit **20** unter Zusatz von K_2CO_3 als Base in DMF. Es wurde ausschließlich das Tetraaza[3₄]benzeno(2)phan **36** erhalten^[14], welches sich auch bei der intramolekularen Cyclisierung von **35** mit 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz bildet.

Hier wird deutlich, daß die funktionellen Gruppen in **35** eine günstige Präorganisation für die Cyclisierungsreaktion aufweisen (Prinzip der starren Gruppen)^[15]. Für die Synthese größerer Makrocyclen müssen dementsprechend komplementäre funktionelle Gruppen vorliegen, so daß eine in-

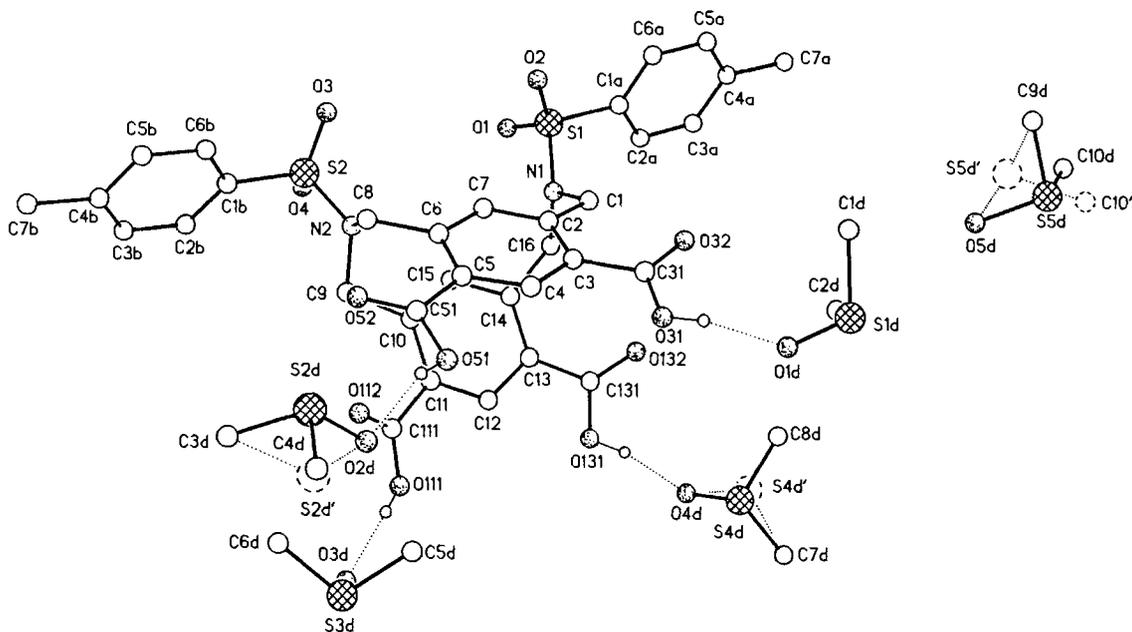


Abb. 1. Röntgenkristallstruktur der Tetracarbonsäure **16**

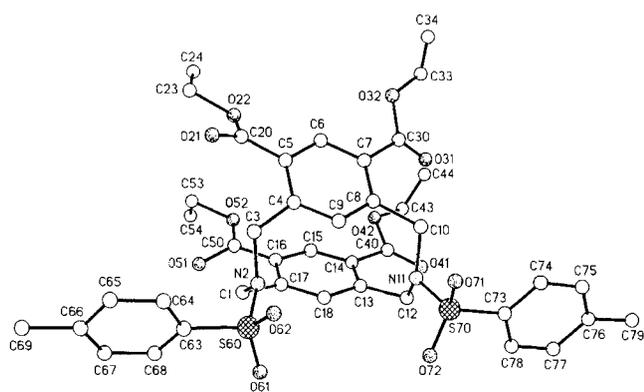


Abb. 2. Röntgenkristallstruktur des Tetraesters **14**

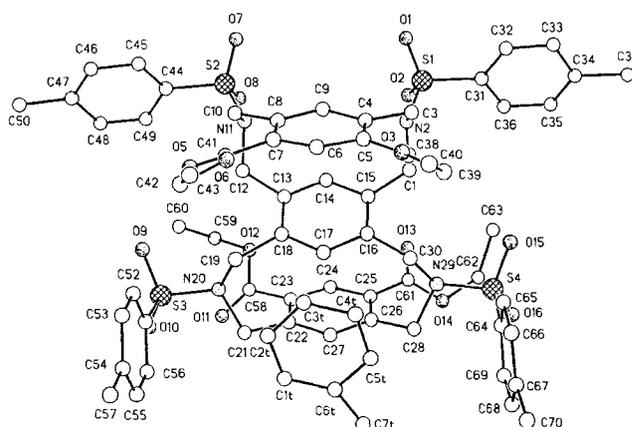
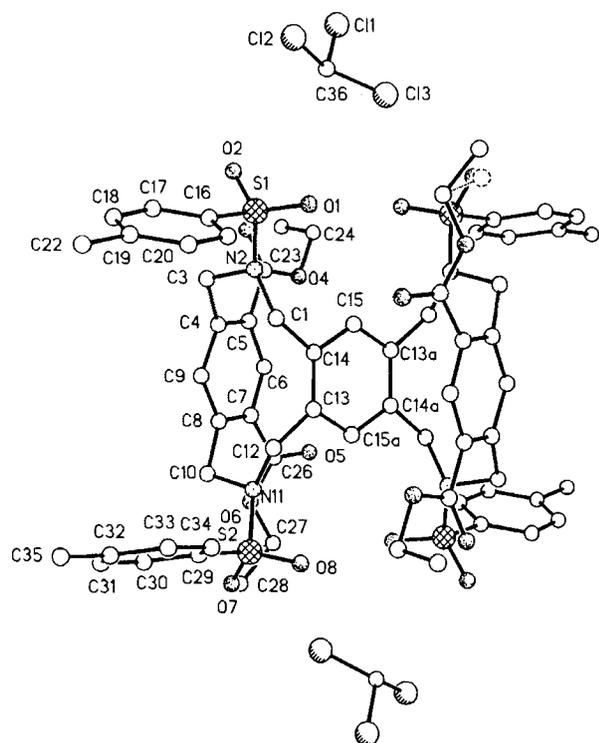
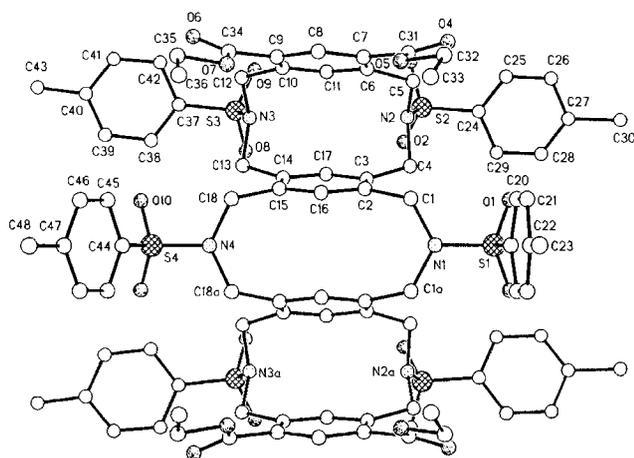


