

Ein neues Deltaphan und bandförmige Cyclophane

Wolfgang Josten^a, Susanne Neumann^a, Fritz Vögtle^{*a}, Martin Nieger^b, Klaus Hägele^c, Michael Przybylski^c, Frank Beer^d und Klaus Müllen^d

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

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

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

Max-Planck-Institut für Polymerforschung^d,
Ackermannweg 10, 55021 Mainz, Germany

Eingegangen am 24. Mai 1994

Key Words: Aza-phanes / Cyclophanes / Molecular belts / Macrocycles / CH- π interaction

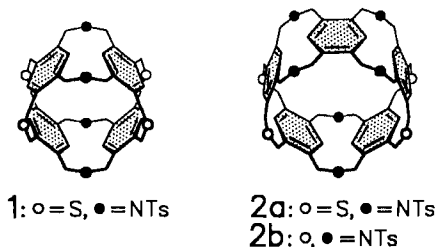
A New Deltaphane and Ribbon-Shaped Cyclophanes

The reaction of the fourfold functionalized [3.3][3.3]metacyclophane **8** with tosylamide monosodium salt leads to a new deltaphane in quantitative yield. An X-ray analysis confirms the belt-shaped structure of **3**. Moreover, a series **10–15** of well-soluble belt-shaped macrocycles with up to 21 interconnected benzene rings were detected. The intermediate

[3.3][3.3]metacyclophane **4** shows remarkably short distances to enclosed toluene, one toluene molecule acting twice as a π acceptor and once as a π donor. Competition experiments with benzene demonstrate the dependence of conformational behaviour on the solvent.

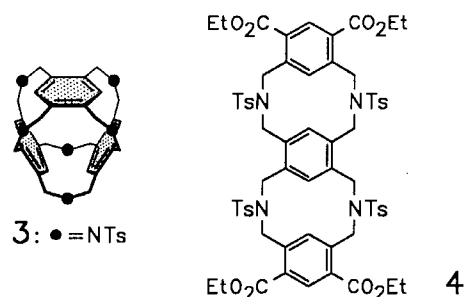
Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen makroskopischen Eigenschaften von Materie und deren mikroskopischer, atomarer Struktur ist ein wichtiges Leitmotiv der chemischen Forschung geworden^[1]. Auf dieser Basis wird neuerdings *gezielt* die Synthese von Substanzen mit ungewöhnlichen physikalischen, chemischen oder biologischen Funktionen vorangetrieben^[2]. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Konformationsdesign^[3] oder Molekulararchitektur^[4]. Vor diesem Hintergrund ist auch das Interesse an gürtelförmigen Molekülen signifikant gestiegen^[5]. Diese verdienen mit Blickrichtung auf Nanochemie^[6], große Hohlräume in Molekülen^[7] sowie graphitische Röhren^[8] besondere Beachtung.

Gürtelförmige Moleküle wie **1**^[9] und **2**^[10] sind durch Oligomerisierungsreaktionen von geeignet substituierten [3.3]Metacyclophanen zugänglich.



In dieser Arbeit beschreiben wir die Darstellung des neuen gürtelförmigen Moleküls **3**. Die entscheidende Cyclisierungsreaktion gelingt hier bemerkenswerterweise in quantitativer Ausbeute. Darüber hinaus berichten wir über

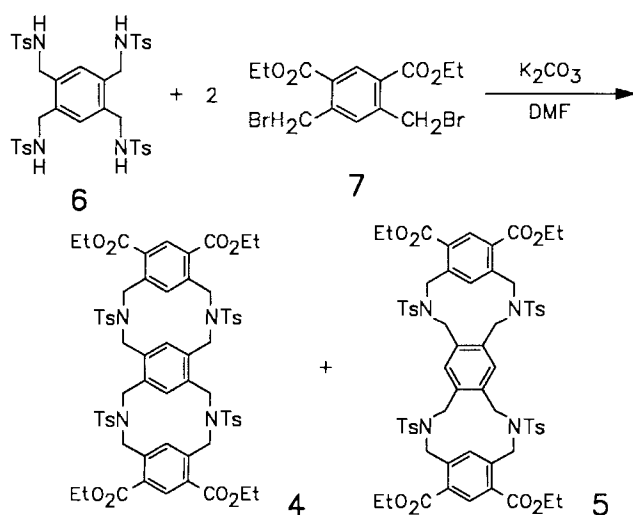
die erste Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Gürtelmoleküls auf der Basis des [3.3]Metacyclophan-Gerüsts. Die Bildung höherer makrocyclischer Oligomerer mit bis zu 21 Benzolringen im Grundgerüst sowie ein ungewöhnlicher Toluol-Einschluß durch die bandartige Vorstufe **4** eröffnen zusätzliche Perspektiven.



1. CH- π -Wechselwirkung eines bandförmigen Cyclophans mit Toluol

Wie bereits früher berichtet^[10], läßt sich die Schlüsselsubstanz der Synthese gürtelförmiger Moleküle, das *meta*-Cyclophan **4** (Ausbeute 28%) zusammen mit dem isomeren *ortho/meta*-Cyclophan **5** (Ausbeute 24%) durch eine doppelte Cyclisierungsreaktion von **6** mit zwei Äquivalen-

ten **7** darstellen. Die Trennung der beiden Isomere kann leicht durch Extraktion mit Essigsäure-ethylester erfolgen.



Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des *m/m*-Cyclophans **4** konnten durch Dampfdiffusion von Toluol in eine Lösung von **4** in Trichlormethan erhalten werden^[10]. Dieses Molekül (Abb. 1) kristallisiert in der für [3.3]Metacyclophane erwarteten *syn*-Konformation^[11] (Raumgruppe $P2_1/c$) und weist die für diese Substanzklasse typischen Bindungswinkel und -längen auf. Hervorzuheben ist jedoch ein bemerkenswerter intramolekularer Einschluß im Kristall: Ein Toluolmolekül ist intramolekular über einen als dreifache CH- π -Wechselwirkung^[12] anzunehmenden Effekt fixiert. Dabei fungiert das Toluol in zwei Fällen als π -Acceptor (π -Donor sind zwei Benzolringe zweier Tosylgruppen) und in einem Fall als π -Donor (π -Acceptor ist der mittlere Gerüstbenzolring). Die Abstände der jeweiligen Wechselwirkungszentren entsprechen den für eine entsprechende Anordnung von Benzoldimeren berechneten^[13]: Der ideale Abstand (Strecke zwischen Ringschwerpunkt des einen Benzolrings und dem nächstliegenden Kohlenstoffatom des anderen Benzolrings) für die T-Stapelung (T-stacking) zweier Benzolringe wird mit 519 pm angegeben. Die entsprechenden Werte sind für den hier beschriebenen Fall mit 514, 516 und 525 pm praktisch identisch. Auch ist die Ringebene des Toluolmoleküls annähernd orthogonal (Winkel 70, 85 und 93°) zu den Ringebenen der drei Wechselwirkungspartner („edge-to-face“-Geometrie).

Um derartige Einschüsse genauer zu untersuchen, wurden Einkristalle durch Dampfdiffusion von Benzol in eine Lösung von **4** in Trichlormethan hergestellt, da für Benzol die Ausbildung analoger CH- π -Wechselwirkungen ebenfalls möglich sein sollte. Aus Benzol kristallisiert **4** jedoch in einer anderen Konformation^[14] aus (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die Brückenatome liegen hier statt in der Boot/Boot-Sessel/Sessel-Konformation in der Boot/Sessel-Boot/Sessel-Konformation vor. Demnach stehen alle Aromaten der Tosylgruppen orthogonal zueinander und gehen keine analogen CH- π -Wechselwirkungen ein. Das im Kristall vorhandene Benzol ist clathratogen gebunden (Abb. 2).

In einem Konkurrenzexperiment [Gasphasendiffusion von Benzol/Toluol (1:1/v:v) in eine Lösung von **4** in Trichlormethan] konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. ¹H-NMR-spektroskopische Beobachtungen zeigen jedoch, daß **4** nicht zwischen beiden Aromaten diskriminiert. Somit ist die Konformation von **4** im Kristall offensichtlich nicht von der Ausbildung der CH- π -Wechselwirkung bestimmt, sondern von anderen Kristallisationsparametern abhängig^[15].

2. Ein neues Deltaphan^[16]

Durch Reduktion von **4** mit LiBH₄ und Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure läßt sich die Tetrakis(brommethyl)-Verbindung **8** mit 83% Ausbeute gewinnen^[10]. Eine charakteristische Eigenschaft der *all-syn*-ständigen Benzeno<3>-phane (wie **8**) liegt in den Bindungsverhältnissen im Molekülgerüst. Konformative Änderungen sind – zumindest annäherungsweise – nur in einer Ebene erlaubt. So ist im wesentlichen ausschließlich der Übergang von *syn*- über *anti*- wieder zur *syn*-Konformation möglich. Im Vergleich zu einfachen, d.h. fadenförmigen, Cyclisierungs-komponenten sind praktisch alle anderen Verdrillungs- und Verknäuelungseffekte eliminiert. Dementsprechend kommen sich die reaktiven Zentren an der „Peripherie“ von **8** leicht und präorganisiert nahe (vgl. Abb. 3). Eine intramolekulare Reaktion ist demzufolge mit hoher Effizienz auch ohne Einhalten von Verdünnungsbedingungen möglich.

So kann **8** einfach mit einem Überschuß an 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz (**9**) zur Reaktion gebracht werden und liefert in quantitativer Ausbeute das neue Deltaphan **3**.

2.1. Charakterisierung des neuen Deltaphans **3**

NMR-Spektren: Im 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **3** findet man bei Raumtemperatur sechs AB-Systeme für die Protonen der Methylenbrücken ($\delta = 3.20\text{--}5.11$), drei Signale für die Protonen der 1,2,4,5-substituierten Benzolringe ($\delta = 7.23, 7.38, 8.00$) und drei Signale für die Methylgruppen der Tosylreste ($\delta = 2.41, 2.45, 2.50$) (Abb. 4). Bei einem symmetrischen Molekülbau oder einem konformativ völlig beweglichen Molekül wäre nur ein AB-System (bzw. ein Singulett) für die benzylichen Wasserstoffatome und nur ein Signal für die Protonen der „inneren“ Benzolringe und die Methylgruppen der Tosylreste zu erwarten. **3** liegt folglich bei Raumtemperatur in einer unsymmetrisch starren Konformation vor. Das ¹H-NMR-Spektrum läßt somit auf das Vorhandensein einer durch alle sechs H_i-Protonen verlaufenden Spiegelebene schließen. Dies wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt, das für die benzylichen Kohlenstoffatome sechs unterschiedliche Signale zeigt ($\delta = 49.56, 50.20, 50.77, 51.02, 55.41, 55.95$).

Bei höherer Temperatur verbreitern sich die Signale; erst bei sehr hohen Temperaturen erhält man ein relativ signalarmes ¹H-NMR-Spektrum. Das Molekül zeigt dann – im Rahmen der NMR-Zeitskala – so rasche Konformationsänderungen, daß lediglich gemittelte Signale registriert werden können, die denen eines symmetrischen Moleküls ent-

