

Darstellung, Struktur und konformatives Verhalten gespannter Adamantanophane

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

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn, Germany

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-53121 Bonn, Germany

Eingegangen am 7. Januar 1994

Key Words: Adamantanes / Adamantanophanes / Cyclophanes / Ring strain / Sulfone pyrolysis

Preparation, Structure, and Conformational Behaviour of Strained Adamantanophanes

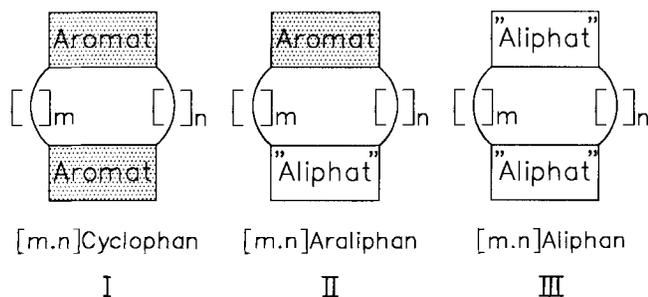
Exchange of *aromatic* units (e.g. benzene) for *aliphatic/alicyclic* building blocks (e.g. adamantane) in cyclophanes leads to new molecules of the "*araliphane*" type. In the framework of this concept the *araliphanes* **3(a)**, **5–7a**, **10(a)**, and **11** are synthesized. Their stereochemical behaviour differs significantly from that of their aromatic counterparts as shown by NMR studies and X-ray crystallographic analyses.

Extremely upfield-shifted signals of the intraannular adamantane hydrogen atoms are found as well as a planar chiral adamantanophane. A Diels-Alder addition of **8** to the benzene ring of **6** yields **9**. Complete replacement of benzene units by adamantane leads to the fully *aliphatic/alicyclic* "*aliphanes*". The crystal structure of **15** is described.

Wie wir bereits an mehreren Beispielen zeigen konnten^[1,2,3], ist es möglich, die *meta*-Phenylen-Einheiten bekannter [m.n]Cyclophane des Typs I (siehe Schema 1) durch 1,3-substituiertes Adamantan als charakteristischen alicyclischen/gesättigten Baustein zu ersetzen, da beide Bausteine ähnliche Winkelverhältnisse aufweisen. Dadurch entstehen neuartige Verbindungen vom Cyclophantyp, die [m.n]Adamantanophane, die zu den [m.n]Araliphanen des Typs II gezählt werden können (zur Nomenklatur siehe Lit.^[3]). Sie enthalten charakteristische aromatische und „aliphatische“^[4] Bausteine, die miteinander durch aliphatische Brücken medio/makrocyclisch verbunden sind.

sich durch den Einbau zusätzlicher Klammern im Bereich der aliphatischen Brücke von den [n]Cyclophanen ab. Diese zusätzlichen Klammern erhöhen zum einen die Spannung innerhalb des Moleküls, zum anderen schränken sie die Möglichkeiten der konformativen Bewegung der Adamantan-Araliphane im Vergleich zu den [n]Cyclophanen stark ein, denn die Rotation um C–C-Bindungen innerhalb des Adamantangerüsts ist unterbunden. Dadurch besitzen die Adamantanophane des Typs II oft ein übersichtlicheres konformatives Verhalten als die [n]Cyclophane, deren komplizierte konformative Flexibilität Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist^[8–11].

Schema 1. Das modulare Konzept der Araliphane und Aliphane^[4]



Die Adamantan-Araliphane (Typ II) unterscheiden sich in grundlegenden Eigenschaften signifikant von den Stammverbindungen des Typs I. Sie sind bei gleicher Brückenlänge in der Regel stärker gespannt, deutlicher deformiert, konformativ flexibler^[5–7] und reaktiver.

Auch die [n]Cyclophane stellen den Adamantan-Araliphane verwandte Verbindungen dar, denn letztere leiten

Die Raumerfüllung des Adamantangerüsts bedingt eine abstoßende sterische Wechselwirkung mit dem Arenbaustein. Dadurch befinden sich die beiden *intraannularen* Adamantan-Wasserstoffatome, besonders im Falle der *para*-Substitution am Benzolring, wie bei **6** und **7a**, stets in räumlicher Nähe zum Schwerpunkt des Arens. Es kommt daher zu signifikanten Hochfeldverschiebungen von ¹H-NMR-Signalen, deren Betrag empfindlich von der Position dieser Wasserstoffatome relativ zum Zentrum des Arenteils abhängt^[12–14]. Wegen des leichten Ablaufs und der Übersichtlichkeit der konformativen Prozesse bieten die Adamantan-Araliphane gute Voraussetzungen zu deren Studium.

Aufgrund der Rigidität des tricyclischen Adamantangerüsts sind [2.2]Adamantan-Araliphane wie **6** gespannte Verbindungen, was sich im Auftreten deformierter Bindungswinkel manifestiert^[1,2]. Nach semiempirischen Methoden berechnete Spannungsenergien (SE) zeigen für die [m.n] Adamantan-Araliphane im Vergleich zu strukturell ver-

wandten [m.n]- und [n]Cyclophanen gleicher Brückenlänge deutlich höhere Werte^[1].

Der vollständige Austausch der Aren- gegen Adamantan-Einheiten führt zu der Verbindungsgruppe der Adamantan-*Aliphane* (Typ III), die keinen Aren-Baustein mehr enthalten. Bisher sind allerdings nur wenige Verbindungen beschrieben, die zwei nach dem Cyclophanmuster verknüpfte aliphatische Baueinheiten aufweisen^[15,16].

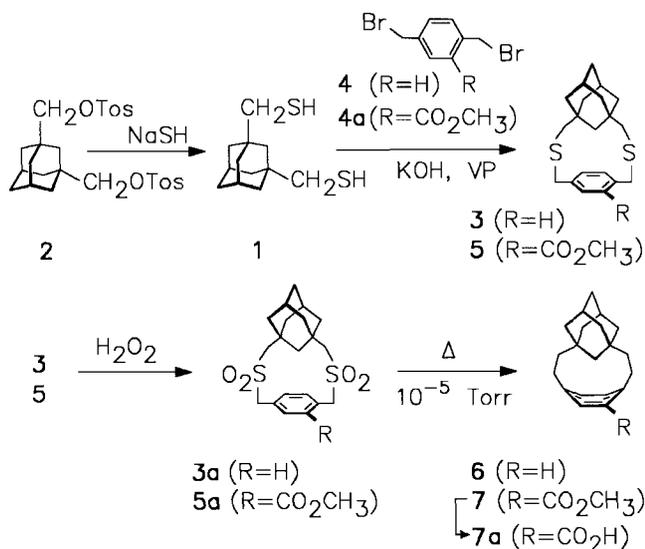
Im folgenden wird über die Darstellung und Eigenschaften der Adamantanoparacyclophane **6**, **7** und **7a** berichtet. Darüber hinaus werden **14**–**16**, die ersten Vertreter der Adamantan-*Aliphane*, und die Röntgenstrukturanalyse des *Aliphans* **15** beschrieben.

1. Adamantan-Araliphane

1.1. Darstellung

Die Darstellung der Adamantan-*Araliphane* folgt der Dithia[3.3]cyclophan-Route mit anschließender Sulfonypyrolyse. Gegenüber dem früher von uns beschriebenen Zugang zu dieser Verbindungsgruppe^[2,3] bietet eine hier erstmals angewandte Cyclisierungsvariante deutlich höhere Ausbeuten. Sie geht von 1,3-Bis(mercaptomethyl)adamantan (**1**) als zentralem Baustein aus, der mit Bis(brommethyl)arenen umgesetzt wird. Die Verbesserung besteht in der Umkehr der Funktionalitäten der Cyclisierungsprodukte^[17] im Vergleich zu der älteren Variante, die von 1,3-Bis(brommethyl)adamantan ausging. Dessen Reaktionsträgheit gegenüber S_N-Reaktionen wird auf diese Weise umgangen, wodurch auch die Darstellung von Dithiaphanen gelingt, die vorher nicht zugänglich waren.

Schema 2. Syntheschema für die Adamantan-Araliphane **3**, **3a**, **5**, **5a**, **6**, **7** und **7a**



1,3-Bis(mercaptomethyl)adamantan (**1**) konnte durch Umsetzung von 1,3-Bis[(*p*-tolylsulfonyloxy)methyl]adamantan (**2**)^[18] mit Natriumhydrogensulfid bei 170°C in einem Glasautoklaven erstmals in präparativem Maßstab dargestellt werden (Schema 2). Die Cyclisierung zu den Dithia[3.3]araliphanen wird unter Zusatz von Base unter Ver-

dünnungsprinzipbedingungen^[19] durchgeführt. Die nachfolgende Oxidation der [3.3]Phane zu den Sulfonen und die anschließende Sulfonypyrolyse, die zu den [2.2]Araliphanen führt, folgen Standardverfahren^[20].