Abb. 3. Röntgenkristallstruktur des Benzeno(3)phans **22**

3. Makrocyclisierungsreaktionen

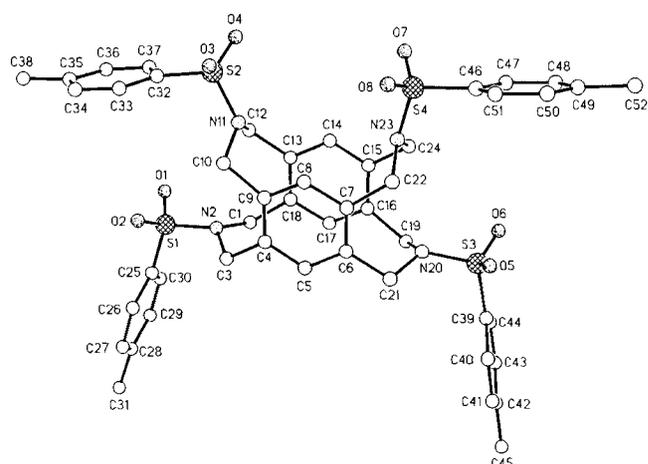
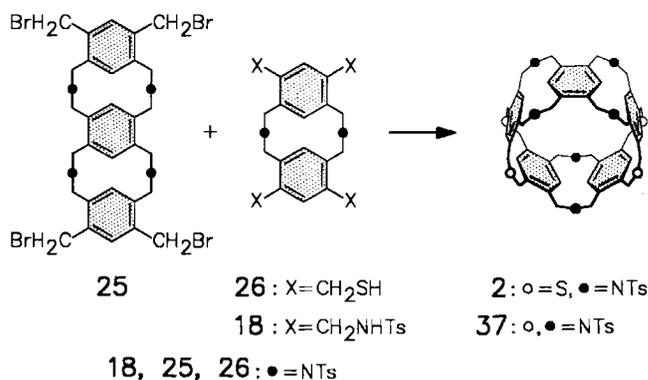
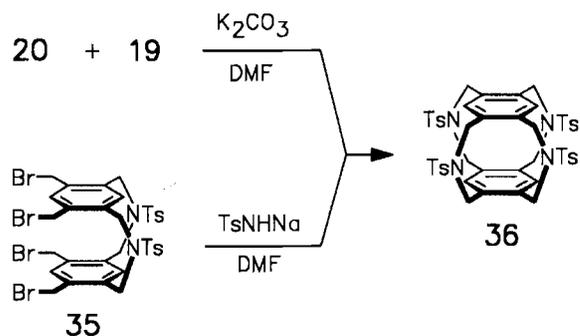
Mit den Verbindungen **18**, **19**, **20**, **25**, **26**, **32**, **33** und **35** steht nun eine ganze Reihe geeigneter tetrafunktionalisierter Cyclisierungskomponenten zur Verfügung, die – in DMF unter Zusatz von Alkalimetallcarbonaten als Base – miteinander zu Makropolycyclen umgesetzt wurden.

tramolekulare Reaktion verhindert wird^[3e]. So führt die Umsetzung von **26** oder **18** mit **25** in DMF unter Zusatz von Cs_2CO_3 ^[16] zu dem angestrebten „Beta(5)phan“^[17] **2** bzw. **37**. Überraschend ist die Tendenz zur Oligomakrocyclisierung: Neben dem Hauptprodukt „Beta(5)phan“ wurde massenspektroskopisch eine ganze Serie oligomerer

Abb. 4. Röntgenkristallstruktur des Benzeno(3)phans **23**Abb. 5. Röntgenkristallstruktur des Benzeno(4)phans **28** (eines der beiden unabhängigen Moleküle)

Gürtelmoleküle **3–9** (Ringgliederzahl bis 200, entsprechend 40 Benzolringen im Grundgerüst) nachgewiesen^[18], deren Trennung oder Anreicherung mittels HPLC durchgeführt werden kann^[19].

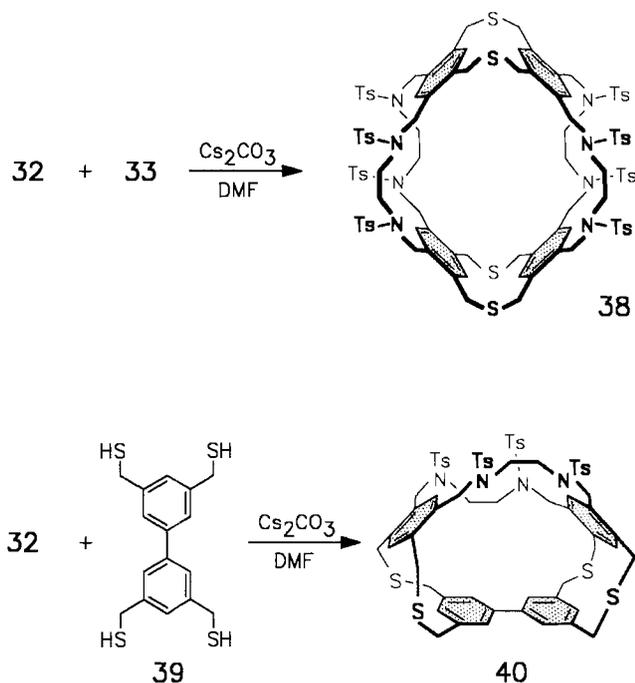
Die Cyclisierungsreaktion mit den – Ethylendiamin-Bausteine enthaltenden – [6.6]Metacyclophanen **32** und **33** liefert das erwartete „Dimer-Produkt“ **38** mit allerdings geringeren Ausbeuten als bei der oben beschriebenen Makrocyclisierung. Außerdem haben wir keine Hinweise auf die Bildung eines entsprechenden Cyclooligomerengemischs. Dies und die kleinere Cyclisierungsausbeute führen wir auf die ungünstigere Präorganisation dieser Moleküle zurück, die durch die erhöhte Flexibilität der [6.6]-Brücken verursacht wird. Dem Prinzip der starren Gruppen würde somit

Abb. 6. Struktur des vierfach verbrückten Cyclophans **36** im Kristall

hier weniger entsprochen als bei den [3.3]Metacyclophanen. Zur Überprüfung dieser Überlegungen setzten wir das Biphenylderivat **39**^[20] unter analogen Bedingungen als starre Cyclisierungskomponente ein. Die Ausbeute bei der Umsetzung mit **32** als flexible Cyclisierungsbaustein zum Makropolycyclyus **40** ist im Vergleich zur Reaktion von **32** mit **33** (zwei flexible Cyclisierungsbausteine) um mehr als 600% höher.

Schlussfolgerung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine repetitive Synthesestrategie für tetrafunktionalierte Bandmoleküle vorgestellt, auf deren Basis rohr- oder gürtelförmige Moleküle mit bisher kaum für möglich gehaltenen (Nanometer)-Durchmessern zugänglich sind. Die Synthese eröffnet die Möglichkeit, durch Variation der Substituenten an den N-



Atomen Wirt/Gast-Wechselwirkungen anzubahnen oder durch Eliminierung der N-Atome – die an einfachen Diaza[3.3]phanen schon gelungen ist – einen Übergang zu graphitischen Röhren zu erreichen. Darüber hinaus erlaubt es die eingeschlagene Synthesestrategie, den Durchmesser und die Ausdehnung der rohrförmigen Moleküle durch Abwandlung der Bausteine in den bandförmigen Vorstufen in weiten Bereichen zu variieren.