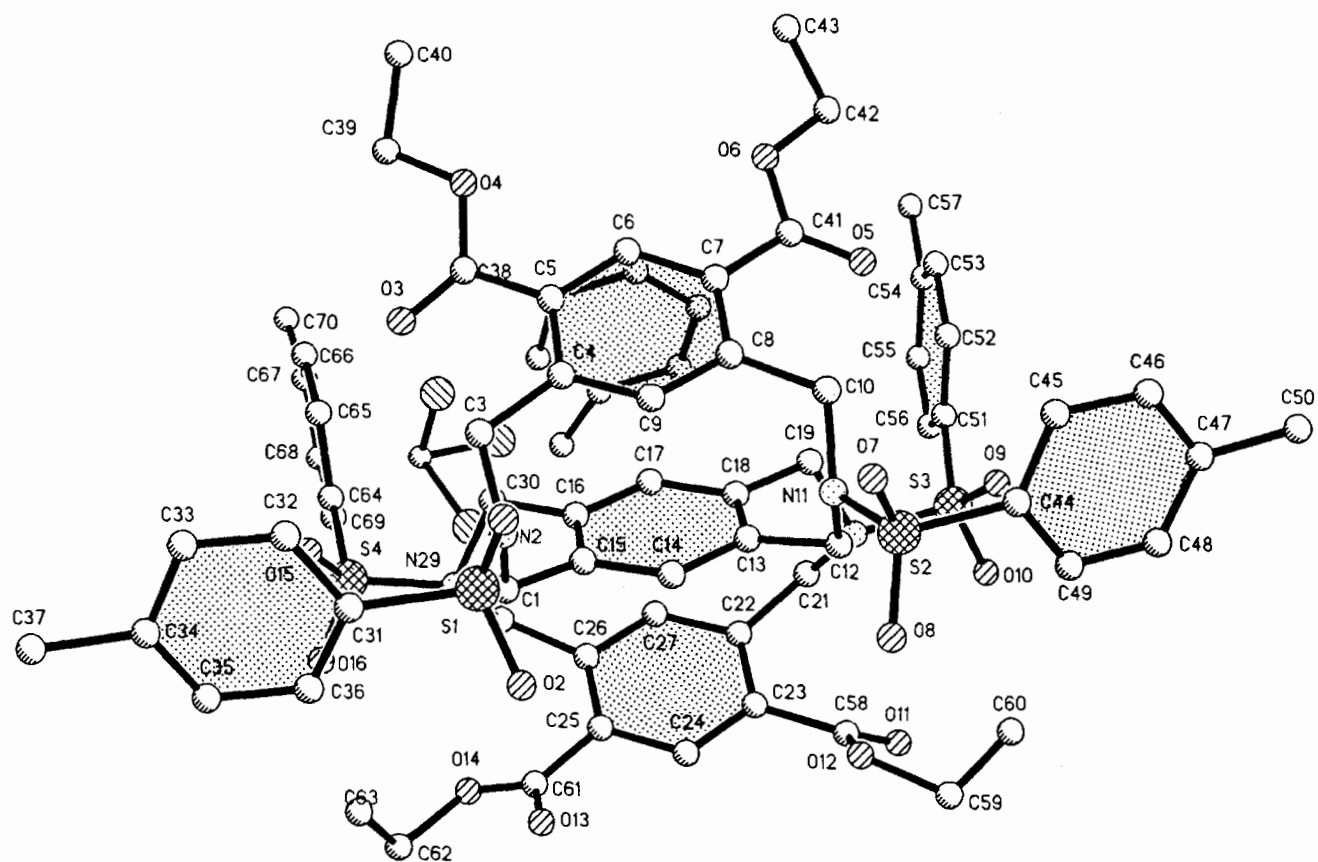
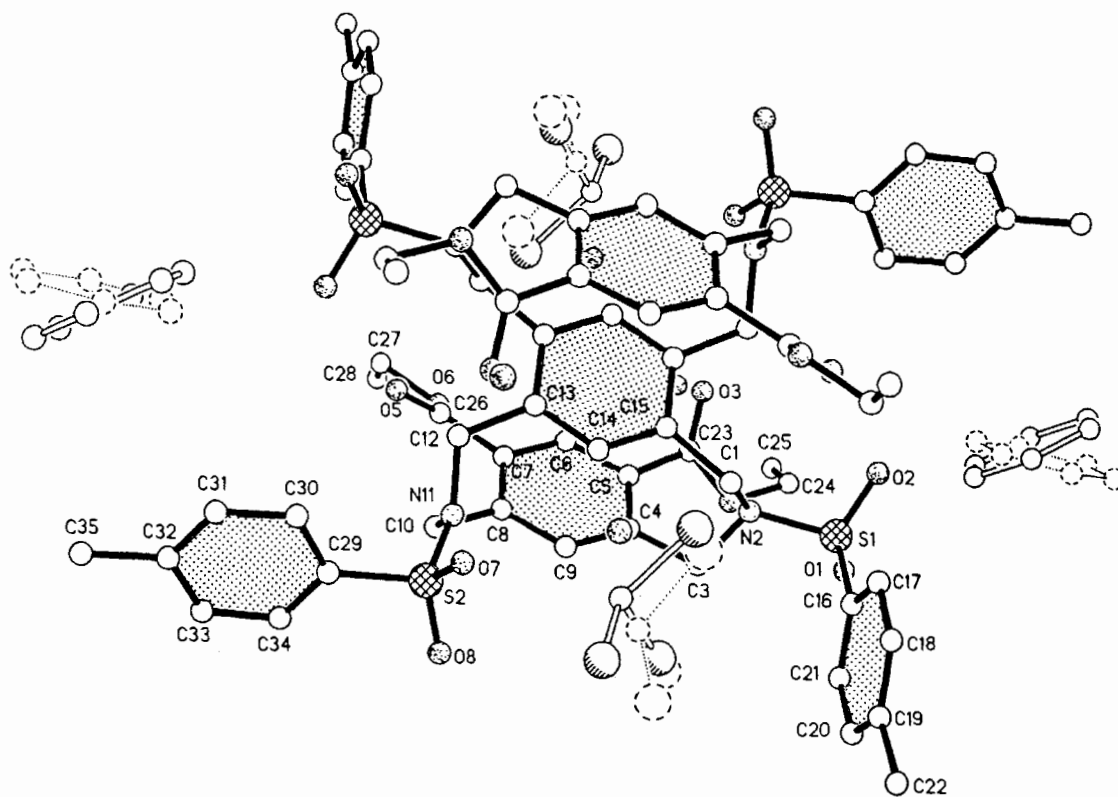
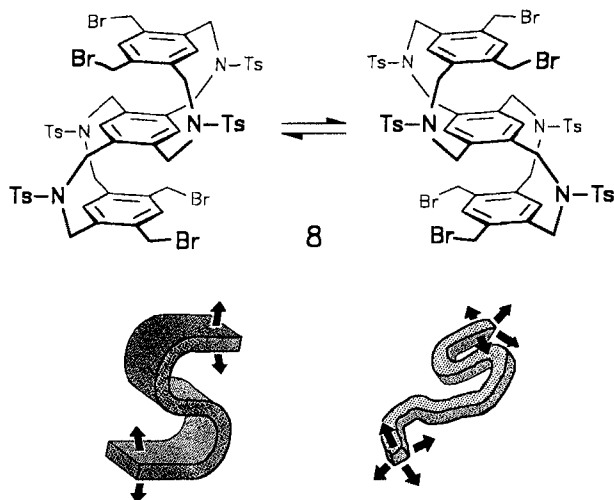
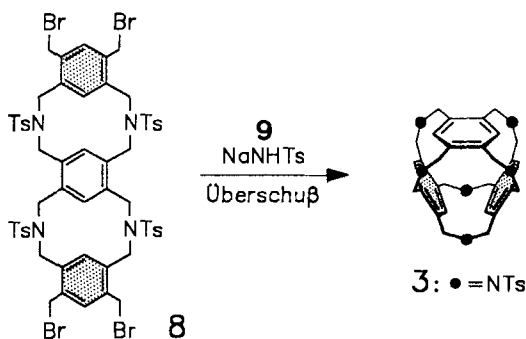
Abb. 1. Röntgenkristallstruktur des CH- π -Komplexes von 4