1.2. [m.n](1,3)Adamantanoparacyclophane

Durch Verwendung von 1,4-Bis(brommethyl)benzol (**4**) und **1** als Cyclisierungsbausteine konnte das schon früher von uns synthetisierte Dithia[3.3]araliphane **3** in gegenüber Lit.^[3] wesentlich höherer Ausbeute erhalten werden (21 statt 4%). Darüber hinaus gelang erstmals die Darstellung von **5** durch Umsetzung von 1,3-Bis(mercaptomethyl)adamantan mit 2,5-Bis(brommethyl)benzoesäure-methylester (**4a**). Wie ein Vergleich der Röntgenstrukturanalysen von **3**^[3] und **5** (Abb. 1) zeigt, liegt eine vergleichbare, noch wenig ausgeprägte Deformation der *para*-Phenylen-Einheiten in den beiden Dithia[3.3]araliphanen vor. Darüber hinaus sind auch die Aren-CH₂-Bindungen beider Moleküle ähnlich stark „out of plane“-deformiert (siehe Tab. 1). Alle übrigen Bindungswinkel weichen nicht oder wenig von der Norm ab.

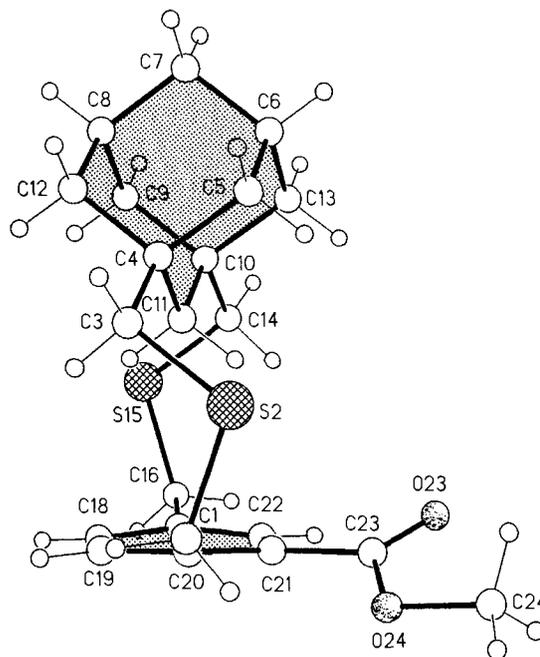
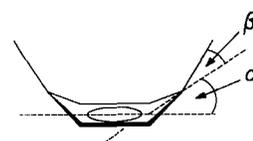


Abb. 1. Kristallstruktur von [3.3]Adamantanoparacyclophan-21-carbonsäure-methylester (**5**)

Die Gestalt der beiden Moleküle **3** und **5** im Kristall entspricht einer „Sessel“-Konformation. (Ein wirklicher Sessel läge dann vor, wenn man die Gerüste des Adamantans und der *meta*-Phenylen-Einheit zu Punkten kollabieren ließe.)^[14]

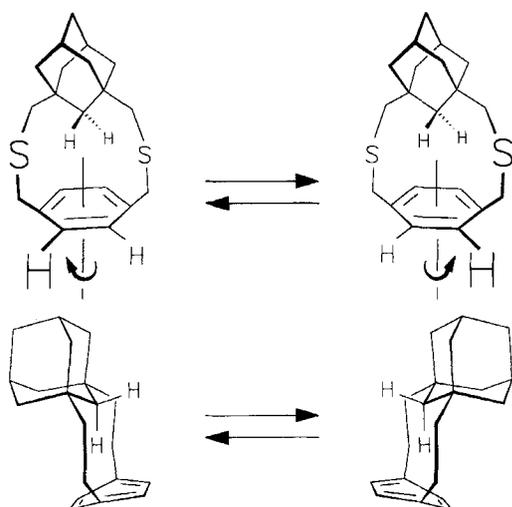
Tab. 1. Wannen- (α) und „out of plane“-Deformation (β) von Adamantanoparacyclophanen [°]

	α	β
3 [3]	7.0	6.5
6 [1]	19.0	13.4
5	6.4	7.1
7a	20.5	12.8



Die NMR-Spektren von **3** sind temperaturabhängig, man beobachtet die Koaleszenz der Signale für die Benzyl-Wasserstoffatome bei 35°C. Die beiden intraannularen Adamantan-Wasserstoffatome an C-10 zeigen dagegen schon bei Raumtemperatur ein Singulett bei $\delta = -0.3$, das auch beim Abkühlen bis -55°C nicht aufspaltet oder seine Position verändert. Aus den Beobachtungen folgt, daß **3** dem in Schema 3 skizzierten konformativen Prozeß unterliegt. Die Schwefel-Atome schwingen abwechselnd nach „vorne“ und „hinten“, was einer Inversion des „Sessels“ entspricht. Die Barriere für diesen Prozeß beträgt 64 ± 10 kJ/mol für **3** ($T_c = 318$ K, 250 MHz, CDCl_3). Analoge konformative Vorgänge sind für mehrere Dithia[3.3]cyclophane beschrieben und wurden als „wobble“-Prozeß bezeichnet^[21–24].

Schema 3. Konformatives Verhalten von Dithia[3.3]adamantanoparacyclophan **3** (oben) und [2.2]Adamantanoparacyclophan **6**



Das Dithiaphan **5** zeigt schon bei Raumtemperatur zwei getrennte Signale für die beiden intraannularen H-Atome an C-11 (AB-System, $\delta = -0.25$ und -0.4 , $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz). Die ^1H -NMR-Spektren von **5** zeigen beim Erwärmen der Probe auf 55°C keine Anzeichen für das Vorliegen eines konformativen Vorgangs.

Die Oxidation von **3** und **5** mit H_2O_2 in einem Benzol/Eisessig-Gemisch zu den Sulfonen **3a** und **5a** und deren Sulfonylpyrolyse zu den [2.2]Araliphanen **6**^[1] und **7** verlaufen in guten Ausbeuten. Die Hydrolyse des planar-chiralen **7** mit KOH in EtOH/ H_2O führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu der ebenso planar-chiralen [2.2]Araliphan-Carbonsäure **7a**.

Die Adamantanoparacyclophane **6**^[1] und **7a** (Abb. 2) besitzen gemäß den Röntgen-Kristallstrukturanalysen extrem deformierte Bindungswinkel im Bereich der *para*-Phenyl-Einheiten und der benzyliischen CH_2 -Gruppen (Tab. 1). Der Betrag der wannenförmigen Deformationen der Benzolringe und der „out of plane“-Deformationen der benzyliischen Kohlenstoffatome übertrifft die Werte für die Referenzverbindungen [2.2]Metaparacyclophan^[25] und [7]Paracyclophan^[14] deutlich. Wie die Kristallstrukturen außerdem zeigen, finden sich im Adamantanteil von **6** und **7a** keine

signifikanten Deformationen von Bindungswinkeln. Die Spannung innerhalb dieser Moleküle konzentriert sich also auf den Benzolring, da die Klammer über demselben wegen der darin enthaltenen Adamantan-Einheit rigide ist. Diese Starrheit der Brücke über der *para*-Phenylen-Einheit ist bei [2.2]Metaparacyclophan (hier ist auch das *meta*-überbrückte Benzol deformiert) und bei [7]Paracyclophan (Winkelaufweitungen innerhalb der Alkanbrücke) nicht gegeben, wodurch sich die Unterschiede in den Beträgen der wannenförmigen Deformationen der Benzolringe und der „out of plane“-Deformationen der benzyliischen Kohlenstoffatome dieser vier Verbindungen erklären.

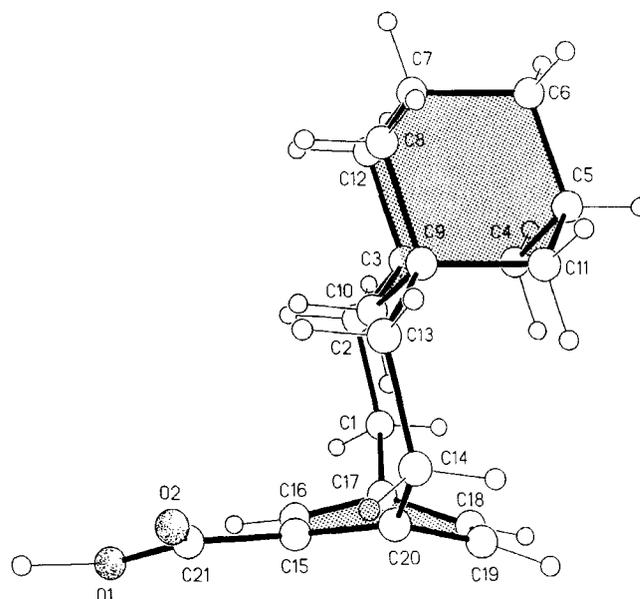
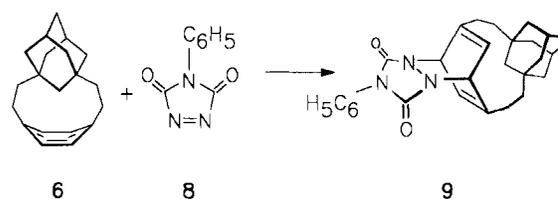


Abb. 2. Kristallstruktur von [2.2](1,3)Adamantanoparacyclophan-15-carbonsäure (**7a**)

Die gegenüber konstitutionell ähnlichen Verbindungen stärkere Verbiegung des Benzolrings von **6** zur Wannenform wirkt sich in seiner erhöhten Bereitschaft zu Cycloadditionsreaktionen aus. Im Unterschied zu Benzol und seinen einfachen Abkömmlingen gehen Benzolringe in stark gespannten Cyclophanen mit elektronenarmen Dienophilen Diels-Alder-Reaktionen ein^[26,27].