W. J. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP 60 (60 MHz), WH 200 (200 MHz), WM 250 (250 MHz), WH 400 (400 MHz). – $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WH 90 (22.6 MHz), WH 200 (50.3 MHz), WM 250 (62.9 MHz), WH 400 (100.6 MHz). – MS: FAB-MS Concept-1H. – IR: Perkin Elmer 1600 FT-IR. – CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Institutes für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn. – Säulenchromatographie: Kieselgel (40–63 μm) (Merck). – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck).

2,11-Bis(p-tolylsulfonyl)-2,11-diaza[3.3]metacyclophan-5,7,14,16-tetracarbonsäure (16): Zu einer Lösung von 3.5 g (62.4 mmol) KOH in 75 ml Ethanol werden 2.0 g (2.4 mmol) 5,7,14,16-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11-bis(p-tolylsulfonyl)-2,11-diaza[3.3]metacyclophan^[7] gegeben. Es wird zum Sieden erhitzt, bis man eine klare gelbe Lösung erhält (Dauer ca. 2 h). Nach dem Abkühlen engt man die Lösung bis zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und säuert die Lösung bis pH 1 an, wobei ein farblos, schleimiger Feststoff ausfällt, den man abfiltriert, mit Wasser wäscht und möglichst trocken saugt. Das Produkt wird im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet; Ausb. 1.45 g (95%), Schmp. >320°C. – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.48 (s, 6H, ArCH₃), 4.3–5.3 (br, 8H, ArCH₂), 7.55 (d, 4H, ArH, J = 10 Hz), 7.83 (s, 2H, ArH), 7.93 (d, 4H, ArH, J = 10 Hz), 8.10 (s, 4H, ArH), 13.18 (br, 4H, CO₂H). – C₃₄H₃₀N₂O₁₂S₂ (722.7) · 0.5 H₂O: ber. C 55.81, H 4.27, N 3.83; gef. C 55.61, H 4.45, N 3.59.

2,11-Bis(p-tolylsulfonyl)-2,11-diaza[3.3]metacyclophan-5,7,14,16-tetracarboxamid (17): 2.1 g (2.9 mmol) **16**, 20 ml Thionylchlorid und 2 Tropfen DMF werden unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist und sich die Säure vollständig gelöst hat. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Wasserstrahlpumpenvak. abdestilliert. Das entstandene Säurechlorid erstarrt beim Abkühlen zu einer festen Masse, die mit 50 ml wasserfreiem Dioxan aufgenommen wird. In die Suspension wird NH₃ so eingeleitet, daß die Temp. der Lösung 30°C nicht übersteigt (Kühlen mit Eisbad, Einleitungszeit ca. 1 h). Dabei fällt ein farblos, feststoff aus. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Wasser aufgenommen, um das vorhandene Ammoniumchlorid zu lösen. Der verbleibende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P₄O₁₀ getrocknet; Ausb. 2.3 g (93%), Schmp. >300°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.45 (s, 6H, ArCH₃), 4.0–5.1 (br, 8H, ArCH₂), 7.36 (s, 2H, ArH), 7.38 (br, 4H, NH), 7.44 (br, 4H, NH), 7.51 (d, J = 9 Hz, 4H, ArH), 7.86 (d, J = 9 Hz, 4H, ArH), 7.94 (s, 2H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 21.13 (ArCH₃), 50.50 (CH₂N), 126.16, 126.97, 130.34, 133.31, 133.65, 135.29, 135.60, 143.78 (alle C_{ar}), 168.87 (CONH₂). – MS (FAB, mNBA), m/z (%): 719.1 (100) [M + H]⁺.

2,11-Bis(p-tolylsulfonyl)-5,7,14,16-tetrakis(p-tolylsulfonylamino)methyl-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (18): 1.90 g (2.60 mmol) **17** werden unter Argon in einem Dreihalskolben mit Septumkappe, Rückflußkühler und Kernolive mit Hahn vorgelegt. Aus einer mit einem Septum verschlossenen Vorratsflasche werden mit einer Kanüle 200 ml einer 1 M Lösung von Diboran in THF in den Reaktionskolben gepumpt. Anschließend wird die Septumkappe des Kolbens durch einen Glasstopfen ersetzt und die Suspension 8 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Hydrolyse versetzt man die entstehende blaßgelbliche Lösung unter Eiskühlung vorsichtig durch den Rückflußkühler mit 20 ml Wasser (Gasentwicklung!). Nach 30 min. Rühren engt man zur Trockene ein, nimmt mit 50 ml halbkonz. HCl auf, erhitzt 30 min zum Sieden und läßt über Nacht stehen. Die entstandene Suspension wird in 10 M NaOH eingerührt und die Mischung dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und i. Vak. getrocknet. Das Tetraamin bleibt als gelbes Öl zurück. Zu einer Lösung des erhaltenen Amins in 100 ml 2 N NaOH wird eine Lösung von 2.30 g (12 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 50 ml Ether unter Eiskühlung und Argon getropft. Anschließend wird die Lösung 3 h auf dem Wasserbad erwärmt und nach Abkühlen auf Raumtemp. noch 1 h gerührt. Man säuert mit 10proz. HCl an, filtriert den Niederschlag ab und wäscht diesen mit Wasser und wenig kaltem Ether. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert und säulenchromatographisch gereinigt; Ausb. 160 mg (4%), R_f = 0.42 [CH₂Cl₂/EtOH (15:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.37 (s, 12H, ArCH₃), 2.48 (s, 6H, ArCH₃), 3–5 (br, 16H, ArCH₂), 5.56 (t, J = 7 Hz, 4H, NH), 6.88 (s, 2H, ArH), 7.24 (d, J = 9 Hz, 8H, ArH), 7.41 (d, J = 9 Hz, 4H, ArH), 7.71 (d, J = 9 Hz, 8H, ArH), 7.73 (s, 2H, ArH), 7.74 (d, J = 9 Hz, 4H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 21.49 (ArCH₃), 21.58 (ArCH₃), 43.59 (br, ArCH₂), 127.17, 128.74, 129.33, 129.72, 130.19, 136.29, 143.35, 144.10 (alle C_{ar}). – MS (FAB, mNBA), m/z (%): 1279.3 (100) [M + H]⁺.

1,2,4,5-Tetrakis[acetyl(p-tolylsulfonyl)amino]methylbenzol (21): Unter Argon werden 63.96 g (300 mmol) *N*-Acetyl-4-toluolsulfonamid und 82.93 g (600 mmol) K₂CO₃ in 500 ml trockenem DMF vorgelegt. Dazu wird innerhalb von 5 h eine Lösung von 27 g (60 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol in 500 ml trockenem DMF getropft. Man läßt 20 h rühren und filtriert. Der Filterrückstand wird mit 300 ml Trichlormethan 1 h unter Rückfluß er-

hitzt und anschließend heiß filtriert. Das Filtrat wird mit der DMF-Lösung vereinigt und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml kaltem Aceton aufgeschlämmt, filtriert und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und der Vorgang mit 25 ml kaltem Aceton wiederholt. Das farblose Produkt wird aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 52 g (89%), Schmp. 238°C, $R_f = 0.17$ [Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ (100:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.34$ (s, 12H, COCH_3), 2.39 (s, 12H, ArCH_3), 5.08 (s, 8H, ArCH_2), 7.17 (s, 2H, ArH), 7.27 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.61 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.69$ (ArCH_3), 24.90 (COCH_3), 46.00 (ArCH_2), 126.68 (ArCH), 127.70 (ArCH), 129.99 (ArCH), 133.56 (ArC), 136.39 (ArC), 145.03 (ArC), 170.49 (CO). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720$ cm^{-1} , 1680, 1605, 1365, 1250, 1185, 1105, 1055, 980, 925, 825, 735, 665, 590, 550. – MS (FAB, *mNBA*), m/z (%): 979.1 (13) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