Abb. 2. Röntgenkristallstruktur von 4 mit clathratogen gebundenem Benzol

Abb. 3. Zur Präorganisation bei der Cyclisierung von **8**

sprechen. In einem bei 156°C aufgenommenen 90-MHz-¹H-NMR-Spektrum findet man für die bei Raumtemperatur sechs AB-Systeme der Brückenprotonen nur noch ein Signal bei $\delta = 4.44$ (Abb. 4).

Die Energiebarriere (Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger) für die Konformationsänderung^[17], die zur Verbreiterung der Signale bei erhöhten Temperaturen führt, berechnet sich nach der Eyring-Gleichung^[18] für zwei sich ineinander umwandelnde Protonen ($\delta = 3.68$ und 3.80) und $T_C \approx 80^\circ\text{C}$ (353 K) sowie der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ (27.3 Hz) der beiden Signale bei 250 MHz zu ca. 73 kJ/mol (Geschwindigkeitskonstante k_C der Konformationsänderung = 106 s^{-1} ^[18] bei der Koaleszenztemperatur T_C). Das Beta<3>-phan^[19] **3** zeigt erwartungsgemäß im Vergleich zum Beta<4>-phan **1**^[9] (67 kJ/mol) und zum Beta<5>-phan **5a**^[10] (58 kJ/mol) aufgrund seines kleineren und rigideren Molekülgerüsts den höchsten Wert für ΔG^\ddagger ^[20].



Röntgenkristallstruktur-Analyse: In Übereinstimmung mit den aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Informationen ist das Molekül **3** im Kristall nicht symmetrisch (Abb. 5). Der Abstand der Gerüst-Benzolringsschwerpunkte vom Molekülmittelpunkt beträgt 223, 231 und 272 pm; die Abstände dieser Benzolringe voneinander betragen 363, 440 und 453 pm. Sie nehmen zueinander folgende Winkel ein: C11–C16/C3–C8 = 67.6° , C11–C16/C21–C26 = 75.2° , C3–C8/C21–C26 = 142.8° . Der deutlich höhere, zuletzt aufgeführte Wert ist durch die

Sessel/Sessel-Konformation der Brücken zwischen diesen beiden Benzolringen zu erklären; die so erzeugte Spannung kann – durch die cyclische Struktur des Moleküls bedingt – nicht aufgefangen werden und führt auch zu einer extremen wannenförmigen Verzerrung des Benzolrings C3–C8. Obwohl die anderen Gerüst-Benzolringe auch wannenförmig deformiert sind (Winkel für die Benzolringe C11 bis C16 und C21 bis C26 liegen zwischen 7.8 und 8.9°), stellt die Verzerrung des Benzolrings C3–C8 (Winkel zwischen C3, C5, C6, C8 und C7 ist 3.8° , zwischen C3, C5, C6, C8 und C4 10.9°) einen für diese Substanzklasse bislang unbekanntem Extremwert dar. Zum Vergleich sei hier auf [2.2]Metacyclophan^[11] verwiesen; dort ist der entsprechende Winkel mit 11.9° nicht wesentlich größer.

Das Beta<3>-phan **3** (sechs [3.3]-Brücken) zeigt in den Brücken die Boot/Boot-Sessel/Sessel-Boot/Boot-Konformation. Demzufolge stehen zwei Paare der Tosylbenzolringe „face-to-face“ zueinander, während die übrigen beiden orthogonal dazu angeordnet sind. Bei Betrachtung der Kristallpackung stellt man fest, daß **3** „Doppelröhren“ bildet; dies scheint durch die möglichst wechselwirkungsfreie Anordnung der Tosylreste im Kristall begründet zu sein.

3. Höhere Homologe des Beta<3>-phans **3**

Die stark bevorzugte Bildung von **3** kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen so weit zurückgedrängt werden, daß analog früheren Beobachtungen^[10] höhere Homologe von **3** entstehen. Dazu wurde die Tetrakis(brommethyl)-Verbindung **8** unter Verdünnungsbedingungen mit vier Äquivalenten 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz (**9**) umgesetzt. Die – theoretisch – daraus intermediär gebildete Tetrakis(aminomethyl)-Verbindung wird durch Zugabe weiterer vier Äquivalente **9** deprotoniert. Anschließend gibt man ein weiteres Äquivalent **8** hinzu, um so die Bildung von **10** zu ermöglichen. Die Cyclisierungsreaktion erbringt als Hauptprodukt **3** (Ausbeute $\approx 80\%$), dessen überaus leichte Bildung *nur* durch stöchiometrische Effekte nicht unterdrückt werden kann. Durch Chromatographie an Kieselgel [Laufmittelgradient: Trichlormethan/Aceton (50:1/v:v) linear zu Trichlormethan rein] kann ein Großteil von **3** isoliert werden. Die vollständige Abtrennung von **3** aus dem Oligomerenmisch kann so nicht erreicht werden; lediglich eine Abreicherung von **3** ist möglich.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen für diese an **3** verarmte Substanzmischung auf ein Oligomerenmisch makrocyclischer Homologer von **3** schließen. Dies wird durch dünn-schichtchromatographische Beobachtungen bestätigt: man kann eine äquidistante Abfolge von Substanzflecken mit kleineren Retentionswerten als **3** ausmachen, deren Intensität (Fluoreszenzlösung) mit geringer werdendem Retentionswert immer mehr nachläßt.