Schema 4. Diels-Alder-Addition von *N*-Phenyl-TAD (**8**) an **6**



6 bildet mit *N*-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion^[28] (TAD) (**8**) schon bei Raumtemperatur ein 1:1 Addukt **9**, dessen Kristallstruktur in Abb. 3 gezeigt ist (Schema 4). Während das strukturell verwandte [7]Paracyclophan mit TAD erst bei 50°C reagiert^[29], bildet das stärker gespannte [6]Paracyclophan analog bei Raumtemperatur ein TAD-Addukt^[9].

Dagegen sind Diels-Alder-Addukte des [2.2]Metaparacyclophans nicht bekannt.

Da die Reaktionsträgheit gegenüber derartigen [4+2]Cycloadditionen den „aromatischen Charakter“ einer Verbindung widerspiegelt, kann gefolgert werden, daß der Benzolring in **6** weniger „aromatisch“ ist als in den angegebenen Referenzverbindungen. Dieses Ergebnis wird durch theoretische Untersuchungen an Cyclophanen und Adamantan-Araliphanen gestützt, die stark deformierte Arenringe enthalten^[30].

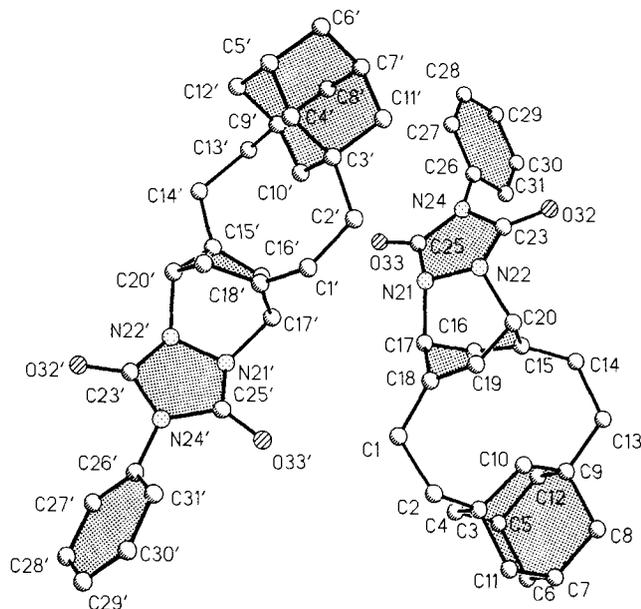


Abb. 3. Kristallstruktur des Diels-Alder-Adduktes **9**^[31]

Die räumliche Nähe des Alicyclus zum Benzolring wirkt sich deutlich auf die ¹H-NMR-Spektren der [2.2]Adamantanoparacyclophane aus. Die Abstände zwischen den beiden intraannularen Adamantanprotonen an C-10 und dem Zentrum des Benzolrings betragen im Kristall nur 184/311 pm (für **6**) und 177/302 pm (für **7a**). Die betrachteten intraannularen Adamantanprotonen geraten daher tief in den abschirmenden Bereich des jeweiligen Benzolrings, und ihre NMR-Signale erfahren starke Hochfeldverschiebungen. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **6** bei Raumtemperatur ein scharfes Singulett bei $\delta = -2.35$ für die Wasserstoffatome an C-10, das nach Abkühlen auf -60°C in zwei Signale aufspaltet ($\delta = -4.08$ und -1.01). Gleichzeitig gehen die bei Raumtemperatur breiten Singulett-Signale der Wasserstoffatome der Ethanobrücken beim Abkühlen in scharfe Multipletts über. Der für das Zusammenfallen der NMR-Signale bei Raumtemperatur verantwortliche konformative Prozeß ist der in Schema 3 skizzierte Ringumklappvorgang. Die zugehörige Barriere, die man sowohl aus der Temperaturabhängigkeit der Signale der Ethano- als auch der intraannularen Adamantan-Wasserstoffatome bestimmen kann, beträgt für das unsubstituierte **6** übereinstimmend 40 ± 10 kJ/mol.

Die Säure **7a** dagegen zeigt schon bei Raumtemperatur getrennte Signale für die beiden intraannularen Adamantanprotonen ($\delta = -3.63$ und -1.12). Sie koaleszieren auch

bei höherer Temperatur (60°C) nicht. Der entsprechende Ringumklappvorgang scheint hier also wegen der sterischen Abstoßung zwischen Benzolring und Säurefunktion gehindert.

Die bei **6** und **7a** gefundenen extrem hochfeldverschobenen ¹H-NMR-Signale ($\delta = -4.08$ und -3.63) liegen weit jenseits des Bereichs, den man für die intraannularen Protonen von [n]Paracyclophanen gewohnt ist ($\delta = -0.3$ bis -0.9 für [7]Paracyclophan bzw. -0.6 für [6]Paracyclophan)^[14]. Ein Vergleich mit der Hochfeldverschiebung des Signals des ebenfalls intraannularen, aber aromatischen Wasserstoffatoms des [2.2]Metaparacyclophans ist anhand des Betrags der Verschiebung gegenüber einer unsubstituierten Referenzverbindung möglich. Die Verschiebung der Resonanzsignale der intraannularen Adamantan-Wasserstoffatome in **6** und **7a** gegenüber dem unsubstituierten Adamantan beträgt 5.9 ppm für **6** und 5.3 ppm für **7a** (unsubstituiertes Adamantan absorbiert bei $\delta = 1.78$). Das betrachtete Wasserstoffatom in [2.2]Metaparacyclophan zeigt eine ¹H-NMR-Absorption bei $\delta = 5.24 - 5.64$ ^[14]; die Verschiebung beträgt hier also nur ca. 1.7 ppm gegenüber Benzol (das mit $\delta = 7.2$ den Referenzwert liefert).

Die Ursache für die exponierte Stellung der [2.2]Adamantanoparacyclophane **6** und **7a** in diesem Vergleich ist die hohe Raumerfüllung des tricyclischen Adamantangerüsts, weshalb die zwischen den Brückenkopfatom sitzenden intraannularen Adamantanwasserstoffatome an C-10 in den Abschirmungskegel des Benzolrings hineingedrückt werden.

1.3. [m.n](1,3)Adamantano-2,6-pyridinophane

Umsetzung von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin^[32] mit **1** unter Verdünnungsbedingungen liefert das entsprechende Dithia[3.3]adamantanopyridinophan **10** in der für die Bildung eines zwölfgliedrigen Rings ungewöhnlich hohen Ausbeute von 79% (Schema 5).

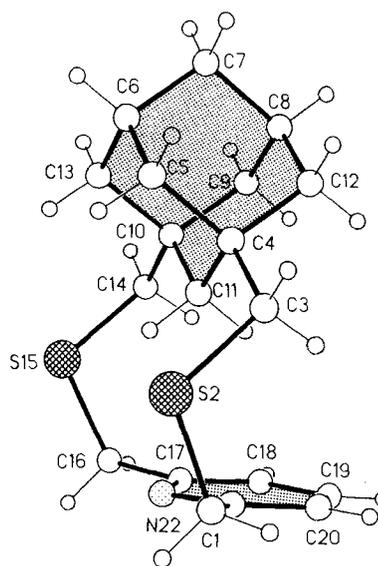
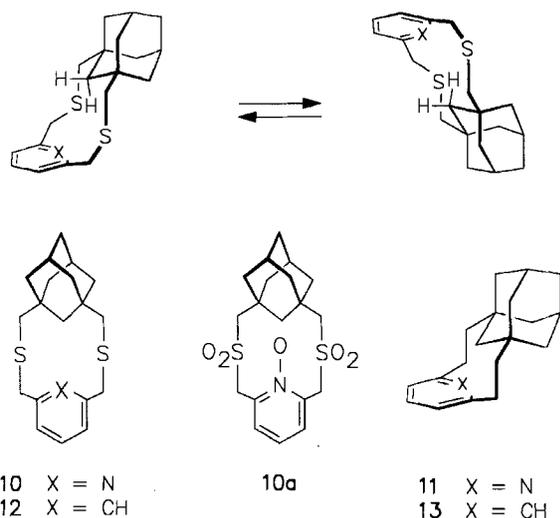


Abb. 4. Kristallstruktur des [3.3]Adamantano-2,6-pyridinophans **10**

Im Kristall (Abb. 4) nimmt **10** eine Mittelstellung zwischen *syn*- und *anti*-Konformation ein. Die wenig deformierten Bindungswinkel deuten auf eine nur geringe Gerüstspannung hin (siehe Tab. 2). Das 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur verbreiterte Signale, die Barriere für den in Schema 5 skizzierten Ringumklappvorgang beträgt 55 ± 10 kJ/mol für **10** gegenüber 62 ± 10 kJ/mol für das Benzolanalogon Dithia[3.3](1,3)adamantanometacyclophan (**12**)^[2]. Die Differenz erklärt sich durch das Fehlen eines intraannularen Aren-H-Atoms bei **10**, das den Ringumklappvorgang erschweren könnte. Dadurch zeigt **10**, anders als das Dithia[3.3]adamantanometacyclophan **12**, bei Raumtemperatur kein stark hochfeldverschobenes ¹H-NMR-Signal für eines der beiden intraannularen Adamantanwasserstoffatome. Ein solches Signal bildet sich erst bei -20°C bei $\delta = -2.45$ aus (250 MHz, CDCl₃).