1,2,4,5-Tetrakis(p-tolylsulfonfylamino)methylbenzol (19): In 2.1 l Methanol/Wasser (20:1/v:v) werden 58.75 g (60 mmol) **21** und 256.36 g (1.92 mol) K_2CO_3 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und wäscht den Rückstand mit 100 ml Wasser. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhält man farblose Kristalle; Ausb. 40 g (82%), Schmp. 184°C, $R_f = 0.48$ [Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.44$ (s, 12H, ArCH_3), 2.7–3.7 (br, 4H, NH), 4.04 (s, 8H, ArCH_2), 7.08 (s, 2H, ArH), 7.38 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.74 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.09$ (ArCH_3), 45.23 (ArCH_2), 128.57 (ArCH), 131.14 (ArCH), 131.82 (ArC), 136.33 (ArC), 139.41 (ArCH), 144.57 (ArC). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3325$ cm^{-1} , 3300, 1610, 1440, 1330, 1180, 1110, 1090, 1070, 830, 675, 575, 560. – MS (FAB, *mNBA*), m/z (%): 811.2 (22) $[\text{M} + \text{H}]^+$. – $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$ (811.0) · H_2O : ber. C 55.06, H 5.35, N 6.76; gef. C 54.84, H 5.25, N 7.09.

5,7,23,25-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11,20,29-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,11,20,29-tetraaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)benzeno(3)phan (22) und **5,7,23,25-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11,20,29-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,11,20,29-tetraaza[3.3](1,3)(1,2)[3.3](4,5)(1,3)benzeno(3)phan (23)**: Unter Argon werden 9.33 g (67.51 mmol) K_2CO_3 in 600 ml trockenem DMF vorgelegt. Dazu werden synchron innerhalb von 8 h 9.24 g (22.64 mmol) **15** und 9.18 g (11.32 mmol) **19** in jeweils 400 ml trockenem DMF getropft. Man läßt 16 h rühren und filtriert. Der Filtrückstand wird mit 100 ml Trichlormethan 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Filtrat wird mit der DMF-Lösung vereinigt und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml kaltem Aceton aufgeschlämmt, filtriert und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockene eingengt und der Vorgang mit 25 ml kaltem Aceton wiederholt. Man erhält das *m/m*-Cyclophan **22** durch Extraktion mit Essigsäure-ethylester. Das *olm*-Cyclophan wird aus dem verbleibenden Rückstand durch Extraktion mit Trichlormethan gewonnen.

m/m (22): Ausb. 4.1 g (28%), Schmp. 273°C, $R_f = 0.36$ [Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35$ (t, $J = 7$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 2.46 (s, 12H, ArCH_3), 3.6–5.3 (br, 16H, ArCH_2), 4.34 (q, $J = 7$ Hz, 8H, OCH_2), 6.84 (s, 2H, ArH), 7.26 (s, 2H, ArH), 7.39 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.58 (s, 2H, ArH), 7.76 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.16$ (CH_2CH_3), 21.57 (ArCH_3), 50.94 (br, 2 ArCH_2), 61.54 (OCH_2), 127.32, 129.12, 130.06, 131.06, 132.69, 134.92, 136.61, 136.96, 138.38, 143.85 (alle C_{ar}), 166.31 (CO). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980$ cm^{-1} , 2935, 1715, 1600, 1450, 1335, 1290, 1240, 1160, 1090, 1035, 875, 815, 765, 660, 570, 545. – MS (FAB, *mNBA*), m/z (%): 1303.2 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$. – $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$ (1303.5) · H_2O : ber. C 59.99, H 5.49, N 4.24; gef. C 59.93, H 5.48, N 4.32.

olm (23): Ausb. 3.6 g (24%), Schmp. >305°C, $R_f = 0.31$ [Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 2.49 (s, 12H, ArCH_3), 3.90 (d, $J = 14$ Hz, 4H, ArCH_2), 4.01 (d, $J = 14$ Hz, 4H, ArCH_2), 4.04 (d, $J = 14$ Hz, 4H, ArCH_2), 4.36 (q, $J = 7$ Hz, 8H, OCH_2), 5.06 (d, $J = 14$ Hz, 4H, ArCH_2), 6.56 (s, 2H, ArH), 7.42 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.61 (s, 2H, ArH), 7.64 (s, 2H, ArH), 7.79 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.24$ (CH_2CH_3), 21.62 (ArCH_3), 47.55 (ArCH_2), 50.95 (ArCH_2), 61.71 (OCH_2), 127.27 (ArCH), 129.78 (ArC), 130.19 (ArCH), 130.77 (ArCH), 132.44 (ArC), 133.10 (ArCH), 135.19 (ArC), 137.76 (ArCH), 139.91 (ArC), 143.88 (ArC), 165.20 (CO). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980$ cm^{-1} , 2925, 2865, 1720, 1600, 1450, 1345, 1295, 1245, 1160, 1095, 1060, 1040, 880, 810, 660, 550. – MS (FAB, *mNBA*), m/z (%): 1303.2 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$. – $\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$ (1303.5) · 2 H_2O : ber. C 59.18, H 5.57, N 4.18; gef. C 59.24, H 5.16, N 4.51.

5,7,23,25-Tetrakis(brommethyl)-2,11,20,29-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,11,20,29-tetraaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)benzeno(3)phan (25): In 60 ml wasserfreiem THF werden unter Argon 0.65 g (0.50 mmol) **22** und 0.27 g (12.40 mmol) LiBH_4 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, gibt 30 ml Wasser hinzu, filtriert, wäscht den Rückstand mit Diethylether und trocknet i. Vak. Das Reaktionsprodukt wird mit 15 ml HBr /Eisessig (33%) erst 1 h bei Raumtemp., dann 4 h bei 50°C gerührt. Man filtriert und wäscht mit Wasser; Ausb. 0.58 g (83%), Schmp. >305°C, $R_f = 0.21$ (Kieselgel, CH_2Cl_2). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.47$ (s, 12H, ArCH_3), 2.9–5.3 (br, 24H, ArCH_2), 6.86 (s, 2H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH), 7.41 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.75 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2920$ cm^{-1} , 2870, 1600, 1460, 1445, 1335, 1160, 1090, 1055, 945, 900, 875, 815, 770, 720, 660, 585, 550. – MS (FAB, *mNBA*), m/z (%): 1386.9 (9) $[\text{M} + \text{H}]^+$. – $\text{C}_{58}\text{H}_{58}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$ (1387.0) · H_2O : ber. C 49.58, H 4.30, N 3.99; gef. C 49.45, H 4.10, N 4.18.