Durch ²⁵²Cf-Plasma-Desorptions-Massenspektrometrie^[21] kann eine Reihe von charakteristischen Molekül-Ionen detektiert werden, die den sicheren Nachweis der oligomeren Makrocyclen **10**–**15** mit bis zu 21 Benzolringen im Grundgerüst ermöglichen. Der größte Cyclus, ein Heptamerer von **3**, besitzt eine Molekülmasse von 9829 D. Die ausgeprägte Cyclisierungstendenz ist mit der oben diskutierten hervor-

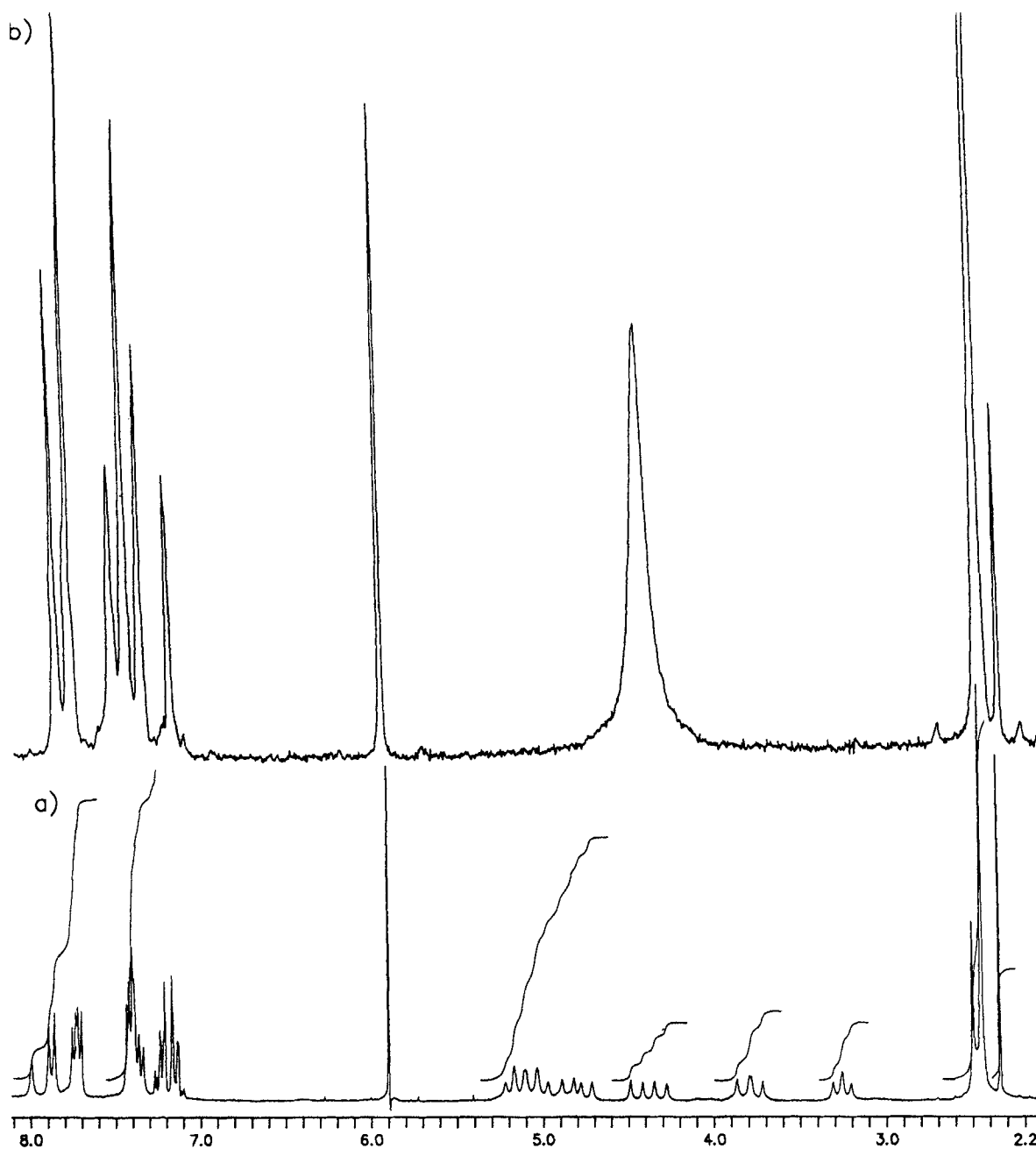


Abb. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (δ -Skala) des Deltaphans **3** bei Raumtemperatur (a) und bei 156°C (b)

ragenden Präorganisation von **8** erklärbar. Durch HPLC an Kieselgel [Lichrosorb Si 60-5; Eluent $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ (70:30, v:v)] kann eine bedingte Trennung und Anreicherung der höheren makrocyclischen Gürtelmoleküle erreicht werden. Versuche, mittels Gel-Permeationschromatographie die vollständige Auftrennung des Oligomergemischs zu erreichen, versprechen effizientere Trennungen.

4. **Schlußfolgerung**

Die vorliegende Arbeit beschreibt die mit exzellenten Ausbeuten verlaufende Synthese von Gürtelmolekülen auf Basis des [3.3]Metacyclophan-Gerüsts mit Hilfe präorganisierter Cyclisierungsvorstufen. Durch die erste Röntgen-

strukturanalyse eines Vertreters dieser Substanzklasse **3** sowie temperaturabhängige NMR-Spektroskopie wird das konformative Verhalten aufgeklärt. Das allgemeine Synthesekonzept wird durch die Bildung höherer Oligomere **10–15** bestätigt und läßt nach erfolgversprechenden Trennversuchen die baldige Isolierung ringweiterer Homologer^[22] erwarten. Die eingeschlagene Synthesestrategie erlaubt eine Steuerung des Reaktionsverlaufs, um gezielt die Bildung bestimmter Gürtelmoleküle zu favorisieren.