Schema 5. Konformatives Verhalten von 2,15-Dithia[3.3]adamantano-2,6-pyridinophan (**10**) (oben); *meta*-substituierte Adamantan-Araliphane (unten)



Unter den Bedingungen der Oxidation der Sulfidbrücken von **10** zu dem entsprechenden Disulfon wird auch der Pyridin-Stickstoff zum *N*-Oxid oxidiert. Abb. 5 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung **10a**. Der *N*-Oxid-Sauerstoff zeigt in das Zehnringinnere. Das *N*-Oxid-Sauerstoffatom fungiert hier als „Riegel“ in dem oben genannten Sinne; das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt bis zu 160°C keine Koaleszenz (90 MHz, [D₆]DMSO).

Sulfonylpyrolyse von **10a** liefert [2.2](1,3)Adamantano-2,6-pyridinophan (**11**) mit 53% Ausbeute. **11** nimmt im Kristall eine *anti*-Konformation ein^[1], der Pyridinring ist deutlich wannenförmig deformiert (Tab. 2).

Darüber hinaus weist auch das lange Zeit als starr, weil tricyclisch, betrachtete Adamantangerüst stark von den idealen Tetraederwinkeln abweichende Bindungswinkel auf. In **11** kommt es durch die Abstoßung von C-11 und N-20 (der Abstand im Kristall beträgt 268 pm) zu signifikanten Winkeldeformationen im Adamantangerüst. Die Winkel C-2/C-3/C-4 und C-13/C-9/C-11 sind auf 118.1 bzw. 118.7° aufgeweitet, die Winkel C-10/C-3/C-4 und

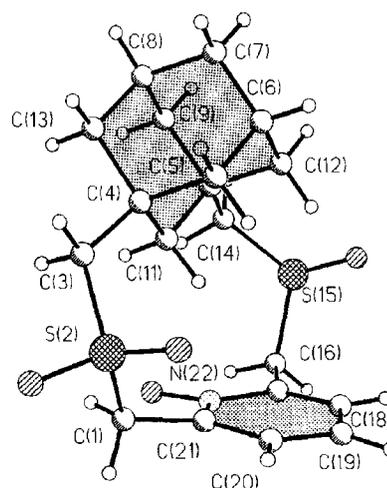
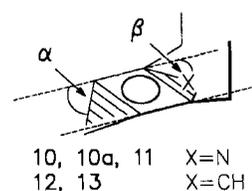


Abb. 5. Kristallstruktur des [3.3]Adamantano-2,6-pyridinophan-pentaoxids **10a**

Tab. 2. Wannendeformation *meta*-substituierter Adamantan-Araliphane [°]

	α	β
10	1.3	3.4
10a	2.3	7.7
11 ^[1]	4.5	11.6
12 ^[3]	2.2	3.9
13 ^[2]	6.5	14.3



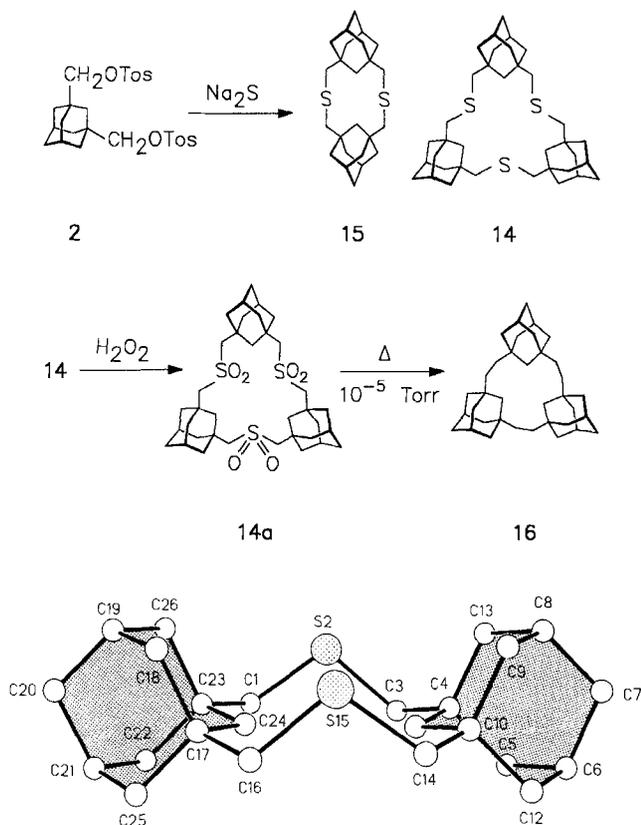
C-11/C-9/C-10 sind auf 99.9 bzw. 100.1° komprimiert. In derselben Größenordnung deformierte Winkel wurden schon für das Benzol-Analogon [2.2](1,3)Adamantanometacyclophan (**13**) beschrieben^[2].

Die Barriere für den zu **10** (Schema 5) analogen Ringumklappvorgang von **11** konnte mit Hilfe der Koaleszenz (48°C) der ¹H-NMR-Signale der intraannularen Adamantanprotonen an C-10 zu 62 ± 10 kJ/mol bestimmt werden (CDCl₃, 250 MHz). Der entsprechende Wert für die aromatische Stammverbindung [2.2](2,6)Pyridinometacyclophan ist größer als 113 kJ/mol (keine Koaleszenz bis 200°C)^[33].

2. Adamantan-Aliphane

Umsetzung von 1,3-Bis[(*p*-tolylsulfonyloxy)methyl]adamantan (**2**) mit Na₂S bei 175°C in einem Glasautoklaven liefert neben dem Trithia[3.3.3](1,3)adamantanophan **14** das ringengere Dithia[3.3](1,3)adamantanophan **15** in geringen Ausbeuten (Schema 6). **15** nimmt im Kristall, wohl wegen der starken sterischen Wechselwirkung zwischen den beiden Adamantan-Einheiten, eine *anti*-Konformation ein (Abb. 6).

Versuche, das entsprechende ringverengte [2.2](1,3)Adamantanophan durch Pyrolyse des aus **15** durch Oxidation zugänglichen Disulfons darzustellen, schlugen ebenso fehl wie der Versuch, **15** nach doppelter Schwefel-Methylierung einer Stevens-Umlagerung^[34] zu unterziehen. Neben dem vollständigen Fehlen benzyliischer Reaktivität ist dafür auch die hohe Spannungsenergie von 123 kJ/mol verantwortlich, die das hypothetische [2.2](1,3)Adamantanophan besäße^[35].

Schema 6. Syntheschema für die Adamantan-Aliphane **14**, **14a**, **15** und **16**Abb. 6. Kristallstruktur von 2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanophan (**15**)

Oxidation von **14** liefert das entsprechende Trisulfon **14a**, dessen Sulfonpyrolyse in geringen Ausbeuten [2.2.2]Adamantanophan (**16**) ergibt, das den unseres Wissens ersten Vertreter der Aliphant-Kohlenwasserstoffe darstellt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 334 („Wechselwirkungen in Molekülen“). *G. Harder*, *F. Ott* und *W. Schmidt* sei für die Messung der NMR-Spektren, *Dr. G. Eckhardt* und *Dr. S. Schuth* für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: AMX 500 (500 bzw. 125.8 MHz), AM 400 (400 bzw. 100.64 MHz), WM 250 (250 bzw. 62.90 MHz), WH 90 (90 bzw. 22.64 MHz) und AW 80 (80 MHz), Bruker Physik AG. – MS (EI, 70 eV): MS 50, A.E.I. – Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch, Reichert. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie, Universität Bonn. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (0.063–0.100 mm, Macherey, Nagel & Co., Düren). – DC: Kieselgel 60 F₂₅₄. – Adamantan, 2,5-Dimethylbenzoesäure und 1,4-Bis(brommethyl)benzol (**4**): Janssen. – Entlüften der Lösungsmittel: Entlüftet wurde durch Behandlung mit Ultraschall im Wasserstrahlpumpenvakuum; anschließend wurde mit Argon belüftet; diese Maßnahme wurde jeweils zweimal vorgenommen. – Benennung der verschiedenen Gruppen von Wasserstoffatomen im Adamantangerüst: H_a = Methylenwasserstoffatome zwischen den Cyclophanbrücken, H_b = Methylenwasserstoffatome neben den Cyclophanbrücken, H_c =

Methinwasserstoffatome, H_d = Methylenwasserstoffatome zwischen den Methingruppen.

Röntgenstrukturanalysen von 5, 7a, 9, 10, 10a und 15^[36]: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer (**15** Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer) mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å; **10, 10a, 15**) bzw. Cu-K_α-Strahlung (λ = 1.54178 Å; **5, 7a, 9**). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELTEX-Plus Programmsystem^[37] durchgeführt. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome, durch Differenz-Elektronendichtebestimmung lokalisiert, mit einem Reiter-Modell verfeinert. Bei **5** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS^[38], bei **5, 7a** und **9** eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Bei **15** wurde die absolute Struktur (Richtung der polaren Achse) durch η-Verfeinerung bestimmt. In **10a** ist das Lösungsmittel Dichlormethan fehlgeordnet (s.o.f. = 0.5). Die kristallographischen Daten finden sich in Tab. 3.