2,11,20,23-Tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,11,20,23-tetraaza[3.3.3.3](1,2,4,5)benzeno(3)phan (36)

a) In 250 ml Benzol/Ethanol (1:1/v:v) werden unter Argon 1.02 g (1.25 mmol) **19**, 0.56 g (1.25 mmol) **20** und 0.76 g (5.50 mmol) K_2CO_3 suspendiert. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt und dann 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, erhitzt den Filtrückstand mit 100 ml Trichlormethan 1 h unter Rückfluß und filtriert erneut. Die Filtrate werden vereinigt und das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Dichlormethan aufgeschlämmt und filtriert. Man erhält ein farbloses Pulver; Ausb. 0.16 g (14%). Die spektroskopischen Daten einer analytischen Probe stimmen mit den unten aufgeführten Werten überein.

b) Unter Argon wird die Lösung von 77 mg (0.20 mmol) Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz in 20 ml DMF auf 80°C erwärmt. Man läßt vorsichtig eine Lösung von 200 mg (0.20 mmol) **5,7,14,16-Tetrakis(brommethyl)-2,11-bis(p-tolylsulfonyl)-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (35)** in 5 ml DMF zutropfen und rührt 2 h bei gleicher Temp. Dann werden nochmals 77 mg (0.20 mmol) Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz in fester Form zugegeben, und es wird ca. 12 h bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der hellgelbe Rückstand in Trichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wäscht man viermal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die Reinigung erfolgt dichtsichtchromatographisch (Schichtdicke 2 mm, Dichlormethan); Ausb. 22 mg (12%), Schmp. >260°C (Zers.), $R_f = 0.14$ (Kieselgel, CHCl_3). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.49$ (s, 12H, ArCH_3), 3.7–4.4 (br, 8H, ArCH_2), 4.9–5.1 (br, 8H, ArCH_2), 7.07 (s, 4H, ArH), 7.43 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.71 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz,

$\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$: $\delta = 2.47$ (s, 12H, CH_3), 4.03 (d, $J = 16$ Hz, 8H, CH_2N), 5.02 (d, $J = 16$ Hz, 8H, CH_2N), 7.03 (s, 4H, Ar-H), 7.37 (d, $J = 8$ Hz, 8H, Ar-H), 7.70 (d, $J = 8$ Hz, 8H, Ar-H). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 555$ cm^{-1} (m), 820 (s), 1110 (s), 1180 (s), 1265 (m), 1345 (w), 2900 (m), 2970 (m), 3010 (m). – MS (FAB, *mNBA*), *m/z* (%): 937.2 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

5,7,35,37-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-20,29-bis(p-tolylsulfonyl)-2,11,32,41-tetrathia-20,29-diaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)-benzeno(4)phan (27): 61 mg (0.22 mmol) **5,7,14,16-Tetrakis(mercaptomethyl)-2,11-bis(p-tolylsulfonyl)-2,11-diaza[3.3]-metacyclophan (26)** und 180 mg (0.44 mmol) **15** werden in jeweils 20 ml DMF gelöst und die Lösungen synchron über 13 h zu einer Suspension von 180 mg (1.30 mmol) K_2CO_3 in 40 ml DMF getropft. Die Lösung wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 100 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (40:1/v:v) an Kieselgel (60–100 μm) eluiert; Ausb. 8 mg (3%), Schmp. $>310^\circ\text{C}$, $R_f = 0.44$ [Dichlormethan/Aceton (80:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36$ (t, $J = 7$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 2.50 (s, 6H, ArCH_3), 3–5 (br, 24H, ArCH_2), 4.36 (q, $J = 7$ Hz, 8H, OCH_2), 6.63 (s, 2H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH), 7.10 (s, 2H, ArH), 7.42 (d, $J = 8$ Hz, 4H, ArH), 7.72 (d, $J = 8$ Hz, 4H, ArH), 8.45 (s, 2H, ArH). – (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ –1.5 (br, 12H, CH_2CH_3), 2.52 (s, 6H, ArCH_3), 3–5 (br, 32H, CH_2), 6.68 (s, 2H, ArH), 6.9–7.4 (br, 6H, ArH), 7.43 (d, $J = 8$ Hz, 4H, ArH), 7.72 (d, $J = 8$ Hz, 4H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.31$ (CH_3), 21.67 (ArCH_3), 32.57 (ArCH_2), 35.66 (ArCH_2), 61.51 (OCH_2), 127.20, 129.81, 135.50 (alle C_{ar}), 166.02 (CO). – MS (FAB, *mNBA*), *m/z* (%): 1223.3 (56) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

8,10,20,22-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,5,14,17-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,5,14,17-tetraaza[6.6]metacyclophan (30): Lösungen von 4.08 g (10 mmol) **15** und 3.68 g (10 mmol) 1,2-Bis(p-tolylsulfonyl)aminojethan (**29**) in jeweils 50 ml DMF werden bei Raumtemp. synchron während 42 h mittels eines Perfusors zu einer Suspension von 3.45 g (25 mmol) K_2CO_3 in 60 ml DMF getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wird i. Vak. bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in Wasser zum Sieden erhitzt, abfiltriert und mit Trichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert; Ausb. 2.46 g (40%), Schmp. 238°C . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (t, $J = 7$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 2.43 (s, 12H, ArCH_3), 3.02 (s, 8H, CH_2N), 4.36 (q, $J = 7$ Hz, 8H, OCH_2), 4.57 (s, 8H, ArCH_2), 7.35 (d, $J = 9$ Hz, 8H, ArH), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.70 (d, $J = 9$ Hz, 8H, ArH), 8.28 (s, 2H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.23$ (CH_3), 21.66 (ArCH_3), 47.38 (CH_2), 49.96 (CH_2), 61.69 (CH_2), 127.63 (CH), 128.85 (C_q), 129.81 (CH), 130.11 (CH), 133.21 (CH), 135.16 (C_q), 142.18 (C_q), 143.95 (C_q), 165.96 (Ester-C). – MS (EI), *m/z* (%): 1227 (11) [$\text{M} - \text{H}$] $^+$, 1073 (100) [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$] $^+$. – $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$ (1229.5) · H_2O : ber. C 57.77, H 5.66, N 4.49; gef. C 57.51, H 5.59, N 4.50.

8,10,20,22-Tetrakis(acetoxymethyl)-2,5,14,17-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,5,14,17-tetraaza[6.6]metacyclophan (31): Zu einer Suspension von 2.2 g (59 mmol) LiAlH_4 in 200 ml THF gibt man unter Eiskühlung portionsweise 4.9 g (4 mmol) **30**, läßt 1 h bei Raumtemp. rühren und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gibt man vorsichtig 30 ml Acetanhydrid zu und erhitzt nochmals 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Trichlormethan und verd. HCl auf-

genommen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit Trichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. Na_2CO_3 -Lösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand im Ölpumpenvak. getrocknet und anschließend aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert; Ausb. 3.1 g (65%), Schmp. 260°C . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$ (s, 12H, COCH_3), 2.45 (s, 12H, ArCH_3), 3.01 (s, 8H, CH_2N), 4.13 (s, 8H, ArCH_2), 4.97 (s, 8H, OCH_2), 7.16 (s, 2H, ArH), 7.27 (s, 2H, ArH), 7.37 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.67 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.91$ (CH_3), 21.67 (CH_3), 47.74 (CH_2), 48.94 (CH_2), 63.08 (CH_2), 127.55 (CH), 128.72 (CH), 130.19 (CH), 131.25 (CH), 133.24 (C_q), 134.82 (C_q), 135.87 (C_q), 144.19 (C_q), 170.59 (CO). – MS (FAB, *mNBA*), *m/z* (%): 1235.3 (100) [$\text{M} + \text{Li}$] $^+$, 1361.2 (33) [$\text{M} + \text{Cs}$] $^+$. – $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$ (1229.5) · 2 H_2O : ber. C 56.95, H 5.73, N 4.43; gef. C 56.95, H 5.57, N 4.53.