Der Einschluß eines Toluol-Moleküls im Kristall von **4** zeigt das Potential und die Grenzen von gerichteten $\text{CH}\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen auf und unterstreicht die Möglichkeiten der Aza[3.3]metacyclophane in der Supramolekularen Chemie^[23].

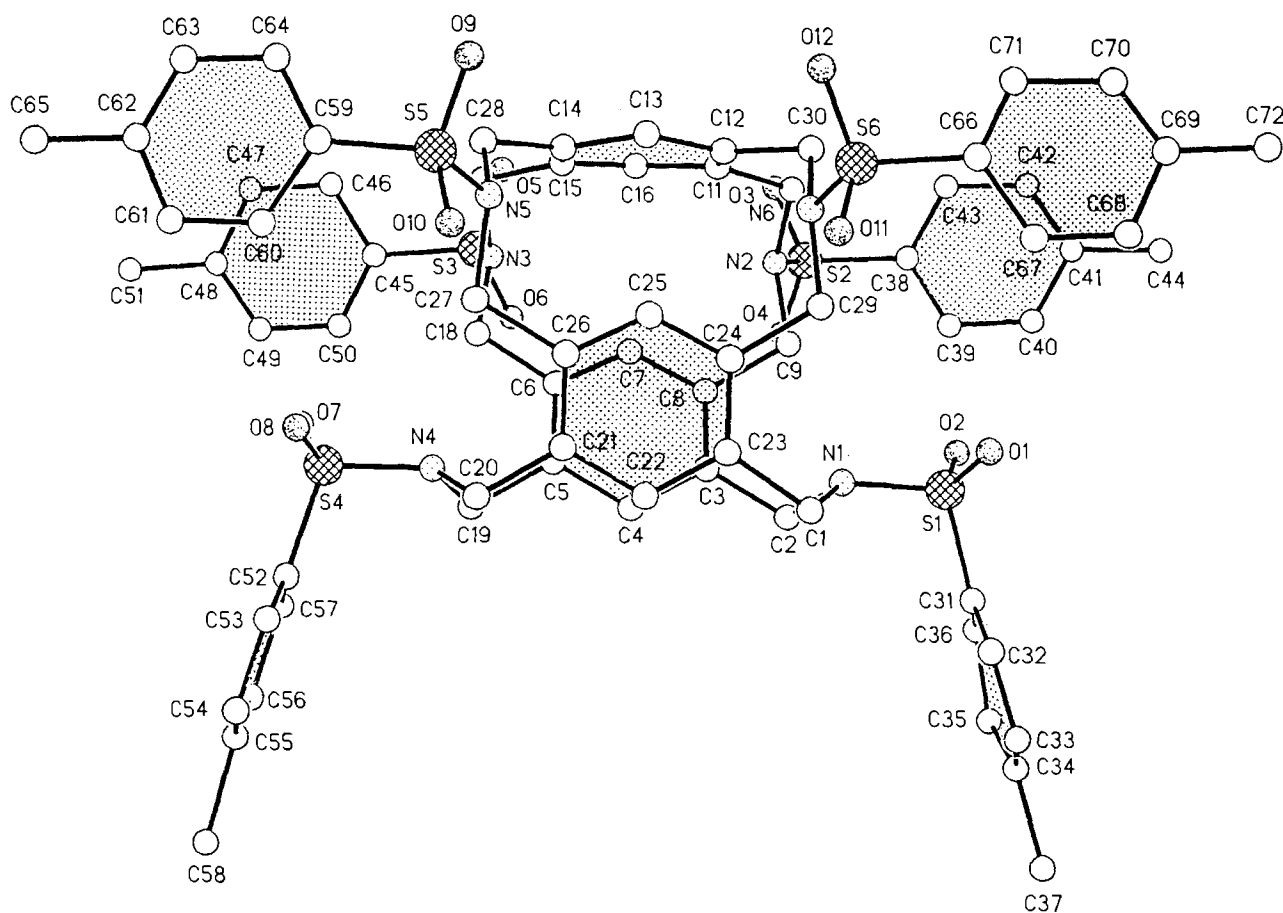
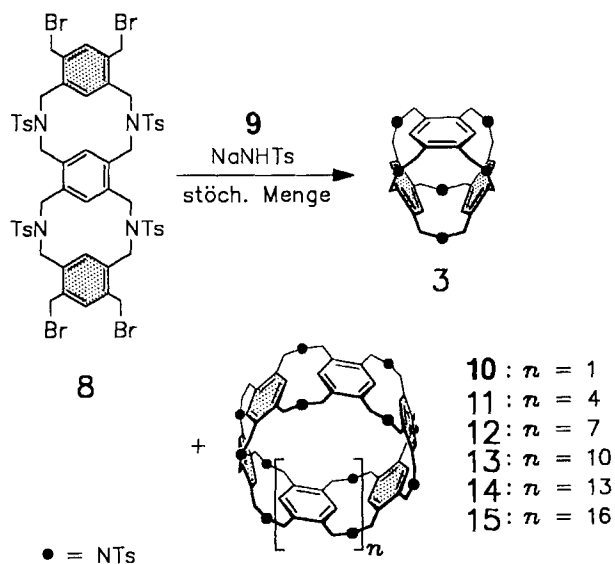


Abb. 5. Röntgenkristallstruktur des Deltaphans 3



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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 90 (90 MHz), WM 250 (250 MHz). – $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 250 (62.9 MHz). – MS: FAB-MS Concept-1H. – IR: Perkin

Elmer 1600 FT-IR. – Säulenchromatographie: Kieselgel (40–63 μm) (Merck). – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck).