*1,3-Bis[(p-tolylsulfonyloxy)methyl]adamantan (**2**)*^[18]: In 60 ml entlüftetem Pyridin werden unter Argon 5.00 g (25.5 mmol) 1,3-Bis(hydroxymethyl)adamantan^[18] vorgelegt und bei 0–5°C unter Rühren 11.60 g (60.8 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben. Nach 2 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen und rührt 18 h. Dann wird die breiige Masse in 500 ml eiskaltes Wasser gegeben und 2 h gerührt. Das Wasser wird abgossen, die zurückbleibende zähe Masse mehrfach mit Wasser gewaschen, dann in Chloroform gelöst. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Umkristallisieren des Rückstands aus Ethanol ergibt 10.02 g (20.2 mmol, 78%), R_f = 0.32 [CHCl₃/Petroläther (40/60), 3:1], Schmp. 130–131°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 1.2–2.3 (m, 14H, Ada), 2.5 (s, 6H, CH₃), 3.6 (s, 4H, CH₂O), 7.3 (d, 4H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H_{ar}), 7.8 (d, 4H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, H_{ar}). – ¹³C-NMR (22.64 MHz, CDCl₃): δ = 21.6, 27.5, 33.8, 35.8, 37.9, 39.7, 78.9, 127.9, 129.9, 132.9, 144.8. – MS, m/z (%): 504 (0.1) [M⁺], 333 (30), 162 (33), 147 (100), 91 (86). – C₂₆H₃₂S₂O₆ (504.7): ber. 504.1640, gef. 504.1636 (MS); ber. C 61.88, H 6.30; gef. C 61.74, H 6.49.

*1,3-Bis(mercaptomethyl)adamantan (**1**)*: 150 ml entlüfteter Ethylenglykol-monomethylether werden zusammen mit 15.00 g (29.8 mmol) **2** und 33.60 g (0.60 mmol) Natriumhydrogensulfid in einen Glasautoklaven gegeben. Der Autoklav wird sorgfältig verschlossen und der Inhalt unter Rühren 4 h auf 170°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der Autoklav geöffnet und der Inhalt mit 2 N HCl vorsichtig angesäuert. Man extrahiert mehrfach mit Trichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser und trocknet sie mit Magnesiumsulfat. Der nach Einengen i. Vak. verbleibende Rückstand wird destilliert. Das gewünschte Produkt geht bei 190°C/0.6 Torr über, man erhält 4.9 g (21.5 mmol, 72%) eines trüben Öls. Das Dithiol ist im Tiefkühlschrank bei –40°C monatelang haltbar. R_f = 0.75 [CHCl₃/Petroläther (40/60) (3:1), der entsprechende Fleck wird erst durch Behandlung mit einem Anfärbereagenz sichtbar (20 g Ammoniumcer(IV)-nitrat in 50 ml 0.5 N HNO₃, vor Gebrauch mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnen)], Schmp. 26°C. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 1.10 (t, 2H, ³J_{HH} = 5.5 Hz, SH), 1.14–2.03 (m, 14H, Ada), 2.35 (d, 4H, ³J_{HH} = 5.5 Hz, CH₂SH). – ¹³C-NMR (22.64 MHz, CDCl₃): δ = 28.8, 34.1, 36.1, 38.2, 40.4, 44.3. – MS, m/z (%): 228 (25) [M⁺], 181 (100), 147 (54), 105 (36), 91 (35). – C₁₂H₂₀S₂ (228.4): ber. 228.1006, gef. 228.1013 (MS); ber. C 63.10, H 8.83; gef. C 62.92, H 8.60.

*2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanoparacyclophan (**3**)*: In einer Zweikomponenten-Verdünnungsapparatur wird eine Spatelspitze

Tab. 3. Kristallparameter und Angaben zur Strukturlösung

	<u>5</u>	<u>7a</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>10a</u>	<u>15</u>
Kristallparameter						
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₆ O ₂ S ₂	C ₂₁ H ₂₆ O ₂	C ₂₈ H ₃₁ N ₃ O ₂	C ₁₉ H ₂₅ NS ₂	C _{19.5} H ₂₆ ClNS ₂ O ₅ (<u>10a</u> · 0.5 CH ₂ Cl ₂)	C ₂₄ H ₃₆ S ₂
Molmasse [a. m. u.]	388.6	310.4	441.6	331.5	454.0	388.6
Kristall-Farbe	farbl. Platten	farbl. Platten	farbl. Platten	farbl. Nadeln	farbl. Platten	farbl. Blöcke
Kristalldim. [mm]	0.2 · 0.35 · 0.45	0.15 · 0.3 · 0.4	0.2 · 0.3 · 0.4	0.3 · 0.3 · 0.9	0.15 · 0.3 · 0.6	0.3 · 0.35 · 0.45
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin	triklin	triklin	orthoromb.
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	Pna2 ₁ (Nr. 33)
a [Å]	8.612(1)	6.507(1)	11.820(1)	6.532(1)	9.166(1)	11.835(3)
b [Å]	18.845(3)	15.834(1)	12.673(1)	8.483(1)	9.797(1)	7.890(2)
c [Å]	13.099(1)	15.660(1)	15.288(1)	17.076(3)	13.504(1)	22.858(8)
α [°]	90	90	79.38(1)	90.65(1)	93.16(1)	90
β [°]	105.15(1)	93.41(1)	87.49(1)	98.12(1)	107.08(1)	90
γ [°]	90	90	85.90(1)	112.84(1)	116.32(1)	90
V [Å ³]	2052.0(4)	1610.7(1)	2243.9(2)	861.0(2)	1014.4(2)	2135(1)
Z	4	4	4	2	2	4
ρ (ber.) [g cm ⁻³]	1.26	1.28	1.31	1.30	1.48	1.21
μ [mm ⁻¹]	2.45(CuK α)	0.62(CuK α)	0.62(CuK α)	0.31(MoK α)	0.41(MoK α)	0.26(MoK α)
F(000)	832	672	944	356	478	848
Strukturlösung und -verfeinerung						
Parameter	236	212	596	199	257	235
Wichtungsschema	g = 0.0008	g = 0.0005	g = 0.0006	g = 0.0003	g = 0.0005	g = 0.0010
w ⁻¹ = $\sigma^2(F) + gF^2$						
Gemessene Reflexe	7212	2752	7031	3124	3731	3754
Unabh. Reflexe	4171	2396	6653	3014	3563	3754
Beobachtete Reflexe						
mit F > $\sigma(F)$	2699	1939	5423	2570	2648	2931
p	3	3	3	3	4	3
R	0.056	0.044	0.050	0.037	0.069	0.045
R _w	0.061	0.050	0.057	0.040	0.075	0.047
Restelektronendichte						
(max./min.) [eÅ ⁻³]	0.43/-0.23	0.24/-0.20	0.68/-0.25	0.26/-0.25	0.91/-0.69	0.42/-0.38
Meßparameter						
Scan-Bereich	0.89° + 0.25tg θ	0.39° + 0.22tg θ	0.60° + 0.15tg θ	0.80° + 0.35tg θ	0.90° + 0.35tg θ	1.20°
Temperatur [K]	293	293	293	293	293	293
gem. Bereich	7° < 2 θ < 150°	5° < 2 θ < 120°	5° < 2 θ < 120°	4° < 2 θ < 50°	4° < 2 θ < 50°	3° < 2 θ < 50°
	-10 ≤ h ≤ 0	-7 ≤ h ≤ 0	0 ≤ h ≤ 13	-7 ≤ h ≤ 7	-10 ≤ h ≤ 10	0 ≤ h ≤ 14
	0 ≤ k ≤ 23	0 ≤ k ≤ 17	-14 ≤ k ≤ 14	-10 ≤ k ≤ 10	-11 ≤ k ≤ 11	0 ≤ k ≤ 9
	-15 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ l ≤ 17	0 ≤ l ≤ 20	0 ≤ l ≤ 16	-27 ≤ l ≤ 27

Caesiumcarbonat, gelöst in 1.5 l Ethanol, vorgelegt (4-l-Dreihalskolben als Reaktionsgefäß). 4 d wird jeden Tag eine Lösung von 1.00 g (4.38 mmol) **1** und 512 mg (9.1 mmol) Kaliumhydroxid in 240 ml Ethanol und 10 ml Wasser, parallel zu einer Lösung von 1.05 g (3.98 mmol) **4** in 250 ml Benzol, aus Präzisionstropftrichtern innerhalb 8 h unter Rückfluß und starkem Rühren zugetropft. Alle verwendeten Lösungsmittel sind zu entlüften, die Reaktion ist unter Ausschluß von Sauerstoff durchzuführen. Nach beendetem Zutropfen wird jeden Tag 3 h in der Siedehitze nachgerührt. Dann wird das gesamte Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 200 ml CHCl₃ aufgekocht und heiß abfiltriert. Das Filtrat wird wiederum i. Vak. eingeengt, nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert man 1.124 g (3.4 mmol, 21%) **3**,

$R_f = 0.67$ [CH₂Cl₂/Petrolether (40/60) 1:1], Schmp. 177–178°C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.25$ (s, 2H, H_a), 0.89/1.35 (AB-System, 4H, ²J_{HH} = 11.6 Hz, H_b), 1.03/1.11 (AB-System, 4H, ²J_{HH} = 10.5 Hz, H_b), 1.4 (m, 2H, H_a), 1.9 (m, 2H, H_c), 1.77/2.61 (AB-System, 4H, ²J_{HH} = 13.6 Hz, SCH₂Ada), 3.44/3.77 (AB-System, 4H, ²J_{HH} = 12.5 Hz, SCH₂Aromat), 7.09 (s, 2H, H_{ar}), 7.32 (s, 2H, H_{ar}). – ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): $\delta = 28.8$, 33.6, 36.4, 38.4, 38.6, 42.6, 44.6, 130.1, 130.4, 140.53. – MS, *m/z* (%): 330 (67) [M⁺], 284 (9), 104 (100), 91 (15). – C₂₀H₂₆S₂ (330.6): ber. 330.1476, gef. 330.1472 (MS); ber. C 72.67, H 7.93; gef. C 72.45, H 7.90.