8,10,20,22-Tetrakis(brommethyl)-2,5,14,17-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,5,14,17-tetraaza[6.6]metacyclophan (32): 3.0 g (2.4 mmol) **31** werden in 170 ml einer 33proz. Lösung von HBr in Eisessig gegeben, und die entstandene Suspension wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, den man abfiltriert, mit Wasser, dann vorsichtig mit NaHCO_3 -Lösung und nochmals mit Wasser wäscht. Der Feststoff wird im Ölpumpenvak. getrocknet; Ausb. 2.74 g (87%), Schmp. $>315^\circ\text{C}$, $R_f = 0.34$ [Trichlormethan/Petrolether (3:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.4$ (s, 12H, ArCH_3), 2.8 (s, 8H, CH_2N), 4.2 (s, 8H, ArCH_2), 4.6 (s, 8H, ArCH_2), 7.1 (s, 2H, ArH), 7.2 (s, 2H, ArH), 7.4 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.7 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – MS (FAB, *mNBA*), *m/z* (%): 1313.0 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

8,10,20,22-Tetrakis(mercaptomethyl)-2,5,14,17-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,5,14,17-tetraaza[6.6]metacyclophan (33): Eine Suspension von 1.0 g (0.7 mmol) **32** und 0.4 g (5.3 mmol) Thioharnstoff in 80 ml Ethanol wird 6 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der verbleibende Rückstand mit 50 ml 5 N NaOH aufgenommen und die Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt die Lösung auf 0 – 5°C ab und gibt langsam 2 N HCl bis pH 1–2 zu, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Er wird abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und in 1 N NaOH aufgelöst. Mit verd. HCl wird erneut ausgefällt, anschließend abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen der Substanz i. Vak. erhält man ein schwach gelbes Pulver, das ohne weitere Reinigung verwendet wird; Ausb. 2.74 g (73%), Schmp. 249°C , $R_f = 0.53$ [Dichlormethan/Ethanol (50:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.44$ (s, 12H, ArCH_3), 2.67 (t, $J = 8$ Hz, 4H, SH), 2.86 (s, 8H, CH_2N), 3.57 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArCH_2S), 4.15 (s, 8H, ArCH_2N), 6.98 (s, 2H, ArH), 7.02 (s, 2H, ArH), 7.48 (d, $J = 9$ Hz, 8H, ArH), 7.71 (d, $J = 9$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 21.06$ (ArCH_3), 24.67 (ArCH_2S), 45.78 (CH_2N), 47.81 (ArCH_2N), 126.58, 127.01, 130.09, 130.28, 132.42, 135.82, 138.28, 143.57 (alle C_{ar}). – MS (FAB, *mNBA*), *m/z* (%): 1131.1 (100) [$\text{M} + \text{Li}$] $^+$.

14,16,32,34-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-38,41,44,47-tetrakis(p-tolylsulfonyl)-2,11,20,29-tetrathia-38,41,44,47-tetraaza(1,3)(1,2)(1,2)[3.6.3](4,5)(4,5)(1,3)[6.3.3]benzeno(4)phan (34): 500 mg (0.44 mmol) **33** und 350 mg (0.86 mmol) **15** werden in jeweils 50 ml DMF gelöst und synchron während 42 h bei Raumtemp. zu einer Suspension von 500 mg K_2CO_3 in 100 ml DMF getropft. Man läßt noch 12 h rühren, engt i. Vak. ein und nimmt den Rückstand mit 100 ml Dichlormethan auf. Die organische Phase wird viermal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Di-

chlormethan/Aceton (20:1/v:v) an Kieselgel eluiert; Ausb. 99 mg (14%), Schmp. 235–240°C, $R_f = 0.65$ [Dichlormethan/Aceton (20:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.39$ (t, $J = 7$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 2.45 (s, 12H, ArCH_3), 2.53 (d, $J = 9$ Hz, 4H, CH_2), 2.93 (d, $J = 9$ Hz, 4H, CH_2), 3.21 (d, $J = 13$ Hz, 4H, CH_2), 3.49 (d, $J = 13$ Hz, 4H, CH_2), 3.73 (d, $J = 15$ Hz, 4H, CH_2), 3.92 (d, $J = 15$ Hz, 4H, CH_2), 4.22 (q, $J = 7$ Hz, 8H, OCH_2), 4.37 (d, $J = 14$ Hz, 4H, CH_2), 4.39 (d, $J = 14$ Hz, 4H, CH_2), 6.48 (s, 2H, ArH), 6.66 (s, 2H, ArH), 7.35 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.69 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 8.58 (s, 2H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.31$ (CH_3), 21.68 (ArCH_3), 32.12 (CH_2), 35.65 (CH_2), 47.53 (CH_2), 49.70 (CH_2), 61.64 (CH_2), 127.70, 128.65, 129.80, 130.10, 131.08, 132.88, 134.23, 134.65, 134.96, 135.55, 143.76, 144.02 (alle C_{ar}), 166.11 (CO). – MS (FAB, $m\text{NBA}$), m/z (%): 1617.3 (54) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

5,7,35,37-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2,11,20,29,32,41-hexakis(*p*-tolylsulfonyl)-2,11,20,29,32,41-hexaaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)benzeno(4)phan (**28**): Zu einer Suspension von 30 mg K_2CO_3 und 70 mg (0.055 mmol) **18** in 50 ml DMF wird eine Lösung von 44 mg (0.11 mmol) **15** in 10 ml DMF während 1 h bei 80°C getropft. Man läßt weitere 4 h bei gleicher Temp. rühren. Die Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 70 ml Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird viermal mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Essigsäure-ethyl-ester umkristallisiert; Ausb. 30 mg (31%), Schmp. 274°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.28$ (t, $J = 7$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 2.47 (s, 6H, ArCH_3), 2.49 (s, 12H, ArCH_3), 3.7–4.9 (br, 24H, ArCH_2), 4.27 (q, $J = 7$ Hz, 8H, OCH_2), 6.17 (s, 2H, ArH), 6.90 (s, 2H, ArH), 7.38 (s, 2H, ArH), 7.40 (d, $J = 8$ Hz, 4H, ArH), 7.44 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.54 (s, 2H, ArH), 7.68 (d, $J = 8$ Hz, 4H, ArH), 7.86 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.21$ (CH_3), 21.68 (ArCH_3), 21.72 (ArCH_3), 50.44 (ArCH_2), 61.57 (OCH_2), 127.30 (CH), 127.68 (CH), 130.11 (CH), 130.38 (CH), 131.13 (CH), 131.59 (C_q), 132.26 (C_q), 135.59 (CH), 136.28 (CH), 136.79 (CH), 138.67 (C_q), 143.96 (C_q), 166.31 (CO). – MS (FAB, $m\text{NBA}$), m/z (%): 1772.4 (62) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

20,23,32,35,50,53,56,59-Octakis(*p*-tolylsulfonyl)-2,11,38,47-tetrathia-20,23,32,35,50,53,56,59-octaaza[3.3](1,3)(1,3)[6.6](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[6.6](4,6)(4,6)benzenophan (**38**): Zu einer Suspension von 1.1 g (3.36 mmol) Cs_2CO_3 in 60 ml DMF werden 0.50 g (0.44 mmol) **33** (gelöst in 44 ml DMF) und 0.57 g (0.43 mmol) **32** (gelöst in 44 ml DMF) synchron in 37 h bei Raumtemp. getropft. Man läßt weitere 48 h bei Raumtemp. rühren, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand mit Dichlormethan auf und wäscht mehrmals mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Dichlormethan/Ethanol (40:1/v:v) an Aluminiumoxid eluiert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel (60–100 μm) mit Dichlormethan/Methanol (1000:25/v:v) säulenchromatographisch gereinigt; Ausb. 18 mg (2%), Schmp. >300°C, $R_f = 0.26$ [Dichlormethan/Methanol (100:2/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.48$ (s, 24H, ArCH_3), 3.27 (br, 16H, CH_2), 3.77 (m, 16H, ArCH_2), 4.17 (m, 16H, ArCH_2), 7.40 (d, $J = 8$ Hz, 16H, ArH), 7.43 (s, 4H, ArH), 7.47 (s, 4H, ArH), 7.73 (d, $J = 8$ Hz, 16H, ArH). – MS (FAB, $m\text{NBA}$), m/z (%): 2115.5 (69) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