2,11,20,29,32,41-Hexakis(4-tolylsulfonyl)-2,11,20,29,32,41-hexaaza[3.3](1,3)[3.3](4,6)(1,3)[3.3](4,6)(4,6)benzo(13)-phan (3): Unter Argon wird zu 7.7 g (40.0 mmol) 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz (**9**) in 100 ml trockenem DMF bei Raumtemp. innerhalb von 8 h eine Lösung von 137 mg (0.10 mmol) der Tetrakis(bromomethyl)-Verbindung **8** in 200 ml trockenem DMF getropft. Man filtriert und destilliert aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in Methanol suspendiert (zur Entfernung überschüssigen 4-Toluolsulfonamids) und filtriert. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Methanol gewaschen und das Produkt i. Vak. getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver; Ausb. 141 mg (>99%), Schmp. >312°C, $R_f = 0.19$ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (100:1/v:v)]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 2.41$ (s, 6H, ArCH_3), 2.45 (s, 6H, ArCH_3), 2.50 (s, 6H, ArCH_3), 3.20 (d, $^2J = 13$ Hz, 2H, ArCH_2N), 3.25 (d, $^2J = 13$ Hz, 2H, ArCH_2N), 3.68 (d, $^2J = 16$ Hz, 2H, ArCH_2N), 3.80 (d, $^2J = 16$ Hz, 2H, ArCH_2N), 4.24 (d, $^2J = 17$ Hz, 2H, ArCH_2N), 4.39 (d, $^2J = 17$ Hz, 2H, ArCH_2N), 4.64 (d, $^2J = 16$ Hz, 2H, ArCH_2N), 4.77 (d, $^2J = 16$ Hz, 2H, ArCH_2N), 4.91 (d, $^2J = 14$ Hz, 2H, ArCH_2N), 5.00 (d, $^2J = 17$ Hz, 2H, ArCH_2N), 5.09 (d, $^2J = 17$ Hz, 2H, ArCH_2N), 5.11 (d, $^2J = 14$ Hz, 2H, ArCH_2N), 7.23 (s, 2H, ArH), 7.32–7.43 (m, 12H, ArH), 7.38 (s, 2H, ArH), 7.71–7.90 (m, 12H, ArH), 8.00 (s, 2H, ArH). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 80°C): $\delta = 2.34$ (s, 6H, ArCH_3), 2.47 (br, 12H, ArCH_3), 3.1–5.3 (br, 24H, ArCH_2N), 7.1–7.3 (m, 2H, ArH), 7.42

(,s,d“, $^3J = 8$ Hz, 14H, ArH), 7.79 (br, 14H, ArH). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 156°C): $\delta = 2.42$ (s, ArCH_3), 2.50 (s, ArCH_3), 4.44 (,s“, ArCH_2N), 7.24 (s, ArH), 7.47 (d, $^3J = 8$ Hz, ArH), 7.61 (s, ArH), 7.89 (d, $^3J = 8$ Hz, ArH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.56$ (ArCH_3), 49.56 (ArCH_2N), 50.20 (ArCH_2N), 50.77 (ArCH_2N), 51.02 (ArCH_2N), 55.41 (ArCH_2N), 55.95 (ArCH_2N), 126.83 (ArCH), 127.50 (ArCH), 127.68 (ArCq), 128.44 (ArCq), 128.77 (ArCq), 129.51 (ArCq), 130.09 (ArCH), 130.15 (ArCH), 132.67 (ArCq), 132.86 (ArCH), 133.04 (ArCq), 133.37 (ArCq), 134.84 (ArCq), 135.74 (ArCH), 136.15 (ArCH), 136.47 (ArCq), 136.58 (ArCq), 143.46 (ArCq), 143.74 (ArCq), 144.67 (ArCq). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2900$ cm^{-1} (m), 1600 (m), 1495 (m), 1450 (m), 1335 (s), 1160 (s), 1090 (s), 1160 (vs), 1090 (s), 955 (m), 905 (s),

810 (s), 655 (s), 620 (m), 550 (s). – MS (+ FAB, Matrix *m*NBA), *m/z* (%): 1537.4 (100) $[\text{M} - \text{H} + \text{Cs}]^+$, 1405.5 (94) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 1249.4 (81) $[\text{M} + \text{H} - \text{Ts}]^+$, 1095.4 (34) $[\text{M} + \text{H} - 2 \text{Ts}]^+$.

3 und höhere Homologe 10–15: Unter Argon werden zu 100 ml trockenem DMF synchron innerhalb von 4 h 347 mg (0.25 mmol) der Tetrakis(brommethyl)-Verbindung **8** und 193 mg (1.0 mmol) 4-Toluolsulfonamid-Mononatriumsalz (**9**) in jeweils 170 ml trockenem DMF getropft. Dazu gibt man 193 mg (1.0 mmol) **9** in fester Form. Dann werden zu der Reaktionsmischung innerhalb von 3 h 347 mg (0.25 mmol) **8** in 170 ml trockenem DMF getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird die Mischung 2 h auf 70°C erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in Methanol suspendiert (zur Entfernung überschüssigen 4-Toluolsulfonamids) und filtriert. Der Filtrerrückstand wird mehrmals mit Methanol gewaschen und das Produkt i. Vak. getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver; Ausb. 560 mg (>99%) (Oligomerenmischung).