2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanoparacyclophan-2,2,15,15-tetraoxid (**3a**): 480 mg (1.45 mmol) **3** werden bei 80°C in 6.5 ml Eisessig

und 2.5 ml Benzol gelöst. Dann gibt man 5.1 ml Wasserstoffperoxidlösung (35%) zu und erhitzt 1 h zum Sieden. Man kühlt auf 5°C und läßt ca. 12 h stehen, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser wird abgesaugt, mit viel Wasser neutral gewaschen und liefert nach gründlichem Trocknen 500 mg (1.27 mmol, 88%) **3a** Schmp. >300°C. Die Züchtung von Einkristallen gelingt durch langsames Abdampfen einer Lösung von **3a** in DMSO. — ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): δ = -0.08 (s, 2H, H_a), 1.15 (s, 2H, H_d), 1.22 (s, 4H, H_b), 1.40 (s, 2H, H_c), 1.59 (s, 4H, H_b), 2.91 (s, 4H, SO₂CH₂Ada), 4.48 (s, 4H, SO₂CH₂Aromat), 7.58 (s, 4H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (50.32 MHz, [D₆]DMSO): δ = 27.64, 34.88, 35.37, 63.08, 66.05, 130.11, 131.94. — MS, *m/z* (%): 330 (3) [(M - SO₂)⁺], 266 (12), 104 (100), 91 (6). — C₂₀H₂₆O₄S₂ (394.6): ber. C 60.89, H 6.64; gef. C 60.75, H 6.63.

[2.2](1,3) *Adamantanoparacyclophan* (**6**): 250 mg (0.63 mmol) des Disulfons **3a** werden, aufgeteilt in 5 Portionen, in einer Quarz-Pyrolyseapparatur erhitzt. Das Pyrolyserohr wird über eine Kühlfalle mit einer Öldiffusionspumpe verbunden, der Druck in der Apparatur auf 10⁻⁴–10⁻⁵ Torr eingestellt. Mittels eines Ringofens wird das am zugeschmolzenen Ende des Rohres befindliche und mit Quarzglaswolle bedeckte Disulfon auf 300°C erhitzt. Der mittlere Teil des Pyrolyserohres, die Pyrolysezone, wird auf 600°C erhitzt. Hinter der Pyrolysezone schlägt sich daraufhin ein trübes Öl nieder. Dieses wird nach beendeter Pyrolyse mit Trichlormethan herausgespült, die Lösung i. Vak. eingeeengt. Säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstands ergibt 63 mg (0.28 mmol, 44%) **6**, *R_f* = 0.52 (Petrolether 50/70), Schmp. 95°C. Das Züchten von Einkristallen gelingt durch Umkristallisieren aus EtOH. — ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = -2.35 (s, 2H, H_a), 1.01/1.19 (AB-System, 8H, ²J_{HH} = 12 Hz, H_b), 1.13 (t, 4H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH₂Ada), 1.43 (m, 2H, H_d), 1.85 (m, 2H, H_c), 2.79 (t, 4H, ³J_{HH} = 7 Hz, CH₂Aromat), 7.13 (s, 4H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 29.60, 32.71, 36.51, 38.35, 41.76, 44.66, 47.24, 133.13, 143.16. — MS, *m/z* (%): 267 (19) [(M + H)⁺], 163 (25), 149 (100), 135 (23), 107 (24). — C₂₀H₂₆ (266.2): ber. 266.2034, gef. 266.2033 (MS); ber. C 90.16, H 9.84; gef. C 90.16, H 9.94.

Diels-Alder-Addition von N-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**8**)^[28] an **6**: 400 mg (1.5 mmol) **6** werden 24 h unter Sauerstoffausschluß mit 350 mg **8** (2.0 mmol) in 20 ml wasserfreiem entlüftetem Dichlormethan bei Raumtemp. gerührt. Man engt i. Vak. zur Trockne ein und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch. Das so erhaltene fast reine Diels-Alder-Addukt wird aus wasserfreiem Ether/*n*-Hexan (7:1) umkristallisiert, es fallen 173 mg (0.42 mmol, 28%) **9** in kristalliner Form an. *R_f* = 0.38 [Tetrahydrofuran/Petrolether (40/60) 1:6], Schmp. 145°C (Zers.). — ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.25 (s, 2H, H_a), 1.3–1.4 (m, 8H, H_b), 1.4–1.6 (m, 4H, CH₂Ada), 1.5 (m, 2H, H_d), 2.0 (m, 2H, H_c), 2.2–2.8 (m, 4H, CH₂Cyclohexadien), 5.2 (d, 2H, ³J_{HH} = 6 Hz, 17-, 20-H), 6.4 (d, 2H, ³J_{HH} = 6 Hz, 16-, 19-H), 7.25–7.60 (m, 5H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 27.9, 30.1, 34.1, 37.2, 39.3, 40.4, 41.4, 55.9, 60.4, 125.3, 125.4, 128.2, 129.1, 131.6, 153.1, 157.0. — MS, *m/z* (%): 441 (6) [M⁺], 266 (17) [(M - TAD)⁺], 149 (13), 104 (100), 119 (22). — C₂₈H₃₁N₃O₂: ber. 411.2416, gef. 411.2413 (MS).

2,5-Bis(brommethyl)benzoesäure-methylester (**4a**): Eine Lösung von 5.00 g 2,5-Dimethylbenzoesäure-methylester^[39] (30.5 mmol) in 150 ml getrocknetem Tetrachlormethan wird mit 11.12 g *N*-Bromsuccinimid (62.5 mmol) und 2 Spatelspitzen AIBN versetzt. Man läßt unter dem Einfluß von zwei 200-W-Lampen 2 h unter Rückfluß sieden. Nach dem Abkühlen wird das Succinimid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der ölige Rückstand wird mit 120 ml Petrolether (40/60) überschichtet. Unter Rühren gibt man soviel Trichlormethan zu, daß sich das Öl gerade vollständig auflöst,

dann läßt man ca. 12 h bei -40°C stehen. Dadurch kristallisiert das gewünschte Produkt selektiv aus. Umkristallisieren aus Petrolether (60/90) ergibt 2.76 g (3.1 mmol, 10%) **4a**, *R_f* = 0.25 [Trichlormethan/Petrolether (40/60)/Toluol 1:2:1], Schmp. 85–86°C. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 4.0 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.5 (s, 2H, CH₂), 4.8 (s, 2H, CH₂), 7.5 (s, 2H, H_{ar}), 8.0 (s, 1H, H_{ar}). — MS, *m/z* (%): 322 (50) [M⁺], 321 (100), 320 (47), 240/242 (28). — C₁₀H₁₀Br₂O₂: ber. 319.9048, gef. 319.9047 (MS).

[3.3](1,3) *Adamantanoparacyclophan-21-carbonsäure-methylester* (**5**): Die Cyclisierung zu **5** folgt dem Verfahren für **3** mit **4a** statt **4** als aromatischer Komponente. Man tropft viermal eine Lösung von 1.29 g **4a** (4.0 mmol) in 250 ml Benzol zu und befolgt die Vorschrift sonst unverändert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert man 2.47 g (6.36 mmol, 40%) **5**, *R_f* = 0.55 [Trichlormethan/Petrolether (40/60) 4:1], Schmp. 123°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -0.41/-0.25 (AB-System, 2H, ²J_{HH} = 12.6 Hz, H_a), 0.9 (m, 2H, H_b), 1.0 (m, 4H, H_b), 1.3 (m, 2H, H_b), 1.5 (m, 2H, H_d), 1.8 (m, 2H, H_c), 1.7/2.6 (AX-System, 4H, ²J_{HH} = 14.5 Hz, SCH₂Ada), 3.45/3.7 (AB-System, 2H, ²J_{HH} = 12.2 Hz, SCH₂Aromat), 3.25/4.7 (AX-System, 2H, ²J_{HH} = 13 Hz, SCH₂Aromat), 7.1 (m, 1H, H_{ar}), 7.4 (m, 1H, H_{ar}), 7.5 (m, 1H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 14.3, 28.8, 28.9, 33.6, 36.3, 38.1, 38.7, 41.1, 42.7, 44.5, 45.4, 52.1, 77.3, 131.9, 132.4, 133.4, 133.7, 140.7, 143.3, 167.3. — MS, *m/z* (%): 388 (100) [M⁺], 355 (18), 191 (57), 162 (92). — C₂₂H₂₈O₂S₂: ber. 388.1531, gef. 388.1532 (MS).