38,41,44,47-Tetrakis(*p*-tolylsulfonyl)-2,11,26,35-tetrathia-38,41,44,47-tetraaza[3.3](3,5)biphenylo(1,3)benzeno[6.6](4,6)(1,3)[3.3](4,6)benzeno(3',5')biphenylophan (**40**): 165 mg (0.50 mmol) 3,3',5,5'-Tetrakis(mercaptomethyl)biphenyl (**39**) und 655 mg (0.50 mmol) **32** werden in jeweils 44 ml DMF gelöst und

synchron in 37 h bei Raumtemp. zu einer Suspension von 1.24 g Cs_2CO_3 in 60 ml DMF getropft. Man läßt noch 5 h bei gleicher Temp. rühren, engt die Lösung i. Vak. ein und nimmt den Rückstand mit 100 ml Dichlormethan auf. Die organische Phase wird viermal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Ethanol (30:1/v:v) an Kieselgel eluiert; Ausb. 93 mg (14%), Schmp. >300°C (Zers.), $R_f = 0.55$ [Dichlormethan/Ethanol (30:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.40$ (s, 12H, ArCH_3), 3.70–4.30 (m, 32H, CH_2), 6.82 (s, 2H, ArH), 7.03 (s, 4H, ArH), 7.39 (s, 2H, ArH), 7.41 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH), 7.45 (s, 2H, ArH), 7.63 (d, $J = 8$ Hz, 8H, ArH). – MS (FAB, $m\text{NBA}$), m/z (%): 1327.1 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

20,29,44,53,56,59-Hexakis(*p*-tolylsulfonyl)-2,11,32,41-tetrathia-20,29,44,53,56,59-hexaaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(4,6)benzeno(5)phan (**2**): 263 mg (0.36 mmol) 5,7,14,16-Tetrakis(mercaptomethyl)-2,11-bis(*p*-tolylsulfonyl)-2,11-diaza[3.3]metacyclophan (**26**) und 500 mg (0.36 mmol) **25** werden in jeweils 50 ml DMF gelöst und synchron in 17 h bei Raumtemp. zu einer Suspension von 730 mg Cs_2CO_3 in 300 ml DMF getropft. Man läßt 4 h bei gleicher Temp. rühren und erwärmt weitere 4 h auf 50°C. Die Lösung wird i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit 300 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase viermal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (20:1/v:v) an Kieselgel eluiert; Ausb. 71 mg (11%), $R_f = 0.6$ [Dichlormethan/Aceton (20:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , Raumtemp.): $\delta = 2.47$ (s, 18H, ArCH_3), 3–5 (br, 40H, ArCH_2), 7.06 (br, ArH), 7.30–7.55 (m, ArH), 7.7–7.95 (br, ArH), 8.81 (s, ArH). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , –50°C): $\delta = 2.38$ (s, ArCH_3), 2.41 (s, ArCH_3), 2.60–5.10 (m, ArCH_2), 6.12 (s, ArH), 6.28 (s, ArH), 6.38 (s, ArH), 6.75 (s, ArH), 7.01 (s, ArH), 7.25–7.55 (m, ArH), 7.65–7.95 (m, ArH), 8.81 (ArH). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 154°C): $\delta = 2.54$ (s, 18H, ArCH_3), 3.0–4.7 (m, 40H, ArCH_2), 5.89 (s, 2H, ArH), 6.83 (s, 2H, ArH), 7.12 (s, 2H, ArH), 7.33 (s, 2H, ArH), 7.36–7.57 (m, 12H, ArH), 7.76–7.99 (m, 12H, ArH), 8.14 (s, 2H, ArH). – MS (FAB, $m\text{NBA}$), m/z (%): 1793.3 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

Der Startfleck kann mit Dichlormethan/Ethanol (15:1/v:v) eluiert werden. Die PDMS-Untersuchung zeigt, daß diese Fraktion aus einem Gemisch der höheren Oligomeren besteht^[8]; Ausb. 562 mg (87% an höheren Oligomeren).

2,11,20,29,32,41,44,53,56,59-Decakis(*p*-tolylsulfonyl)-2,11,20,29,32,41,44,53,56,59-decaaza[3.3](1,3)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(4,6)benzeno(5)phan (**37**): 184 mg (0.14 mmol) **18** und 200 mg (0.14 mmol) **25** werden in jeweils 50 ml DMF gelöst und synchron in 17 h bei Raumtemp. zu einer Suspension von 465 mg (1.43 mmol) Cs_2CO_3 in 250 ml DMF getropft. Man läßt noch 6 h bei 60°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit 500 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die organische Phase viermal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan/Aceton (20:1/v:v) an Kieselgel eluiert; Ausb. 30 mg (9%), $R_f = 0.26$ [Dichlormethan/Aceton (20:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): breite Signale von 20–150°C. – MS (FAB, $m\text{NBA}$, Na^+ , DMSO): m/z (%): 2365.6 (100) [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

Röntgenstrukturanalyse von **14**, **16**, **22**, **23**, **28** und **36**^[21]: Kristalle von **14**, **22**, **23** und **28** wurden durch Dampfdiffusion gewonnen,

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindungen **14**, **22**, **23** und **36**

	14	22	23	36
<u>Kristallparameter</u>				
Empirische Formel	C ₄₂ H ₄₆ N ₂ O ₁₂ S ₂ ·Cyclohexan	C ₆₆ H ₇₀ N ₄ O ₁₆ S ₄ ·Toluol·½ CHCl ₃	C ₆₆ H ₇₀ N ₄ O ₁₆ S ₄ ·2 CHCl ₃	C ₄₈ H ₄₈ N ₄ O ₈ S ₄ ·½ Toluol
Molmasse [a.m.u.]	919.1	1455.3	1542.2	1075.3
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristalldim. [mm]	0.30·0.50·0.60	0.30·0.40·0.50	0.10·0.40·0.40	0.15·0.25·0.25
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr.14)	P2 ₁ /c (Nr.14)	P2 ₁ /c (Nr.14)	P1̄ (Nr.2)
a [Å]	12.433(2)	13.111(1)	13.715(1)	13.624(1)
b [Å]	14.359(2)	20.219(2)	13.745(2)	14.744(1)
c [Å]	26.470(4)	29.919(2)	20.123(1)	15.017(1)
α [°]				107.99(1)
β [°]	91.23(1)	102.24(1)	109.71(1)	91.29(1)
γ [°]				110.08(1)
V [Å ³]	4724(1)	7751(1)	3581(1)	2667(1)
Z	4	4	2	2
ρ (ber.) [gcm ⁻³]	1.29	1.25	1.43	1.35
μ [mm ⁻¹]	0.17 (Mo-K _α)	2.11 (Cu-K _α)	3.88 (Cu-K _α)	2.12 (Cu-K _α)
F(000)	1952	3060	1604	1134
<u>Strukturlösung und -verfeinerung</u>				
Parameter	571	813	442	657
Wichtungsschema w ⁻¹ = σ ² (F) + gF ²	g = 0.0	g = 0.0010	g = 0.0005	g = 0.0005
Gemessene Reflexe	8683	11737	4804	7327
Unabh. Reflexe	8143	10801	4409	6667
Beobachtete Reflexe mit F > σ(F)	4139	6212	3435	4478
p	4	3	4	3
R	0.101	0.099	0.085	0.065
R _w	0.094	0.103	0.095	0.068
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.59/-0.49	0.70/-0.59	0.89/-0.67	0.92/-0.41
<u>Meßparameter</u>				
gem. Bereich	6° < 2θ < 50° -14 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 17 0 ≤ l ≤ 31	4° < 2θ < 116° 0 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 22 -32 ≤ l ≤ 32	4° < 2θ < 110° -14 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 14 0 ≤ l ≤ 21	6° < 2θ < 110° 0 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15