Tab. 1. Kristallographische Daten der Verbindungen **3** und **4**

	3	4
Kristallparameter		
Empirische Formel	$\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_6 \cdot 3$ Wasser · Methanol · Ethanol	$\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{S}_4 \cdot 2$ Wasser · 2 Benzol · 2 Trichlormethan
Molmasse [a.m.u.]	1537.9	1734.5
Kristallfarbe	farblos	farblos
Kristalldim. [mm]	0.1·0.3·0.35	0.1·0.3·0.4
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)	$P\bar{1}$ (Nr.2)
a [Å]	11.743(1)	11.064(1)
b [Å]	12.896(2)	14.210(1)
c [Å]	28.757(3)	16.513(1)
α [°]	102.28(1)	68.83(1)
β [°]	92.84(1)	80.99(1)
γ [°]	109.14(1)	69.25(1)
V [Å ³]	3986(1)	2262.7(3)
Z	2	1
ρ (ber.) [gcm ⁻³]	1.28	1.27
μ (Cu-K α) [mm ⁻¹]	2.15	3.13
$F(000)$	1624	906
Strukturlösung und -verfeinerung		
Full-matrix least-squares Verfein. auf Parameter/Restraints	F 688/0	F ² 513/222
Gemessene Reflexe	12491	7127
Unabh. Reflexe	11822	6717
R	0.131 ^{a)}	0.105 ^{b)}
R_w	0.131	
wR_2		0.366
Restelektronendichte (max./min.) [eÅ ⁻³]	0.92/-0.56	0.94/-0.59
Meßparameter		
gem. Bereich	$3^\circ < \theta < 60^\circ$	$3^\circ < \theta < 60^\circ$
	$0 \leq h \leq 13$	$0 \leq h \leq 12$
	$-14 \leq k \leq 13$	$-14 \leq k \leq 15$
	$-32 \leq l \leq 32$	$-18 \leq l \leq 18$

^{a)} $|F| > 3\sigma(F)$. – ^{b)} $I > 2\sigma(I)$.

Röntgenkristallstrukturanalyse von 3 und 4^[24]: Kristalle von **4** und **3** wurden durch Dampfdiffusion gewonnen, und zwar durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **4** in Trichlormethan bzw. Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **3** in Dichlormethan. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Die Strukturlösung und -verfeinerung der Verbindung **3** erfolgte mit SHELXTL-PLUS^[25] (Verfeinerung auf *F*); die Strukturlösung der Verbindung **4** wurde mit SHELXTL-PLUS, die Strukturverfeinerung mit SHELXL-93-Programm^[26] (Verfeinerung auf *F*²) durchgeführt. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome erfolgte anisotrop, H-Atome wurden durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit dem Riding-Modell verfeinert. Das Lösungsmittel (2 Benzol, 2 Wasser, 2 Trichlormethan) bei **4** ist fehlgeordnet [s.o.f._{Benzol} = 0.74(2), s.o.f._{Trichlormethan} = 0.69(2), s.o.f._{Wasser} = 0.50] und wurde isotrop verfeinert. Für **3** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS^[27] und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Für **4** wurde eine Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans und eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

- [1] Vgl. (Auswahl): [1^a] Molekulare Computer: J. F. Stoddart, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B*, **1988**, 85, 353–386. – [1^b] Molekulare Kybernetik: F. L. Carter, *Physica (Amsterdam)* **1984**, D10, 175. – [1^c] Molekulare Roboter: E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6275. – [1^d] Molekulares Weberschiffchen: P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131–5133.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [3] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1697–1707.
- [4] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113–158.
- [5] [5^a] P. R. Ashton, U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, F. M. Raymo, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5422–5429. – [5^b] A. Schröder, H.-B. Meikelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.*, im Druck.
- [6] Vgl. „Nanochemistry“: G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612–649.
- [7] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 528–549.
- [8] P. M. Ajayam, S. Iijima, *Nature* **1993**, 361, 333–334.
- [9] [9^a] A. Schröder, D. Karbach, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 582–584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 575–577. – [9^b] A. Schröder, D. Karbach, R. Güther, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1881–1887. – [9^c] S. Breidenbach, W. Josten, D.

- Karbach, S. Neumann, F. Vögtle, GDCh Hauptversammlung, Hamburg, 1993, Posterbeitrag.
- [10] [10a] W. Josten, D. Karbach, M. Nieger, F. Vögtle, K. Hägele, M. Svoboda, M. Przybylski, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 767–777. – [10b] W. Josten, Dissertation, Universität Bonn, 1994.
- [11] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1990; *Cyclophane-Chemistry*, Wiley, Chichester, 1993.
- [12] M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201–7245.
- [13] W. L. Jorgensen, D. C. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768–4774.
- [14] Anpassung von Wirtstrukturen in Einschlußverbindungen siehe auch: M. D. Hollingsworth, B. D. Santarsiero, K. D. M. Harris, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 698–701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 649–652.
- [15] Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse sollten somit – insbesondere bei konformativ flexiblen Molekülen – nicht überbewertet werden, da Kristallisation, d.h. die Entstehung der systembedingten Vielfalt morphologischer Erscheinungsformen, ein komplexer Vorgang ist; vgl. J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 151–171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 143–163.
- [16] Der Name „Deltaphan“ wurde in Analogie zu dem von Boekelheide et al. synthetisierten [2₆](1,2,4,5)Cyclophan gewählt; vgl. H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985.
- [17] Im wesentlichen ist eine pulsierende Bewegung des Moleküls wahrscheinlich, da ein Übergang von *syn*- in *anti*-Konformationen durch die Verklammerung des Molekülgerüsts nicht möglich ist.
- [18] Vgl. H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1988.
- [19] Nomenklaturvorschlag: Belta<n>phan, wobei n die Anzahl der Kernbausteine (hier Benzol) angibt; Belta steht für gürtel- oder rohrförmig. In Verbindung mit den Regeln der Cyclophan-Nomenklatur (vgl. G. Hohner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3052–3077) wäre 3 somit als Belta-benzeno<3>phan zu bezeichnen.
- [20] Der Einfluß unterschiedlicher Brückenatome (Stickstoff und/oder Schwefel) scheint in dieser Reihe nur einen geringen Einfluß zu haben.
- [21] Die Spektren wurden auf einem Bio-Ion 20 K-Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen; Probenpräparation: Nitrocellulose, DMF-Lösung. Vgl. B. Brandau, P. Fonrobert, M. Przybylski, H. J. Roth, *J. Fres. Z. Anal. Chem.* **1988**, *331*, 55–57.
- [22] Die mögliche Bildung von Isomeren mit gekreuzter Anordnung einzelner Cyclisierungscomponenten sowie solcher mit einer Möbius-Schleife kann nicht ausgeschlossen werden; die bisher untersuchten Produkte geben jedoch keine konkreten Hinweise in dieser Richtung.
- [23] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1993.
- [24] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58384, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, USA, 1989.
- [26] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, Deutschland, 1993.
- [27] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Ser. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[195/94]