[3.3](1,3) *Adamantanoparacyclophan-21-carbonsäure-methylester-2,2,15,15-tetraoxid* (**5a**): Die Darstellung folgt der für **3a** beschriebenen. 1.00 g **5** (2.6 mmol) werden in 11.5 ml Eisessig und 4.4 ml Benzol gelöst, dann werden 9.0 ml Wasserstoffperoxidlösung (35%) zugegeben, und man erhitzt 5 h unter Rückfluß. Man isoliert nach der für **3a** beschriebenen Aufarbeitung 860 mg (1.9 mmol, 73%) **5a**, Schmp. >300°C. — ¹H-NMR (250 MHz, [D₆]DMSO): δ = -0.32/0.03 (AB-System, 2H, ²J_{HH} = 11.6 Hz, H_a), 1.2 (m, 8H, H_b), 1.42 (s, 2H, H_d), 1.80 (s, 2H, H_c), 2.9 (m, 4H, SO₂CH₂Ada), 3.87 (s, 3H, CH₃), 4.45–4.73 (m, 3H, SO₂CH₂Aromat), 5.2 (m, 1H, SO₂CH₂Aromat), 7.26 (s, 2H, H_{ar}), 8.12 (s, 1H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₆]DMSO): δ = 27.5, 27.6, 34.8, 34.9, 35.2, 36.4, 52.4, 62.2, 66.0, 66.3, 130.0, 130.7, 133.5, 134.3, 135.3, 135.4, 166.9. — MS, *m/z* (%): 450 (21) [M⁺], 388 (19), 324 (10), 180 (28), 162 (100). — C₂₂H₂₈O₆S₂: ber. 452.1327, gef. 452.1328 (MS).

[2.2](1,3) *Adamantanoparacyclophan-15-carbonsäure-methylester* (**7**): Die Darstellung folgt der für **6** beschriebenen. 780 mg (1.72 mmol) des Disulfons **5a** werden in 3 Portionen bei einer Sublimationstemperatur von 290°C und einer Pyrolysetemperatur von 500°C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert man 160 mg (0.50 mmol, 29%) **7**, *R_f* = 0.68 [Trichlormethan/Petrolether (40/60) 4:1], Schmp. 93°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -3.66/-1.0 (AX-System, 2H, ²J_{HH} = 12.1 Hz, H_a), 0.88–0.95 (m, 4H, H_b), 1.30–1.36 (m, 4H, H_b), 1.0–1.3 (m, 4H, CH₂Ada), 1.4 (m, 2H, H_d), 1.8 (m, 2H, H_c), 2.54–2.68 (m, 2H, CH₂Aromat), 3.0 (m, 1H, CH₂Aromat), 3.75–3.84 (m, 1H, CH₂Aromat), 3.8 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.17 (s, 2H, H_{ar}), 7.92 (s, 1H, H_{ar}). — ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 29.0, 29.7, 32.1, 32.2, 33.2, 33.6, 33.8, 37.7, 42.7, 42.9, 43.9, 44.4, 46.9, 51.8, 133.6, 135.2, 135.7, 136.0, 143.3, 146.6, 167.3. — MS, *m/z* (%): 324 (61) [M⁺], 292 (13), 264 (30), 176 (17), 162 (100). — C₂₂H₂₈O: ber. 324.2089, gef. 324.2096 (MS).

[2.2](1,3) *Adamantanoparacyclophan-15-carbonsäure* (**7a**): 120 mg (0.37 mmol) **7** werden mit 72.4 mg Kaliumhydroxid (1.4 mmol) 5 h in 8 ml entlüftetem Wasser/Ethanol (3:1) unter Argon und Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Vak. der Hauptteil des Ethanols ab-

destilliert und die Lösung mit Wasser auf das fünffache Volumen aufgefüllt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und mit konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht. Der entstehende weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und intensiv getrocknet: 90 mg (0.28 mmol, 79%) **7a**. Das Züchten von Einkristallen gelingt durch Dampfdiffusion von Petrolether (40/60) in eine Lösung von **7a** in Trichlormethan. $R_f = 0.5$ (Trichlormethan/Methanol 10:1), Schmp. 264°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -3.63/-1.12$ (AX-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$, H_a), 0.82–0.96 (m, 4H, H_b), 0.80–1.41 (m, 4H, CH_2Ada), 1.18–1.34 (m, 4H, H_b), 1.39 (s, 2H, H_d), 1.8 (m, 2H, H_c), 2.35–2.71 (m, 2H, CH_2 Aromat), 3.0 (m, 1H, CH_2 Aromat), 3.8 (m, 1H, CH_2 Aromat), 7.70 (s, 2H, H_{ar}), 7.85 (s, 1H, H_{ar}), 12.3–13.0 (br, 1H, CO_2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.4, 29.2, 31.3, 31.4, 31.7, 32.4, 33.3, 33.4, 37.3, 42.3, 42.4, 43.4, 44.0, 46.6, 134.4, 135.2, 135.5, 135.9, 142.7, 146.0, 167.5$. – MS, m/z (%): 310 (94) $[\text{M}^+]$, 292 (27), 264 (52), 176 (20), 161 (61), 148 (100). – $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (310.4): ber. 310.1933, gef. 310.1919 (MS); ber. C 81.25, H 8.44; gef. C 80.98, H 8.41.

2,15-Dithia[3.3]adamantano-2,6-pyridinophan (10): In einer Zwei-Komponenten-Verdünnungsapparatur wird unter Argon eine Lösung von 1 Spatelspitze Caesiumcarbonat in 1 l Ethanol unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von 875 mg (5.0 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin^[32] in 250 ml Ethanol und eine Lösung von 1.37 g (6.0 mmol) 1,3-Bis(mercaptomethyl)adamantan (**1**) und 706 mg (12.36 mmol) Kaliumhydroxid in 240 ml Ethanol und 10 ml Wasser werden parallel innerhalb von 8 h gleichmäßig eingetropt (alle verwendeten Lösungsmittel sind zu entlüften). Man erhitzt weitere 3 h zum Sieden und engt das Reaktionsgemisch dann i. Vak. ein. Nach Aufkochen mit 200 ml Trichlormethan wird heiß abfiltriert und das Filtrat wiederum i. Vak. eingengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes isoliert man 1.31 g (3.9 mmol, 79%) **10**. Einkristalle erhält man durch Dampfdiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **10** in Trichlormethan. $R_f = 0.41$ [Trichlormethan/Petrolether (40/60) 3:1], Schmp. 212°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.11$ (s, 10H, H_a, H_b), 1.4 (m, 2H, H_d), 1.9 (m, 2H, H_c), 2.0–2.4 (br, 4H, CH_2Ada), 3.86 (s, 4H, CH_2 Aromat), 6.95 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_{ar}), 7.48 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, H_{ar}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.8, 33.5, 36.3, 40.1, 40.3, 42.9, 44.8, 123.1, 136.2, 158.6$. – MS, m/z (%): 331 (100) $[\text{M}^+]$, 298 (10), 139 (76), 107 (62). – $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NS}_2$: ber. 331.1428, gef. 331.1435 (MS).

2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantano-2,6-pyridinophan-2,2,15,15,22-pentaoxid (10a): Zu 420 mg (1.27 mmol) **10** werden 5 ml Eisessig und 2 ml Benzol gegeben. Man versetzt mit 3.5 ml Wasserstoffperoxidlösung (35%) und erhitzt 2 h unter Rühren und Rückfluß. Dann werden weitere 4.85 ml Wasserstoffperoxidlösung zugegeben, und es wird weitere 3 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch ca. 12 h bei 5°C stehengelassen. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Wasser neutral gewaschen, dann sorgfältig getrocknet. Man erhält 420 mg (1.02 mmol, 84%) **10a**. Einkristalle erhält man durch langsames Abdampfen einer Lösung von **10a** in Trichlormethan. Schmp. >300°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.03/2.08$ (AX-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, H_a), 1.2–1.7 (m, 10H, H_b, H_d), 1.84 (s, 1H, H_c), 1.98 (s, 1H, H_c), 2.87/3.19 (AX-System, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 19.4$ Hz, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Ada}$), 4.66/5.45 (AX-System, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 18.7$ Hz, SO_2CH_2 Aromat), 7.53 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, H_{ar}), 7.57 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ Hz, H_{ar}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 27.8, 28.0, 33.3, 35.1, 38.7, 39.1, 39.5, 56.9, 67.7, 125.6, 128.4, 141.3$. – MS, m/z (%): 411 (11) $[\text{M}^+]$, 395 (13), 347 (15), 266 (16), 123 (80), 107 (100). – $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{S}_2$: ber. 411.1174, gef. 411.1174 (MS).

[2.2](1,3)Adamantano-2,6-pyridinophan (11): Die Darstellung folgt der für Verbindung **6** beschriebenen. 1.00 g **10a** (2.43 mmol) werden in 3 Portionen bei einer Sublimationstemperatur von 305°C und einer Pyrolysetemperatur von 500°C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert man 375 mg (1.29 mmol, 53%) **11**. Das Züchten von Einkristallen gelingt durch langsames Abdampfen einer Lösung von **11** in *n*-Pentan. $R_f = 0.32$ [Dichlormethan/Petrolether (40/60) 3:1], Schmp. 89°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.26/0.37$ (AX-System, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, H_a), 1.0 (m, 4H, H_b), 1.2 (m, 2H, CH_2Ada), 1.36 (s, 2H, H_d), 1.45–1.67 (m, 4H, H_b), 1.97 (s, 1H, H_c), 2.13 (s, 1H, H_c), 2.7 (m, 2H, CH_2Ada), 2.8 (m, 2H, CH_2 Aromat), 3.3 (m, 2H, CH_2 Aromat), 6.92 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_{ar}), 7.42 (t, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_{ar}). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.2, 31.7, 32.1, 34.7, 37.9, 38.9, 43.4, 46.9, 49.2, 121.8, 137.4, 167.6$. – MS, m/z (%): 267 (46) $[\text{M}^+]$, 266 (100) $[(\text{M} - \text{H})^+]$, 252 (15), 120 (8), 108 (32). – $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}$: ber. 267.1987, gef. 267.1959 (MS).