und zwar durch Diffusion von Essigsäure-ethylester in eine Lösung von **14** oder **28** in Trichlormethan, durch Diffusion von Toluol in eine Lösung von **22** oder **23** in Trichlormethan. Kristalle von **36** wurden durch Diffusion von Toluol in eine Lösung von **36** in Dichlormethan, die Kristalle von **16** durch Kristallisation aus DMSO gewonnen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten mit Ausnahme von **14** (Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å) auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu-K_α-Strahlung (λ = 1.54178 Å). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die Strukturlösung aller Verbindungen wurde mit SHELXTL-PLUS^[22] durchgeführt. Die Strukturverfeinerung von **14**, **22**, **23** und **36** wurde mit dem SHELXTL-PLUS-Programm vorgenommen. Die Strukturverfeinerung von **16** und **28** wurde mit

dem SHELXL-93-Programm^[23] durchgeführt (Verfeinerung auf F²). Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome erfolgte anisotrop, H-Atome wurden durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit dem Riding-Modell verfeinert. Das Lösungsmittel (Cyclohexan) bei **14** ist fehlgeordnet (s.o.f. = 0.50) und wurde isotrop verfeinert. Das Lösungsmittel (Trichlormethan) im Kristall von **22** ist über ein Inversionszentrum fehlgeordnet (s.o.f. = 0.50) und wurde isotrop verfeinert. Das Lösungsmittel (Toluol) bei **36** ist fehlgeordnet und wurde isotrop verfeinert; es wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Für **23** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS^[24] vorgenommen. Eine Methylgruppe einer Ethoxygruppe ist fehlgeordnet [s.o.f._{C28} = 0.52(3)]. Das Lösungsmittel (Essigsäure-ethylester) bei **28** wurde isotrop verfeinert und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Zwei Ethoxygruppen sind fehlgeordnet [s.o.f._{C32',C33'} = 0.43(2),

Tab. 2. Kristallographische Daten der Verbindungen **16** und **28**

	28	16
Kristallparameter		
Empirische Formel	C ₉₀ H ₉₄ N ₆ O ₂₀ S ₆ ·3 Essigester	C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O ₁₂ S ₂ ·5 DMSO
Molmasse [a.m.u.]	2036.4	1113.4
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristalldim. [mm]	0.8·0.8·0.8	0.48·0.45·0.28
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m (Nr.11)	P2 ₁ /c (Nr.14)
a [Å]	15.625(1)	14.134(1)
b [Å]	27.045(2)	20.325(1)
c [Å]	25.011(2)	18.896(1)
β [°]	91.23(1)	93.55(1)
V [Å ³]	10567(1)	5418(1)
Z	4	4
ρ (ber.) [gcm ⁻³]	1.28	1.37
μ (Cu-K _α) [mm ⁻¹]	1.82	3.27
F(000)	4304	2344
Strukturlösung und -verfeinerung		
Parameter/Restraints	1230/1315	651/23
Wichtungsschema ^{a)}	g ₁ = 0.1830 g ₂ = 19.2073	g ₁ = 0.1102 g ₂ = 4.9226
Gemessene Reflexe	14045	8318
Unabh. Reflexe	13675	8037
R1 [I > 2σ(I)]	0.095	0.065
wR2	0.347	0.202
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.73/-0.59	0.61/-0.32
Meßparameter		
gem. Bereich	4° < 2θ < 110° -16 ≤ h ≤ 16 0 ≤ k ≤ 28 0 ≤ l ≤ 26	6° < 2θ < 120° -15 ≤ h ≤ 15 0 ≤ k ≤ 22 0 ≤ l ≤ 21

$$^a) w^{-1} = [\sigma^2(F_o)^2 + (g_1 P)^2 + g_2 P]; P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

s.o.f._{07',C35',C36'} = 0.53(1)]. Für **16** wurde eine Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ-Scans und eine Extinktionskorrektur vorgenommen. Drei DMSO-Moleküle sind fehlgeordnet [s.o.f._{S2d} = 0.83(1), s.o.f._{S4d} = 0.76(1), s.o.f._{S5d,C10d} = 0.62(1)]. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

- [1] [1a] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1129–1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 1103–1110. — [1b] J. P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 314–319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 305–310.
- [2] F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *115*, 157–159.
- [3] [3a] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 892–894. — [3b] D. M. Walba, R. M. Richards, S. P. Sherwood, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6213–6215. — [3c] A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1680–1682. — [3d] W. A. Freeman, W. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7367–7368. — [3e] A. Schröder, D. Karbach, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 582–584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 575–577. — [3f] A. Schröder, H.-B. Meikelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, im Druck. — [3g] S. Breidenbach, W. Josten, D. Karbach, S. Neumann, F. Vögtle, *GDCh-Hauptversammlung*, Hamburg, **1993**, Posterbeitrag.
- [4] [4a] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58. — [4b] P. M. Ajayam, S. Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333–334.
- [5] Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1993**.
- [6] H. Takemura, T. Shinmyozu, T. Inazu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1031–1032.
- [7] A. Schröder, D. Karbach, R. Güther, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1881–1887.
- [8] F. Vögtle, *Cyclophane-Chemistry*, Wiley, Chichester, **1993**.
- [9] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *2*, 115–118.
- [10] D. Karbach, Dissertation, Universität Bonn, in Vorbereitung.
- [11] W. Josten, Dissertation, Universität Bonn, in Vorbereitung.
- [12] H.-W. Losensky, Dissertation, Universität Bonn, **1988**.
- [13] **22** zeigt interessante „edge-to-face“-Wechselwirkungen mit eingeschlossenem Toluol; hierüber wird an anderer Stelle berichtet.
- [14] B. Kieser, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 618.
- [15] P. Knops, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1223–1227.
- [16] A. Ostrowicki, E. Koeppe, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 37–68.
- [17] Nomenklaturvorschlag: Belta(n)phane, wobei n die Anzahl der Benzolringe angibt; belta steht für gürtel- oder rohrförmig. Zur Verwendung der spitzen Klammer vgl. G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3052–3077.
- [18] Nachweis mit Plasma-Desorptions-Massenspektrometrie. Die Spektren wurden auf einem Bio-Ion 20 K-Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen; Probenpräparation: Nitrocellulose, DMF-Lösung.
- [19] HPLC-Chromatographie: HP1050 Instrument, Shodex GPC, K-802 Säule und UV Detektion (254 nm).
- [20] R. Güther, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1990**.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57855, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, USA, **1989**.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, FRG, **1993**.
- [24] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1983**, *A39*, 158–166.

[360/93]