2,15,27-Trithia[3.3.3](1,3)adamantanophan (14): 5.00 g (9.96 mmol) **2** werden zusammen mit 2.64 g (11 mmol) Natriumsulfid-Nonahydrat in einem Glasautoklaven in 50 ml entlüftetem Ethylenglykol-monomethylether suspendiert. Der Autoklav wird sorgfältig verschlossen und der Inhalt unter Rühren 4 h auf 175°C erhitzt. Nach Abkühlen wird der Autoklav geöffnet und der Inhalt mit 2 N HCl vorsichtig angesäuert. Man extrahiert mehrfach mit Trichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit Wasser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird i. Vak. eingengt. Säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstandes liefert 130 mg (0.28 mmol, 3%) **14**, $R_f = 0.29$ [Petrolether (40/60)/Trichlormethan 16:6, die Sichtbarmachung des Fleckens gelingt durch Aufbringen weniger Tropfen eines Gemisches aus 100 ml Tetrachlormethan und 25 ml Antimonpentachlorid und anschließende Behandlung mit einem Heißluftfön], Schmp. 227°C. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 24H, H_b), 1.50 (s, 6H, H_a), 1.54 (s, 6H, H_d), 2.0 (m, 6H, H_c), 2.37 (s, 12H, SCH_2Ada). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.95, 35.22, 36.33, 41.52, 45.72, 49.34$. – MS, m/z (%): 582 (100) $[\text{M}^+]$, 434 (32), 401 (7), 193 (15), 161 (22), 105 (28). – $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{S}_3$ (583.0): ber. 582.3388, gef. 582.3383 (MS); ber. C 74.17, H 9.34; gef. C 74.01, H 9.25.

2,15-Dithia[3.3](1,3)adamantanophan (15): Bei der Synthese von **14** entstehen auch 52 mg (0.13 mmol) **15** (1.3% Ausb.). Die Züchtung von Einkristallen gelingt durch Dampfphasendiffusion von Petrolether (40/60) in eine Lösung von **15** in Trichlormethan. $R_f = 0.42$ [Petrolether (40/60)/Trichlormethan 16:6], Schmp. 211°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.61/3.70$ (AX-System, 4H, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, H_a), 1.13/1.72 (AX-System, 8H, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, H_b), 1.23/1.42 (AX-System, 8H, $^2J_{\text{HH}} = 11.0$ Hz, H_b), 1.54 (s, 4H, H_d), 2.05 (s, 4H, H_c), 1.88/3.04 (AX-System, 8H, $^2J_{\text{HH}} = 14$ Hz, SCH_2Ada). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.9, 30.2, 36.2, 36.7, 38.4, 42.7, 49.3, 53.7$. – MS, m/z (%): 388 (100) $[\text{M}^+]$, 342 (18), 193 (24), 146 (20). – $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{S}_2$ (388.7): ber. 388.2258, gef. 388.2265 (MS); ber. C 74.17, H 9.34; gef. C 73.94, H 9.19.

2,15,27-Trithia[3.3.3](1,3)adamantanophan-2,2,15,15,27,27-hexaoxid (14a): Die Darstellung folgt der für **3a** beschriebenen Vorgehensweise. 140 mg **14** (0.24 mmol) werden in 1.7 ml Eisessig und 2.7 ml Benzol suspendiert, dann gibt man 1.3 ml Wasserstoffperoxidlösung (35%) zu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man isoliert nach der für **3a** beschriebenen Aufarbeitung 138 mg (0.21 mmol, 85%) **14a**, Schmp. >300°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (s, 6H, H_a), 1.65/1.85 (AX-System, 24H, $^2J_{\text{HH}} = 11.7$ Hz, H_b), 2.08 (s, 6H, H_d), 2.19 (s, 6H, H_c), 2.85 (s, 12H, $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Ada}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.5, 35.0, 35.3, 41.2, 44.6, 67.7$. – MS, m/z (%): 678 (17) $[\text{M}^+]$, 614 (75), 550 (60), 161 (100), 147 (78). – $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{S}_3\text{O}_6$: ber. 678.3083, gef. 678.3086 (MS).

[2.2.2](1,3)Adamantanophan (16): Das Verfahren lehnt sich an das für Verbindung **6** beschriebene an. 450 mg (0.66 mmol) des Trisulfons **14a** werden in zwei Portionen bei einer Sublimationstemperatur von 250°C und einer Pyrolysetemperatur von 500°C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung isoliert man 60 mg (0.12 mmol, 19%) **16**, $R_f = 0.93$ (Cyclohexan), Schmp. 178°C. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93/1.08$ (AX-System, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, CH_2Ada), 1.02 (s, 6H, H_a), 1.10–1.16 (m, 6H, H_b), 1.23–1.34 (m, 12H, H_c), 1.49–1.56 (m, 6H, H_d), 1.57 (s, 6H, H_e), 1.9 (m, 6H, H_f). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.1$, 29.4, 33.1, 35.5, 37.4, 39.4, 44.7, 45.4. – MS, m/z (%): 486 (100), 323 (24), 297 (24), 149 (25). – $\text{C}_{36}\text{H}_{54}$: ber. 486.4225, gef. 486.4225 (MS).

- [1] R. Lemmerz, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 1168–1170.
- [2] F. Vögtle, J. Dohm, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 943–945; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 902–904.
- [3] J. Dohm, M. Nieger, K. Rissanen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 915–921; hier ist die Röntgenstruktur von **3** beschrieben.
- [4] Aliphatisch ist hier und in Schema 1 in Anführungszeichen gesetzt, weil es lediglich zum Ausdruck bringen soll, daß ein charakteristischer nicht-aromatischer, gesättigter Baustein vorhanden ist. Im Falle des Adamantans ist dieser charakteristische Baustein ein gesättigter Alicyclus. Im Falle der bekannten „Cyclooctatetraenophane“^[6] fungiert COT als zwar ungesättigter, aber nicht-aromatischer, olefinischer Baustein. Denkbar sind auch gesättigte Heterocyclen wie Azaadamantan als entsprechende Bausteine. Da ein einfacher Oberbegriff für diese Möglichkeiten schwierig zu finden ist, wurde in Schema 1 zur Verdeutlichung der Problematik des Ersatzes der Aromaten(Aren)-Bausteine in den Phanen durch nichtaromatische oder gesättigte Bausteine „Aliphatisch“ gewählt.
- [5] ^[5a] N. Mori, M. Horiki, H. Akimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7927–7928. – ^[5b] Y. Tobe, H. Ishii, S. Saiki, K. Kakiuchi, K. Naemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11604–11605.
- [6] V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 87–145.
- [7] Yee-Hing Lai, *Heterocycles* **1981**, *16*, 1739–1754.
- [8] G. B. M. Kostermans, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1095–1098.
- [9] Y. Tobe, Ken-ichi Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1136–1144.
- [10] H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe, C. Wolff, *Helv. Chim. Acta.* **1985**, *68*, 801–812.
- [11] R. A. Pascal, Jr., R. B. Grossmann, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4616–4617.
- [12] A. Agarwal, J. A. Barnes, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, B. G. Sayer, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2575–2581.
- [13] C. W. Haigh, R. B. Mallion, *Org. Magn. Resonan.* **1972**, *4*, 203–228.
- [14] F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, Chichester, **1993**; *Cyclophane-Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [15] ^[15a] L. A. Paquette, M. P. Trova, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8197–8201. – ^[15b] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayr, G. E. Underiner, S. D. House, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2644–2652.
- [16] E. Hahn, H. Bohm, D. Ginsburg, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 507–510.
- [17] G. Bodwell, L. Ernst, H. Hopf, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1013–1016.
- [18] Dissertation J. Dohm, Universität Bonn, **1990**.
- [19] P. Knops, N. Sendhoff, H.-B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 1–36.
- [20] J. Dohm, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *161*, 69–107.
- [21] B. Kovac, M. Moharz, E. Heilbronner, V. Boekelheide, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4314–4324.
- [22] M. F. Semmelhack, J. J. Harrison, D. C. Young, A. Guitierrez, S. Raffii, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7508–7514.
- [23] Y. Fukuzawa, Y. Takeda, S. Usui, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7842–7847.
- [24] G. J. Bodwell, L. Ernst, H. Hopf, P. G. Jones, J. P. McNally, D. Schomburg, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2381–2386.
- [25] A. Renault, C. Cohen-Addad, J. Laizerowicz-Bonneteau, J. P. Dutasta, M. J. Crisp, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1987**, *43*, 480–488.
- [26] H. Hopf, B. Witulski, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 47–56.
- [27] Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiuro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479–3491.
- [28] R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 121–127.
- [29] P. G. Gassman, T. F. Bailey, R. C. Hoye, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2923–2924.
- [30] C. W. Bird, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1675–1682.
- [31] Es handelt sich um eine Abbildung der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Darstellung entspricht nicht der räumlichen Beziehung im Kristall, gezeigt sind ähnliche Projektionen.
- [32] N. Furukawa, S. Ogawa, T. Kawai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 1833–1838.
- [33] J. R. Fletcher, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1969**, 1504–1505.
- [34] R. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547–1557.
- [35] Dieser Wert wurde nach der in Lit.^[1] beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.
- [36] Weitere Daten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57615, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [37] G. M. Sheldrick, *SHELTEX-Plus*, **1989**, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A.
- [38] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.
- [39] Analog F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber, R. Grün, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1694–1711.

[4/94]